

1,3-Dialkylimidazoliumsalze: Ionische Flüssigkeiten, aber keine „unschuldigen“ Solventien**

Jairton Dupont* und John Spencer

Stichwörter:

Carbene · Homogene Katalyse · Ionische Flüssigkeiten · Solvenseffekte · Synthesemethoden

1,3-Dialkylimidazoliumsalze gehören zu der populärsten und am besten untersuchten Klasse von ionischen Verbindungen, die bei Raumtemperatur flüssig sind (room-temperature ionic liquids, RTILs). Speziell die Salze des 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium(bmim)-Kations mit relativ schwach koordinierenden Anionen wie Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat^[1] oder Trifluormethansulfonat zeigen einzigartige physikochemische Eigenschaften: Sie sind flüssig in einem großen Temperaturbereich (bis hinunter zu -80°C) und thermisch wie chemisch hoch stabil, sie verfügen über ein großes elektrochemisches Fenster, eine hohe Dichte, eine relativ niedrige Viskosität und einen vernachlässigbaren Dampfdruck. Diese Materialien werden in vielen Bereichen der Physik und Chemie verwendet, beispielsweise als fluide Medien in Synthese, Katalyse, Spektroskopie, Elektrochemie, für Nanomaterialien sowie in Extraktions- und Trennverfahren.^[2]

Man nimmt allgemein an, dass diese Flüssigkeiten völlig inerte und nichtkoordinierende Solventien sind, es sind allerdings auch Fälle bekannt, in denen sie sich keinesfalls so „unschul-

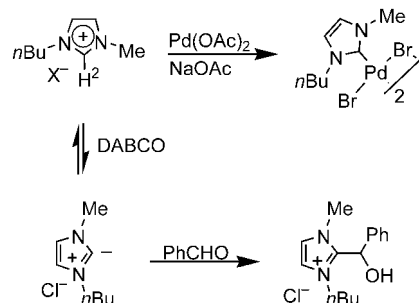
dig“ verhalten. Ein gewisses Maß an Vorsicht ist daher angebracht, wenn ionische Flüssigkeiten als Solventien verwendet werden.

Die meisten 1,3-Dialkylimidazolium-ILs sind zweifellos stabil gegenüber vielen organischen und anorganischen Substanzen, aber unter bestimmten Bedingungen können sowohl das Kation als auch das Anion in „unerwünschter“ Weise reagieren. In einigen Fällen werden die Anionen der Imidazolium-ILs, insbesondere AlCl_4^- und PF_6^- , leicht hydrolysiert. Hexafluorophosphat bildet dabei Phosphat und HF, und 1,3-Dialkylimidazoliumphosphate und Übergangsmetallfluoride wurden aus der Reaktionsmischung isoliert.^[3] Die Hydrolyse des PF_6^- -Ions verläuft ausgeprägter, wenn an der Reaktion Metalle beteiligt sind, die diese Zersetzung katalysieren. Mit Salzen mehrfach negativ geladener Komplexe wie $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_5]$ und $\text{Na}_2[\{(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2\}_2(\mu_4\text{-C}_2\text{O}_4)]$ findet in ionischen Flüssigkeiten ein Kationenaustausch statt, und das Imidazoliumsalz des entsprechenden Koordinationskomplex-Anions fällt aus.^[4]

Die Reaktivität der Imidazoliumionen beruht hauptsächlich auf der relativ hohen Acidität ($\text{p}K_{\text{a}}=21\text{--}23$) des H_2 -Protons am Imidazoliumring, die zwischen den Aciditäten von Aceton ($\text{p}K_{\text{a}}=19.3$) und Ethylacetat ($\text{p}K_{\text{a}}=25.6$) liegt.^[5] Seit der grundlegenden Arbeit von Arduengo ist bekannt, dass die Deprotonierung an der C2-Position des Imidazoliumions N-heterocyclische Carbenliganden erzeugt.^[6] Es überrascht daher nicht, dass bei Pd-katalysierten Heck-Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten die Bildung von Metall-Carbenkomplexen beobachtet wurde. In

diesen Fällen hat die Nebenreaktion einen positiven Effekt, da die Carbene höchstwahrscheinlich die katalytisch aktive Spezies stabilisieren.^[7] Zum Beispiel führt die Reaktion der ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid/ AlCl_3 (1.3:1) mit $\text{PtCl}_2/\text{PtCl}_4$ unter drastischen Bedingungen (200°C , 50 atm C_2H_4) zu *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(1\text{-Ethyl-3-methylimidazol-2-yliden})]$.

Darüber hinaus wurden organische Addukte isoliert, wenn ILs in der Gegenwart von organischen Elektrophilen wie Aldehyden verwendet wurden (beispielsweise in der Baylis-Hillman-Reaktion,^[8] Schema 1). Ähnliche Kondensa-

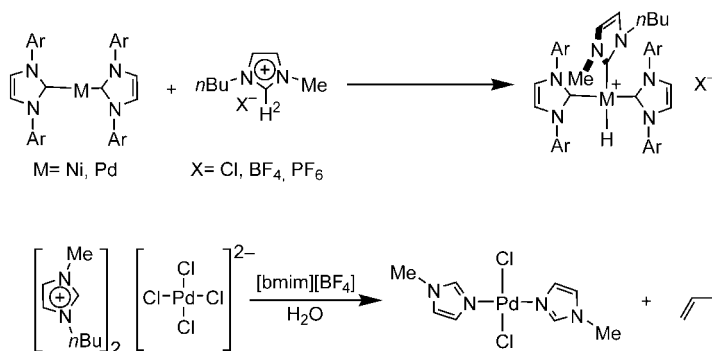


Schema 1. Beispiele für Nebenreaktionen des bmim-Kations unter basischen Bedingungen ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$). DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan.

tionen unter basischen Bedingungen werden häufig durch die Deprotonierung an der C2-Position des Imidazoliumions erschwert. Zur Wiederverwendung der IL sind zusätzliche Mengen der Base notwendig; um dieses Problem zu vermeiden, wurden daher C2-substituierte ILs als geeignetere Medien für einige basenkatalysierte Prozesse vorgeschlagen.^[6b] Die Bildung von Carbenen ist demnach wahrscheinlich, wenn

[*] Prof. Dr. J. Dupont
Laboratory of Molecular Catalysis
Institute of Chemistry, UFRGS
Av. Bento Gonçalves 9500
Porto Alegre 91501-970 RS (Brasilien)
Fax: (+55) 513-316-7304
E-mail: dupont@iq.ufrgs.br
Dr. J. Spencer
James Black Foundation
68 Half Moon Lane
Dulwich, SE24 9JE (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde durch CNPq und CENPES-PETROBRAS (Brasilien) unterstützt.



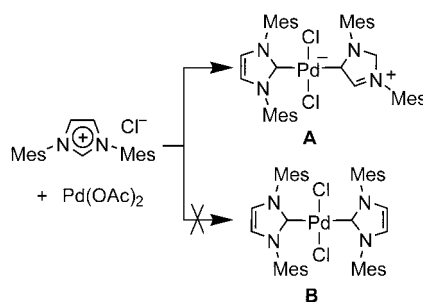
Schema 2. Reaktionen des Imidazoliumkations unter „neutralen“ Bedingungen.

ionische Flüssigkeiten unter basischen Bedingungen eingesetzt werden; je nach Reaktion kann sich dies nachteilig oder vorteilhaft auswirken.

Noch bemerkenswerter ist ein Ergebnis, über das vor kurzem berichtet wurde. Unter „weniger“ basischen Bedingungen kann die C2-H-Bindung des Imidazoliumions oxidativ an elektronenreiche Ni⁰- oder Pd⁰-Komplexe addieren, sodass stabile Hydridometall-Carbenkomplexe gebildet werden (Schema 2).^[9] ³¹P-NMR-spektroskopische Ergebnisse belegen auch die oxidative Addition des 1,3-Dimethylimidazolium-Kations an [Pt(PPh₃)₄], allerdings war die Ausbeute an *cis*-[PtH(1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden)(PPh₃)₂]-BF₄ sehr gering.^[10] Man weiß, dass bei Tetraalkylammoniumsalzen thermisch und chemisch induzierte Desalkylierungen auftreten („Hofmann-Eliminierung“).^[11] Eine entsprechende Desalkylierung des Imidazoliumions wurde bei der katalytischen Hydrodimerisierung von Butadien mit Pd^{II}-Verbindungen in ILs beobachtet (Schema 2).^[12]

Unter sonochemischen Bedingungen wurde eine Zersetzung der IL beobachtet, die auf die Entstehung von „Hotspots“ im Solvens zurückgeführt wurde. Beispielsweise wurden bei der Ultraschallbehandlung von [bmim]Cl bei 135 °C in der Gasphase Chlormethan und Chlorbutan (aus S_N2-Prozessen) sowie Abbauprodukte von Imidazol nachgewiesen.^[13] Dies könnte die Verwendungsmöglichkeiten von ILs in der Ultraschall-vermittelten Synthese und anderen thermischen Verfahren, einschließlich der Mikrowellen-vermittelten Synthese, einschränken.

Das aktuelle Beispiel für die Reaktion eines RTIL in Schema 3 zeigt, wie komplex die Bildung von Palladium-



Schema 3. Bildung eines Palladiumkomplexes mit einem ungewöhnlichen N-heterocyclischen Carbenliganden aus einem Imidazoliumsalz. Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl.

Carbenkomplexen aus Imidazoliumsalzen verläuft.^[14] Die Reaktion eines Imidazoliumsalzes mit einem Pd^{II}-Salz unter nichtbasischen Bedingungen lieferte den ungewöhnlichen Komplex **A** anstelle des symmetrischen Komplexes **B**, welcher sich, entgegen den Erwartungen, als ein schlechter Katalysator für C-C-Kupplungen erwies. Komplex **A** war als Katalysator deutlich effizienter, und ähnliche Komplexe können tatsächlich wichtige katalytische Zwischenstufen sein. Dieses Beispiel zeigt, dass sowohl das H₂-, als auch das H₅-Proton in Imidazoliumsalzen unter neutralen Bedingungen aktiviert werden können.

Obwohl in den letzten Jahren das Wissen über die Struktur und die physikalisch-chemischen Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten stetig zunahm und ihre Anwendungen sorgfältig untersucht wurden, gibt es auf dem Forschungsgebiet der ionischen Flüssigkeiten noch vieles zu entdecken. Insbesondere gilt es, die intrinsischen chemischen Eigenschaften dieser faszinierenden Verbindungen besser aufzuklären und zu nutzen.

Online veröffentlicht am 21. September 2004

- [1] Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2941–2943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2698–2700.
- [2] Aktuelle Übersicht: J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667–3691.
- [3] a) R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2003**, *5*, 361–363. b) G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3263–3269.
- [4] a) A. E. Bradley, J. E. Hatter, M. Nieuwenhuyzen, W. R. Pitner, K. R. Seddon, R. C. Thied, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1692–1694; b) P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *255*, 207–209.
- [5] T. L. Aymes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Toth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4366–4374.
- [6] a) A. J. Arduengo III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913–921; b) P. Formentin, H. Garcia, A. Leyva, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *214*, 137–142.
- [7] a) L. J. Xu, W. P. Chen, J. L. Xiao, *Organometallics* **2000**, *19*, 1123–1127; b) C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2001**, *20*, 3848–3850; c) M. Hasan, I. V. Kozhevnikov, M. Rafiq H. Siddiqui, C. Femoni, A. Steiner, N. Winterton, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 795–800.
- [8] a) V. K. Aggarwal, I. Emme, A. Mereu, *Chem. Commun.* **2002**, 1612–1613; b) ILs können unter basischen Bedingungen verwendet werden, beispielsweise für *N*-Indol- und *O*-Naphthol-Deprotonierungs/Alkylierungs-Reaktionen: M. J. Earle, P. B. McCormac, K. R. Seddon, *Chem. Commun.* **1998**, 2245–2246.
- [9] N. D. Clement, K. J. Cavell, C. Jones, C. J. Elsevier, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1297–1299; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1277–1279.
- [10] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, *Chem. Commun.*, **2001**, 355–356.
- [11] a) M. Amirnasr, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Thermochim. Acta* **2000**, *31*, 105–114; b) M. R. R. Prasad, V. N. Krishnamurthy, *Thermochim. Acta* **1991**, *22*, 1–10.
- [12] J. E. L. Dullius, P. A. Z. Suarez, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, J. Fischer, A. De Cian, *Organometallics* **1998**, *17*, 815–819.
- [13] J. D. Oxley, T. Prozorov, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11138–11139.
- [14] H. Lebel, M. K. Janes, A. B. Charette, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5046–5047.