

Ionische Flüssigkeiten für Spezialaufgaben – von der Katalyse bis zur Analytik

Ralf Giernoth*

Gasabsorption · Ionische Flüssigkeiten · Katalyse ·
Lumineszenz · Magnetische Eigenschaften

Professor Joachim Bargon gewidmet

Seit einigen Jahren haben ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs) wegen ihrer einzigartigen Eigenschaften als Lösungsmittel für chemische Transformationen die Aufmerksamkeit vieler Chemiker erregt. Dieser Kurzaufsatz konzentriert sich auf den Einsatz von so genannten „task-specific“, also anwendungsorientierten ionischen Flüssigkeiten, deren Rolle über die eines Lösungsmittels hinaus geht. Vielfältige Anwendungsmöglichkeiten finden sich z. B. in den Bereichen der Katalyse, der Synthese, der Gasabsorption oder der Analytik.

Einführung

Ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs) sind in der jüngeren chemischen Fachliteratur mittlerweile omnipräsent, besonders weil sie als „neue“, flexibel anpassbare Lösungsmittelklasse für nahezu jeden Syntheszweck einsetzbar sind.^[1] Gleichwohl liegt die Mehrzahl moderner Einsatzbereiche – speziell in der Industrie – jenseits der Anwendung als Lösungsmittel. Die „einzigartigen“ Eigenschaften dieser Materialien (die eigentlich nicht einzigartig, sondern hoch divers sind) führen zu einer erstaunlichen Anwendungsvielfalt. Der vorliegende Kurzaufsatz gibt eine knappe und sicherlich unvollständige Einführung in die unterschiedlichen Anwendungsbereiche, die sich gerade *nicht* auf Lösungsmittel konzentrieren. Im Besonderen wird auf funktionalisierte („task-specific“^[2]) ionische Flüssigkeiten, die mit einer speziellen Anwendung im Hinterkopf entwickelt wurden, eingegangen. Der anwendungsorientierte Gebrauch im Bereich Biotransformationen und Organokatalyse wurde bereits früher besprochen^[3] und liegt daher ebenfalls außerhalb des Rahmens dieses Kurzaufsatzes.

1. Katalyse

Für die chemische Synthese liegt die Hauptanwendung von ionischen Flüssigkeiten sicherlich im Bereich der Kata-

lyse,^[1] und es gibt viele Beispiele, in denen ionische Lösungsmittel zugleich auch den aktiven Katalysator für eine chemische Transformation stellen. Wenn dieser ionische Katalysator indes eine bestimmte Komplexität er-

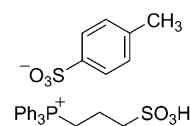
reicht, wird sein Einsatz als Lösungsmittel aus ökonomischen Gründen schnell nachteilhaft. In diesen Fällen kann die „ionische Flüssigkeit“ wie ein klassischer Katalysator verwendet werden, wie Abschnitt 1.1 deutlich macht. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass in vielen Publikationen dieses Typs das Schlagwort „ionische Flüssigkeit“ bemüht wird, obgleich die Tatsache, dass der Katalysator flüssig ist, in den allermeisten Fällen vollkommen unerheblich ist.

1.1. Ionische Flüssigkeiten als Katalysatoren

Die katalytische Wirkung einiger ionischer Flüssigkeiten in chemischen Reaktionen wurde in der IL-Geschichte bereits früh bemerkt und bisweilen als „IL-Effekt“ bezeichnet^[4] – wohl hauptsächlich aufgrund mangelnden Verständnisses. Heutzutage ist wohl bekannt, dass die üblichen Verunreinigungen in ILs (wie Halogenid- oder Säurespuren) – wenig überraschend – spezielle Reaktionen katalysieren können. Zudem ist es natürlich auch möglich, funktionelle Gruppen im Kation oder im Anion einzubauen und deren spezifische Wechselwirkungen für katalytische Reaktionen zu nutzen. Auf diese Weise wurde der Ausdruck „anwendungsorientierte (task-specific) ionische Flüssigkeit“ geboren.^[2]

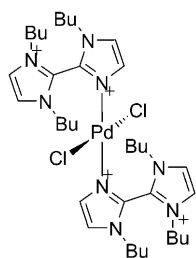
Unter den ersten Beispielen dieser Art war das in Schema 1 gezeigte Phosphoniumsulfonat.^[5] Dieses Salz ist in der Lage, alle Arten von säurekatalysierten Reaktionen zu vermitteln, z. B. Veresterungen, Dehydrierungen und Pinakolumlagerungen.

Häufiger jedoch wird der aktive Katalysator aus einer ionischen Flüssig-



Schema 1. Einer der ersten ionisch-flüssigen Katalysatoren.^[5]

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Giernoth
Department für Chemie, Universität zu Köln
Greinstraße 4, 50939 Köln (Deutschland)
Fax: (+49) 221-470-5102
E-Mail: ralf.giernoth@uni-koeln.de
Homepage: <http://www.ralfgiernoth.de>

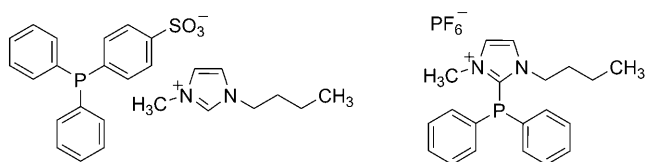


Schema 2. Beispiel eines katalytisch aktiven Übergangsmetall-IL-Komplexes.^[6]

keit und einem Übergangsmetallsalz generiert. Ein typisches Beispiel – ein Palladium-Komplex, der Heck-Reaktionen zu katalysieren vermag – ist in Schema 2 dargestellt.^[6]

1.2. Metallhaltige ionische Flüssigkeiten

In der Literatur findet sich eine ganze Reihe von Beispielen, in denen Metalle Teil einer ionischen Flüssigkeit sind:^[7] selbstverständlich können diese Metalle wiederum oft als Übergangsmetallkatalysatoren wirken. Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass die ionische Flüssigkeit bei der großen Mehrzahl der Katalyseexperimente mit metallhaltigen ILs auch als Lösungsmittel eingesetzt wird. In den einfachsten Fällen fungieren die ILs als Liganden für die Übergangsmetallkatalyse (Schema 3).^[8]



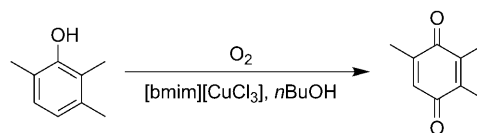
Schema 3. Ionisch-flüssige Liganden für die Übergangsmetallkatalyse.^[8]

Ein interessantes Beispiel, in dem das metallhaltige Anion der ILs zusätzlich als Katalysator wirkt, ist von Sundermeyer und Mitarbeitern publiziert worden.^[9] In diesem Fall generierte eine Mischung aus Kupferchlorid und [bmim]Cl ein Oxotetracuprat, das für die aerobe Oxidation von 2,3,6-Trimethylphenol zu Trimethyl-1,4-benzochinon eingesetzt wurde (Schema 4).

Selbstverständlich sind auch palladiumhaltige ILs wie [bmim]₂[PdCl₄] für die typischen palladiumkatalysierten Reaktionstypen eingesetzt worden.^[10] Viele weitere Beispiele können dem Übersichtsartikel von Lin und Vasam entnommen werden.^[7]



Ralf Giernoth promovierte 1999 bei Prof. Joachim Bargon an der Universität Bonn in physikalischer Chemie und wechselte anschließend in die organische Chemie. Nach einem Postdoktorat bei Dr. John Brown an der University of Oxford (Großbritannien) begann er 2001 seine unabhängigen Forschungen an der Universität zu Köln und habilitierte sich 2006. Im Jahr 2009 hatte er in Vertretung einen Lehrstuhl für organische Chemie an der Universität Karlsruhe (TH) inne. Seine Hauptinteressen gelten ionischen Flüssigkeiten, der Katalyse und der In-situ-Spektroskopie.



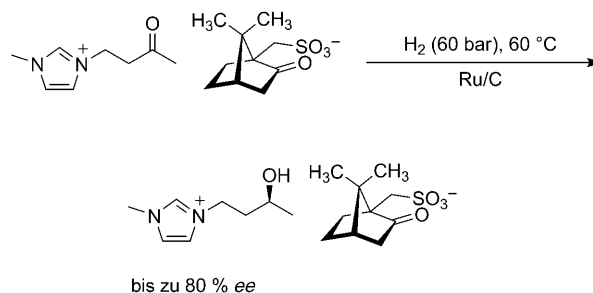
Schema 4. Aerobe Oxidation mithilfe einer kupferhaltigen ionischen Flüssigkeit.^[9] [bmim]⁺ = 1-Butyl-3-methylimidazolium.

1.3. Chirale ionische Flüssigkeiten

In den vergangenen Jahren ist recht großer Aufwand in die Entwicklung chiraler ionischer Flüssigkeiten gesteckt worden – und möglicherweise noch mehr in die Suche nach einer sinnvollen Anwendung für diese. Denn obgleich wir vermutlich niemals aufhören werden, davon zu träumen, ist die Zahl an erfolgreichen enantioselektiven Synthesen in chiralen Lösungsmitteln immer noch sehr gering.^[11] Dennoch gibt es zwei Beispiele, die herausragen.

Bei dem einen handelt es sich um die Beobachtung von Wasserscheid et al.^[12] – sowie in jüngerer Zeit von Warner und Mitarbeitern –,^[13] dass chirale ILs zur Erkennung von Enantiomeren befähigt sein können, und zwar im Sinne eines Verschiebungsreagens in der Flüssigphasen-NMR-Spektroskopie. In beiden Fällen befindet sich das chirale Zentrum im IL-Kation.

Das zweite Beispiel beruht auf Anionen-gesteuertem Chiralitätstransfer.^[14] Eine IL aus einem prochiralen Kation und einem chiralen, enantiomerenreinen Anion wird hydriert. Dabei entsteht das hydrierte Kation mit bis zu 80 % ee (Schema 5). Dieser Befund lässt sich durch starke Ionenpaarungseffekte erklären. Die Reaktion hat Potenzial als eine neue enantioselektive Transformation, da sie auf grundsätzlich anderen Methoden als etablierte Prozesse beruht.



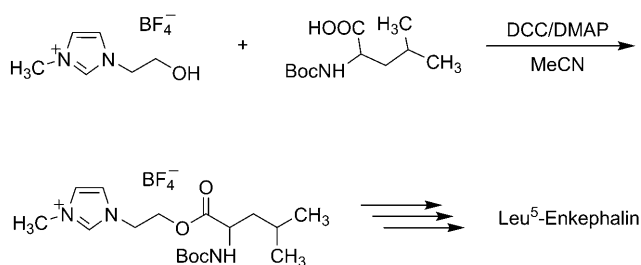
Schema 5. Enantioselective Hydrierung eines IL-Kations unter Nutzung eines starken Ionenpaarungseffekts.^[14]

2. Ionische Flüssigkeiten als Trägermaterialien für die Synthese

Ein Konzept, das schon seit längerem aus der Kombinatorik und der Peptidsynthese bekannt ist, ist auch auf die IL-Chemie übertragen worden: die Merrifield-Synthese, bei der das gewählte Molekül (häufig ein Oligomer) während des Aufbaus an eine feste Phase (häufig ein Harz) angebunden ist. Erst in der letzten Synthesestufe wird das Zielmolekül wieder

von der festen Phase abgetrennt.^[15] Diese Technik verringert den Aufwand für die Reinigung der Zwischenstufen deutlich.

Ionische Flüssigkeiten können ebenfalls für diese Aufgabe eingesetzt werden, wobei der grundsätzliche Unterschied darin besteht, dass die Synthese nun an einem *flüssigen* Trägermaterial durchgeführt wird, oft zudem in zweiphasiger Reaktionsführung (flüssig/flüssig).^[16] Die ersten, die diese Idee beschrieben haben, waren Bazureau et al. (die sie „IoLiPOS“ nannten, von „ionic liquid phase organic synthesis“)^[17] sowie Vaultier et al.,^[18] die in zwei Patenten eine Vielzahl an potenziellen Anwendungen beschrieben. Im Prinzip wird eine funktionalisierte („task-specific“) ionische Flüssigkeit benötigt, die als Brücke zur entsprechenden flüssigen Phase fungiert – genau wie das klassische Merrifield-Harz als Brücke zur festen Phase wirkt. Ein recht allgemeines Beispiel ist von Miao und Chan für die Synthese von Oligopeptiden beschrieben worden (Schema 6).^[19] Hier wurde ein Pentapeptid in guter Ausbeute hergestellt, ohne dass eine chromatographische Aufarbeitung vonnöten gewesen wäre.



Schema 6. Synthese eines Oligopeptids an einem ionisch-flüssigen Träger.^[19] Boc = *tert*-Butoxycarbonyl, DCC = *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid, DMAP = 4-Dimethylaminopyridin.

De Kort et al. haben diese Strategie in der Mehrstufensynthese eines Antithrombose-Wirkstoffs eingesetzt.^[20] In einer siebenstufigen Eintopfreaktion konnte das Produkt nach Abspaltung von der IL in 11 % Ausbeute erhalten werden. Eine Anwendung aus dem Bereich der kombinatorischen Chemie wurde von Fraga-Dubreuil und Bazureau vorgestellt.^[17a] Sie demonstrierten das Potenzial dieser Methode anhand der Synthese einer kleinen Bibliothek von 4-Thiazolidinonen unter Mikrowellenbestrahlung.

3. Neue Materialien: Magnetismus und Lumineszenz

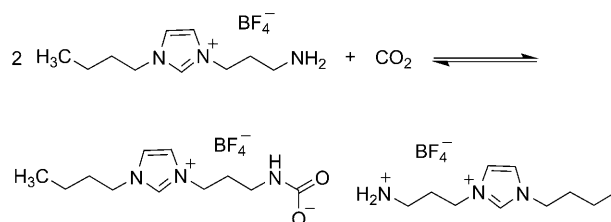
Wie bereits in Abschnitt 1.2 erwähnt, gibt es eine ganze Reihe von Übergangsmetallhaltigen ILs. Daher ist es nicht weiter verwunderlich, dass auch Flüssigkeiten mit ausgeprägten magnetischen Eigenschaften gefunden werden können. Unter den ersten Beispielen waren die von Hayashi et al.^[21] Sie beschrieben die ionische Flüssigkeit [bmim][FeCl₄] als ein Material mit einer sehr großen magnetischen Suszeptibilität und demonstrierten, dass nichtmagnetische Materialien in dieser IL auf einfache Weise mithilfe von magnetischen Feldgradienten transportiert und abgetrennt werden können.

Del Sesto et al. haben eine größere Zahl an magnetischen ILs mit Fe-, Co-, Mn- und Gd-haltigen Anionen beschrieben.^[22] Diese zeigen alle in einem Temperaturbereich von 300 K einfaches paramagnetisches Verhalten, obgleich sie stark auf ein magnetisches Feld reagieren. Mudring et al. haben sich auf ein Dysprosiumsystem konzentriert,^[23] da Dy³⁺ ein doppelt so großes magnetisches Moment zeigt wie Fe³⁺.

Interessanterweise zeigt die Dy-haltige IL zusätzlich Lumineszenz, was vorher schon für in wasserfreien ILs gelöste Lanthanidionen bekannt war.^[24] Diese Entdeckung könnte den Weg zu völlig neuen Materialien für moderne Computer- und TV-Bildschirmtechnologien weisen.

4. Gasabsorption

Das Wechselspiel zwischen ionischen Flüssigkeiten und Gasen war schon immer ein forderndes Forschungsgebiet. „Gängige“ ILs zeigen die auffällige Eigenschaft, einfache Gase wie H₂ und O₂ schlecht, CO₂ oder SO₂ jedoch in großer Menge zu lösen.^[25] Die gute Löslichkeit von CO₂ und SO₂ kann natürlich für den Einfang und die Absorption dieser Gase genutzt werden.^[26] Davis et al. haben eine anwendungsorientierte IL entwickelt, die spezifisch CO₂ einfangen und chemisorbieren kann.^[27] Das Imidazoliumkation dieser IL enthält eine Aminogruppe, die unter Addition von CO₂ ein Carbamat bildet. Der Prozess ist über simples Aufheizen auf 80–100 °C unter Vakuum reversibel. Auf diese Weise können innerhalb von 3 h maximal 0.5 mol Gas aufgenommen werden. (Schema 7).



Schema 7. Chemisorption von CO₂ mithilfe einer anwendungsorientierten ionischen Flüssigkeit.^[27]

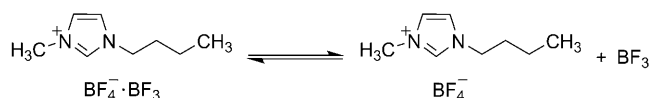
In der Folge hat dieselbe Gruppe über kombinatorische Klick-Chemie eine Sammlung von 63 Salzen hergestellt.^[28] Diese Salze beruhten auf einem difunktionellen Anion mit einer Amino- sowie einer Sulfonatgruppe, kombiniert mit Ammoniumkationen. Bei den Salzen handelte es sich mehrheitlich um ILs; einige wenige waren eher salz-, plastik- oder gelartig. Allesamt waren sie in der Lage, reversibel CO₂ zu absorbieren.

Ein ganz ähnliches Strukturmotiv von Zhang et al.,^[29] das auf doppelt aminofunktionalisierten Phosphonium-ILs beruht, hat sich ebenfalls als effizient erwiesen. In diesen Fall bestanden die Anionen vorwiegend aus Aminosäuren – einem Motiv, das schon früher von Ohno und Fukumoto beschrieben worden war.^[30] Deren Systeme sind jedoch nie zum Zwecke der Gasabsorption eingesetzt worden.

2008 wies die Gruppe um Noble nach, dass die Synthese von speziellen, anwendungsorientierten ILs „nur“ für die CO₂-Absorption häufig gar nicht notwendig ist: Die Mischung eines geeigneten Amins mit einer konventionellen IL funktioniert ebenso gut.^[31] Diese Erkenntnis wurde in der Folge für die Entwicklung von polymeren Kompositmaterialien eingesetzt, die sich als technisches Material zur Gasabsorption eignen könnten.^[32]

Die Physisorption von SO₂ in unterschiedlichen BF₄⁻ und Tf₂N-ILs (Tf = Trifluormethansulfonyl) gelang Riisager et al.^[33] Bei Raumtemperatur und unter Atmosphärendruck konnten 1–2 mol SO₂ pro Mol IL absorbiert werden. Die Gruppe konnte auch zeigen, dass sich das Gas im Vakuum oder unter Aufheizen bereitwillig wieder desorbieren lässt und dass während dieses Prozesses keinerlei chemische Transformationen in der IL stattfinden. Mehrere Absorptions-Desorptions-Zyklen konnten ohne Kapazitätsverlust ausgeführt werden.

Kürzlich hat die Firma Air Products and Chemicals aufbauend auf diesen Erkenntnissen ein kommerzielles Produkt zur Aufbewahrung von giftigen Gasen entwickelt.^[34] PH₃ und BF₃ werden in geeigneten ILs über chemische Komplexbildung absorbiert (Schema 8) und in handelsüblichen Gaszylindern gelagert. Da auf diese Weise keine Hochdruckzylinder benötigt werden, ist die Chemikaliensicherheit deutlich erhöht.



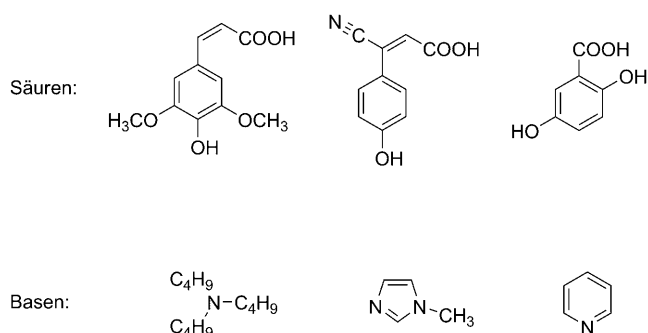
Schema 8. BF₃-Speicherung in [bmim]BF₄.^[34]

5. Analytik

Bereits recht früh in der Geschichte der ionischen Flüssigkeiten wurden ILs von Armstrong et al. als stationäre Phasen für die Gaschromatographie eingesetzt.^[35] Diese Experimente führten zu der erstaunlichen Erkenntnis, dass ionische Flüssigkeiten unter Umständen gleichzeitig mit polaren wie mit unpolaren Substraten starke Wechselwirkungen eingehen können. Als Resultat wurde ein System entwickelt, das in der Lage war, ILs auf Basis ihrer multiplen Solvatationswechselwirkungen zu charakterisieren.^[36]

Heutzutage werden ILs häufig in der Flüssigchromatographie eingesetzt.^[37] Speziell bei anspruchsvollen Trennproblemen ist auf diese Weise eine Oberflächenmodifikation der stationären Phase über die Hydroxygruppen des Siliciumoxids möglich. Wegen ihres geringen Dampfdrucks gelten diese Modifikatoren als „grüner“ als andere Alternativen.

Auch in die Massenspektrometrie haben ILs ihren Weg gefunden. In MALDI-MS-Studien wurden geeignete ILs als Matrix eingesetzt,^[38] um reaktive Intermediate nachzuweisen. Häufiger jedoch können Beispiele gefunden werden, in denen äquimolare Mischungen aus konventionellen MALDI-Matrix-Komponenten mit organischen Basen (Schema 9) als ionisch-flüssige Matrices verwendet wurden.^[39] Die Vorteile dieser Methode sind eine wesentlich höhere Probenhomo-

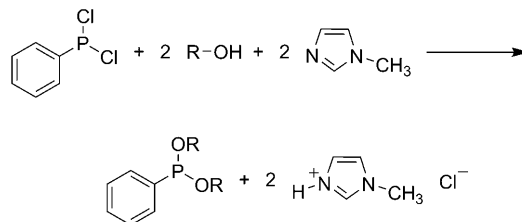


Schema 9. Typische Säuren und Basen, die in Kombination ionisch-flüssige Matrices für die MALDI-MS-Spektrometrie bilden.^[39]

genität und damit die Vermeidung unerwünschter „Hot Spots“ während der MALDI-Experimente.

6. Industrielle Anwendungen

Die berühmteste industrielle Anwendung ionischer Flüssigkeiten ist mit Sicherheit der BASIL-Prozess der BASF.^[40] Dabei wird die IL nicht als Lösungsmittel, sondern als Säurefänger eingesetzt (Schema 10). Diese Technik kann darüber hinaus auf alle chemischen Prozesse angewendet werden, bei denen die Entfernung von Säuren notwendig ist. Interessanterweise hat diese neue Art der Reaktionsführung zur Entwicklung eines vollkommen neuartigen, sehr kleinen und hocheffizienten Strömungsreaktors geführt.



Schema 10. Der BASIL-Prozess.^[40]

Die Firma IoLiTec hat in Zusammenarbeit mit Wandres Micro-Cleaning eine IL-Technik zur Reinigung von empfindlichen Oberflächen entwickelt.^[1] Dabei wird die IL auf ein rotierendes Bürstensystem gesprüht, wo sie als Antistatik-Agens wirkt. Auf diese Weise wird der Reinigungsprozess deutlich effizienter als bei der Befeuchtung mithilfe von konventionellen, wässrigen Lösungen.

Die Firma Linde hat einen ionischen Kompressor für die Kompression von Gasen entwickelt.^[41] Das System ist wesentlich wirkungsvoller als Standardkompressoren, da die Zahl der beweglichen Teile hier stark reduziert werden konnte.

Sicherlich gibt es noch viele weitere, bisher unbekannte Anwendungsmöglichkeiten, von denen man sicher noch etliche verwirklichen wird. Ein umfassender Überblick über den neuesten Stand der Technik kann in dem kürzlich erschiene-

nen Übersichtsartikel von Plechkova und Seddon nachgelesen werden.^[41]

7. Ungewöhnliches ...

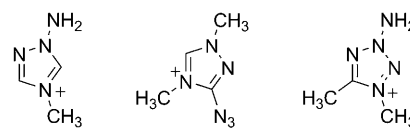
Auch die Eignung von ILs als Schmiermittel wurde bereits recht früh beschrieben.^[42] Kürzlich wurde nun berichtet, dass ILs sogar günstigere Schmier- und Abrieb verhindernde Eigenschaften als konventionelle Schmiermittel aufweisen können.^[43] Die Autoren weisen zudem darauf hin, dass ILs relativ geringe Entwicklungskosten verursachen. Ein wesentlicher Nachteil ist jedoch, dass es nach wie vor substanzzielle Probleme mit Oxidation und Thermo-Korrosion gibt. Dieser Problematik hat sich die Gruppe um MacFarlane angenommen:^[44] Sie hat herausgefunden, dass Phosphonium-NTf₂-ILs homogene Filme auf Metalloberflächen bilden können, die recht gut vor Korrosion schützen.

Da es sich bei ionischen Flüssigkeiten um Salze und damit um Elektrolyte handelt, befinden sie sich natürlich auch unter den üblichen Verdächtigen, wenn es um potenzielle neue Batterietechnologien geht.^[45] Die Lithium-Batterien-Technologie im Speziellen liefert zwar Batterien mit sehr hohen Kapazitäten, hat aber mit massiven Sicherheitsproblemen zu kämpfen (beispielsweise wegen Kristallbildung aus dem Elektrolyten). Der Einsatz von ionisch-flüssigen Elektrolyten soll in diesem Bereich für eine erhöhte Sicherheit, höhere Kapazitäten sowie höhere Energiedichten (also kleinere Batterien) sorgen. Außer zur Energiespeicherung werden ILs auch in der Energieerzeugung eingesetzt, hier insbesondere als Teil des Redoxpaars in bestimmten Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen.^[46]

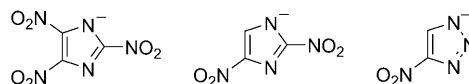
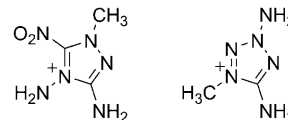
Erst kürzlich haben Lütz und Mitarbeiter ionische Flüssigkeiten als leistungssteigernde Additive in elektroenzymatischen Reaktionen beschrieben.^[47] Bei Oxidoreduktase-katalysierten Reaktionen führte die Zugabe von kleinen IL-Mengen (bis zu 10 Vol.-%) zu einer verbesserten Leitfähigkeit des Reaktionsmediums und einer höheren Stabilität der Biokatalysatoren und Cofaktoren.

Anwendungsorientierte ILs im besten Sinne finden derzeit auch ihren Weg in pharmazeutische Produkte.^[48] Die grundsätzliche Idee ist hier, eine bekanntermaßen aktive pharmazeutische Komponente in das Anion oder das Kation der IL einzubauen – oder sogar in beide. So ist eine Vielzahl von Kombinationen an aktiven Agentien denkbar. Als Beispiel würde eine IL, die aus Didecylmethylammoniumbromid und dem Natriumsalz von Ibuprofen bestünde („Didecylmethylammonium-Ibuprofen“), gleichzeitig antibakteriell und entzündungshemmend wirken.

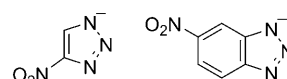
Schließlich wurden ILs auch als „hochenergetische Materialien“ beschrieben.^[49] Der Einsatz von hoch stickstoffhaltigen ILs als Sprengstoffen (sowohl für zivile als auch für militärische Zwecke) kann die Sicherheit im Umgang mit diesen Materialien erhöhen (Schema 11). Zudem macht der hohe Stickstoffgehalt diese Stoffe „grün“, da die Hauptprodukte der thermischen Reaktion Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser sind (was natürlich ganz offensichtlich für alle Sprengstoffe mit hohem N-Gehalt zutrifft, unabhängig davon, ob sie ionisch sind oder nicht).



Kationen:



Anionen:



Schema 11. IL-Kationen und -Anionen für hochenergetische Materialien.^[49]

8. Fazit

Ionische Flüssigkeiten sind in der Alltagschemie angekommen. Heute kennt nahezu jeder Chemiker die vielfältigen Möglichkeiten, die ionische Lösungsmittel zum Repertoire der Chemie beisteuern. Aber davon abgesehen hat sich eine „zweite Welt“ entwickelt, in der die Lösungsmitelegenschaften von ILs zweitrangig werden. In dieser müssen ILs als anwendungsorientierte („task-specific“) Moleküle oder – ganz allgemein – als neue und moderne Materialien betrachtet werden, die bereit stehen, neue Probleme zu lösen.

Eingegangen am 23. Oktober 2009,
veränderte Fassung am 11. Dezember 2009
Online veröffentlicht am 12. März 2010

- [1] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [2] a) J. Davis, Jr., *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1072–1077; b) S.-G. Lee, *Chem. Commun.* **2006**, 1049–1063.
- [3] P. Domínguez de María, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7066–7075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6960–6968.
- [4] R. Giernoth, *Top. Curr. Chem.* **2007**, 276, 1–23.
- [5] A. C. Cole, J. L. Jensen, I. Ntai, K. L. T. Tran, K. J. Weaver, D. C. Forbes, J. H. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5962–5963.
- [6] J. C. Xiao, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Org. Lett.* **2004**, 6, 3845–3847.
- [7] I. Lin, C. Vasam, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3498–3512.
- [8] a) M. Sellin, P. Webb, D. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* **2001**, 781–782; b) P. Wasserscheid, H. Waffenschmidt, P. Machnitski, K. Kottsieper, O. Stelzer, *Chem. Commun.* **2001**, 451–452.
- [9] H. Sun, K. Harms, J. Sundermeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9550–9551.
- [10] a) A. J. Carmichael, M. J. Earle, J. D. Holbrey, M. Nieuwenhuyzen, C. Hardacre, K. R. Seddon, *Org. Lett.* **1999**, 1, 997; b) J. Dullius, P. Suarez, S. Einloft, R. de Souza, J. Dupont, J. Fischer, A. De Cian, *Organometallics* **1998**, 17, 815–819.

- [11] R. Gausepohl, P. Buskens, J. Kleinen, A. Bruckmann, C. W. Lehmann, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3772–3775; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3689–3692.
- [12] P. Wasserscheid, A. Bösmann, C. Bolm, *Chem. Commun.* **2002**, 200–201.
- [13] D. K. Bwambok, H. M. Marwani, V. E. Fernand, S. O. Fakayode, M. Lowry, I. Negulescu, R. M. Strongin, I. M. Warner, *Chirality* **2008**, *20*, 151–158.
- [14] P. S. Schulz, N. Müller, A. Bösmann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1315–1317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1293–1295.
- [15] R. B. Merrifield, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 801–812; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 799–810.
- [16] W. Miao, T. H. Chan, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 897–908.
- [17] a) J. Fraga-Dubreuil, J. Bazureau, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 6121–6130; b) H. Hakkou, J. Vanden Eynde, J. Hamelin, J. Bazureau, *Synthesis* **2004**, 1793–1798.
- [18] a) M. Vaultier, S. Gmouh, WO2004029004, **2004**; b) M. Vaultier, S. Gmouh, F. Hassine, WO2005005345, **2005**.
- [19] W. Miao, T.-H. Chan, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3251–3255.
- [20] M. de Kort, A. Tuin, S. Kuiper, H. Overkleef, G. van der Marel, R. Buijsman, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2171–2175.
- [21] M. Okuno, H. Hamaguchi, S. Hayashi, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 132506.
- [22] R. E. Del Sesto, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, G. A. Baker, J. D. Thompson, B. L. Scott, J. S. Wilkes, P. Williams, *Chem. Commun.* **2008**, 447–449.
- [23] B. Mallick, B. Balke, C. Felser, A.-V. Mudring, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7747–7750; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7635–7638.
- [24] a) S. Arenz, A. Babai, K. Binnemans, K. Driesen, R. Giernoth, A.-V. Mudring, P. Nockemann, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 75–79; b) A.-V. Mudring, A. Babai, S. Arenz, R. Giernoth, K. Binnemans, K. Driesen, P. Nockemann, *J. Alloys Compd.* **2006**, *418*, 204–208.
- [25] a) J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6366–6374; b) P. J. Dyson, G. Laurenczy, C. A. Ohlin, J. Vallance, T. Welton, *Chem. Commun.* **2003**, 2418–2419.
- [26] A. Yokozeki, M. B. Shiflett, *Energy Fuels* **2009**, *23*, 4701–4708.
- [27] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, J. H. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 926–927.
- [28] M. D. Soutullo, C. I. Odom, B. F. Wicker, C. N. Henderson, A. C. Stenson, J. H. Davis, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3581–3583.
- [29] Y. Zhang, S. Zhang, X. Lu, Q. Zhou, W. Fan, X. P. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3003–3011.
- [30] H. Ohno, K. Fukumoto, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1122–1129.
- [31] D. Camper, J. E. Bara, D. L. Gin, R. D. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 8496–8498.
- [32] a) J. E. Bara, D. E. Camper, D. L. Gin, R. D. Noble, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 152–159; b) J. E. Bara, T. K. Carlisle, C. J. Gabriel, D. E. Camper, A. Finotello, D. L. Gin, R. D. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 2739–2751.
- [33] J. Huang, A. Riisager, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, *Chem. Commun.* **2006**, 4027–4029.
- [34] D. J. Tempel, P. B. Henderson, J. R. Brzozowski, R. M. Pearlstein, H. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 400–401.
- [35] D. Armstrong, L. He, Y. Liu, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 3873–3876.
- [36] J. L. Anderson, J. Ding, T. Welton, D. W. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14247–14254.
- [37] a) D. W. Armstrong, L. K. Zhang, L. He, M. L. Gross, *Anal. Rev. Anal. Chem.* **2007**, *37*, 127–140.
- [38] a) P. J. Dyson, I. Khalaila, S. Luettgen, J. S. McIndoe, D. B. Zhao, *Chem. Commun.* **2004**, 2204–2205; b) P. J. Dyson, J. S. McIndoe, D. B. Zhao, *Chem. Commun.* **2003**, 508–509.
- [39] A. Tholey, E. Heinzle, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *386*, 24–37.
- [40] M. Volland, V. Seitz, M. Maase, M. Flores, R. Papp, K. Massonne, V. Stegmann, K. Halbritter, R. Noe, M. Bartsch, W. Siegel, M. Becker, O. Huttenloch, WO03062251, **2003**.
- [41] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123–150.
- [42] C. F. Ye, W. M. Liu, Y. X. Chen, L. G. Yu, *Chem. Commun.* **2001**, 2244–2245.
- [43] F. Zhou, Y. Liang, W. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2590–2599.
- [44] D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil, E. I. Izgorodina, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1165–1173.
- [45] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621–629.
- [46] E. Stathatos, R. Lianos, S. M. Zakeeruddin, P. Liska, M. Grätzel, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1825–1829.
- [47] C. Kohlmann, L. Greiner, W. Leitner, C. Wandrey, S. Lütz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11692–11700.
- [48] W. L. Hough, M. Smiglak, H. Rodriguez, R. P. Swatloski, S. K. Spear, D. T. Daly, J. Pernak, J. E. Grisel, R. D. Carliss, M. D. Soutullo, J. H. Davis, R. D. Rogers, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1429–1436.
- [49] M. Smiglak, A. Metlen, R. D. Rogers, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1182–1192.