

**Boris Gergov (XΠ 0427)**

# **Ionische Flüssigkeiten**

**Referat**

**Vorgelegt am Lehrstuhl für Organische Chemie**

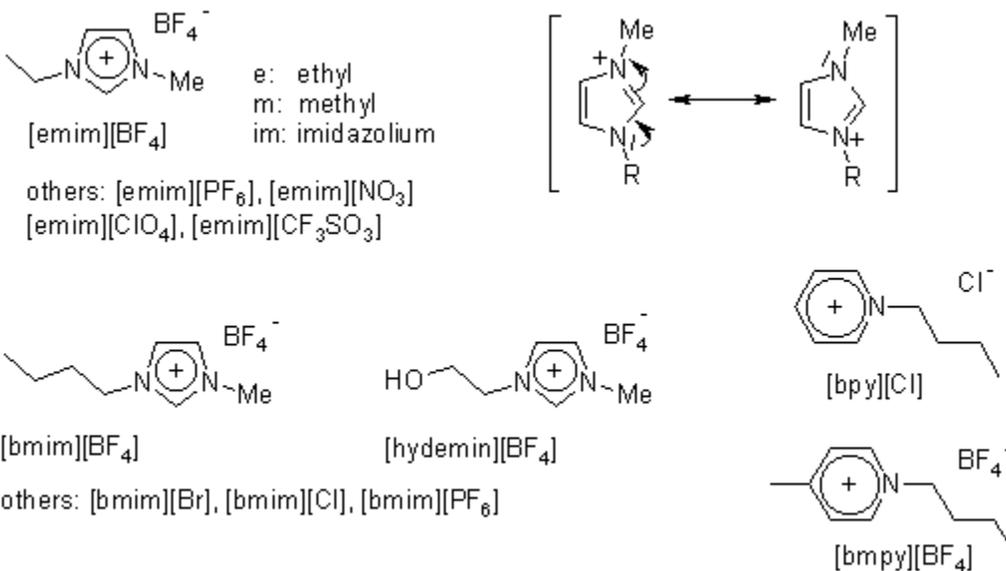
# UCTM Sofia, 2014



Eine erstarrte, ionische Flüssigkeit

Eine ionische Flüssigkeit ist ein Salz, in dem die Ionen so schlecht koordiniert sind, dass diese Flüssigkeiten unter 100°C oder sogar bei Raumtemperatur (*Raumtemperatur Ionische Flüssigkeiten*, RTILs) flüssig sind. Hierzu sind delokalisierte Ladungen nötig und mindestens ein Ion basierend auf einem organischen Molekül, um die Bildung eines stabilen Kristallgitters zu unterbinden.

Methylimidazolium und Pyridinium-Ionen haben sich als gute Startpunkte für die Entwicklung von Ionischen Flüssigkeiten erwiesen:

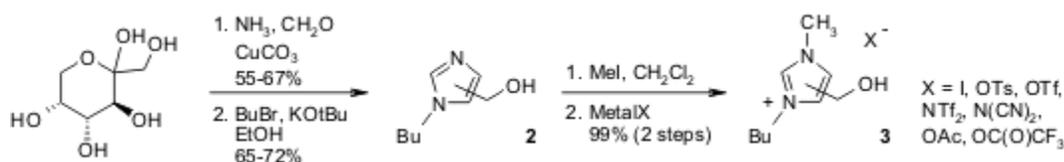


Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Viskosität und Löslichkeit weiterer Stoffe (Edukte, Reagenzien, Produkte und andere Lösungsmittel), werden durch die Substituenten der organischen Verbindung und durch das Gegenion bestimmt. Viele Ionische Flüssigkeiten sind für spezifische Probleme

massgeschneidert worden, weshalb diese Lösungsmittel oftmals mit dem Begriff "Designer-Solvents" in Verbindung gebracht werden.

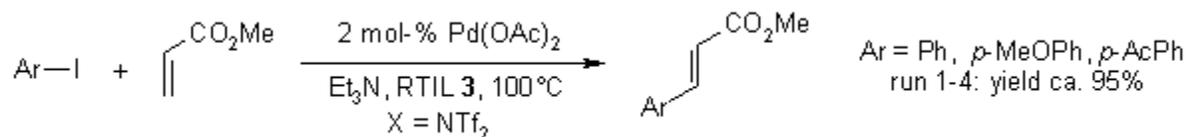
Eines der ersten Salze, das bei Raumtemperatur flüssig ist, wurde mit der Mischung von [emim]Cl mit AlCl<sub>3</sub> entdeckt, die eine Serie von Gleichgewichten zwischen [emim][AlCl<sub>4</sub>], [emim][Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>] und [emim][Al<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub>] ausbildet. Diese Flüssigkeit ist nicht stabil gegenüber Wasser. Erst die Entdeckung von wasserunlöslichen RTILs wie [bmim][PF<sub>6</sub>] hat bequeme Aufarbeitung von Reaktionsgemischen ermöglicht: so können wasserlösliche Nebenprodukte durch simple Extraktion entfernt werden. Übergangsmetall-Katalysatoren, die im ionischen Lösungsmittel gut löslich sind, können nach der Extraktion organischer Produkte mit einem unpolaren, organischen Lösungsmittel wieder recycelt werden. Destillation aus einer ionischen Flüssigkeit ist auch möglich, da diese Lösungsmittel eine extrem niedrige Flüchtigkeit besitzen. Somit sind ionische Flüssigkeiten als Alternative Lösungsmittel für industrielle Prozesse von Interesse, da sie oft recycelbar sind und einfachere Produkt-Separation ermöglichen.

Ionische Lösungsmittel, die wie das folgende aus Fructose erhalten werden, sind sogar noch ein Schritt näher an der Implementierung von ganzheitlich grünen Methoden:



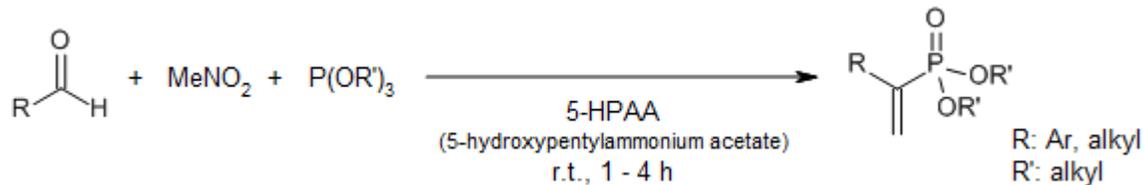
S. T. Handy, M. Okello, G. Dickenson, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 2513-2515.

Das erwähnte, grüne Lösungsmittel hat die Bewährungsprobe in der Heck-Reaktion schon bestanden:



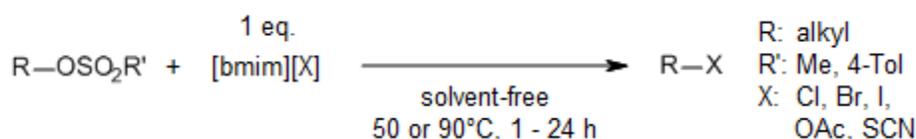
S. T. Handy, M. Okello, G. Dickenson, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 2513-2515.

Die Absenz von Flüchtigkeit ist ein grosser Bonus ionischer Flüssigkeiten gegenüber niedrig-siedenden Lösungsmitteln, was allgemein eine niedrigere Toxizität in der Umgebungsluft bewirkt. Besonders interessant ist aber auch die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten in der Mikrowellen-Synthese ([microwave synthesis](#)), da plötzliche Druckentwicklung erst bei der Zersetzung der Lösungsmittel stattfindet. Zudem erlaubt der Dipolcharakter der ionischen Flüssigkeiten eine besonders schnelle Anregung durch die Mikrowellenstrahlung und konsequenterweise schnellere Reaktionen.



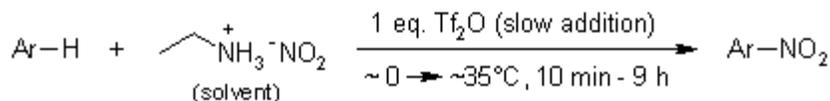
Ein bequemes und praktisches Verfahren für die Eintopf- Dreikomponenten- Synthese Anschließ vinylphosphonates aus Aldehyden , Nitromethan und Trialkylphosphiten durch eine Tandem -Michael Henry -Reaktion , gefolgt von Nitro Eliminierung in Gegenwart von 5 - hydroxypentylammonium Ester (5-HPAA ) als aufgabenspezifische ionische Flüssigkeit bietet gute Ausbeuten der Produkte, die unter milden Reaktionsbedingungen .

S. Sobhani, M. Honarmand, *Synlett*, **2013**, 24, 236-240.



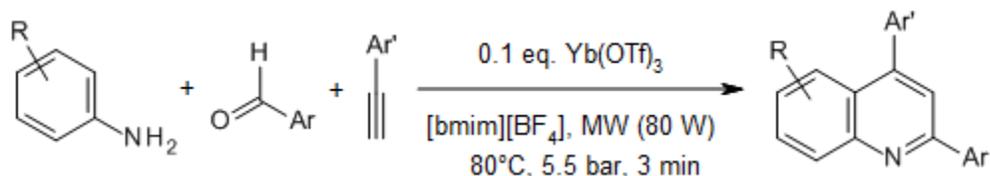
Ionische Flüssigkeiten [ BMIM ] [X] (X = Cl , Br , I, OAc , SCN ) sind hoch effiziente Reagenzien für nucleophile Substitutionsreaktionen Sulfonatester aus primären und sekundären Alkoholen . Die neu entwickelte Protokoll ist sehr umwelt attraktiv, weil die Reaktionen verwenden stöchiometrischen Mengen von ionischen Flüssigkeiten als alleinige Reagenzien ohne zusätzliche Lösemittel und Aktivierungsreagenzien . Darüber hinaus können diese ionischen Flüssigkeiten ohne weiteres recycelt werden.

Y. Liu, Y. Xu, S. H. Jung, J. Chae, *Synlett*, **2012**, 23, 2663-2666.



Triflyl Nitrat ( TfONO2 ) und Trifluoracetyl Nitrat ( CF3CO2NO2 ) via Metathese in der leicht verfügbaren Ethylammoniumnitrat ( EAN ) ionischen Flüssigkeit als Lösungsmittel erzeugt wird, sind starke elektro Nitrierungsreagenzien für eine große Vielzahl von aromatischen und heteroaromatischen Verbindungen . Vergleichs Nitrierung Experimente zeigen, dass EAN / Tf2O überlegen EAN / TFAA für Nitrierung von stark deaktiviert Systemen.

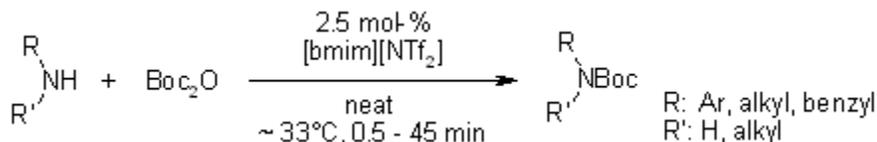
G. Aridoss, K. K. Laali, *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 8088-8094



Eine einfache und effiziente Yb ( OTf ) 3 katalysierte Dreikomponentenreaktion aus Aldehyden , Alkinen

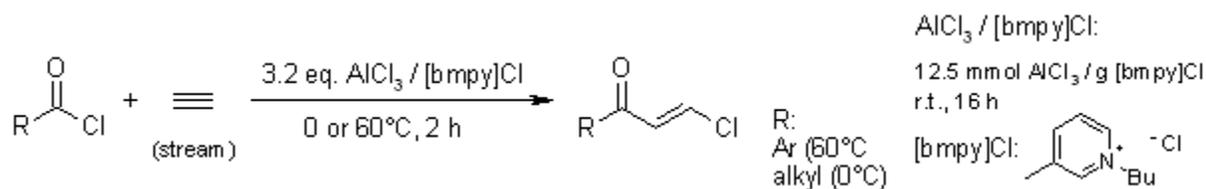
und Aminen unter Mikrowellenbestrahlung in einer ionischen Flüssigkeit liefert 2,4- disubstituierte Chinoline in guter Ausbeute unter milden Reaktionsbedingungen . Der Katalysator kann bis zu viermal wiederverwendet werden.

Kumar, V. K. Rao, *Synlett*, **2011**, 2157-2162.



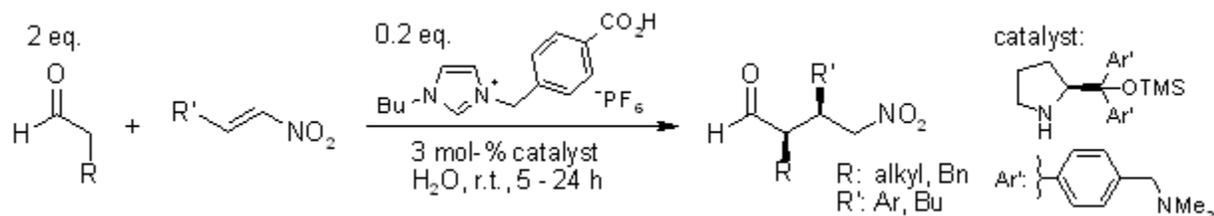
1-Alkyl -3-methylimidazolium -Kation ILS effizient N- tert- butyloxycarbonylation von Aminen katalysiert mit ausgezeichneter Chemoselektivität . Die katalytische Rolle von der ionischen Flüssigkeit wird als elektrophile Aktivierung di -tert- Butyldicarbonat ( Boc 2 O ) durch Wasserstoffbrückenbildung gegabelt mit dem C-2 Wasserstoff der 1-Alkyl -3-methylimidazolium -Kation vorgesehen.

Sarkar, S. R. Roy, N. Parikh, A. K. Chakraborti, *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 7132-7140.



In einem Verfahren zur Friedel- Crafts- Insertion von Acetylen mit Säurechloriden in Chloraluminat-Ionenflüssigkeiten, die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten nicht nur dazu dient, die Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff oder 1,2-Dichlorethan zu vermeiden , sondern auch Nebenreaktionen unterdrückt , und ermöglicht ein einfacheres Reinigungsverfahren , wodurch eine Reihe von aromatischen und aliphatischen  $\beta$  - Chlorvinyl Ketone in hoher Ausbeute und Reinheit .

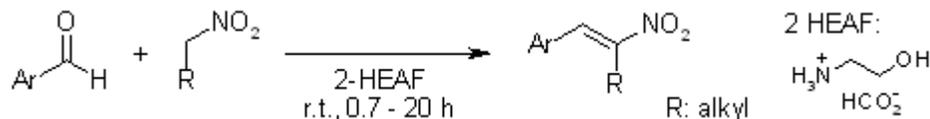
D. J. M. Snelders, P. J. Dyson, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 4048-4051.



Eine Strategie für die asymmetrische Michael -Addition von Aldehyden an Nitroolefine mit einem Katalysatorsystem aus einem organischen Katalysator in Kombination mit ionischen Flüssigkeit unterstützt Benzoessäure gibt ausgezeichnete diastereo- und Enantioselektivitäten . Ein bemerkenswertes

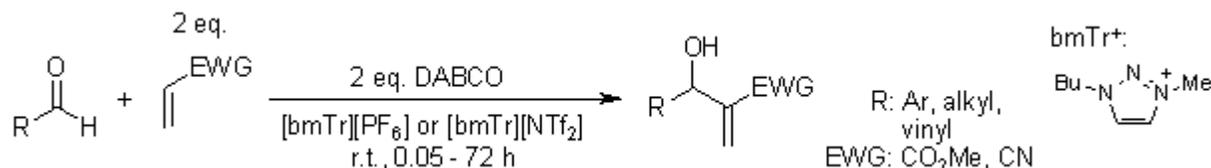
Merkmal dieses Systems ist, dass organokatalytischer kann der Katalysator mehr als 12 mal , ohne signifikanten Verlust der Enantioselektivität wiederverwendet werden

D. Sarkar, R. Bhattarai, A. D. Headley, B. Ni, *Synthesis*, **2011**, 1993-1997.



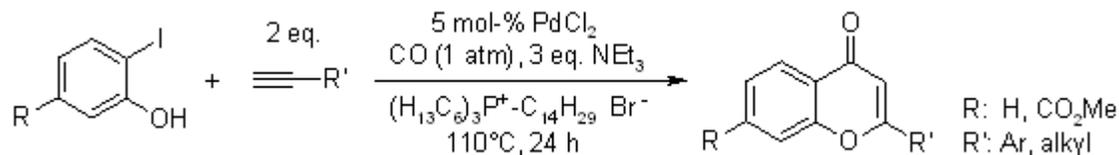
2- Hydroxyethylammoniumformiat als kostengünstige und aufgabenspezifische ionische Flüssigkeit fördert wirksam die Kondensation von Nitroalkanen mit verschiedenen Aldehyden zu  $\beta$  - Nitrostyrole in sehr guten Ausbeuten bei Raumtemperatur zu erzeugen. Diese Reaktion ist nicht mit einer gefährlichen organischen Lösungsmittel und toxische Katalysator . Die ionische Flüssigkeit kann zurückgewonnen und für die nachfolgenden Reaktionen wiederverwendet werden.

Alizadeh, M. M. Khodaei, A. Eshgi, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 8295-8298.



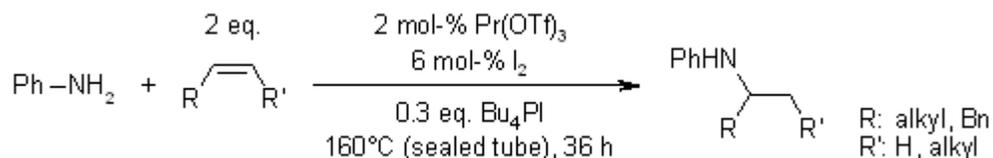
Die neuen 1,3-Dialkyl- 1,2,3- triazolium ionischen Flüssigkeiten [ bmTr ] [ PF6 ] und [ bmTr ] [ NTf2 ] unter basischen Bedingungen und geeignete Medien für Reaktionen mit Basen als gemeinsame 1,3- chemisch inert Dialkylimidazolium ionischen Flüssigkeiten wie [ BMIM ] [ PF6 ] . [ bmTr ] [ PF6 ] und [ bmTr ] [ NTf2 ] waren effizient Reaktionsmedien für die Baylis- Hillman-Reaktion .

Y. Jeong, J.-S. Ryu, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 4183-4191.



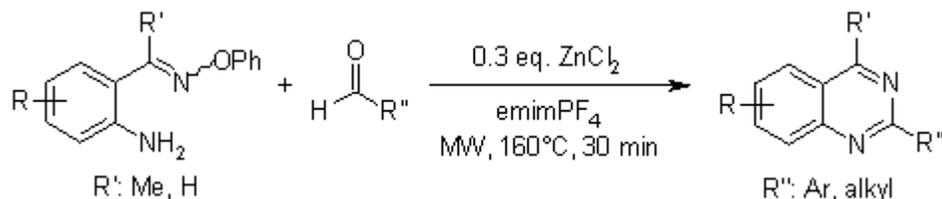
Eine hoch effiziente und selektive Palladium -katalysierte LigafreienCyclocarbonilierungsreaktion o- Jodphenole mit terminalen Acetylenen unter Atmosphärendruckliefert CO diversifizierten Chromonen in sehr guten Ausbeuten . Die Verwendung eines Phosphoniumsalzes ionische Flüssigkeit als Reaktionsmedium erhöht die Effizienz des Cyclocarbonilierungsreaktion .

Q. Yang, H. Alper, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 948-950.



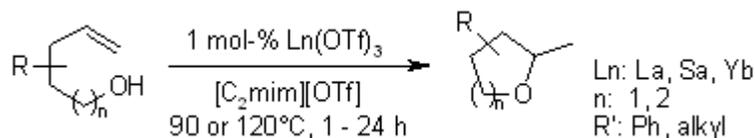
Eine effiziente intermolekulare Hydroaminierung nichtaktivierter Alkene mit Anilinen durch Lanthanidsalze katalysierten gibt Markownikow-Produkte in guten Ausbeuten.

P. Yin, T.-P. Loh, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 3791-3793.



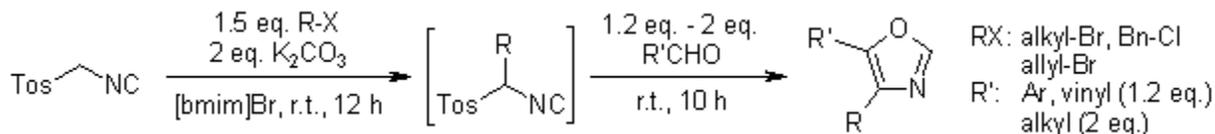
Eine rasche und bequeme RadikalbasisSynthese von funktionalisierten quinazolines beruht auf Mikrowellen-vermittelte Reaktionen von O-Phenyl Oxime mit Aldehyden in Gegenwart von ZnCl<sub>2</sub>. Das Verfahren funktioniert auch mit Alkyl-, Aryl- und heterocyclischen Aldehyden und für eine Vielzahl von Substituenten im Benzolteiles des Moleküls.

F. Portela-Cubillo, J. S. Scott, J. C. Walton, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 4934-4942.



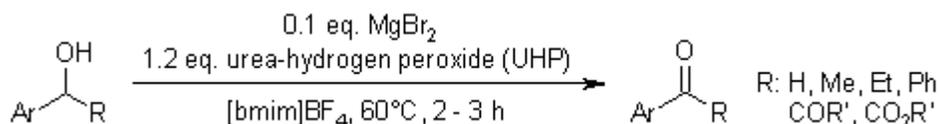
Lanthanoidtriflate sind effiziente Katalysatoren für die intramolekulare Markownikow-Hydroalkoxylierung / Cyclisierung von Primär- / Sekundär und aliphatische / aromatische Hydroxyalkene in Raumtemperatur ionische Flüssigkeiten ( RTILs ) an fünf- und sechsgliedigen Sauerstoffheterozyklen in sehr guten Ausbeuten.

A. Dzudza, T. J. Marks, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 1523-1526.



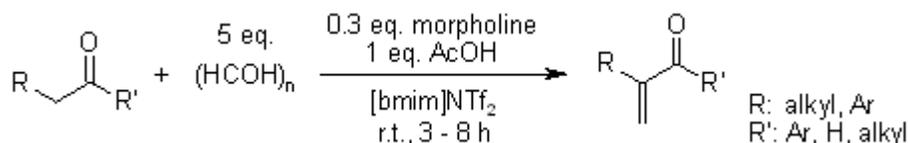
Eine verbesserte Eintopf van Leusen Oxazolsynthese mit Tosylmethylisocyanid ( TosMIC ), aliphatische Halogenide und verschiedenen Aldehyden in ionischen Flüssigkeiten erlaubt die Herstellung von 4,5-disubstituierten Oxazole in hohen Ausbeuten. Die wiedergewonnenen ionischen Flüssigkeiten können als Lösungsmittel für sechs Läufe ohne signifikanten Verlust der Ausbeute verwendet werden.

B. Wu, J. Wen, J. Zhang, J. Li, Y.-Z. Xiang, X.-Q. Yu, *Synlett*, **2009**, 500-504.



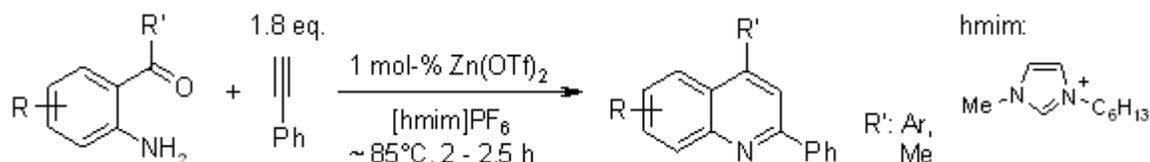
Harnstoff - Wasserstoffperoxid in Gegenwart einer katalytischen Menge von Magnesiumbromid effizient oxidiert primären und sekundären Benzylalkoholen zu den entsprechenden aromatischen Aldehyden und Ketonen.

H. J. Park, J. C. Lee, *Synlett*, **2009**, 79-80.



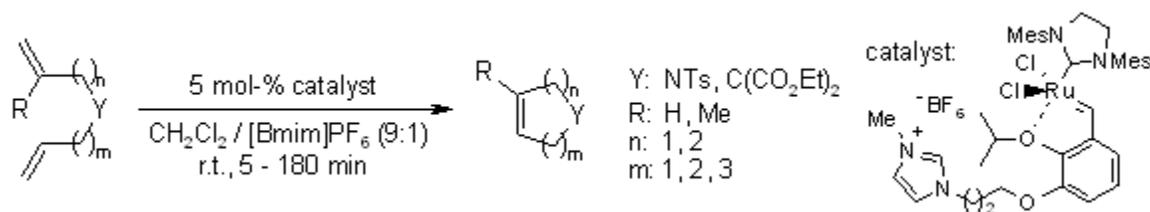
Die Anwendung der 1-Butyl-3-methylimidazolium -basierten ionischen Flüssigkeit [ BMIM ] [ NTf2 ] als Lösungsmittel aktiviert sauber  $\alpha$  - methylenations von Carbonylverbindungen in kurzer Zeit und guten Ausbeuten. Diese ionische Flüssigkeit wurde , ohne die Reaktionsraten oder Renditen über sieben Läufe wiederverwendet.

J. A. Vale, D. F. Zanchetta, P. J. S. Moran, J. A. R. Rodrigues, *Synlett*, **2009**, 75-78.



Ein umweltfreundliches Verfahren ermöglicht die Synthese von 2,4- disubstituierten Chinoline über Meyer- Schuster -Umlagerung von 2- Aminoaryl Ketone und Phenylacetylenen in Gegenwart einer katalytischen Menge von Zink trifluormethansulfonat in der ionischen Flüssigkeit [ HMIM ] PF6 . Die ionische Flüssigkeit kann recycelt werden.

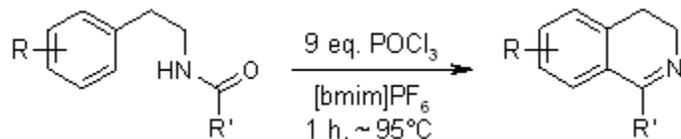
R. Sarma, D. Prajapati, *Synlett*, **2008**, 3001-3005.



Eine ionische Flüssigkeit unterstützt Rutheniumcarbenkomplex für Ringschlussmetathese bei der Konstruktion verwendet werden fünf bis achtgliedrige Ringe mit hoher Wirksamkeit und guter

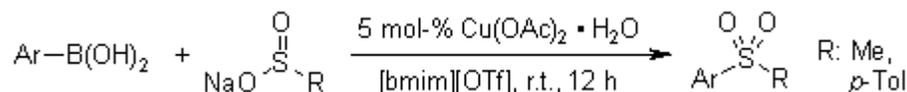
Recyclingfähigkeit.

H. Wakamatsu, Y. Saito, M. Masubuchi, R. Fujita, *Synlett*, **2008**, 1805-1808.



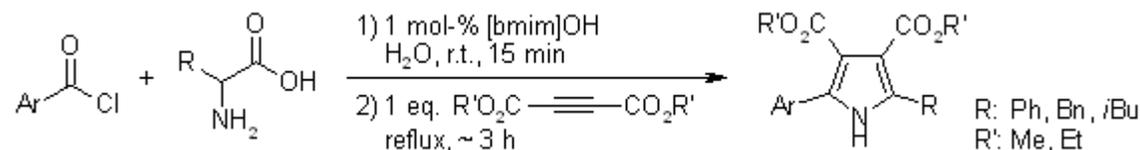
Die Raumtemperatur ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphate ([BMIM]PF<sub>6</sub>) ist eine umweltfreundliche Lösungsmittel für die Herstellung des aktivierten 3,4-Dihydroisochinoline Derivate durch Bischler-Napieralski-Cyclisierung unter milden Bedingungen mit ausgezeichneter Reinheit und Ausbeute.

Z. M. A. Judeh, C. B. Ching, J. Bu, A. McCluskey, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 5089-5091.



Eine milde und effiziente Kupfer-katalysierte Kreuzkupplung von Arylboronsäuren mit Sulfinensäuresalzen bietet eine breite Palette von Alkylaryl- und Diaryl Sulfone in guten Ausbeuten unter Umgebungsbedingungen. Die Verwendung einer ionischen Flüssigkeit ermöglicht eine günstige Abtrennung des Produktes und das Recycling von Kupferkatalysator.

M. L. Kantam, B. Neelima, B. Sreedhar, R. Chakravarti, *Synlett*, **2008**, 1455-1458.



Ein Grund funktionalisierten ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium-Hydroxid ([BMIM]OH), katalysiert die Drei-Komponenten-Kondensationsreaktion der Säurechloride, Aminosäuren und Dialkylacetylenedicarboxylates in Wasser zu funktionalisierten Pyrrolen in hohen Ausbeuten.

I. Yavari, E. Kowsari, *Synlett*, **2008**, 897-899.