

Ionische Flüssigkeiten (IL)

Wolfgang Binder

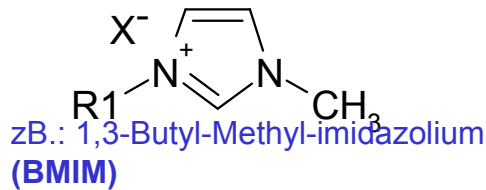
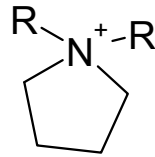
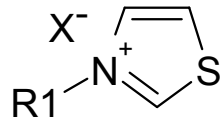
Technische Universität Wien

Institut f. Angewandte Synthesechemie

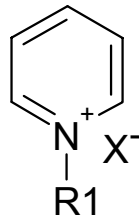
Inhalte :

1. Strukturen / Eigenschaften
2. Herstellung
3. Stabilität / Löslichkeit
4. Säure/Basen-Eigenschaften
5. Konventionelle Reaktionen
6. Metallorganische Reaktionen
7. Übergangsmetallkatalyse
8. Polymerisationen
9. Sonstige Reaktionen

1. Strukturen / Eigenschaften



1,3-Alkylmethyl-
imidazolium



N-Alkylpyridinium

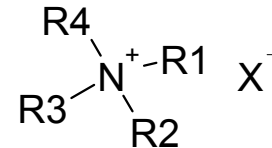
R1 = Alkyl

X⁻ = [AlCl₄]⁻

[PF₆]⁻

[BF₄]⁻

Cl⁻



Eigenschaften :

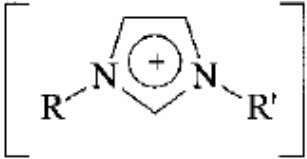
- (a) Elektrische Leitfähigkeit
- (b) Vernachlässigbarer Dampfdruck
- (c) Hohe Solubilisierungskapazität
- (d) Flüssigkeiten bei/um Raumtemperatur

Vorteile :

- (a) Universelle Solventien
- (b) Geringe Umweltbelastung
- (c) Kontinuierliche Reaktionsverfahren
- (d) Verlustfreier Wiedereinsatz

(a) Buch : Ionic Liquids, P. Wasserscheid, T. Welton, VCH, 2003, ISBN 3-527-30515-7 (b) H. Zhao, S. V. Malhotra, Aldrichimica Acta 2002, 35, p75 – 83. (c) P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, p3772 – 3789. (d) T. Welton, Chem. Rev. 1999, 99, p2071 – 2083.

1. Strukturen / Eigenschaften

Salt	M. p. [°C]
NaCl	803
KCl	772
 Cl^-	R = R' = methyl ([MMIM]Cl) ^[a] 125 R = methyl, R' = ethyl ([EMIM]Cl) 87 R = methyl, R' = <i>n</i> -butyl ([BMIM]Cl) 65

[a] MMIM = 1,3-dimethylimidazolium.

Schmelzpunkt T_m ↓

- (a) Niedriger Ladung (+/- 1)
- (b) Steigendem Radius (Kations)
- (c) Reduzierter Symmetrie (C1)
- (d) Steigendem Radius (Anion)

Imidazolium salt	M. p. [°C]
[EMIM]Cl	87
[EMIM]NO ₂	55
[EMIM]NO ₃	38
[EMIM]AlCl ₄	7
[EMIM]BF ₄	6 ^[a]
[EMIM]CF ₃ SO ₃	-9
[EMIM]CF ₃ CO ₂	-14

P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, p3772 – 3789.

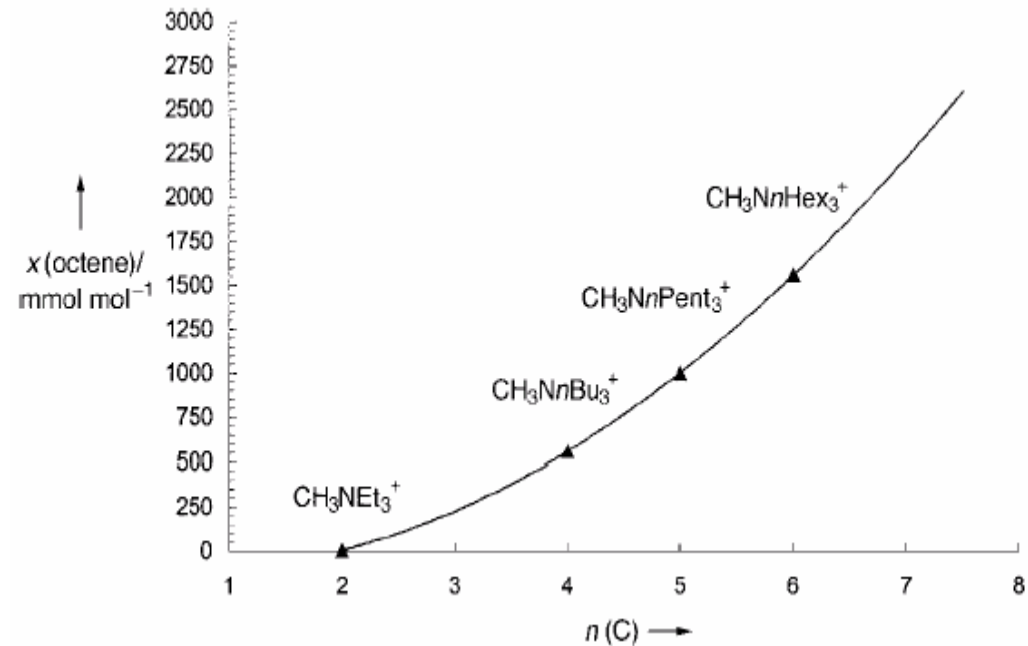
1. Strukturen / Eigenschaften

Solvent	ϵ	[EMIM]CF ₃ SO ₃	[EMIM]CF ₃ COO	[EMIM] <i>n</i> -C ₃ F ₇ COO	[BMIM]CF ₃ COO ^[b]
CH ₂ Cl ₂	8.93	m	m	m	m
THF	7.58	m	m	m	m
ethyl acetate	6.02	m	pm	pm	m
toluene	2.38	im	im	im	im
1,4-dioxane	2.01	im	im	im	im

[a] m: miscible; pm: partially miscible; im: immiscible.

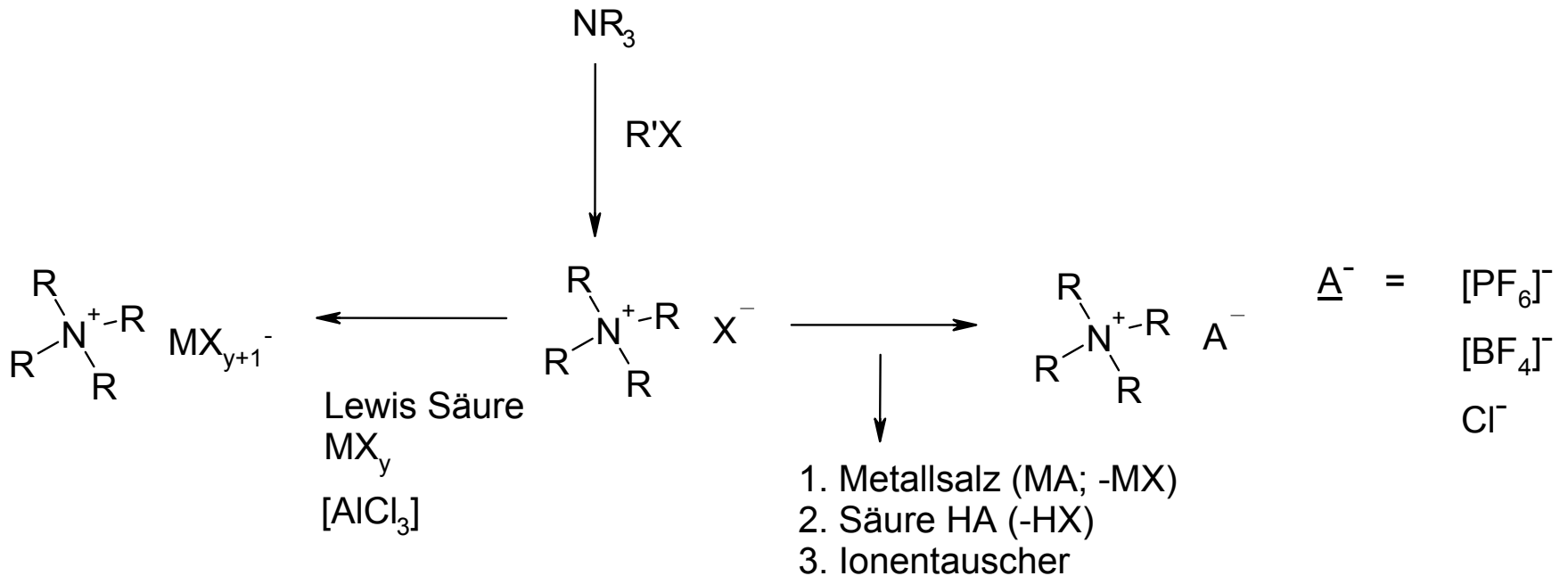
Löslichkeiten

- (a) Dipolar, aprotischer Charakter
- (b) Kurzkettige R-OH
- (c) Unlöslich/mässig löslich : Alkane
- (d) Partiiell löslich : Aromaten
(Kation/ π -Ww)
- (e) 60 mol% CO₂ (80 bar)



2. Herstellung

Durch Quaternisierung / Kationentausch



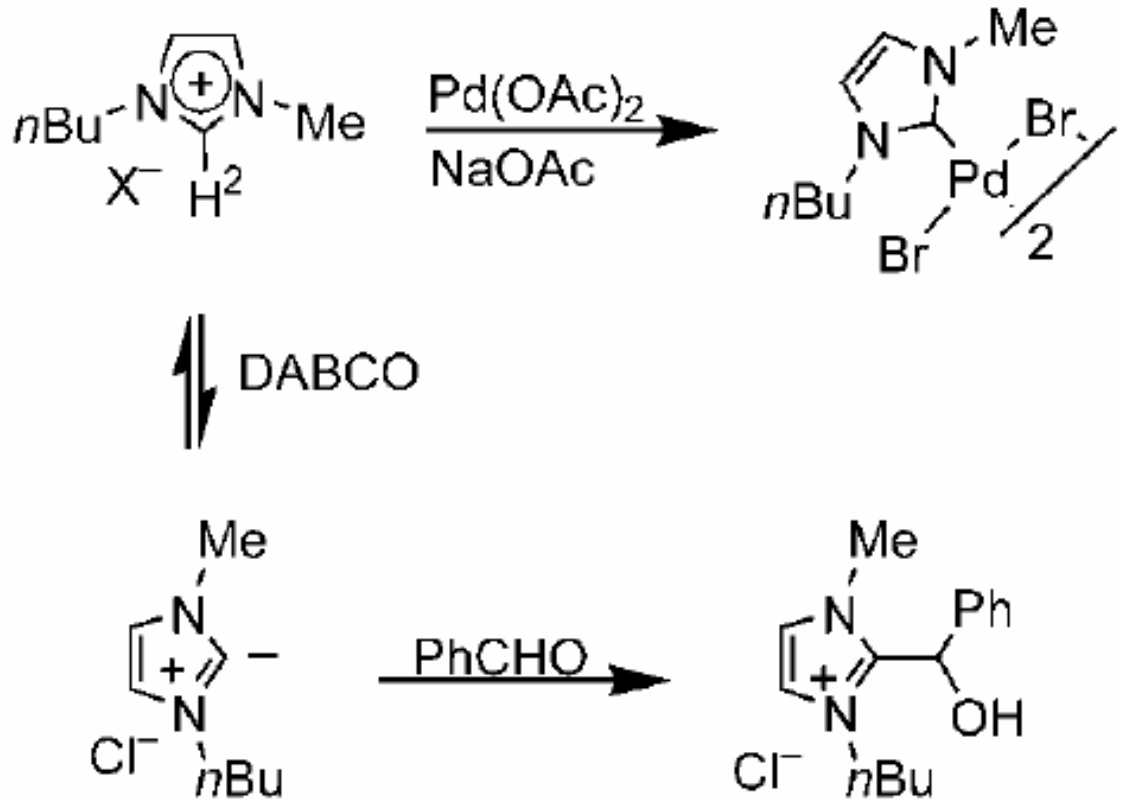
3. Stabilitäten

1. Zersetzung bei T > 350 °C

2. Hydrolyse von [AlCl₄]⁻ bzw. [PF₆]⁻

3. Aciditäten von Imidazolium Kationen pKa ~ 21 – 23

(Baylis Hilman Reaktionen / Aldehyd Reaktivitäten)



J. Dupont, J. Spencer, Angew. Chem. 2004, p5408 – 5409.

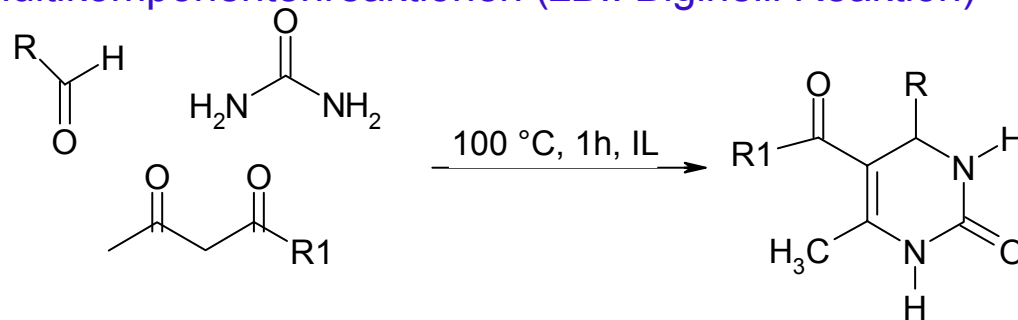
4. Säure/Base-Eigenschaften

1. Einstellung von basischem/aciden/neutralem Charakter möglich
2. Je nach Art des Anions $[\text{AlCl}_4]^-$ bzw. $[\text{PF}_6]^-$
3. Nichtstöchiometrische Mischungen möglich

		Acidity/coordination		
basic/strongly coordinating		neutral/weakly coordinating		acidic/non-coordinating
Cl^-		AlCl_4^-		Al_2Cl_7^-
	Ac^-	CuCl_2^-		$\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$
	NO_3^-		SbF_6^-	
	SO_4^{2-}		BF_4^-	Cu_2Cl_3^-
			PF_6^-	Cu_3Cl_4^-

5. Konventionelle Reaktionen

1. SN-Reaktionen (beschleunigt durch den dipolar/aprotischen Charakter)
2. Friedel-Crafts Alkylierungen/Acylierungen (BMIM⁺-Al₂Cl₇⁻)
3. Umlagerungen (Beckmann-Umlagerung)
4. Etherspaltungen (in sauren IL)
5. Multikomponentenreaktionen (zB.: Biginelli Reaktion)



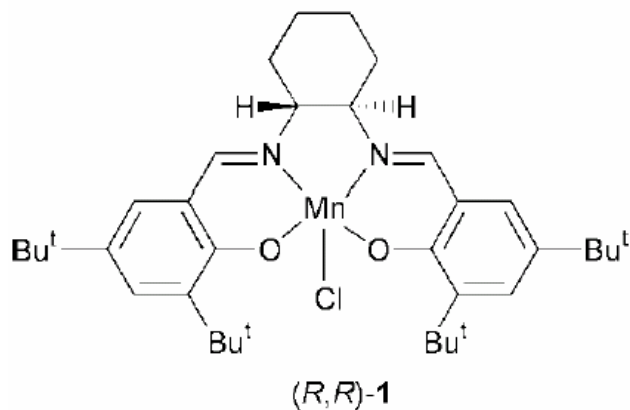
Konventionelle Bedingungen : InCl₃, [Fe(H₂O)]Cl₃,

Neutralbedingungen : IL = [BMIM][B₄F]

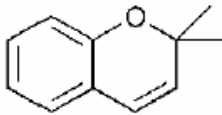
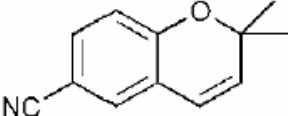
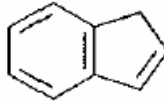
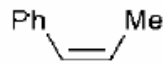
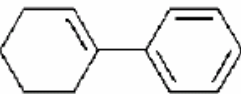
6. Horner Emmons-Reaktionen
7. Diels-Alder Reaktionen (günstigeres endo/exo Verhältnis)
8. Oxidationen (MnO₂, CrO₃, katalytische Epoxidationen (i.e.: Jacobsen), Sharpless Dihydroxylierungsreaktionen....)

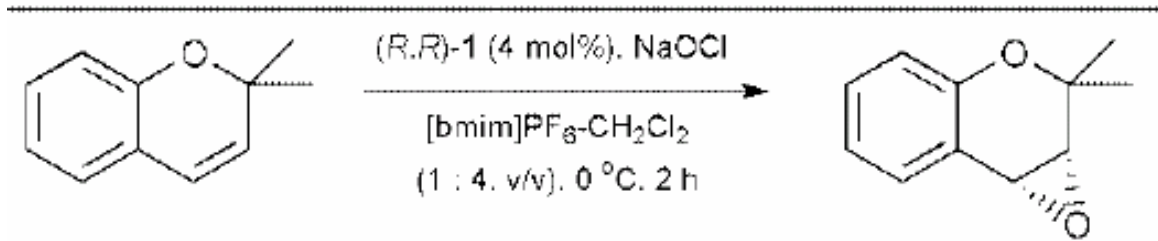
5. Konventionelle Reaktionen

katalytische Epoxidationen (i.e.: Jacobsen) IL : [BMIM]⁺[PF₆]⁻, Zweiphasenkatalyse



salenMn^{III} (N',N''-bis(3,5-di-tert.-butylsalicyliden)-1,2-cyclohexandiamin]Mangan(III)chlorid

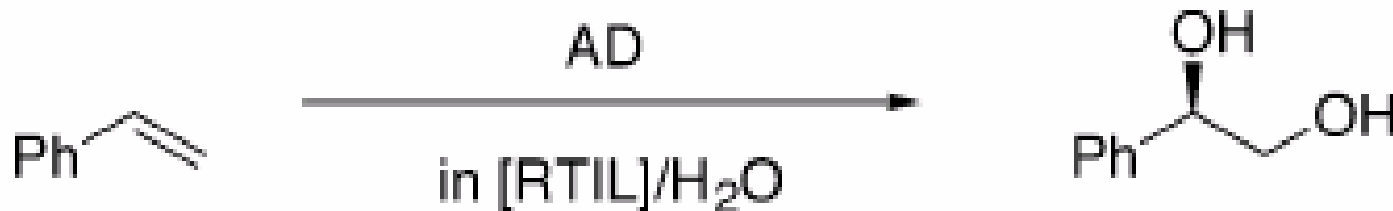
Substrate	<i>t</i> /h	Yield ^b (%)	% ee ^c	Config. ^c
	2	86	96	(<i>3R,4R</i>)
	4	72	94	(<i>3R,4R</i>)
	4	72	84	(<i>1R,2S</i>)
	3	72 (3.7:1) ^d	86	(<i>1R,2S</i>)
	4	77	84	(<i>S,S</i>)



5. Konventionelle Reaktionen

katalytische Dihydroxylierungsreaktionen (i.e.: Sharpless-Dihydroxylierung) IL :
[BMIM]⁺[PF₆]⁻, Zweiphasenkatalyse

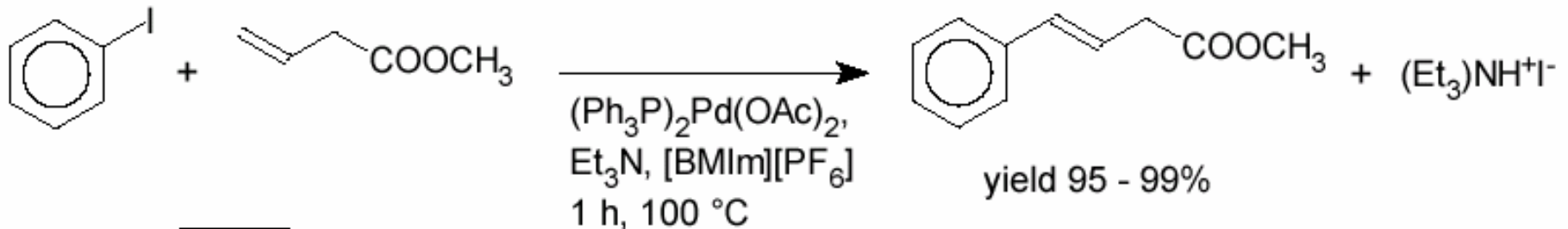
- Katalysator (K₃Fe(CN)₆ / K₂CO₃ / K₂OsO₂(OH)₄) in IL-Phase (ersetzt H₂O/tert.Butanol)
- > 10 Zyclen möglich.
- Vergleichbare Enantioselektivitäten.



6./7. Metallorganische Reaktionen

Gute Löslichkeit von Metallorganischen Reagentien in IL

- Stöchiometrische metallorganische Reaktionen (Hydroborierung, Reformatsky-Reaktionen, Zinnorganische Additionen)
- **Inkompatibel mit Organolithium/Grignard Reagentien (pKa-Wert!)**
- Heck-, Trost-, Suzuki Reaktionen



Organische Phase



IL (plus Katalysator)



Wasser (Salze)

Reaktion in IL

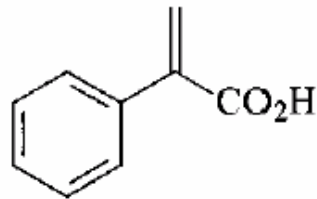
Aufarbeitung : plus Hexan/Wasser

Abtrennung der organischen Phase

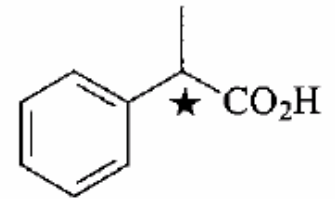
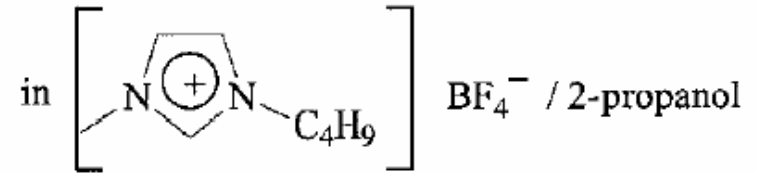
Abtrennung der IL-Phase -> Neueinsatz

6./7. Metallorganische Reaktionen

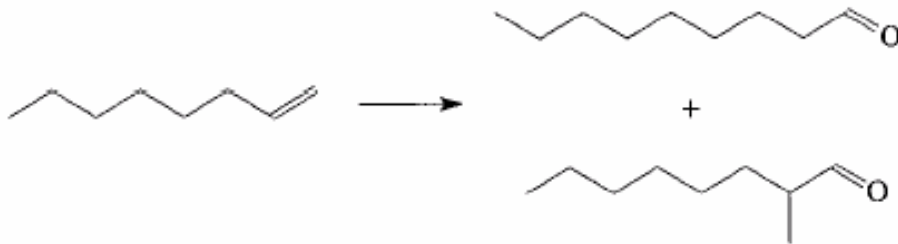
- Ringschlussmetathese (RCM) (Grubbs-Katalysator)
- Katalytische Hydrierungen



+ H₂, Rh-BINAP

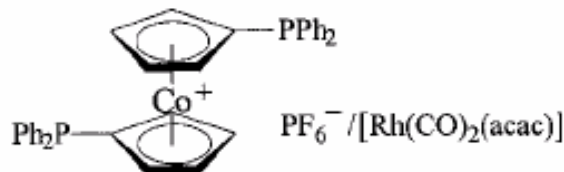
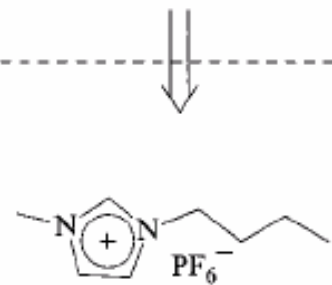


organic layer



- Hydroformylierungen

- Dimerisierungen



8. Polymerisationen

- ATRP in BMIM-PF6
- ATRP (Cu ligand) **Wichtig : Kompatibel mit Radikalreaktionen!**
- Dien-Oligomerisierungen
- Ziegler Natta – EtAlCl₂-EMIM
- Metallocene Katalyse mässig, Ni-Katalysatoren brauchbar
- ROMP / ADMET möglich.
- Oxidative Polymerisationen : i.e.: PPO, Polythiophene, ...
- Frei-radikalische Polymerisationen
- Polykondensationsreaktionen

9. Sonstige Reaktionen

- Mischung mit suprekritischem CO₂.
- Enzymreaktionen in biphasischen Systemen bzw. Dispersionen.
- (Bsp.: Lipasen (Acylierungen, Racemarspaltungen)
- Alkalase (Aminosäure-Racematspaltung)
- Galacrosidasen (Glycosylierungsreaktionen)