

Maßgeschneiderte Aryl-Alkyl-substituierte ionische Flüssigkeiten (TAAILs) – die nächste Generation ionischer Flüssigkeiten**

Sebastian Ahrens, Anke Peritz und Thomas Strassner*

In den letzten 15 Jahren hat sich gezeigt, dass ionische Flüssigkeiten (ILs) vielversprechende „grüne“ Lösungsmittel sind, die gegenüber den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln verschiedene Vorzüge aufweisen.^[1] Erwähnenswert sind ihre sehr geringe Flüchtigkeit, hohe thermische Stabilität und die besonderen Lösungseigenschaften, die sie zu wichtigen Lösungsmitteln für die chemische Industrie machen.^[2] ILs sind Salze, die aus organischen Kationen und anorganischen oder organischen Anionen bestehen und einen Schmelzpunkt von unter 100 °C oder sogar bei Raumtemperatur aufweisen (RTILs, „room-temperature ionic liquids“). Organische Kationen wie Imidazolium-, Pyridinium-, Ammonium- und Phosphonium-Ionen können mit einer Vielfalt von Anionen kombiniert werden, z.B. Halogeniden, PF_6^- , BF_4^- oder $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, was zu einer großen Zahl an möglichen Kombinationen führt. Damit lassen sich viele der physikochemischen Eigenschaften von ILs durch Änderungen der Zusammensetzung oder der Substitution am quartären Stickstoff- oder Phosphorzentrum modulieren. Bei den häufig genutzten Imidazoliumsalzen wurden jedoch hierfür bislang nur Alkylsubstituenten herangezogen.^[3] Die bisher letzte, dritte Generation der TSILs („task-specific ionic liquids“)^[4] leidet daher immer noch unter dem Nachteil, dass die gegenwärtig bekannten Motive nicht wirklich in einem weiten Bereich variiert werden können, um die Eigenschaften der ILs maßgeschneidert abzustimmen. Aus dem Bereich der Flüssigkristallforschung erschien kürzlich eine Publikation, die über den vorteilhaften Effekt von Phenyl- und Biphenylgruppen auf die mesomorphen Eigenschaften ionischer Flüssigkristalle berichtete.^[5]

Die gegenwärtig wichtigste Klasse der ILs sind Imidazoliumsalze, die generell sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome als Substituenten an beiden Stickstoffatomen des Heterocyclus tragen. Die hier beschriebene Kombination von sp^3 -Alkyl- und sp^2 -Aryl-Substituenten an den Stickstoffatomen des

Imidazolrings erlaubt jedoch eine weit größere Variation der Eigenschaften, da erstmals nicht nur σ -basierte, sondern auch auf dem π -System basierende elektronische Effekte genutzt werden können. Wir beobachten einen starken Einfluss der Art (elektronenschiebend oder -ziehend) und der Anzahl der Substituenten, wie auch ihrer Position am aromatischen Ring. Die neuen Kationen können mit vielen der bisher eingesetzten Anionen kombiniert werden; hier vergleichen wir die Effekte von Br^- , PF_6^- , BF_4^- und $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.^[6]

Wir untersuchen Imidazolium-basierte Verbindungen als Vorstufen zur Synthese von NHC-Metallkomplexen;^[7] NHCs (N-heterocyclische Carbene) sind eine sehr interessante Klasse von Liganden in der homogenen Katalyse.^[8] Sie sind in der Regel stabiler als die Phosphinliganden und wurden bisher als σ -Donorliganden mit vernachlässigbarem π -Anteil beschrieben. Jedoch fanden wir bei substituierten aromatischen Systemen einen großen Substituenteneffekt auf die NMR-Verschiebungen des Imidazoliumkerns und begannen, den Einfluss von elektronenziehenden und -schiebenden Substituenten zu untersuchen.^[9] Wir realisierten, dass die bekannten Imidazol-basierten ILs im Allgemeinen Alkylgruppen an den beiden Stickstoffatomen tragen, die keine elektronische Kommunikation zwischen den (+I)-Substituenten und dem Heterocyclus ermöglichen. Infolgedessen haben sich Veränderungen bisher hauptsächlich auf den anionischen Teil der ILs beschränkt. Das Einführen einer wirklichen elektronischen Variation durch (+/–)-M-Effekte wäre ein großer Schritt vorwärts bei der Entwicklung neuer maßgeschneiderter ILs.

Durch den aromatischen Ring haben wir eine zusätzliche Möglichkeit zu Verfügung, um über Substituenten elektronische und sterische Effekte einzuführen (Schema 1, R^1). Die von uns hier beschriebenen TAAILs („tunable aryl-alkyl ionic liquids“) sind nicht auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen beschränkt, sondern ermöglichen zusätzliche π - π -Wechselwirkungen, die für Anwendungen im Bereich der Trennung von Verbindungen und für die Stabilisierung katalytisch aktiver Metalle und Intermediate wichtig sind. TAAILs können durch eine atomeffiziente zweistufige Synthese hergestellt werden. In einer Eintopfreaktion werden zuerst ein Anilin, Glyoxal, Formaldehyd und eine Ammoniumverbindung zu einem Imidazol mit aromatischem Substituenten umgesetzt.^[10] Die anschließende nucleophile Substitution führt dann zum Imidazoliumsalz (Schema 1).^[11]

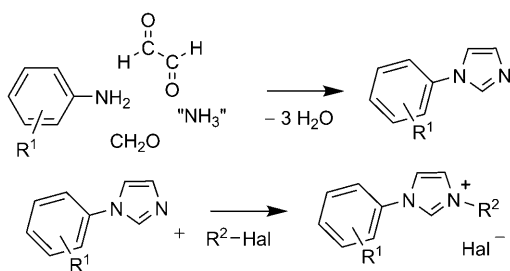
Eine Vielzahl von Anilinderivaten mit verschiedensten elektronenziehenden und -schiebenden Substituenten R^1 – und sogar auch solche mit mehreren Substituenten R^1 – ist kommerziell erhältlich. Die oben gezeigte Synthese ist nur einer von vielen möglichen Wegen, um den Imidazolring aufzubauen, weitere sind aus der Literatur bekannt.^[12]

[*] A. Peritz, Prof. Dr. T. Strassner
Technische Universität Dresden, Physikalische Organische Chemie
01062 Dresden (Deutschland)
Fax: (+49) 351-463-39679
E-Mail: thomas.strassner@chemie.tu-dresden.de

Dr. S. Ahrens
BASF SE, Ludwigshafen, M301, 67056 Ludwigshafen (Deutschland)

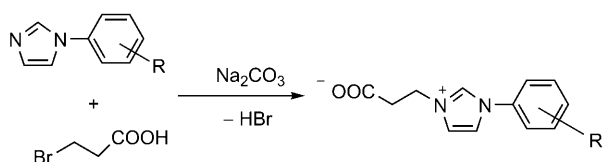
[**] Diese Arbeit wurde durch die DFG (Schwerpunktprogramm 1191, „Ionische Flüssigkeiten“) gefördert. S.A. dankt der Konrad-Adenauer-Stiftung für Unterstützung. TAAIL = tunable aryl-alkyl ionic liquid.

Hintergrundinformationen (Einzelheiten zur Synthese und Charakterisierung der Verbindungen sowie zu den quantenchemischen Rechnungen) zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200903399> zu finden.



Scheme 1. Synthese der Aryl-Alkyl-substituierten ionischen Flüssigkeiten (TAAILs).

Das Einführen funktioneller Gruppen in den Alkylrest war die entscheidende Verbesserung der letzten Generation an ILs, der TSILs. Dies ist bei den TAAILs genauso möglich, und der Alkylrest der neuen Generation ionischer Flüssigkeiten (Schema 1, R^2) kann hier in gleicher Weise funktionalisiert werden, wie wir für verschiedene funktionelle Gruppen (OH, COOH, SO_3H) zeigen konnten (Schema 2). Details sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.



Scheme 2. Beispiel für das Einführen von funktionellen Gruppen.

Die TAAILs sind den bisher bekannten ILs in vielen Aspekten überlegen. So ermöglicht ihr Verhalten beispielsweise, den gewünschten Schmelzpunkt gezielt einzustellen. Die Kationen können mit vielen der gängigen Anionen kombiniert werden (BF_4^- ,^[13] PF_6^- ,^[13] $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$,^[14] Halogenide, ...), und durch eine Blockierung der 2-Position des Imidazolrings kann ihre Stabilität zusätzlich erhöht werden. Abbildung 1 zeigt einen Vergleich der Schmelzpunkte in Abhängigkeit der Kettenlänge der linearen aliphatischen Substituenten für vier verschiedene Gegenionen. Der aromatische Substituent in diesem Beispiel ist eine 2,4,6-Trimethylphenyl(Mesityl-)Gruppe. Interessant ist, dass die Differenz der Schmelzpunkte, die aus dem Anionenaustausch resultiert (z.B. Br^- durch $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $R^2 = 1\text{-Propyl}$), bis zu 160°C betragen kann, während bei den bekannten Dialkylsystemen, z.B. dem 1-(1-Butyl)-3-methylimidazolium (bmim), die Differenz für den gleichen Anionenaustausch nur 75°C beträgt.^[1]

Es ist offensichtlich, dass besonders die Bromidsalze eine fast lineare Abhängigkeit des Schmelzpunkts von der Kettenlänge des aliphatischen Rests von 1 bis 8 Kohlenstoffatomen zeigen (Abbildung 1, Rauten) und dass nicht alle Kombinationen das allgemeine Kriterium eines Schmelzpunkts von unter 100°C erfüllen. Ab einer Kettenlänge von mehr als fünf Kohlenstoffatomen erfüllen jedoch die BF_4^- , PF_6^- und $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ -Salze dieses Kriterium, und die meisten der $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ -Salze sind sogar RTILs.

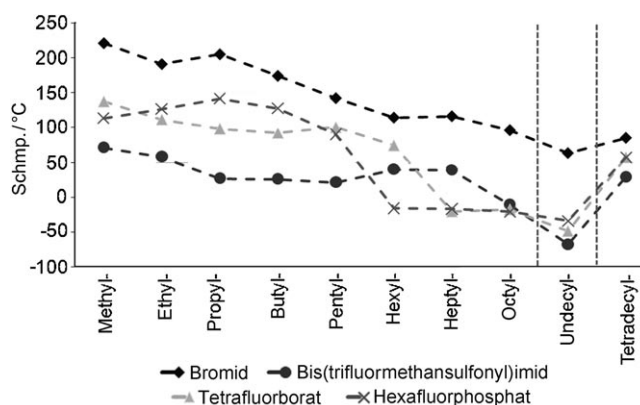


Abbildung 1. Abhängigkeit des Schmelzpunkts [$^\circ\text{C}$] von 1-Alkyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliumsalzen vom Gegenion X^- ($X = \text{Br}$, BF_4 , PF_6 , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$) und von der Alkylkettenlänge ($\text{C}_1\text{--C}_8$, C_{11} , C_{14}).

Die Zersetzungstemperaturen sind hauptsächlich durch das Anion bestimmt und liegen bei einigen der TAAILs signifikant höher als bei den meisten bekannten Imidazol-basierten ILs mit zwei Alkylsubstituenten. Die Zersetzung der gezeigten Mesitylalkylimidazoliumsalze mit $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ -Gegenion erfolgt bei ca. 440°C und ist unabhängig von der Länge der Alkylkette. Laut thermogravimetrischer Analysen (TGA; siehe Hintergrundinformationen) enthalten die TAAILs nach der Aufarbeitung nur geringe Mengen an Wasser. Die Mischbarkeit mit anderen Lösungsmitteln und ihre Löslichkeit in anderen polaren oder unpolaren Lösungsmitteln hängt dabei stark vom individuellen System ab (Substituenten, Kettenlänge, Gegenion).

Das allgemeine Konzept ist nicht auf Imidazol-ILs beschränkt, wir sehen ein ähnliches Verhalten auch für Benzimidazol- sowie 1,2,3- und 1,2,4-Triazol-ILs; hierüber werden wir in Kürze berichten.^[15]

Von einigen der TAAILs mit höheren Schmelzpunkten konnten wir Festkörperstrukturen erhalten. Alle Verbindungen wurden durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Elementaranalysen charakterisiert, einige zusätzlich durch dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und TGA. Die NMR-Spektren zeigen keine große Abhängigkeit vom Gegenion oder der Kettenlänge: Vergleicht man die NMR-Verschiebungen der Imidazol- und Phenylringe der Mesitylbromid-TAAILs, so beobachtet man nur sehr kleine Änderungen der Verschiebungen ($0.1\text{--}0.2\text{ ppm}$) für unterschiedliche Kettenlängen (1–14 Kohlenstoffatome). Beispielsweise beobachtet man das ^{13}C -Signal des C1-Atoms des Mesitylsubstituenten neben dem Imidazol-Stickstoff bei $131.2 \pm 0.1\text{ ppm}$ und das Imidazol-NCN-Kohlenstoffatom bei $137.1 \pm 0.2\text{ ppm}$. Typische Signale im ^1H -NMR-Spektrum (in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) sind die Signale der Wasserstoffatome am aromatischen Ring, die bei $7.19 \pm 0.02\text{ ppm}$ beobachtet werden, und der Wasserstoffatome an der C2-Position des Imidazolrings bei $9.50 \pm 0.05\text{ ppm}$, die belegen, dass die Länge der Alkylkette fast keinen elektronischen Einfluss auf den Imidazolheterocyclus ausübt. Dennoch stellen wir einen starken Einfluss auf die Schmelzpunkte der TAAILs fest!

Aber nicht nur die Variation der Kettenlänge oder der Gegenionen führt zu starken Effekten: Es ist ebenfalls in-

teressant, den elektronischen Einfluss eines Substituenten in der *para*-Position des aromatischen Rings zu untersuchen. Wir haben dafür Imidazole mit unterschiedlichen aromatischen Substituenten R¹ synthetisiert, was mit guten Ausbeuten gelang. Wegen der Vielzahl der möglichen Kombinationen haben wir den Vergleich auf eine kurze (1-Propyl), zwei mittlere (1-Hexyl; 1-Heptyl) und eine lange Alkylkette (1-Tetradecyl) beschränkt. Die Ergebnisse^[9] belegen einen deutlichen Einfluss von elektronenziehenden und -schiebenden Substituenten auf die Schmelzpunkte. Nach dem bisherigen Erkenntnisstand führen elektronenziehende Gruppen (NO₂, Halogenide) in der *para*-Position des aromatischen Rings am Imidazol zu höheren Schmelzpunkten als elektronenschiebende Substituenten (Me, OMe, OEt). Nach Austausch der Bromid-Gegenionen gegen nicht-koordinierende Anionen können ähnliche Trends wie beim Mesitylsystem beobachtet werden, und die Schmelzpunkte sinken in ähnlicher Weise wie in Abbildung 1 gezeigt wurde.^[9]

Mithilfe von DFT-Rechnungen^[16] (B3LYP/6-311 + G(d,p)) haben wir die Ladungsverteilung im kationischen Teil von bekannten Imidazol-ILs mit zwei Alkylsubstituenten mit unserer neuen Generation von TAAILs verglichen. Die Kettenlänge auf der Alkylseite wurde konstant gehalten (-CH₃), während unterschiedliche aromatische Substituenten (4-Methoxyphenyl, 4-Nitrophenyl, 4-Bromphenyl, 4-Chlorphenyl, Phenyl) mit einem Methyl- (mmim) und einem 1-Butylsubstituenten (bmim) verglichen wurden. Die berechneten Ladungsverteilungen sind in Tabelle 1 gegenüberge-

Tabelle 1: Vergleich der Ladungsverteilungen von mmim, bmim und unterschiedlichen TAAILs.

		N ¹	C ²	N ³	C ⁴	C ⁵
R ¹ =						
	CH ₃	-0.046	0.179	-0.046	0.106	0.106
	C ₄ H ₉	-0.013	-0.079	-0.110	-0.077	-0.118
	C ₆ H ₅	0.017	0.058	0.337	0.202	0.084
	C ₆ H ₄ Cl	0.017	0.080	0.291	0.204	0.090
	C ₆ H ₄ Br	0.019	0.076	0.368	0.219	0.083
	C ₆ H ₄ NO ₂	0.005	0.106	0.332	0.224	0.093
	C ₆ H ₄ OCH ₃	0.012	0.098	0.381	0.262	0.056

stellt. Alle Systeme tragen eine positive Ladung, bei allerdings deutlich unterschiedlicher Ladungsverteilung. Bei den bekannten IL-Kationen 1,3-Dimethylimidazolium (mmim) und 1,3-Butylmethylimidazolium (bmim) ist die positive Ladung überwiegend auf den Alkylgruppen lokalisiert, während bei den TAAILs der Großteil der Ladung (ca. 70 %) auf dem Imidazolring lokalisiert ist (Abbildung 2).

Unser Konzept, aromatische und aliphatische Substituenten am zentralen Imidazolfragment zu kombinieren, führt zu einer neuen Generation von ionischen Flüssigkeiten mit vielversprechenden Eigenschaften, den TAAILs. Elektronische Wechselwirkungen zwischen dem aromatischen Substituenten und dem Imidazolring zusammen mit einer Vielzahl an Variationsmöglichkeiten im aromatischen Teil ermöglichen es uns, die TAAILs in einem deutlich größeren Ausmaß

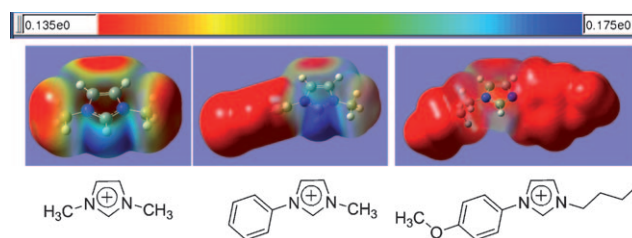


Abbildung 2: Ladungsverteilung in Standard-ILs und TAAILs. Die Ziffern geben die Größe Energie/Ladung in Hartree/Elementarladung an.

den Anforderungen anzupassen als es durch die rein induktiven Wechselwirkungen in den heute bekannten ILs erreichbar ist. Es ist weiterhin möglich, den Alkylteil der TAAILs – wie schon bei der dritten Generation der ILs, den TSILs – zu modifizieren. Wir können die neuen Kationen mit vielen bekannten Anionen kombinieren und so die Eigenschaften der TAAILs für verschiedene Anwendungen maßschneidern.

Eingegangen am 23. Juni 2009

Online veröffentlicht am 16. September 2009

Stichwörter: Imidazoliumsalze · Ionische Flüssigkeiten · Substituenteneffekte · TAAILs

- [1] *Ionic Liquids in Synthesis* (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [2] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 123.
- [3] R. Giernoth, *Top. Curr. Chem.* **2007**, 276, 1.
- [4] J. H. Davis, Jr., P. Wasserscheid in *Ionic Liquids in Synthesis* (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 45.
- [5] P. H. J. Kouwer, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14042.
- [6] S. Ahrens, T. Strassner, WO2009/095012, **2009**.
- [7] M. A. Taige, A. Zeller, S. Ahrens, S. Goutal, E. Herdtweck, T. Strassner, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1519.
- [8] T. Strassner, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, 22, 125.
- [9] T. Strassner, S. Ahrens, **2009**, Manuskript in Vorbereitung.
- [10] Eine Lösung von 0.1 mol des Anilinderivats in 50 mL MeOH wird mit 0.1 mol einer wässrigen Glyoxallösung versetzt und bei Raumtemperatur gerührt (2–30 h), bis sich ein gelber Niederschlag bildet. Die Suspension wird mit 400 mL MeOH verdünnt und dann mit 0.2 mol NH₄Cl und 0.21 mol Formaldehydlösung (37 %) versetzt. Nach Zugabe von H₃PO₄ (14 mL, 85 %) wird die Lösung 5–9 h am Rückfluss erhitzt. Der größte Teil des Lösungsmittels (ca. 85 %) wird im Vakuum entfernt, und durch Zugabe von Eiswasser und KOH-Lösung wird der pH-Wert auf pH 9 eingestellt. Das Produkt wird mit CH₂Cl₂ extrahiert, dann werden die kombinierten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird schließlich destilliert oder umkristallisiert.
- [11] In einem Druckrohr wird ein Äquivalent des 1-N-substituierten Imidazols in 10 mL THF gelöst und dann mit 1.1 Äquivalenten des Halogenalkans versetzt. Die Mischung wird bei 80–110 °C im Druckrohr 8–10 h erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mehrmals mit THF gewaschen und im Vakuum getrocknet.

- [12] T. Eicher, S. Hauptmann, H. Suschitzky, *The Chemistry of Heterocycles*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [13] Ein Äquivalent des Bromidsalzes wird in H₂O oder einer Mischung von H₂O und MeOH gelöst, bevor 1.1 Äquivalente NH₄BF₄ (NH₄PF₆) zugegeben werden. Nach einer kurzen Zeit trennen sich die beiden Phasen. Die ionische Flüssigkeit wird von der wässrigen Phase durch eine Extraktion mit CH₂Cl₂ getrennt. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.
- [14] Ein Äquivalent des Bromidsalzes wird in H₂O oder einer Mischung von H₂O und MeOH gelöst und mit 1.1 Äquivalenten Li⁺(CF₃SO₂)₂N⁻ versetzt. Nach einer kurzen Zeit trennen sich die beiden Phasen, und die ionische Flüssigkeit wird mit CH₂Cl₂ aus der wässrigen Phase extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und filtriert, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.
- [15] D. Meyer, T. Strassner, **2009**, Manuskript in Vorbereitung.
- [16] Alle Rechnungen wurden mit Gaussian03 mit dem Hybrid-funktional B3LYP und dem Triple- ζ (TZ)-Basissatz 6-311++G(d,p) durchgeführt. Einzelheiten und Literaturstellen sind den Hintergrundinformationen zu entnehmen.
-