

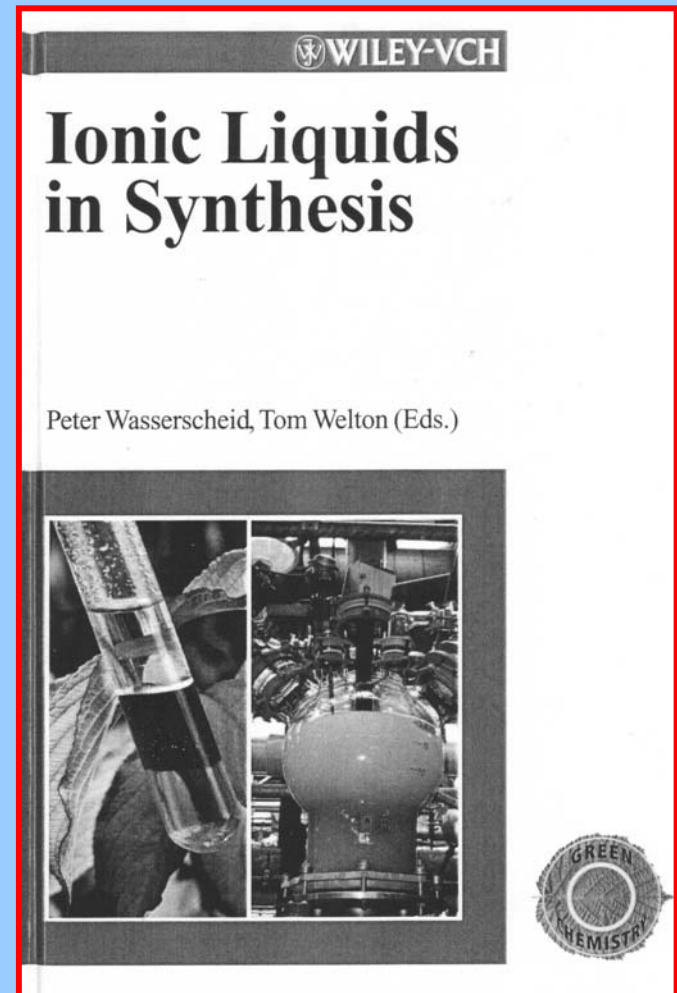
Ionische Flüssigkeiten – ionic liquids

1. Einführung und Grundlagen

2. Synthesewege

3. Eigenschaften

4. Anwendungsgebiete



1. Einführung und Grundlagen

Geschichtliche Entwicklung:

(aus der Sicht von John S. Wilkes)

- **Das erste Material, das der heutigen Definition entsprechen würde:
„Red Oil“, Mitte des 19. Jahrhunderts, trat bei Friedel-Crafts Reaktionen auf.
(wurde später durch NMR identifiziert)**
- **Im frühen 20. Jahrhundert wurden einige flüssige Alkylammoniumnitrate gefunden.**
- **In den 1960iger Jahren:
John Yoke, Mischungen von Cu(I)-Chlorid und Alkylammoniumchloriden häufig flüssig.**

1. Einführung und Grundlagen

Geschichtliche Entwicklung:

(aus der Sicht von John S. Wilkes)

- 1963, U.S. Air Force Academy, Lowell A. King, begann mit der Suche nach einem Ersatz für einen LiCl / KCl Elektrolyten, der in Batterien verwendet wurde. (Problem Smp. Des eut. Gemisches: 355°C)
- **Erster Schritt: Chloroaluminate**
Mischungen aus Alkalihalogeniden und Aluminiumchlorid.
z.B. Smp.(NaCl / AlCl₃): 107°C
Einige solcher Batterien wurden gebaut.
- Aufgrund eines alten Patents (1948) wurde entdeckt:
AlCl₃ / 1-Butylpyridiniumchlorid eignet sich noch besser als NaCl / AlCl₃.
Beginn der Ära der modernen ionischen Flüssigkeiten, da zum ersten Mal ein breiteres Interesse zu erkennen war.

1. Einführung und Grundlagen

Geschichtliche Entwicklung:

(aus der Sicht von John S. Wilkes)

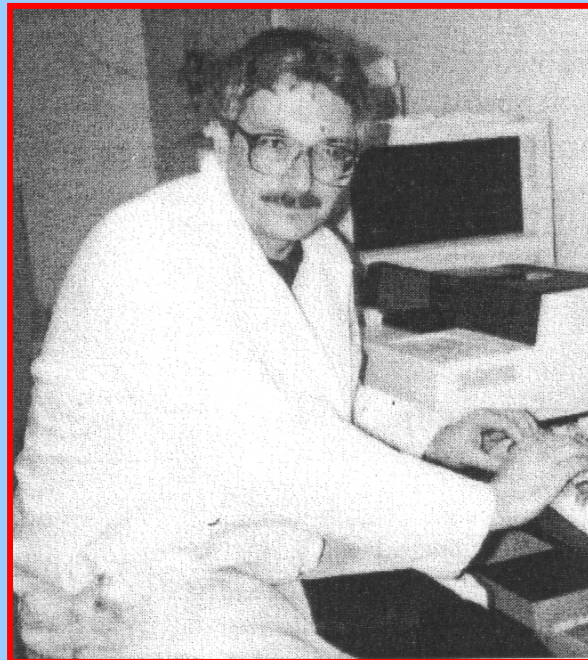
- **Nachteil der Alkylpyridiniumkationen: sehr leicht zu reduzieren.**
- **Dialkylimidazoliumsalze hatten diesen Nachteil nicht.
Bsp.: Ethylmethylimidazoliumchlorid / AlCl_3 besitzt einen Schmelzpunkt unterhalb der Raumtemperatur.**
- **Nachteil aller der Pyridin- und Imidazolchloroaluminate ist, dass sie mit Wasser reagieren.**
- **1990, Michael Zaworotko kombiniert Dialkylimidazoliumkationen mit verschiedenen, wasserstabilen Anionen. Die neuen Salze waren unempfindlich gegen Wasser.**

1. Einführung und Grundlagen

Geschichtliche Entwicklung:

(aus der Sicht von John S. Wilkes)

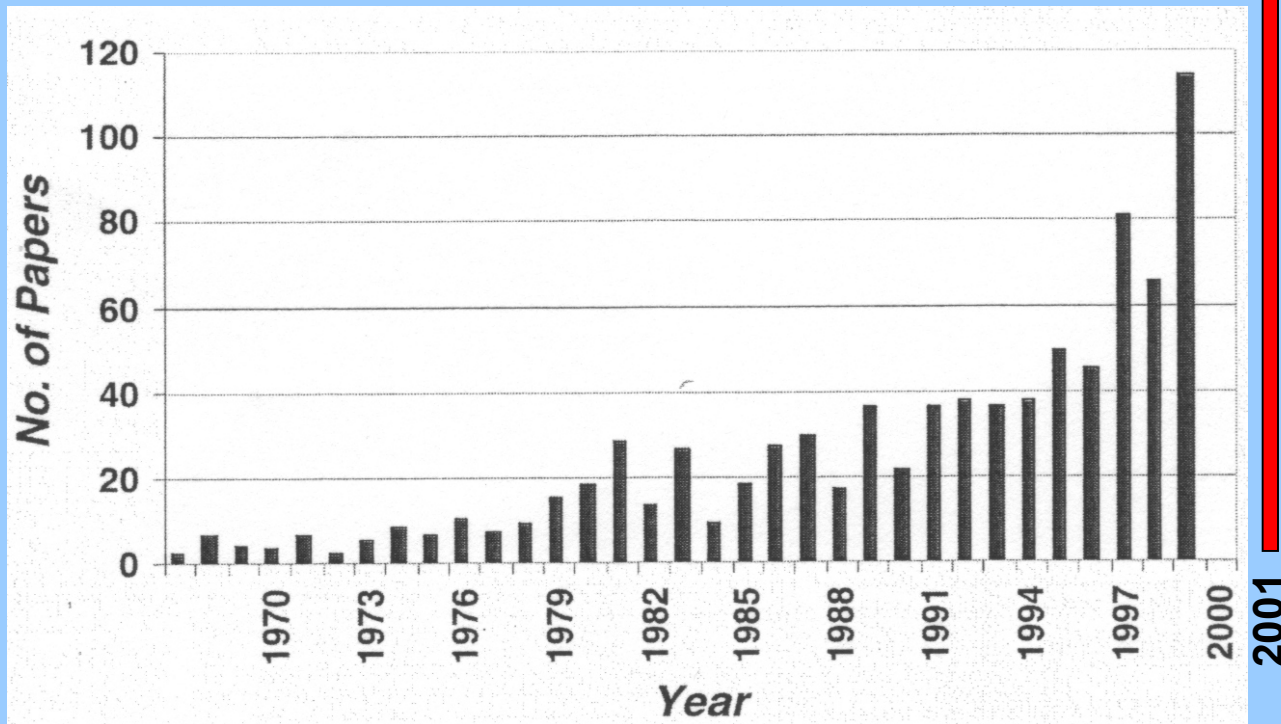
- **1990, Michael Zaworotko kombiniert Dialkylimidazoliumkationen mit verschiedenen, wasserstabilen Anionen. Die neuen Salze waren unempfindlich gegen Wasser.**



1. Einführung und Grundlagen

300

$\Sigma (2004) = 3039 / 33363$ Papers



2. Synthesewege

2. Synthesewege

[EMIM]BF₄: 5 ml → 287,60 €

[BMIM]BF₄: 5 ml → 31 €

2. Synthesewege

Es gibt viele verschiedene Literaturstellen, die jeweils unterschiedliche Darstellungswege beschreiben.

Die Synthese ionischer Flüssigkeiten lässt sich aber generell in zwei Abschnitte unterteilen:

**(1) Die Bildung des gewünschten Kations
(Quartärnisierungsreaktion)**

(2) Austausch des Anions, wenn nötig.

2. Synthesewege

(1) Quartärnisierungsreaktion:



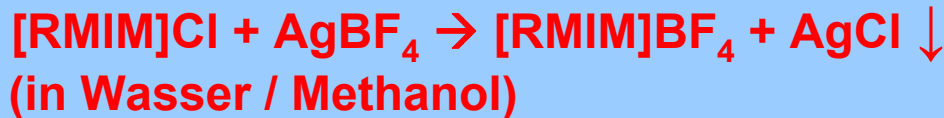
- Es gibt viele günstige Halogenalkane zu kaufen
- Funktiniert mit Chlor-, Brom-, und Iodalkanen (Reaktivität in dieser Reihe ansteigend) (Nachteile!)
- Versuchsdurchführung am Beispiel von [BMIM]Cl und [EMIM]Cl
- Produkte sind extrem hygroskopisch (abnehmend mit längerer Alkylkette)
- 1-Alkylmethylimidazoliumhalogenide bilden sehr harte Feststoffe

2. Synthesewege

(2) Austausch des Anions:

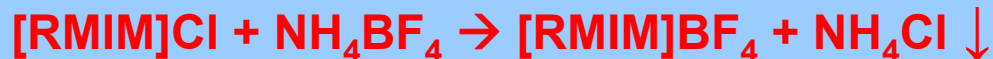


- Die „Silbersalzroute“:



Nachteil: Kosten für Silbersalze (AgBF_4 : 25 g \rightarrow 183 €)

- Die „Acetonroute“:



Nachteile:

- Dauert relativ lange, da auch Edukte schwerlöslich in Aceton
- Kann zu Färbungen des Produkts führen

2. Synthesewege

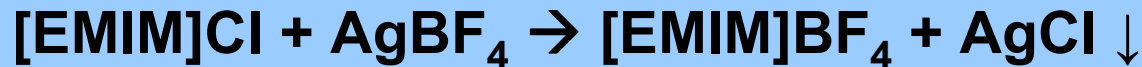
(2) Austausch des Anions:

Darstellung von [EMIM]BF₄ auf einer modifizierten Silbersalzroute:

1. Schritt:



2. Schritt:



Vorteil: Kosten für Ag₂O geringer (25 g → 44 € ca. ¼ der Kosten für AgBF₄)

Nachteil: Verunreinigtes Silberoxid → Titration (Mohr) erforderlich

2. Synthesewege

(2) Austausch des Anions:

Genereller Nachteil der Fällungsmethoden:

In der Mischung aus Lösungsmittel und entstandener ionischer Flüssigkeit lösen sich beträchtliche Mengen der abzutrennenden Stoffe.

→ J. Echem. Soc. 148 (2) „Electrochemical Behavior of Silver in [EMIM]BF₄“
ca. 0,2 mol AgBF₄ lösen sich pro Liter [EMIM]BF₄

Gute Ideen
willkommen!

- Unproblematisch bei wasserunlöslichen ionischen Flüssigkeiten

2. Synthesewege

(2) Austausch des Anions:

Möglichkeit hochreine, wasserlösliche ionische Flüssigkeiten zu bekommen:



Anschließendes Erhitzen auf 120°C :



Bei dieser Temperatur entweichen dann die noch vorhandenen gasförmigen Verunreinigungen HCl, HF, BF₃

2. Synthesewege

(2) Austausch des Anions:

Möglichkeit der Ag- und HF-freien Synthese ionischer Flüssigkeiten,
für Alkylreste mit $n > 3$.



Aufarbeitung:

Extrahieren in DCM und anschließendes Waschen und Säulen

Nachteil:

Zeitintensiv, Minderung der Ausbeute (53 %)

2. Synthesewege

Um möglichst reine Produkte zu erhalten, muss folgendes beachtet werden:

- Destillation aller Edukte
- (Waschen der Halogenalkane mit Schwefelsäure → farblos)
- Spuren von Aceton können zu einer Einfärbung führen (vor allem beim Quartärnisierungsschritt)
- Die Quartärnisierung sollte unter Schutzgas und bei Temperaturen kleiner 80 °C durchgeführt werden

Das Quartärnisierungsprodukt kann aus Acetonitril / EE umkristallisiert werden.

2. Synthesewege



**Ethyl-methyl-imidazolchlorid
nach Umkristallisation**

3. Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten

3. Eigenschaften

Schmelzpunkt:

- **Symmetrische Kationen führen zu höheren Schmelzpunkten**
- **Länge der Alkylkette spielt eine Rolle. Minimum bei $n=6$.**

3. Eigenschaften

Elektrochemische Eigenschaften:

Was macht ionische Flüssigkeiten für die Elektrochemie interessant?

- **großes elektrochemisches Fenster**
- **ausreichend große Leitfähigkeit**
- **flüssig über einen großen Temperaturbereich**
- **lösen eine Vielfalt von anorganischen, organischen und organometallischen Verbindungen**

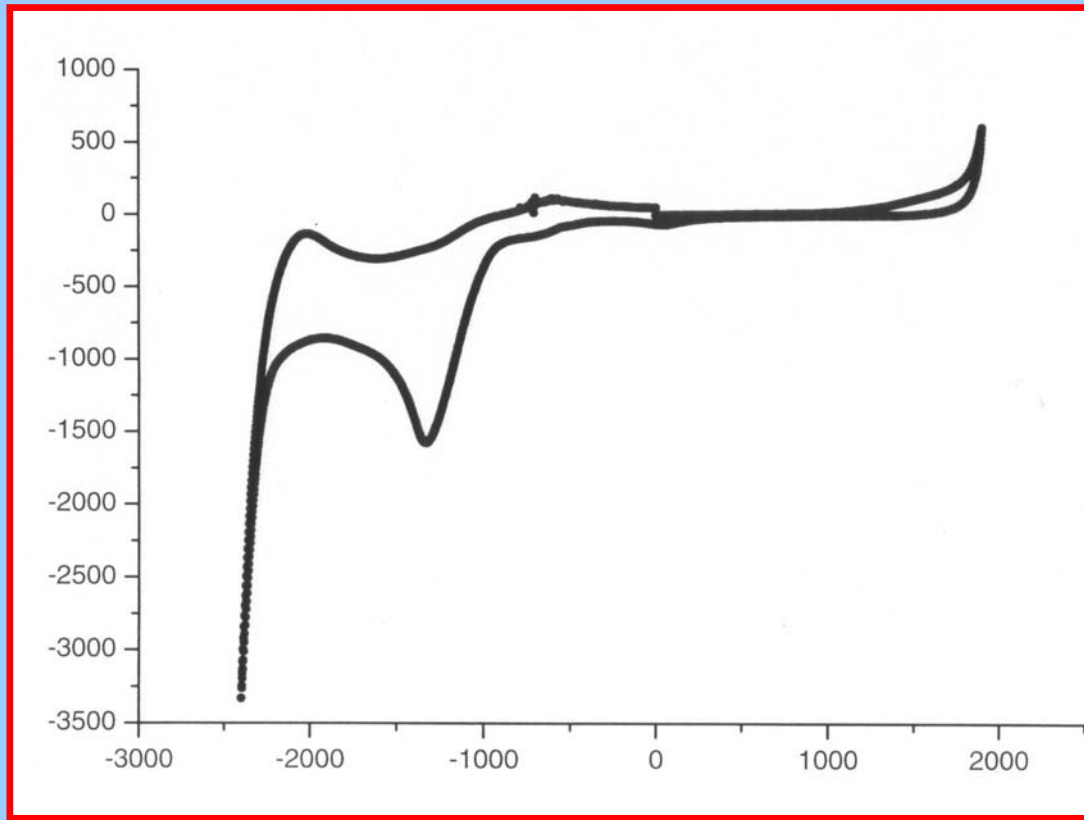
3. Eigenschaften

Elektrochemische Eigenschaften - Das elektrochemische Fenster:

- Hängt bei i. F. von der Widerstandsfähigkeit des Kations gegen Red. und des Anions gegen Ox. ab
- Verunreinigungen verkleinern das Fenster häufig enorm.
- Meist Halogenide (leichter oxidierbar),
Wasser (leichter ox.- und red.bar)
- Bsp.: Trockenes [BMIM]BF₄: 4,1 V
mit 3 % Wasser: 1,95 V

3. Eigenschaften

Elektrochemische Eigenschaften - Das elektrochemische Fenster:



[EMIM]BF₄ mit Ag⁺ verunreinigt

3. Eigenschaften

Elektrochemische Eigenschaften - Das elektrochemische Fenster:

Kation	Anion	Fenster [V]
[EMIM] ⁺	F ⁻	3,1
[EMIM] ⁺	CH ₃ COO ⁻	3,6
[EMIM] ⁺	BF ₄ ⁻	4,3 / 4,5
[BMIM] ⁺	BF ₄ ⁻	4,1
[BMIM] ⁺	PF ₆ ⁻	4,2
[PMMIM] ⁺	(CF ₃ SO ₂) ₃ C ⁻	5,4
Acetonitril	-	3,5

Gemessen an Pt-Elektroden

Achtung: Die Reinheit der gemessenen Flüssigkeiten ist nicht genau bekannt!

3. Eigenschaften

Elektrochemische Eigenschaften - Das elektrochemische Fenster:

- **Fehlendes Standardreferenzelektrodensystem, deshalb nicht möglich Anoden- und Kathodenpotentialgrenzen zu vergleichen.
→ Zwei gleichgroße Fenster sagen natürlich nicht sehr viel aus**
- **Aufgrund der Verunreinigungen keine Aussage über Einfluss von Alkylkettenlänge**
- **Alkylrest in 2-Position verbessert die Stabilität gegen Reduktion, da an dieser Stelle das „acideste“ H-Atom .**

3. Eigenschaften

Elektrochemische Eigenschaften - Leitfähigkeit

Die **Leitfähigkeit** eines Elektrolyten ist ein Maß für die verfügbaren Ladungsträger und ihre Beweglichkeit.

- Bestehen nur aus Ionen → sehr hohe Leitfähigkeit
- Leider nicht der Fall, da
 - Geringe Beweglichkeit aufgrund Ionengröße
 - Reduktion der verfügbaren Ladungsträger aufgrund von Ionenpaarung / Anhäufung

3. Eigenschaften

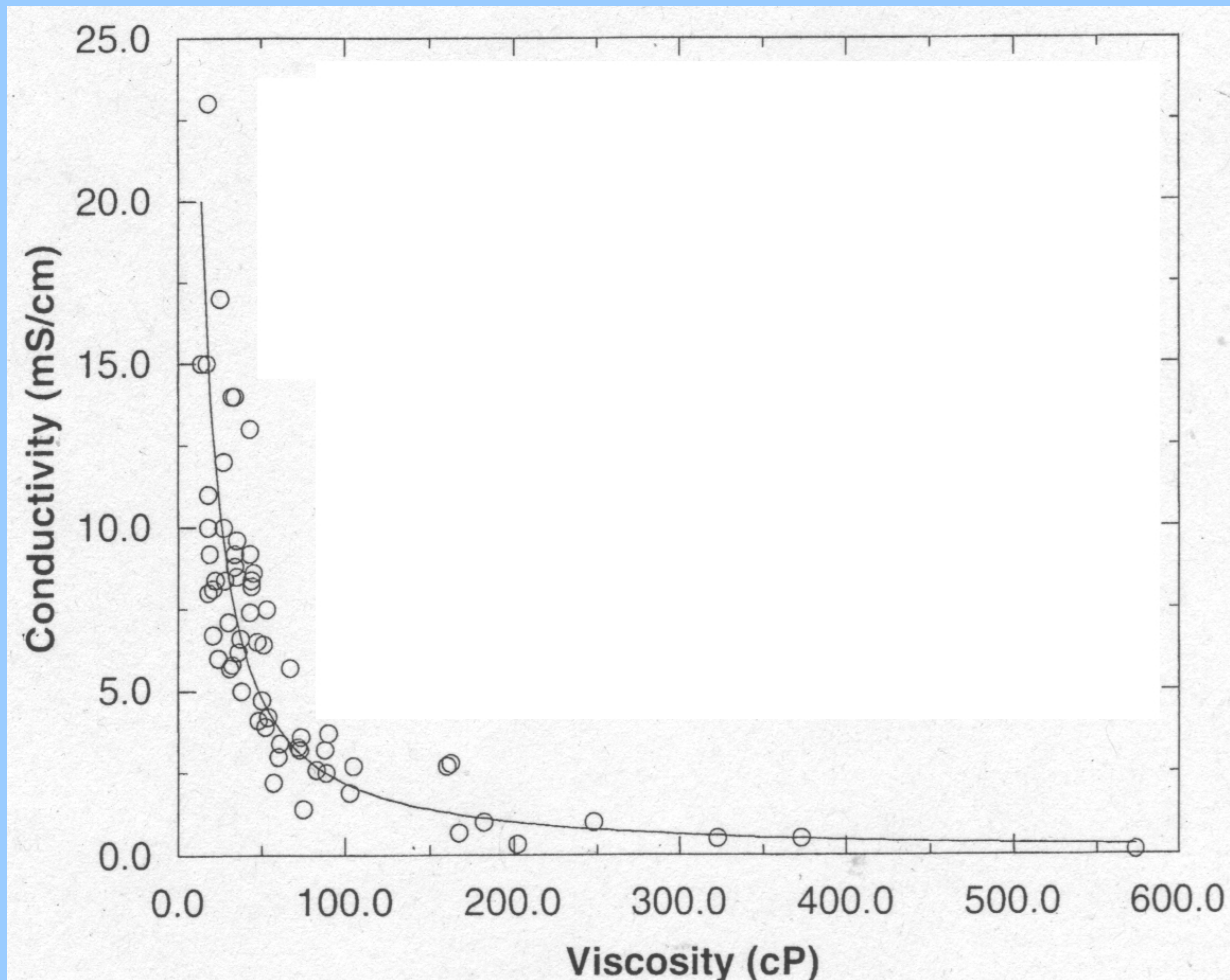
Elektrochemische Eigenschaften - Leitfähigkeit:

Kation	Anion	Leitfähigkeit [mS cm ⁻¹]
[EMIM] ⁺	BF ₄ ⁻	14
[EMIM] ⁺	CH ₃ COO ⁻	2,8
[BMIM] ⁺	PF ₆ ⁻	1,8

3. Eigenschaften

Elektrochemische Eigenschaften - Leitfähigkeit:

Zusammenhang von Leitfähigkeit und Viskosität:



4. (Mögliche) Anwendungsgebiete

4. (Mögliche) Anwendungsgebiete

4. (Mögliche) Anwendungsgebiete

Elektrochemie

Als Ersatz für klassische LÖMI in der Synthese, da

- nicht brennbar
- Green Chemistry
- können im Hochvakuum verwendet werden
- Trennungen wie Destillationen vereinfacht
- Fähigkeit viele org. und anorg. Verbindungen zu lösen
- Großer Bereich thermaler Stabilität
 - kinetische Kontrolle von chem. Prozessen
 - Trenntechniken wie Umkristallisation
- verlängerte Enzymlebensdauer festgestellt