

# Ionische Flüssigkeiten

## Einleitung



Der Begriff Ionische Flüssigkeit bezeichnet organische Salze, deren Schmelzpunkt bei Temperaturen unter  $100^{\circ}\text{C}$  liegt. Im Gegensatz dazu schmelzen anorganische Salze wie NaCl erst bei sehr hohen Temperaturen, daher ihr Einsatz als Lösungsmittel sehr beschränkt ist. Wegen der niedrigen Schmelzpunkte der ionischen Flüssigkeiten findet diese neue Generation von Lösungsmitteln bereits einen hohen Anwendungsbereich, wie beispielsweise als Ersatz für konventionelle Lösungsmittel bei Synthesen. Durch das gesetzte Ziel der nachhaltigen „grünen Chemie“ kommen ionische Flüssigkeiten wegen ihres geringen Dampfdruckes immer öfter zum Einsatz. Wegen der außerordentlich hohen Kombinationsmöglichkeiten der Anionen und Kationen, ermöglichen ionische Flüssigkeiten spezifische Anwendungsmöglichkeiten in Synthese, Katalyse, Trennverfahren, Biokatalyse und Elektrochemie. Aus diesem Grund werden ionische Flüssigkeiten auch als „Designer Solvents“ bezeichnet.

## Aufbau und Typen

Die ionischen Flüssigkeiten sind organische Salze, deren Ionen durch sterische Effekte und Ladungsdelokalisierung die Bildung eines stabilen Kristallgitters behindern. Bei der Herstellung von ionischen Flüssigkeiten werden verschiedene Anionen verwendet, die insbesondere alkyliert sein können. Die am häufigsten benutzten **Anionen** sind: Imidazolium, Pyridinium, Pyrrolidinium, Guanidinium, Uronium, Thiouronium, Piperidinium, Morpholinium, Ammonium und Phosphonium. Als **Kationen** werden verschiedene Halogenide und komplexere Ionen benutzt wie z.B Tetrafluoroborate,

Trifluoracetate, Triflate, Hexafluorophosphate, Phosphinate und Tosylatesowieauch manche organische Ionen. Durch Variation der Substituenten eines gegebenen Kations und durch Variation des Anions können die physikalisch-chemischen Eigenschaften einer ionischen Flüssigkeit in weiten Grenzen variiert werden und auf technische Anforderungen hin optimiert werden. Die am meist verwendeten Kombinationen von Ionen und Anionen sind in der Abbildung 1 gegeben:

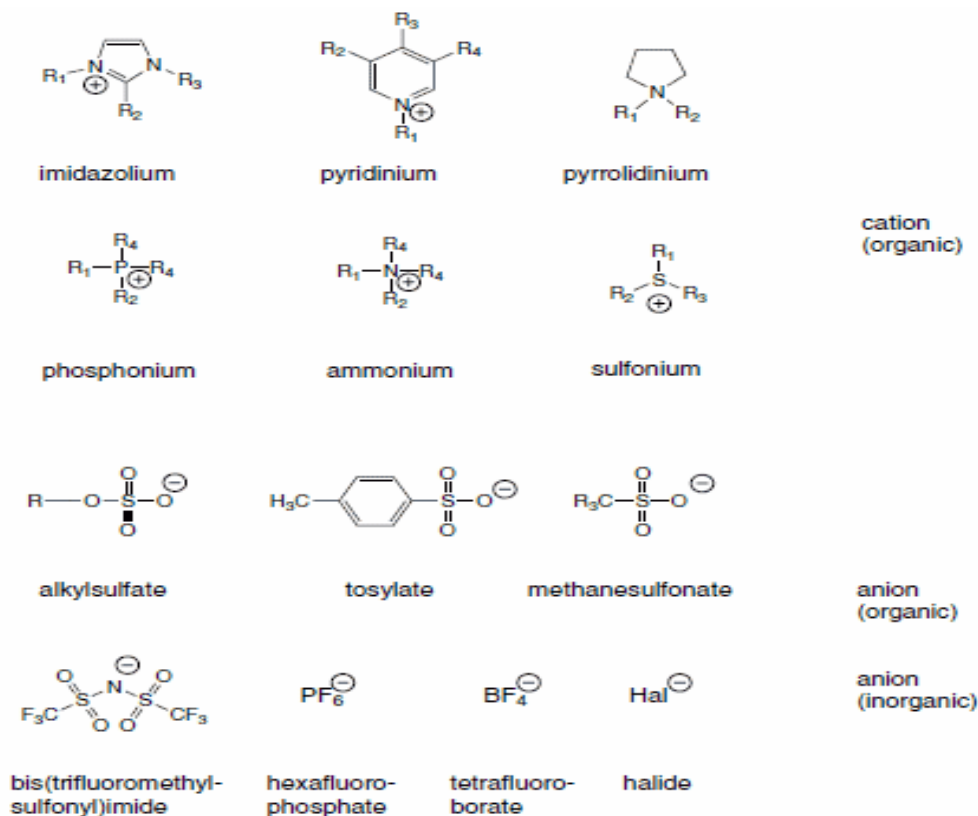


Abbildung 1 Anionen und Kationen bei den ionischen Flüssigkeiten

## Eigenschaften

Die erste ionische Flüssigkeit wurde 1914 von Paul Walden in Form von Ethylammoniumnitrat dargestellt, wobei noch geringe Spuren von Wasser in der Verbindung vorhanden waren. Im Jahr 1948 wurde die erste wasserfreie ionische Flüssigkeit von Hurley und Wier am Rice Institute in Texas entwickelt, welche als Badflüssigkeit zum Elektroplatinieren von Aluminium diente. In dieser Zeit fanden die bis dahin entwickelten ILs Verwendung in der Elektrochemie. Das breite Anwendungsspektrum die-

ser Verbindungen wurde erst Anfang der achtziger Jahre mit der Synthese von Chloraluminat-Schmelzen, als nicht wässrige polare Lösungsmittel von Seddon und Hussey, erkannt. Die Arbeitsgruppe von Wilkes gelang es die Entwicklung von hydrolysestabilen ILs (engl. „room-temperature ionic liquids“ RTILs) schnell voranzutreiben.

Die Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten können sich durch die Wahl der Anionen und Kationen unterscheiden, jedoch gibt es Eigenschaften die alle ionischen Flüssigkeiten besitzen. Eine Gemeinsamkeit besteht darin, dass diese Verbindungen ausschließlich aus Ionen bestehen. Eine weitere Gemeinsamkeit ist, dass der größte Teil der Vertreter dieser Verbindungsklasse einen Schmelzpunkt von unter 100°C besitzen. Dieses thermische Verhalten wird sowohl durch die verwendeten Anionen, als auch durch die Kationen bestimmt. Die Anionen beeinflussen den Schmelzpunkt durch ihre Größe, wobei dieser durch große Anionen verringert wird. Kationen beeinflussen den Schmelzpunkt in gleicher Weise durch eine niedrige Symmetrie, geringe intermolekulare Wechselwirkungen und einer guten Ladungsverteilung.

Eine andere wichtige Gemeinsamkeit, ist der geringe Dampfdruck. Ionische Flüssigkeiten besitzen keinen messbaren Dampfdruck, wodurch die destillative Trennung von Reaktionsgemischen leichter wird.

## **Synthesewege**

### **Synthese Ionischer Flüssigkeiten**

Die Eigenschaften Ionischer Flüssigkeiten, wie Schmelzpunkt, Flüssigkeitsbereich, Löslichkeit, Viskosität oder Leitfähigkeit, können durch die Wahl des Anions und Kations gezielt eingestellt werden. In dem folgenden Kapitel sollen die wichtigsten Syntheseprinzipien der ILs kurz vorgestellt werden.

### **Aufbau des Kations**

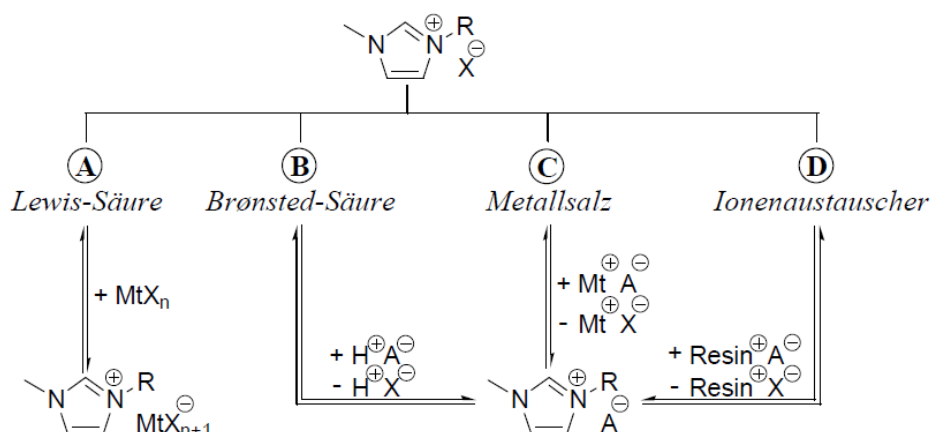
Bei der Synthese Ionischer Flüssigkeiten wird zunächst das Kation aus z.B. Aminen, Phosphinen oder Sulfiden synthetisiert. Eine der einfachsten Methoden zum Aufbau des Kations ist die Neutralisation einer Brønsted-Base mit einer Brønsted-Säure (hauptsächlich bei Aminen und Phosphinen). Die dabei entstehenden Salze werden, soweit diese unterhalb von 100 °C schmelzen, als Protische Ionische Flüssigkeiten (PILs) bezeichnet. Der bekannteste Vertreter, neben dem von P. Walden synthetisier-

ten Ethylammoniumnitrat, ist das 1-Methylimidazoliumchlorid ([Hmim]Cl). Diese Proti-sche Ionische Flüssigkeit ist ein Bestandteil des zurzeit am erfolgreichsten industriellen Verfahrens, bei dem ILs benutzt werden. Im so genannten BASIL™ (vom engli-schen Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids) Prozess (Schema 2) der BASF werden Alkoxyphenylphosphine hergestellt, welche Vorstufen der Photoinitia-toren Lucirines® sind. Das eingesetzte 1-Methylimidazol fängt den freiwerdenden Chlorwasserstoff unter Bildung von [Hmim]Cl (TS = 75 °C) ab und bildet eine separa-te, flüssige Phase, von der das Produkt kontinuierlich und sauber abgetrennt werden kann. Neben dem aufgeführten BASIL™ Prozess sind die PILs zurzeit meist nur von akademischem Interesse.

Die zweite Möglichkeit der Synthese des Kations ist die Durchführung einer Alkylierungsreaktion. Die gebräuchlichsten Alkylierungsreagenzien sind dabei Halogenalkane, Dialkylsulfate, Alkyltriflate, Methyltrifluoracetat, Alkyltosylate und Tri-alkyl-phosphate.

### 2.1.2 Reaktionen zur Variation des Anions

Bei den meisten Ionischen Flüssigkeiten ist es jedoch nicht möglich das gewünschte Anion schon bei der Alkylierungsreaktion zu bilden. In diesen Fällen schließt sich ein weiterer Syntheseschritt an. Die Variation des Anions kann grundsätzlich auf vier ver-schiedenen Wegen durchgeführt werden. In der folgendem Schema sind diese am Beispiel von Ionischen Flüssigkeiten mit dem 1-Alkyl-3-methylimidazoliumkation auf-gezeigt.



**Abbildung 2** Reaktionen zur Variation des Anions von ILs mit 1-Alky-3-methylimidazo-lium-kation (R = Alkyl, Mt = Metall, A<sup>⊖</sup> und X<sup>⊖</sup> = beliebige Anionen).

Im Allgemeinen verläuft die Synthese nach Route **A** für alle ILs analog und ist vergleichsweise einfach. Das Halogenid wird unter starkem Rühren portionsweise zur Lewis-Base gegeben, wobei eine exotherme Reaktion eintritt. Aus diesem Grund sollte die Apparatur gekühlt und zur besseren Wärmeableitung ein Lösungsmittel verwendet werden. Aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit der meisten halogenhaltigen Lewis-Säuren sind die Reaktionen vorzugsweise in einer Glovebox oder unter Verwendung von Schlenk-Techniken in einer Inertgasatmosphäre durchzuführen.

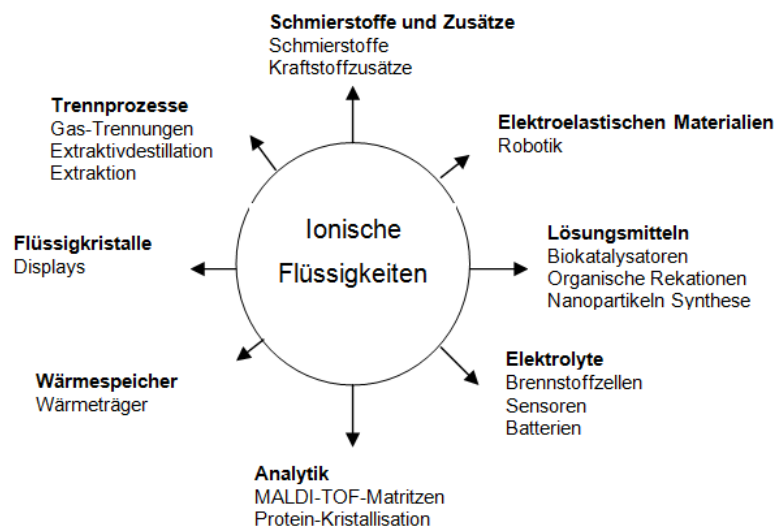
Der Anionenaustausch mittels Route **B** basiert auf der Reaktion des Halogenids mit einer Brønsted-Säure. Dieses Prinzip wird bevorzugt für die Synthese von wasserunlöslichen ionischen Flüssigkeiten eingesetzt, wobei die Löslichkeit sowohl vom Anion als auch vom Kation (insbesondere von der Alkylkettenlänge) abhängig ist. Der große Vorteil liegt dabei in der Bildung von HCl, HBr oder HI als einzige Nebenprodukte. Diese können, neben eventuell noch vorhandenen Edukten, leicht durch wässrige Extraktion vom Produkt entfernt werden. Zur Verringerung der Viskosität der IL und somit besseren Phasentrennung wird oftmals noch Dichlormethan (DCM) zugegeben. Die Produkt/DCM-Phase wird so lange mit Wasser extrahiert, bis die erhaltenen Extrakte neutral und frei von Halogeniden sind.[52] Auf diesem Weg werden beispielsweise ionische Flüssigkeiten mit Hexafluorophosphat,[39] Tetrafluoroborat[54] oder Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat (FAP $\square$ ) als Anion hergestellt, welche einen sehr niedrigen Restgehalt an Halogeniden aufweisen.

Die Dritte (Route **C**), und wohl am häufigsten im Labor verwendete Methode zur Anionenmetathese, bedient sich der Reaktion eines Metallsalzes mit dem Halogenid. Dabei werden vor allem die Alkalimetall- und Silbersalze eingesetzt. Auch hier gestaltet sich die Synthese von wasserunlöslichen ionischen Flüssigkeiten als relativ einfach. Das Metallsalz wird in Wasser gelöst und unter Rühren zu einer wässrigen Lösung des Halogenids zugegeben. Anschließend wird die gebildete IL-Phase so lange wässrig extrahiert, bis keine Spuren der Edukte bzw. des Nebenproduktes (Metallhalogenid) mehr im Extrakt nachweisbar sind. Auf diese Weise werden zum Beispiel aus Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)imid oder Kaliumnonafluorbutansulfonat die entsprechenden hydrophoben ionischen Flüssigkeiten synthetisiert. Neben den wasserunlöslichen ILs gibt es aber auch eine Vielzahl, welche mit Wasser mischbar sind.

Die Herstellung dieser (in einem hohen Reinheitsgrad) ist dabei wesentlich aufwendiger. Die Metallsalze werden in Wasser, Methanol, Aceton oder DCM gelöst bzw. suspendiert und das Halogenid wird zugegeben. Die Lösungen oder Suspensionen werden für 24 Stunden gerührt, abfiltriert und anschließend wird das Solvens abdestilliert. Die so erhaltenen Ionischen Flüssigkeiten enthalten meist noch Metallsalze (Edukt bzw. Nebenprodukt) als Verunreinigung. Auf die Entfernung dieser wird später noch genauer eingegangen. Weitere Nachteile sind der relativ hohe Preis der Metallsalze (speziell die Silbersalze) und der große Anteil an Nebenprodukten, was diese Route für die industrielle Herstellung unattraktiv gestaltet. Gebräuchlich ist die Route **C** für die Synthese von Ionischen Flüssigkeiten mit z.B. Nitrat oder Dicyanamid (beide aus dem Silbersalz) als Anionen.

Eine besonders für die chemische Industrie attraktive Methode zur Anionenmetathese ist die Verwendung eines Ionenaustauschers (Route **D**). Anionenaustauschermaterialien bestehen zu meist aus einer organischen Matrix (Phenol-Formaldehyd-, Styrol- bzw. Methacrylat-Divinylbenzol-Harz oder Cellulose), welche quartäre Ammoniumgruppen mit den austauschbaren Anionen trägt.

## Anwendung



**Abbildung 3** Anwendungsbereiche von ionischen Flüssigkeiten

Die elektrochemische Abscheidung von Aluminium an ionischen Flüssigkeiten ist eine Anwendung von Ionischen Flüssigkeiten. Diese ist in wässrigen Lösungen nicht

möglich, da sich bei der benötigten Spannung eine Zerlegung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff erfolgt. Auch bei der Herstellung von Batterien mit hoher Speicherkapazität und der Entwicklung photochemischer Solarzellen, den sogenannten Grätzel Zellen, kommen ionische Flüssigkeiten zum Einsatz. Als Prozessflüssigkeiten finden sie wegen ihrer hohen Wärmekapazität Verwendung als Wärmeträger und können als Hilfsmittel zur Stofftrennung eingesetzt werden. Durch die Zugabe von ionischen Flüssigkeiten ist es möglich Azeotrope zu trennen, da sie sich nur in einer Komponente des Gemisches lösen, während sie mit der anderen Komponente nicht mischbar sind. Das Gemisch trennt sich in zwei Phasen, wobei eine der Phasen eine der reinen Komponenten ist. In der analytischen Chemie werden ILs vor allem im Bereich der Chromatographie und der Ionenaustauschprozesse eingesetzt, da einige ionische Flüssigkeiten weder in Wasser, noch in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Stofftrennung ermöglichen. Auch in der Synthesechemie findet sich ein weiterer Anwendungsbereich für ionische Flüssigkeiten. Spezielle ILs lösen metallorganische Verbindungen und sind daher geeignet für homogen katalysierte Reaktionen, da ILs mit Anionen wie Tetrafluoroborat als inerte Lösungsmittel fungieren.

*Petyo Ivanov XΠ 0426  
31.10.2014*