

Geknickte und verdrehte ionische Flüssigkeiten: neue Wege zu flüssigen Salzen**

Ralf Giernoth*

Elektronische Effekte · Fettsäuren · Ionische Flüssigkeiten · Lösungsmittel · Sterische Effekte

Dr. John M. Brown gewidmet

In den vergangenen fünfzehn Jahren haben sich ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs) von Laborkuriositäten hin zu Alltagschemikalien entwickelt.^[1] Dabei haben sie nicht nur Eingang in den Lösungsmittelmarkt für die organische Synthese, sondern auch in viele weitere Anwendungsbereiche gefunden – im Besonderen als funktionalisierte („task-specific“) ILs.^[2] Unter den vielen, oft gepriesenen Vorteilen ionischer Flüssigkeiten liegt der wichtigste in der großen Zahl verfügbarer ILs. Wenn man sich für die Verwendung einer ionischen Flüssigkeit für eine beliebige Anwendung entscheidet, besteht die schwierigste Aufgabe darin, die richtige IL zu finden. Diese Tatsache wurde von vielen Autoren fälschlicherweise als „abstimmbare Eigenschaften“ (tunable properties) bezeichnet, obgleich ganz offensichtlich nicht die Eigenschaften einer bestimmten IL verändert werden können – statt dessen wählt man einfach eine andere (mit anderen Eigenschaften).

Heutzutage wird der IL-Markt immer noch stark vom Imidazoliumkation dominiert. Anscheinend hat Imidazolium die Rolle des Universalmotivs zur Entwicklung von bei Raumtemperatur flüssigen Salzen (RTILs) übernommen. Aber es gibt hier auch ernsthafte Einschränkungen, wenn man versucht, ein flüssiges Imidazoliumsalz zu kreieren: Speziell für RTILs sind wir auf Alkylketten moderater Länge (je nach Anion ca. C₂–C₁₂; siehe Tabelle 1) beschränkt.^[1,3] Dieses Problem verstärkt sich noch, wenn funktionelle Gruppen im Kation benötigt werden.

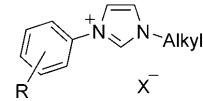
Einige wenige Gruppen haben sich bereits auf die Voraussage von Schmelzpunkten von ILs mithilfe theoretischer Methoden konzentriert.^[4] Die Schlüsselfrage lautet also: Wie können wir neue ILs mit niedrigeren Schmelzpunkten konstruieren? In jüngster Zeit haben die Gruppe um Strassner^[5] sowie die Gruppen um Davis und West^[6] unabhängig voneinander sehr hilfreiche Lösungen für dieses Problem vorgestellt.

Tabelle 1: Schmelzpunkte oder Glasübergangstemperaturen von 1-Alkyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat-ILs [C_nmim]BF₄.^[3]

n ^[a]	Schmp. [°C]	n ^[a]	Schmp. [°C]	n ^[a]	Schmp. [°C]
1	103.5	8	–78.5 ^[b]	14	42.4
2	5.8 ^[b]	10	–4.2	16	49.6
4	–71.0 ^[b]	12	26.4	18	66.8
6	–82.4 ^[b]				

[a] Länge n der Alkylkette in [C_nmim]BF₄; [C_nmim]=1-Alkyl-3-methylimidazolium. [b] Glasübergang.

Strassners Idee beruht auf Beobachtungen bei ionischen Flüssigkristallen, deren Eigenschaften sich als einfach „abstimmbar“ erwiesen, indem mit unterschiedlich substituierten Arylsubstituenten gearbeitet wurde.^[7] Wir alle haben in unserer Studentenzeit diese „Abstimmbarkeit“ als nichts anderes als (+/–)-I- und (+/–)-M-Effekte kennen gelernt, besonders bei aromatischen Substitutionsreaktionen oder in linearen Freie-Enthalpie-Beziehungen. Die logische Konsequenz ist also, eine Alkylkette im Imidazoliumkation durch eine Arylgruppe zu ersetzen. Strassner et al. haben diese neue Klasse von ionischen Flüssigkeiten „TAAILs“ (tunable aryl-alkyl ionic liquids) genannt (Schema 1).



Schema 1. Allgemeine Struktur der TAAILs von Strassner et al.^[5]

In der Tat kann die Kombination aus induktiven, mesomeren und sterischen Effekten und vermutlich auch π - π -Wechselwirkungen effektiv die Kristallisation verhindern und zum Vorliegen einer Schmelze bei Raumtemperatur führen. Die Synthese ist genau so einfach und unkompliziert wie die Synthese von Standard-Imidazolium-ILs. Strassner und Mitarbeiter heben hervor, dass die Schmelzpunkte stark vom (para-)Arylsubstituenten abhängen: Elektronenschiebende Gruppen führen durchweg zu einem niedrigeren Schmelzpunkt als elektronenziehende. Zudem ist interessant, dass Dichtefunktionalrechnungen um die 70 % der Ladung als am Imidazoliumring lokalisiert anzeigen. In reinen Alkylimidazoliumsalzen ist der Großteil der Ladung auf den Alkylgruppen lokalisiert.

Davis und West haben einen anderen Ansatz zur Konstruktion niedrig schmelzender Imidazolium-ILs verfolgt. Ihre Idee beruht auf einem Modell, das sich „homöoviskose Adaption (HVA)“ nennt^[8] und die Änderung der Viskosität

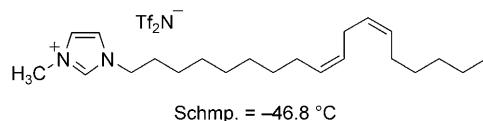
[*] Priv.-Doz. Dr. R. Giernoth

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>

[**] R.G. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung über das Emmy Noether-Programm sowie die Schwerpunktprogramme 1166 und 1191.

von Membranlipiden in lebenden Organismen beschreibt. Beim Studium der Schmelzpunkte natürlicher Fettsäuren stellten die Autoren fest, dass niedrig schmelzende Fette („Öle“) häufig eine *cis*-konfigurierte Doppelbindung in der Alkylkette enthalten. Dieser „Knick“, wie sie ihn nennen, führt zu einer verminderten Packungseffizienz und damit zu einer höheren Fluidität – höchstwahrscheinlich einfach ein Entropie-dominiertes Effekt.

Auf Basis dieser Überlegungen haben die Forscher eine Serie von Methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)-imid-Salzen mit einer langen Fettsäure-Seitenkette (C_{16} – C_{20}) synthetisiert (Schema 2). Und wirklich: Der Trend in den



Schema 2. Beispiel für eine bei Raumtemperatur als ionische Flüssigkeit vorliegende Substanz mit einer langen Alkylkette.^[6] Tf_2N^- = Bis-(trifluormethylsulfonyl)imid.

Schmelzpunkten ähnelt stark demjenigen, der für Fettsäuren beobachtet wird. Man findet einen starken Effekt bei *cis*-Doppelbindungen an C_{10} , C_{16} und C_{18} ; für C_{11} und C_{12} ist der Effekt schwächer. Dem Trend der Schmelzpunkte folgend sinken auch die Viskositäten.

Obgleich ionische Flüssigkeiten heute nicht mehr „neuartige Lösungsmittel“ genannt werden können, scheint ihre Entwicklung immer noch nicht zum Stehen zu kommen. Dies

stimmt insbesondere für gezielt angefertigte „task-specific“ ILs, die über ihre Lösungsmittelfunktion für eine spezielle chemische Transformation hinaus zusätzliche Aufgaben übernehmen. Der wahre Vorteil beim Einsatz von ILs liegt in der Tatsache, dass so viele verschiedene ILs verfügbar sind. Angesichts der hier vorgestellten Entwicklungen ist offensichtlich, dass wir auf diesem Gebiet in der nahen Zukunft noch viel zu erwarten haben.

Eingegangen am 22. April 2010
Online veröffentlicht am 2. Juli 2010

- [1] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [2] a) J. H. Davis, Jr., *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1072–1077; b) R. Giernoth, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2896–2901; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2834–2839.
- [3] J. Holbrey, K. Seddon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2133–2139.
- [4] a) I. Krossing, J. M. Slattery, *Z. Phys. Chem.* **2006**, 220, 1343–1359; b) I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13427–13434; c) J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, T. J. S. Schubert, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5480–5484; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5384–5388.
- [5] S. Ahrens, A. Peritz, T. Strassner, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8048–8051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7908–7910.
- [6] S. M. Murray, R. A. O'Brien, K. M. Mattson, C. Ceccarelli, R. E. Sykora, K. N. West, J. H. Davis, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2815–2818; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2755–2758.
- [7] P. H. J. Kouwer, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14042–14052.
- [8] M. Sinensky, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1974**, 71, 522–525.