

## Ioonsed vedelikud (ioonvedelikud)

Lahustid, mis on:

- "Häälestatavate" omadustega
- Tuleohutud
- Huvitavaid reaktsioone võimaldavad ("Rohelised", Keskkonnasõbralikud)

19.04.2020

1

## Ioonsed vedelikud

- Need on ioonidest koosnevad vedelikud
- Sisuliselt soolad, mis **on toatemperatuuril vedelad**
  - See toob kaasa omaduste tuntava erinevuse molekulaarsetest vedelikest

19.04.2020

2

## Ajalugu

- 1914 Walden sünteesis **etüülammooniumnitraadi**, sulamistäpp 12 °C
- Järgnevate aastakümnete jooksul avastati veel mitmesuguseid ioonseid vedelikke
  - Enamus neist kloroaluminaat-anioonidega  $\text{AlCl}_4^-$  (katiooniks näiteks  $\text{Na}^+$ )
  - Tetraheksüülammoonium bensoaat

C.M. Gordon, *Appl. Catal. A* 2001, 222, 101-107

## Ajalugu

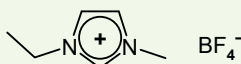
- Tekkisid ka rakendused
  - Aluminaat-süsteemid leidsid kasutust alumiiniumiga katmise juures
  - Oli ka üksikuid muid rakendusi
- Kloroaluminaat-soolade probleemid:
  - Kardavad niiskust
  - On küllaltki agressiivsed
    - reageerivad näiteks alkoholide ja atsetooniga
    - korrodeerivad

19.04.2020

4

## Läbimurre

- 1992 Wilkes'i grupp teatas, et on sünteesinud uudeid soolaid:
  - niiskuse- ja hapniku suhtes püsivad
  - sulamistemperatuurid on toatemperatuuril või alla selle
  - Üks nendest: **1-Etüül-3-metüül-imidasoolium tetrafluoroboraat** ([EMIM] [BF<sub>4</sub>]):



J.S. Wilkes, J. Zaworotko *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1992, 13, 965-967

## [EMIM] [BF<sub>4</sub>]

- Sulamistemperatuur: **15 °C**
- Tihedus: **1.24 g/cm<sup>3</sup>**
- Aururõhk: **praktiliselt puudub**
- Keemistemperatuur: **praktiliselt puudub**
- Elektrijuhtivus: **12 mS/cm**
- $E_T^N = 0.71$
- Lahustuvus:
  - Veega seguneb
  - Apolaarsetes lahustites (eeter, etüülatsetaat, toluen) ei lahustu

19.04.2020

6

## Ajalugu

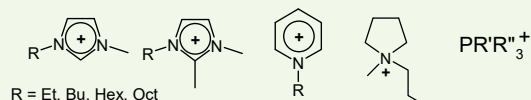
- Sellest ajast peale on valdkond plahvatuslikult arenema hakanud
- Praegu ilmub aastas selle teema peale sadu publikatsioone
- Potentsiaalsed kasutusvalad: katalüüs, eraldamisprotsessid, elektrokeemilised vooluallikad, ...

19.04.2020

7

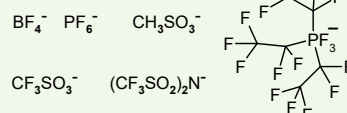
## Näited ioonidest

- Katioonid:



R = Et, Bu, Hex, Oct

- Anioonid:



CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>

19.04.2020

8

## Nõuded ioonidele

- Katioonid
  - Inertsus niiskuse ja hapniku suhtes
  - Halb pakkuvus, asümmeetrilisus
- Anioonid
  - Inertsus niiskuse ja hapniku suhtes
  - Nõrk koordineeruv võime (nõrk ligand)
  - Nõrk vesiniksideme aktseptor

19.04.2020

9

## Ioonvedelikud

- Neid ioone võib koostises kasutada igasugustes kombinatsioonides
- See annab omaduste varieerimiseks ulatuslikud võimalused

19.04.2020

10

**Värdlus:**

Ioonevedelike omadused	MeOH	33	0.76	0.55
	PhCH <sub>2</sub> OH	13	0.61	5.47
	DMSO	46	0.44	1.99
	Tsükloheksanoon	16	0.28	2.02

Katioon	Anioon	mp (°C)	t <sub>sec</sub> (°C)	ε	E <sub>1</sub> <sup>+</sup>	Tihedus (g/cm <sup>3</sup> , 298K)	Viskoossus (mPa s, 298K)	V	AN	T
[EMIM] <sup>+</sup>	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	15	280		0.71	1.24, 1.34	34, 113	+	+	-
[BMIM] <sup>+</sup>	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	-95, -75		14	0.87	1.17		+		-
[HMIM] <sup>+</sup>	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	-82, <-50	290		0.71	1.15	195	+-	+-	-
[OMIM] <sup>+</sup>	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	-88, -76	290		0.67	1.11	422, 473	+-	+	-
[EMIM] <sup>+</sup>	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	58-68								
[BMIM] <sup>+</sup>	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	-8, 6.5, 16		14	0.67	1.36	312, 272	-	-	-
[HMIM] <sup>+</sup>	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	-73, -68	300		0.66	1.3	548	-	+	-
[OMIM] <sup>+</sup>	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	-74			0.62	1.3	734			
[EMIM] <sup>+</sup>	[TfO] <sup>-</sup>	-12	340	16.5		1.39	37	+	+	-
[BMIM] <sup>+</sup>	[TfO] <sup>-</sup>	17	300	13	0.67	1.30	89	+	+	-
[HMIM] <sup>+</sup>	[TfO] <sup>-</sup>	28	300					-	+	-
[EMIM] <sup>+</sup>	[Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	-16	280	12	0.68	1.53	26			
[HMIM] <sup>+</sup>	[Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	-9	275	15	0.64	1.37	44	-	+	-
[OMIM] <sup>+</sup>	[Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	-50	280		0.63	1.33	91	-	+	-
[ODMIM] <sup>+</sup>	[Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	62	300					-	+	+

Andmed: [www.ionicliquids-merck.de](http://www.ionicliquids-merck.de), [www.ionitec.com](http://www.ionitec.com), [www.sial.com](http://www.sial.com), [www.solvent-innovation.com](http://www.solvent-innovation.com)

19.04.2020

12

## Sulamistemperatuur

- Paneb paika kasutatava temperatuuriala alumise piiri
- Tavalised lahustid:
  - Vesi 0 °C
  - Etanool -114 °C
  - Heksaan -95 °C
  - Kloroform -64 °C
  - DMSO 19 °C

19.04.2020

12

## Sulamisentalpia

- Sulamistemperatuuri paneb põhiosas paika sulamisentalpia
  - 1 mooli aine entalpiamuut sulamisel
- Mõjutab ka sulamisentroopia
  - Entroopiamuut on positiivne
- Mida kõrgem on aine sulamisentalpia, seda kõrgemal temperatuuril aine sulab

19.04.2020

13

## Kristalsete ioonsete ainete sulamisentalpia

- Kristalse ioonse aine korral mõjutavad sulamisentalpiat:
  - **ioonide tõmbumise elektrostaatiline energia**
    - Jääb ka sulas olekus alles
    - Kuid ionide orientatsioon pole siis enam energiamiinimumile vastav
  - **Sideme kovalentne komponent**
    - Seal, kus ta esineb, mõjutab väga palju, sest
      - kovalentne side on suunaline ja katkeb sulamisel
      - Kovalentse sideme energia on kõrge
  - **Dispersioonijõud**
    - Mõjutavad vähe, sest sulas olekus on nad ca sama intensiivsed

19.04.2020

14

## Sulamistemperatuur

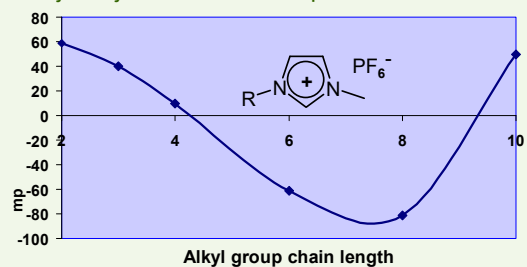
- Keerukamad soolad:
  - Ammooniumkloriid 340 °C
  - Metüülammooniumkloriid 233 °C
  - Dimetüülammooniumkloriid 160 °C
  - Trimetüülammooniumkloriid 283 °C
  - Tetrametüülammooniumkloriid 369 °C
  - Tetrapropüülammooniumkloriid 241 °C
  - Tetrabutüülammooniumkloriid 83-86 °C

19.04.2020

15

## Sulamistemperatuur

- Palju mõjutab alküülrühma pikkus:

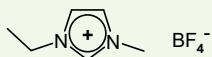


19.04.2020

© Chemada, www.chemada.com, used with permission

## Sulamistemperatuur

- Lisanditel on väga suur mõju sulamistemperatuurile:



- Sulamistemperatuurid, mis on kirjanduses avaldatud (°C):  
15, 5.8, 12.0, 12.5, 11, 14.6

K.R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, *Pure Appl. Chem.* 2000, 72, 2275-2287

## Viskoossus

- Katiooni alküülrühma pikendades **langeb sulamistemperatuur**
  - C = 8 kandis on miinimum, edasi hakkab tõusma
- ... **tõuseb viskoossus**
  - Võrdluseks, mõnede lahustite viskoossus 25 °C juures (mPa·s):
    - vesi 1.0, benseen 0.60, etüüleeter 0.22
    - glütserool 934
- ... ja **alaneb juhtivus**

Andmed: [www.ionicliquids-merck.de](http://www.ionicliquids-merck.de)

18

## Viskoossus

- Ioonsete vedelike viskoossus on tavalistest lahustitest kõrgem
- Viskoossus **alaneb eksponentsiaalselt temperatuuri tõustes**

19.04.2020

19

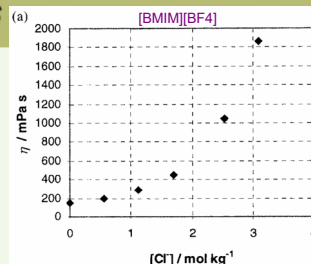
## Viskoossus

- Viskoossus sõltub tugevasti lisanditest
- Sõltuvus on **eksponentsiaalne**:

- Kloriidi lisand:

– [BMIM] [BF<sub>4</sub>]

- Kloriidi 0.01 M,  $\eta = 154$  mPa·s
- Kloriidi 0.50 M,  $\eta = 201$  mPa·s



K.R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, *Pure Appl. Chem.* 2000, 72, 2275-2287

## Termostabiilsus

- Mida laiem temperatuuride ala, seda kasulikum materjal
- Ioonsetel vedelikel keemistemperatuuri kui sellist pole, nad lagunevad keema hakkamata
- Aururõhk on praktiliselt olematu kuni lagunemistemperatuurini välja

19.04.2020

21

## Termostabiilsus

- Stabiilsus kõrgel temperatuuril on kombinatsioon:
  - Termodünaamiline stabiilsus
  - Kineetiline stabiilsus
- Lagunemine ei toimu mitte kiirelt ühel konkreetsel temperatuuril
  - Lagunemisreaktsioonid on aeglased
  - Ioonsete vedelike soojusjuhtivus on madal (osaliselt kõrge viskoossuse tõttu)

19.04.2020

22

## Termostabiilsus

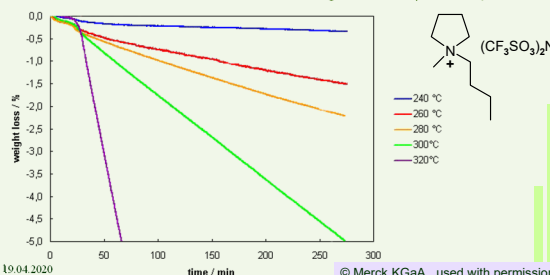
- Enamik kasutatavamaid ioonseid vedelikke on probleemideta pikaajaliselt kasutatavad **temperatuurini 200 °C**
- Lühiajaliselt märksa kõrgema temperatuurini
- Otsingute üheks fookuseks on tõsta pikaajalise kasutamise temperatuur ca 300 °C-ni

19.04.2020

23

## Termostabiilsus

- Massikao kiirus kuumutamisel - termogravimeetria
- Siit on näha, miks konkreetsel lagunemistemperatuuril pole



19.04.2020

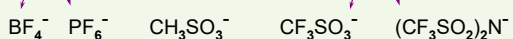
© Merck KGaA, used with permission

## Termostabiilsus

- Anioon mängib rohkem rolli

Eraldavad  
kuumutamisel  
HF ja  
H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Stabiilsuse  
kohapealt  
ühed  
parimad



- Suurt rolli mängivad ka lisandid

19.04.2020

25

## Lahustuvus

- loonsed vedelikud ei lahustu mittepolaarsetes orgaanilistes ühendites
  - Eetrid, alkaanid, ...
- See loob võimaluse kasutada neid faasiülekandekatalüütiliste reaktsioonide juures
  - Pole lihtne leida lahusti, mis lahustaks suhteliselt madala polaarsusega aineid, kuid samas ise ei lahustuks näiteks eetris
- Mitmed neist ei lahustu ka vees**

19.04.2020

26

## Hüdrofoobsus/hüdrofiilsus

- On väga kasulik, kui ioonne vedelik ei lahustu vees
  - Ekstragendid
  - Faasiülekande-katalüüsi reaktsioonid

19.04.2020

27

## Hüdrofoobsus/hüdrofiilsus

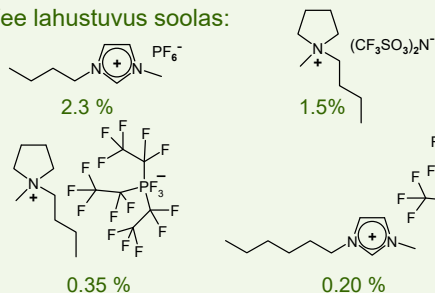
- Vees lahustuvus sõltub tugevasti ehitusest
  - Katiooni "sabade" pikkusest
  - Aniooni fluorisisaldusest

19.04.2020

28

## Hüdrofoobsus/hüdrofiilsus

- Vee lahustuvus soolas:

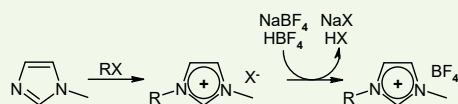


Andmed: [www.ionicliquids-merck.de](http://www.ionicliquids-merck.de)

29

## Saamine

- Tüüpiline reaktsiooniskeem:



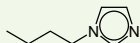
- X võib olla Br, Cl

19.04.2020

30

## Rakendused: Eraldamine

- BASIL™ protsess (BASF):
  - Paljude tööstuslike reaktsioonide käigus (esterdamine jne) tekivad happed
  - Enamasti eraldatakse aluseid kasutades, mis annavad tahke soola – tehnoloogiale probleem
  - Parem on kasutada alust, mis annab vedela soola, 1-alküülimidasool:
  - Tekkivad soolad on reaktsioonitemperatuuril vedelad ja eraldatakse kihistumise teel

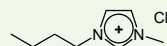


19.04.2020

31

## Rakendused: lahustamine

- **Tselluloos** on atraktiivne tooraine
  - Levinuim orgaaniline ühend ja taastuv ressurss
  - Loodus toodab (uuendab) igal aastal 40 mrd tonni
- Probleem: **tselluloos ei lahustu eriti kuskil**
- Selgus, et lahustub [BMIM<sup>+</sup>][Cl<sup>-</sup>]-s
  - Kuni sisalduseni 10% (25%)



19.04.2020

32

## Rakendused: katalüüs

- Homogeenne katalüüs
  - Tööstuses domineerib üldiselt heterogeenne katalüüs
  - Üks põhilisi eeliseid on produktide katalüsaatorist eraldamise kergus
  - Samas oleks homogeenne katalüüsi korral
    - Reaktsioonid paremini kontrollitavad
    - Tingimused sageli pehmemad
  - **Põhiline probleem on sel juhul:**
    - katalüsaatori ja saaduste eraldamine
    - Katalüsaatori taaskasutamise võimaldamine

19.04.2020

33

## Rakendused: katalüüs

- ... Homogeenne katalüüs
  - Need probleemid on homogeenet katalüüsi aastakümneid tõrjunud
  - On kasutatud kahefaasilisi süsteeme vesi : orgaaniline lahusti
    - Katalüsaator veefaasis, reagentid ja saadused org faasis
    - Samas, Paljud katalüsaatorid/reagentid ei lahustu vees või lagunevad

19.04.2020

34

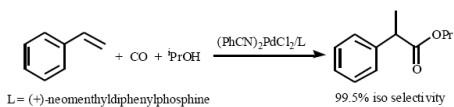
## Rakendused: katalüüs

- ... Homogeenne katalüüs
  - Võimalik lahendus: **loonne vedelik : Orgaaniline lahusti**
  - Eelised:
    - Reaktsioon kulgeb homogeenes keskkonnas
    - Veefaasi pole (saab töötada vettkartvate reagentidega)
    - Lihtsustatud eraldamine:
      - Katalüsaator (sageli siirdemetallide kompleksid) on ioones vedelikus
      - Reagentid ja saadused on orgaanilises faasis
    - Korduvkasutamine

19.04.2020

35

## Karbonüülimine

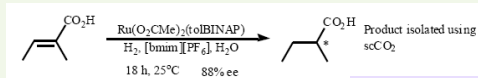


© Bentham Science Publishers Ltd, used with permission

- Väga kõrge regioselektiivsus
- Saaduse saab destilleerida välja või ekstraheerida
- Katalüsaator jääb IL sisse ja saab korduvkasutada

D. Clarke et al *Curr. Topics in Med. Chem.* 2004, 4, 729-771

## Hüdrogeenimine

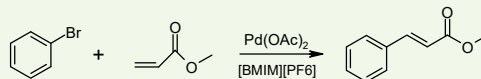


© Bentham Science Publishers Ltd. used with permission

- Asümmeetriline
- Korduvkasutuse võimalusega
  - Katalüsaator IL faasis
- Produkti eraldamine superkriitilise CO<sub>2</sub> abil

D. Clarke et al *Curr. Topics in Med. Chem.* 2004, 4, 729-771

## Heck'i reaktsioon



- Väga hea trans-selektiivsus
- Reaktsioon ammu tuntud, kuid vähe kasutatud
- Võtmeküsimus on hinnalise katalüsaatori taaskasutamine
- IL keskkonnas on see võimalik:
  - Katalüsaator jääb ioonssesse vedelikku
  - Saadus ekstraheeritakse

19.04.2020

38

## Friedel-Crafts'i alküleerimine

- Võtmereaktsioon alküülbenseenide tootmiseks
  - Maailmatoodang: 2.5 milj tonni aastas
  - Intermediaadid alküülbenseensulfonaatide tootmisel (pesupulbrid, surfaktandid, määrded, ...)
  - Praegune tehnoloogia kasutab AlCl<sub>3</sub> ja HF
- IL baasil:

– Saagis kõrgem

– Ohtlike ainete kasutamine tagasihoidlikum

© Bentham Science Publishers Ltd. used with permission

D. Clarke et al *Curr. Topics in Med. Chem.* 2004, 4, 729-771

## Ioosete vedelike rohelisus?

- Neid peetakse „rohelisteks“ lahustiteks, kuid
  - Taaskasutamine pole alati võimalik
  - Puhastamine on raske
    - Võib olla vaja solventekstraktsiooni ja siis on „rohelisus“ küsimärgi all
  - Produktide eraldamiseks võib ka olla vaja solventekstraktsiooni
    - Abiks on CO<sub>2</sub>
  - Ka tavalisi lahusteid saab taaskasutada
  - Keskkonnaohtlikkus pole teada
- **Tulemus: Rohelise silti kasutatakse üha vähem**

19.04.2020

40