

# Pseudoverkapselung – Nanodomänen für verstärkte Reaktivität in ionischen Flüssigkeiten\*\*

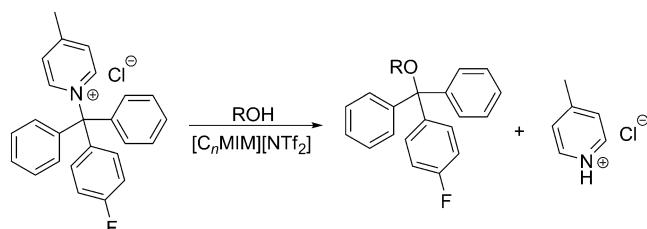
Cameron C. Weber, Anthony F. Masters und Thomas Maschmeyer\*

Ionische Flüssigkeiten (ILs, ionic liquids) werden seit einigen Jahren intensiv erforscht, da sie einzigartige chemische und physikalische Eigenschaften haben und unter anderem als Ersatz für flüchtige organische Verbindungen (VOCs, volatile organic compounds) dienen könnten.<sup>[1]</sup> Eine der zentralen Fragen betrifft die Beobachtung, dass ILs als Lösungsmittel ungewöhnliche Reaktionen vermitteln könnten, die mit neutralen Lösungsmitteln gleicher Polarität nicht möglich sind.<sup>[1a,2]</sup> Die bisher publizierten Ergebnisse deuten an, dass die starken Coulomb-Wechselwirkungen innerhalb von ILs (in neutralen Lösungsmitteln nicht vorhanden) einen großen Einfluss auf Reaktionen haben, die entweder geladene Reaktanten beinhalten oder wenigstens einen beträchtlichen Ladungsaufbau während des Reaktionsverlaufs hervorrufen. Die direkten Auswirkungen der einzigartigen Strukturmerkmale von ILs auf das Reaktionsergebnis wurden bei der Erforschung solcher Phänomene jedoch nicht untersucht.

ILs, vor allem solche auf Basis von Imidazolium-Kationen, zeigen signifikante strukturelle Heterogenität, die in erster Linie durch die hydrophobe Natur der Alkylseitenkette hervorgerufen wird, wenn es sich bei dieser um eine Propylgruppe oder eine längere Seitenkette handelt. Die strukturelle Heterogenität führt zur Bildung von getrennten polaren und unpolaren Domänen,<sup>[3]</sup> die eine wichtige Rolle in der Anwendung von ILs bei der Trennung und Größenkontrolle von Nanopartikeln und Polymeren spielen.<sup>[4]</sup> Eine potenzielle Anwendung von ILs, die bisher noch nicht untersucht wurde, ist die Bereitstellung einzigartiger Reaktionsräume, die eine bisher ungeahnte Präzision in der Kontrolle organischer Reaktionen bieten könnten. Solche hochgeladenen, strukturierten Nanodomänen könnten sowohl in chemischen als auch biologischen Systemen eine signifikante und tiefgreifende Rolle in einer Vielzahl von Reaktionen spielen – sozusagen als vorübergehend flüssige Zeolithe.

Um die grundlegenden Einflüsse dieser Nanodomänen auf die Reaktivität zu untersuchen, wurde die bimolekulare nukleophile Substitution von *N*-(*p*-Fluorophenyl)diphenylmethyl-4-picoliniumchlorid ([Ar<sub>3</sub>Pic][Cl]) als Modellreaktion

gewählt (Schema 1). Frühere Forschungsergebnisse zeigten, dass dieses System empfindlich von der Solvation des Nukleophils ROH abhängt. Dafür verantwortlich ist vor allem die sehr ähnliche Ladung des Elektrophils in seinen Ausgangs- und Übergangszuständen. Analoge Resultate



**Schema 1.** Nukleophile Substitution von [Ar<sub>3</sub>Pic][Cl]. Die Reaktionen wurden bei 294.3 K durchgeführt und der Reaktionsverlauf durch <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie verfolgt.

konnten auch für andere *N*-*tert*-Alkylpyridinium-Systeme gefunden werden.<sup>[5]</sup> Weil [Ar<sub>3</sub>Pic][Cl] sowohl im Ausgangszustand wie auch in den Übergangszuständen ionisch ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Bestandteile dieses Salzes sich vor allem in den polaren Domänen der IL befinden. Durch Variation der Alkylseitenketten der IL und der R-Gruppe des Nukleophils können alle Effekte, die durch Wechselwirkung des Alkohols mit den polaren und unpolaren Domänen herrühren, abgegrenzt werden. Zu diesem Zweck wurden die primären aliphatischen Alkohole Methanol, Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol sowie Wasser und Benzylalkohol als Nukleophile untersucht. Als IL-Lösungsmittel wurden 1-Alkyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethansulfonyl)imidium-Salze ([C<sub>n</sub>MIM][NTf<sub>2</sub>]; *n* = 2, 4, 6, 8, 10) verwendet. Der Stoffmengenanteil für die in den Experimenten eingesetzten ILs variierte zwischen 0.68 und 0.77, hauptsächlich abhängig von der Länge der Alkylseitenkette. Somit bestand der Großteil des Reaktionsmediums aus IL (siehe Hintergrundinformationen für präzise Stoffmengenanteile eines jeden Systems).

Wie zuvor von uns berichtet wurde,<sup>[5c]</sup> fiel die Wahl auf die 4-Picolin-Abgangsgruppe, da diese den Vorteil bietet, die Datenerfassung in einem angemessenen Zeitraum bei moderaten Temperaturen durchzuführen. Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung, die bei den Untersuchungen erhalten wurden, sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Während frühere Untersuchungen dieses Systems Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung ergeben,<sup>[5b,c]</sup> sind Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung

[\*] C. C. Weber, Assoc. Prof. Dr. A. F. Masters, Prof. Dr. T. Maschmeyer  
Laboratory of Advanced Catalysis for Sustainability  
School of Chemistry, The University of Sydney  
Sydney 2006 (Australien)  
E-Mail: th.maschmeyer@chem.usyd.edu.au

[\*\*] Die Autoren danken Dr. Jason Harper und Prof. Dr. Greg Warr für hilfreiche Diskussionen, Dr. Ian Luck für Hilfe bei den NMR-Experimenten und der University of Sydney für die Finanzierung. C.C.W. dankt der University of Sydney für ein Vice Chancellor's Research Scholarship.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201206113> zu finden.

**Tabelle 1:** Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die nukleophile Substitution von  $[Ar_3Pic]$  [ $Cl^-$ ] bei 294.3 K in verschiedenen 1-Alkyl-3-methylimidazolium-ILs.

IL	Geschwindigkeitskonstanten [ $\times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ] <sup>[a]</sup>					
	Wasser	Methanol	Ethanol	1-Propanol	1-Butanol	Benzylalkohol
$[C_2MIM][NTf_2]$	$17.0 \pm 0.5$	$33.8 \pm 0.4$	$12.5 \pm 0.4$	$12.7 \pm 0.3$	$14.1 \pm 0.8$	$5.8 \pm 0.2$
$[C_4MIM][NTf_2]$	$20.6 \pm 0.3$	$46.5 \pm 1.9$	$16.6 \pm 0.1$	$16.7 \pm 1.4$	$17.3 \pm 1.2$	$8.0 \pm 0.6$
$[C_6MIM][NTf_2]$	$31.9 \pm 1.1$	$57.5 \pm 1.3$	$20.5 \pm 0.9$	$20.2 \pm 0.8$	$22.4 \pm 0.5$	$8.7 \pm 0.2$
$[C_8MIM][NTf_2]$	$43.3 \pm 0.5$	$68.6 \pm 7.6$	$24.7 \pm 0.5$	$23.2 \pm 0.8$	$24.2 \pm 1.9$	$11.2 \pm 0.3$
$[C_{10}MIM][NTf_2]$	$45.5 \pm 0.9$	$70.5 \pm 3.6$	$24.3 \pm 1.4$	$25.4 \pm 0.3$	$26.0 \pm 1.3$	$12.1 \pm 1.1$

[a] Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung wurden erhalten, indem die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung durch die Anfangskonzentration des Nukleophils (0.515 M für alle Reaktionen) dividiert wurde. Die angegebenen Fehler sind Standardabweichungen von mindestens drei wiederholten Experimenten.

erforderlich, um dem unten diskutierten kinetischen Modell zu entsprechen, und werden bei allen Diskussionen dieser Veröffentlichung verwendet. Wie aus den Ergebnissen in der Tabelle 1 ersichtlich, kommt es für jedes untersuchte Nukleophil zu einer signifikanten Reaktionsbeschleunigung, wenn die Alkylseitenkette der IL verlängert wird. Das Ausmaß der Reaktionsbeschleunigung ist jedoch für alle Substrate unterschiedlich. So nahm die Geschwindigkeitskonstante für Wasser in  $[C_{10}MIM][NTf_2]$  um 167 % relativ zu der in  $[C_2MIM][NTf_2]$  zu, während sich die entsprechende Geschwindigkeitskonstante für 1-Butanol in diesen beiden ILs nur um 84 % erhöhte.

Da es unwahrscheinlich ist, dass die Variation der Alkylseitenkette der IL einen direkten Einfluss auf die Wechselwirkung des Lösungsmittels mit dem Übergangszustand hat, muss die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit von strukturellen Faktoren innerhalb der IL ausgehen. Im Vergleich dazu führt eine signifikante Verringerung der Wasserstoffbrückenstärke durch Anwendung von 1-Butyl-2,3-dimethylimidazoliumbis(trifluormethansulfonyl)imid ( $[C_4MMIM][NTf_2]$ ) als Lösungsmittel anstatt von  $[C_4MIM][NTf_2]$  zu Reaktionsgeschwindigkeiten für die Hydrolyse von  $36.5 \pm 0.8 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ .<sup>[6,5c]</sup> Das bedeutet, dass die Reaktionsbeschleunigung, die durch die Variation der Alkylseitenkette von Butyl zu Octyl verursacht wird, größer ist, als wenn die Wasserstoffbrückenstärke des Mediums deutlich gesenkt wird.<sup>[5c]</sup>

Darüber hinaus suggeriert die größere Reaktionsbeschleunigung für Wasser im Vergleich zu den aliphatischen Alkoholen und Benzylalkohol, dass dieser Effekt vor allem für Moleküle mit höherer Polarität verstärkt wird. Die logischste Erklärung für dieses Verhalten geht von der nanostrukturellen Heterogenität des Lösungsmittels aus. So sind die Reaktanten vor allem in den polaren Domänen konzentriert, welche kleiner werden, wenn die Alkylseitenkette der IL länger wird. Dieses Phänomen der „Pseudoverkapselung“ von Reaktanten in den polaren Domänen der IL verändert die effektive Konzentration der Reagentien. Solche Effekte sind aus der micellaren Kinetik bekannt,<sup>[7]</sup> wo die Konzentration der Reaktanten innerhalb einer Micelle einen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben kann. Diese Effekte auf die Geschwindigkeitskonstante in micellaren Systemen führen zur Entwicklung des Pseudophasenmodells, um die kinetischen Daten interpretieren zu können. Dabei werden das wässrige Medium und das Micelleninnere als getrennte Phasen betrachtet.<sup>[8]</sup>

Die Anwendung eines solchen Pseudophasenmodells in einem nicht-micellaren und stattdessen domänenbasierten Reaktionssystem beinhaltet die Auftrennung des Geschwindigkeitsgesetzes in Terme für die polare und unpolare Domäne, wie in Gleichung (1) gezeigt. Dabei sind  $[ROH]_p$  und  $[Ar_3Pic]^{+}_p$  die Konzentrationen von Alkohol oder Wasser bzw. des Substrats in der polaren Domäne, und  $[ROH]_{np}$  und  $[Ar_3Pic]^{+}_{np}$  sind die entsprechenden Konzentrationen in den unpolaren Domänen.  $r$  ist die Reaktionsgeschwindigkeit.

$$r = k_p [ROH]_p [Ar_3Pic]^{+}_p + k_{np} [ROH]_{np} [Ar_3Pic]^{+}_{np} \quad (1)$$

Da  $[Ar_3Pic]^{+}$  als Kation fast ausschließlich in den polaren Domänen vorhanden ist, kann die Annahme getroffen werden, dass für  $[Ar_3Pic]^{+}_{np} \approx 0$  gilt und somit der Beitrag zum unpolaren Term des Geschwindigkeitsgesetzes vernachlässigt werden kann. Allerdings kann diese Hypothese nicht unbedingt für das Nukleophil getroffen werden. Für dieses muss ein Partitionskoeffizient  $K$  eingeführt werden, um den Anteil von ROH in der unpolaren Domäne relativ zur polaren Domäne zu beschreiben [Gl. (2)].

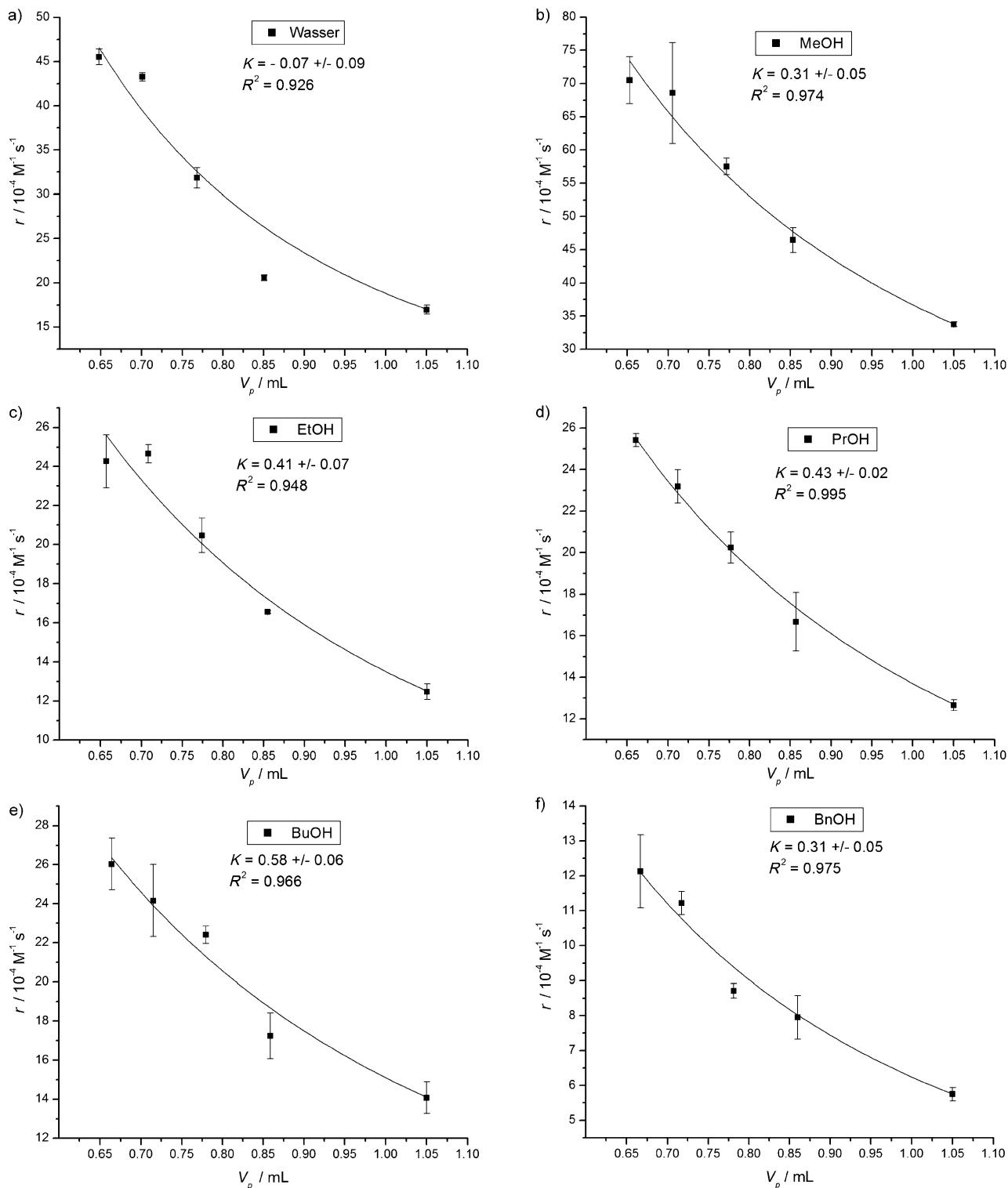
$$K = \frac{[ROH]_{np}}{[ROH]_p} \quad (2)$$

Dies kann zu Gleichung (3) zusammengefasst werden, in der  $V_p$  das Volumen der polaren Domäne ist und  $V_{tot}$  das Gesamtvolumen des Systems. Die komplette Herleitung dieser Gleichung und die zugrundeliegenden Annahmen sind in den Hintergrundinformationen aufgeführt.

$$r = \frac{k_p (V_{tot})^2 [ROH]_{tot} [Ar_3Pic]^{+}_{tot}}{V_p (KV_{tot} + V_p (1 - K))} \quad (3)$$

Da das Gesamtvolumen des Systems für alle Reaktionen konstant auf 1.05 mL gehalten wird, muss nur das Volumen der polaren Domänen ermittelt werden, um eine Kurvenanpassung des Modells mittels der beobachteten bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten durchzuführen. Das Volumen der unpolaren Domänen wird durch Gruppenbeitragsmethoden abgeschätzt, wobei für das Volumen der  $CH_2$ -Gruppe ein Wert von  $17.2 \text{ mL mol}^{-1}$  angenommen wird, ein Betrag, der schon für andere Imidazolium-ILs publiziert wurde.<sup>[9]</sup> Der  $CH_3$ -Gruppe wird ein Volumen von  $25.49 \text{ mL mol}^{-1}$  zugeschrieben, basierend auf den Ergebnissen von Plyasunov et al. mit aliphatischen Estern.<sup>[10]</sup>

Das Auftragen der Geschwindigkeitskonstanten gegen die so ermittelten  $V_p$ -Werte und die anschließend durchgeführten Kurvenanpassungen ergeben die in Abbildung 1 gezeigten Graphen. Es werden Werte für den Korrelationskoeffizienten  $R^2$  von größer als 0.92 für alle Nukleophile erhalten. Die Kurvenanpassungen sind in den meisten Fällen



**Abbildung 1.** Anpassung des kinetischen Pseudophasenmodells an die Geschwindigkeitsdaten unter Anwendung der durch Gruppenbeitragsmethoden erhaltenen  $V_p$ -Werte.

ebenfalls exzellent, vor allem wenn man die relative Einfachheit des Systems bedenkt. Des Weiteren sind auch die angepassten  $K$ -Parameter im Einklang mit Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen.

Der angepasste  $K$ -Wert für Wasser ist null (innerhalb der Fehlergrenzen). Dies ist ein Zeichen dafür, dass Wasser nicht

in den unpolaren Domänen vorhanden ist, wie auch schon aus Moleküldynamik(MD)-Simulationen und spektroskopischen Messungen vorhergesagt wurde.<sup>[11]</sup>

Der Wert von  $K$  steigt mit der Länge der Seitenkette des aliphatischen Alkohols, was vereinbar ist mit der höheren Hydrophobie und dem damit verbundenen höheren Anteil in

der unpolaren Domäne. Der *K*-Wert für die Alkohole deutet auch eine signifikante Wechselwirkung mit beiden Domänen an. Dies wurde ebenfalls durch MD-Simulationen vorhergesagt.<sup>[11a]</sup> Der *K*-Wert, der für Benzylalkohol erhalten wurde, war dem Wert für Methanol ähnlicher als den Werten für langkettigere Alkohole und könnte mit quadrupolaren Wechselwirkungen zwischen der polaren Domäne der IL und dem aromatischen Ring zusammenhängen. Dies wurde auch schon für andere aromatische Systeme in ILs ermittelt. Somit wird die Solvatation von Benzylalkohol in der polaren Domäne begünstigt.<sup>[12]</sup>

Eine größere Abweichung der Geschwindigkeitskonstante wurde in  $[C_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$  mit Wasser als Nukleophil ( $V_p = 0.85 \text{ mL}$ ) erhalten. Der gemessene Wert liegt signifikant unter dem der Kurvenanpassung. Untersuchungen an  $[C_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$  konnten aufzeigen, dass es eine aggregierte unpolare Domäne aufweist. Durch den sterischen Anspruch des  $[\text{NTf}_2]^-$ -Ions ist diese Domäne aber keine kontinuierliche Mikrophase, wie es üblicherweise für Imidazolium-ILs mit längeren Alkylseitenketten der Fall ist.<sup>[3c]</sup> Außerdem schwächt das Wasser die Kohäsion von  $[C_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ , selbst wenn es in sehr kleinen Stoffmengenanteilen vorhanden ist.<sup>[13]</sup> Das ungewöhnliche Verhalten von  $[C_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$  gegenüber Wasser als Nukleophil entsteht wahrscheinlich durch die abgeschwächte Kohäsion der IL, die ohnehin schon schwach aggregierte unpolare Domänen aufweist. Da die dissoziierenden Kräfte der aliphatischen Alkohole schwächer sind, könnte dies für die deutlich besseren Kurvenanpassungen verantwortlich sein.

In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung wurde erwähnt, dass bei der Verwendung von langen Alkylseitenketten in ILs Dehydratisierungsreaktionen inhibiert wurden.<sup>[14]</sup> Der Pseudoverkapselungseffekt könnte ein Grund für diese Resultate sein, da die effektive Wasserkonzentration in den polaren Domänen von  $[C_{10}\text{MIM}][\text{Cl}]$  viel höher ist als im Fall von  $[C_2\text{MIM}][\text{Cl}]$ . Die höhere effektive Wasserkonzentration würde zu einer deutlichen Beschleunigung der Rückreaktion führen und somit zu einer geringeren Gesamtausbeute, wie es auch beobachtet wurde.

Zusammenfassend wurde eine signifikante Reaktionsbeschleunigung bei nukleophilen Substitutionsreaktionen von bis zu 167% beobachtet, die durch einfache Variation der Alkylseitenkettenlänge der Imidazolium-ILs erreicht wurde. Diese Reaktionsbeschleunigung wird der Pseudoverkapselung der Reaktanten in der polaren Domäne der IL zugeschrieben, wodurch die effektive Konzentration der Reaktanten erhöht wird. Basierend auf diesen Annahmen konnte ein kinetisches Modell erstellt werden, das die gemessenen Daten akkurat wiedergibt.

Der Pseudoverkapselungseffekt könnte auch für andere Anwendungen interessant sein. So könnten ILs dazu verwendet werden, um Kaskadenreaktionen durchzuführen. Dabei wird z.B. die Umsetzung einer Reihe von polaren Reaktanten, die unpolare Produkte bilden, beschleunigt. Diese unpolaren Produkte können dann wiederum schneller mit unpolaren Reagentien reagieren, was zu einer signifikanten Reaktions-/Prozessbeschleunigung führen würde. Ebenfalls könnte es möglich sein, Reaktionen in Anwesenheit von inkompatiblen Substanzen durchzuführen, solange

diese Substanzen bevorzugt in den unterschiedlichen Domänen solvatisiert werden. Dieses wäre vergleichbar mit der Verwendung von nanoverkapselten Systemen, nur ohne die aufwendigen Syntheseschritte, die meist mit diesen Systemen einhergehen.<sup>[15]</sup> Darüber hinaus könnte die Verwendung von Mischungen aus ILs und unpolaren Lösungsmitteln die Reaktionsgeschwindigkeit von polaren Reagentien ebenfalls erhöhen, weil dadurch eine relative Volumenverringerung der polaren Domänen der IL in einem bestimmten Volumen auftritt. Die Berücksichtigung dieser Effekte könnte dementsprechend Hilfestellung bei der Auswahl von ILs als Lösungsmittel geben, um gewünschte chemische Ergebnisse zu produzieren. Es könnte auch einige zuvor beobachtete Phänomene von ILs erklären, wie z.B. die oben diskutierte Hemmung von Dehydratisierungsreaktionen.

## Experimentelles

Für die Kinetikmessungen wird in einem NMR-Röhrchen mit Young-Hahn unter konstantem Stickstoffstrom *p*-Fluorophenylidiphenylmethylenchlorid (15–25 mg, 0.05–0.08 mmol) vorgelegt. 4-Picolin (50  $\mu\text{L}$ ) wird zugegeben, um das Substrat zu lösen. Ungefähr 5 min bevor die Kinetikmessung der Reaktion beginnt, wird die Lösung mit einer Mischung aus IL und ROH (0.98 mL von 0.55 M ROH) verdünnt und mit Eis gekühlt. Die Reaktionsmischung wird mit einem Vortex-Mixer durchmischt und eine Referenzkapillare (1-Brom-4-fluorbenzol in  $[D_6]\text{Aceton}$  (0.50 M)) hinzugefügt. Das NMR-Röhrchen wird unmittelbar danach in das auf 294.3 K gekühlte NMR-Spektrometer überführt. Nachdem sich die Temperatur des NMR-Röhrchens der des Spektrometers angepasst hat, werden alle 65 s  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren bei dieser Temperatur aufgenommen. Zusätzliche Details zur Synthese, Charakterisierung und Auswertung sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

Eingegangen am 31. Juli 2012

Online veröffentlicht am 12. Oktober 2012

**Stichwörter:** Ionische Flüssigkeiten · Lösungsmittelleffekte · Nukleophile Substitutionen · Reaktionskinetik · Strukturelle Heterogenität

- [1] a) C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 275–297; b) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926–3945; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789; c) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2083; d) J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508–3576; e) C. Chiappe, M. Malvaldi, C. S. Pomelli, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 767–776.
- [2] a) B. Y. W. Man, J. M. Hook, J. B. Harper, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7641–7645; b) H. M. Yau, S. J. Chan, S. R. D. George, J. M. Hook, A. K. Croft, J. B. Harper, *Molecules* **2009**, *14*, 2521–2534; c) H. M. Yau, A. G. Howe, J. M. Hook, A. K. Croft, J. B. Harper, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3572–3575; d) H. M. Yau, S. A. Barnes, J. M. Hook, T. G. A. Youngs, A. K. Croft, J. B. Harper, *Chem. Commun.* **2008**, 3576–3578; e) J. P. Hallett, C. L. Liotta, G. Ranieri, T. Welton, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1864–1868; f) M. Y. Lui, L. Crowhurst, J. P. Hallett, P. A. Hunt, H. Neidermeyer, T. Welton, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1491–1496; g) L. Crowhurst, N. L. Lancaster, J. M. Perez Arlandis, T. Welton, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11549–11555; h) A. Stark, *Top. Curr. Chem.* **2009**, *290*, 41–81; i) R. Bini, C. Chiappe, E. Marmugi, D. Pieraccini, *Chem. Commun.* **2006**, 897–899; j) M. J. Earle, S. P. Katdare, K. R. Seddon, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 707–710; k) H. M.

- Yau, A. K. Croft, J. B. Harper, *Faraday Discuss.* **2012**, *154*, 365–371.
- [3] a) Y. Wang, G. A. Voth, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12192–12193; b) M. F. Costa Gomes, J. N. Canongia Lopes, A. A. H. Padua, *Top. Curr. Chem.* **2009**, *290*, 161–183; c) K. Shimizu, M. F. Costa Gomes, A. A. H. Padua, L. P. N. Rebelo, J. N. Canongia Lopes, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2010**, *946*, 70–76.
- [4] a) S. Puttick, A. L. Davis, K. Butler, L. Lambert, J. El harfi, D. J. Irvine, A. K. Whittaker, K. J. Thurecht, P. Licence, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1810–1816; b) T. Gutel, C. C. Santini, K. Philippot, A. Padua, K. Pelzer, B. Chaudret, Y. Chauvin, J.-M. Basset, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3624–3631.
- [5] a) A. R. Katritzky, B. Brycki, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7295–7299; b) E. Gelles, E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2918–2929; c) C. C. Weber, A. F. Masters, T. Maschmeyer, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 1858–1864.
- [6] Für diesen Wert wird die veröffentlichte Geschwindigkeitskonstante ( $18.8 \pm 0.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) durch die Konzentration des Nukleophils (0.515 M) dividiert.
- [7] a) C. A. Bunton, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *123*–*126*, 333–343; b) M. N. Khan, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, *159*, 160–179.
- [8] a) C. Gomez Herrera, R. Jimenez, P. Perez-Tejeda, P. Lopez-Cornejo, R. Prado-Gotor, F. Sanchez, *Prog. React. Kinet. Mech.* **2004**, *29*, 289–310; b) F. M. Menger, C. E. Portnoy, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4698–4703.
- [9] A. J. L. Costa, M. R. C. Soromenho, K. Shimizu, I. M. Marrucho, J. M. S. S. Esperanca, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 1902–1909.
- [10] A. V. Plyasunov, N. V. Plyasunova, E. L. Shock, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 1152–1167.
- [11] a) J. N. Canongia Lopes, M. F. Costa Gomes, A. A. H. Padua, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16816–16818; b) W. Jiang, Y. Wang, G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4812–4818; c) B. Fazio, A. Triolo, G. Di Marco, *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 233–237.
- [12] a) J. B. Harper, R. M. Lynden-Bell, *Mol. Phys.* **2004**, *102*, 85–94; b) C. G. Hanke, A. Johansson, J. B. Harper, R. M. Lynden-Bell, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *374*, 85–90; c) T. Gutel, C. C. Santini, A. A. H. Padua, B. Fenet, Y. Chauvin, J. N. Canongia Lopes, F. Bayard, M. F. Costa Gomes, A. S. Pensado, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 170–177; d) K. Shimizu, M. F. Costa Gomes, A. A. H. Padua, L. P. N. Rebelo, J. N. Canongia Lopes, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 9894–9900.
- [13] A.-L. Rollet, P. Porion, M. Vaultier, I. Billard, M. Deschamps, C. Bessada, L. Jouvensal, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 11888–11891.
- [14] C. Shi, Y. Zhao, J. Xin, J. Wang, X. Lu, X. Zhang, S. Zhang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4103–4105.
- [15] A. J. Yap, A. F. Masters, T. Maschmeyer in *Handbook of Green Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: A. Perosa, M. Selva), Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 137–163.