

Ioonsed vedelikud (ioonvedelikud)

Lahustid, mis on:

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

7.05.2018

1

Ioonsed vedelikud

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

7.05.2018

2

Ajalugu

- 1914 Walden sünteesis **etüülammooniumnitraadi**, sulamistäpp 12 °C
- Järgnevate aastakümnete jooksul avastati veel mitmesuguseid ioonseid vedelikke
 - Enamus neist kloroaluminaat-anioonidega AlCl_4^- (katiooniks näiteks Na^+)
 - Tetraheksüülammoonium bensoaat

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

Ajalugu

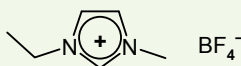
- Tekkisid ka rakendused
 - Aluminaat-süsteemid leidsid kasutust alumiiniumiga katmise juures
 - Oli ka üksikuid muid rakendusi
- Kloroaluminaat-soolade probleemid:
 - Kardavad niiskust
 - On küllaltki agressiivsed
 - reageerivad näiteks alkoholide ja atsetooniga
 - korrodeerivad

7.05.2018

4

Läbimurre

- 1992 Wilkes'i grupp teatas, et on sünteesinud uudeid soolasid:
 - niiskuse- ja hapniku suhtes püsivad
 - sulamistemperatuurid on toatemperatuuril või alla selle
 - Üks nendest: **1-Etüül-3-metüül-imidasoolium tetrafluoroboraat** ([EMIM] [BF₄]):



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

[EMIM] [BF₄]

- Sulamistemperatuur: **15 °C**
- Tihedus: **1.24 g/cm³**
- 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

7.05.2018

6

Ajalugu

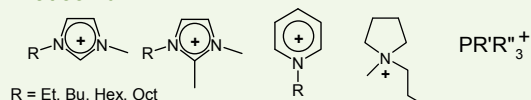
- Sellest ajast peale on valdkond plahvatuslikult arenema hakanud
- Praegu ilmub aastas selle teema peale sadu publikatsioone
- Potentsiaalsed kasutusvalad: katalüüs, eraldamisprotsessid, elektrokeemilised vooluallikad, ...

7.05.2018

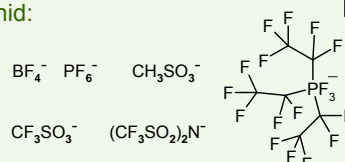
7

Ioonsed vedelikud

- Katioonid:



- Anioonid:



7.05.2018

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

7.05.2018

9

Ioonsed vedelikud

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

7.05.2018

10

Võrdlus:

| | | |
|----------------------|----|------|
| MeOH | 33 | 0.76 |
| PhCH ₂ OH | 13 | 0.61 |
| DMSO | 46 | 0.44 |
| Tsükloheksanoon | 16 | 0.28 |

Ioonvedelike omadused

| Katioon | Anioon | mp (°C) | t _{sec} (°C) | ε | E _{1/2} ⁺ | Tihedus (g/cm ³ , 298K) | Viskoossus (mPa s, 298K) | V | AN | T |
|----------------------|----------------------------------|-------------|-----------------------|------|-------------------------------|------------------------------------|--------------------------|---|----|---|
| [EMIM] ⁺ | [BF ₄] ⁻ | 15 | 280 | | 0.71 | 1.24, 1.34 | 34, 113 | + | + | - |
| [BMIM] ⁺ | [BF ₄] ⁻ | -95, -75 | | 14 | 0.67 | 1.17 | | + | | - |
| [HMIM] ⁺ | [BF ₄] ⁻ | -82, <-60 | 290 | | 0.71 | 1.15 | 195 | + | + | - |
| [OMIM] ⁺ | [BF ₄] ⁻ | -88, -76 | 290 | | 0.67 | 1.11 | 422, 473 | + | + | - |
| [EMIM] ⁺ | [PF ₆] ⁻ | 58-68 | | | | | | | | |
| [BMIM] ⁺ | [PF ₆] ⁻ | -8, 6.5, 16 | | 14 | 0.67 | 1.36 | 312, 272 | - | | - |
| [HMIM] ⁺ | [PF ₆] ⁻ | -73, -68 | 300 | | 0.66 | 1.3 | 548 | - | + | - |
| [OMIM] ⁺ | [PF ₆] ⁻ | -74 | | | 0.62 | 1.3 | 734 | | | |
| [EMIM] ⁺ | [TfO] ⁻ | -12 | 340 | 16.5 | | 1.39 | 37 | + | + | - |
| [BMIM] ⁺ | [TfO] ⁻ | 17 | 300 | 13 | 0.67 | 1.30 | 89 | + | + | - |
| [HMIM] ⁺ | [TfO] ⁻ | 28 | 300 | | | | | - | + | - |
| [EMIM] ⁺ | [Tf ₂ N] ⁻ | -16 | 280 | 12 | 0.68 | 1.53 | 26 | | | |
| [HMIM] ⁺ | [Tf ₂ N] ⁻ | -9 | 275 | 15 | 0.64 | 1.37 | 44 | - | + | - |
| [OMIM] ⁺ | [Tf ₂ N] ⁻ | -50 | 280 | | 0.63 | 1.33 | 91 | - | + | - |
| [ODMIM] ⁺ | [Tf ₂ N] ⁻ | 62 | 300 | | | | | - | + | + |

Andmed: www.ionicliquids-merck.de, www.lolitec.com, www.sial.com, www.solvent-innovation.com

Sulamistemperatuur

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

7.05.2018

12

Sulamisentapia

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

7.05.2018

13

Kristalsete ioonsete ainete sulamisentapia

- Kristalse ioonse aine korral mõjutavad sulamisentapiat:
 - **ioonide tõmbumise elektrostaatiline energia**
 - Jääb ka sulas olekus alles
 - Kuid ioonide 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

7.05.2018

14

Sulamistemperatuurid

- **Eeltoodud põhimõtted on lihtsustatud**
- **Sulamistemperatuuride ennustamine pole lihtne**

7.05.2018

15

Sulamistemperatuur

- Anorgaanilised soolad (T_s , ΔH_s):
 - Naatriumkloriid 803 °C, 28.0 kJ/mol
 - Kaaliumkloriid 770 °C, 26.5 kJ/mol
 - Tseesiumkloriid 645 °C, 20.3 kJ/mol
 - Need on peaaegu puhta ioonilise sidemega
- Otsustavaks saab **ioonide suuruste erinevus**
- Mida sarnasema suurusega ioonid
 - seda kõrgem võreenergia
 - seda kõrgem sulamistemperatuur

7.05.2018

16

Sulamistemperatuur

- Anorgaanilised soolad:
 - Kaltsiumnitraat 561 °C, 21.3 kJ/mol
 - Kaltsiumsulfaat 1450 °C, 28.0 kJ/mol
 - Kaltsiumoksiid 2570 °C, 50.2 kJ/mol
- Mida rohkem on sideme iseloom kovalentne, seda kõrgem sulamistemperatuur
- Nende ainete juures on otsustavaks sideme **kovalentne komponent!**

7.05.2018

17

Sulamistemperatuur

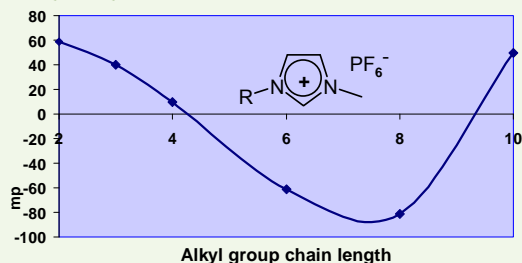
- Keerukamad soolad:
 - Ammooniumkloriid 340 °C
 - Metüülammooniumkloriid 233 °C
 - Dimetüülammooniumkloriid 160 °C
 - Trimetüülammooniumkloriid 283 °C
 - Tetrametüülammooniumkloriid 369 °C
 - Tetrapropüülammooniumkloriid 241 °C
 - Tetrabutüülammooniumkloriid 83-86 °C

7.05.2018

18

Sulamistemperatuur

- Palju mõjutab alküülrühma pikkus:

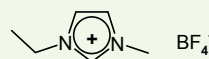


7.05.2018

© 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

21

Viskoossus

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

7.05.2018

22

Viskoossus

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

$$\eta = \eta_0 e^{-\frac{x}{a}}$$

- Kloriidi lisand:
 - [BMIM] [BF4]
 - 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
- Ioosetel vedelikel keemistemperatuuri kui sellist pole, nad lagunevad keema hakkamata
- Aururõhk on praktiliselt olematu kuni lagunemistemperatuurini välja

7.05.2018

24

Termostabiilsus

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

7.05.2018

25

Termostabiilsus

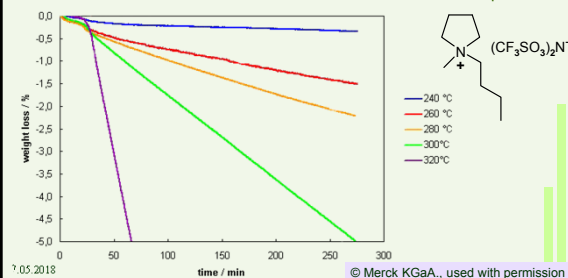
- Enamik kasutatavamaid ioonseid vedelikke on probleemideta pikaajaliselt kasutatavad **temperatuurini 200 °C**
- Lühiajaliselt märksa kõrgema temperatuurini
- Otsingute üheks fookuseks on tõsta pikaajalise kasutamise temperatuur ca 300 °C-ni

7.05.2018

26

Termostabiilsus

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



7.05.2018

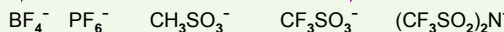
© Merck KGaA, used with permission

Termostabiilsus

- Anioon mängib rohkem rolli

Eraldavad kuumutamisel HF ja H₃BO₃/H₃PO₄

Stabiilsuse kohapealt ühed parimad



- Suurt rolli mängivad ka lisandid

7.05.2018

28

Lahustuvus

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

7.05.2018

29

Hüdrofoobsus/hüdrofiilsus

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

7.05.2018

30

Hüdrofoobsus/hüdrofiilsus

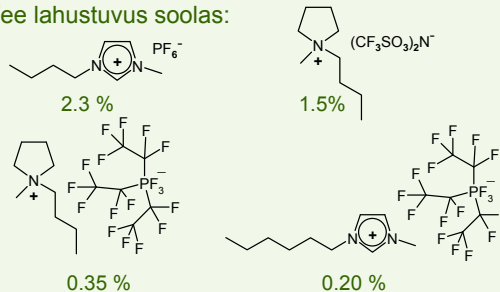
- Vees lahustuvus sõltub tugevasti ehitusest
 - Katiooni "sabade" pikkusest
 - Aniooni fluorisisaldusest

7.05.2018

31

Hüdrofoobsus/hüdrofiilsus

- Vee lahustuvus soolas:

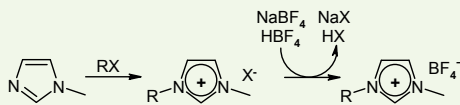


Andmed: www.ionicliquids-merck.de

32

Saamine

- Tüüpiline reaktsiooniskeem:



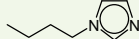
- X võib olla Br, Cl

7.05.2018

33

Rakendused: Eraldamine

- BASIL™ protsess (BASF):

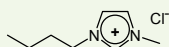
- Paljude tööstuslike reaktsioonide käigus (esterdamine jne) tekivad happed
- Enamasti eraldatakse aluseid kasutades, mis annavad tahke soola – tehnoloogiale probleem
- Parem on kasutada alust, mis annab vedela soola, 1-alküülimidasool:
 
- Tekkivad soolad on reaktsioonitemperatuuril vedelad ja eraldatakse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

7.05.2018

34

Rakendused: lahustamine

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



7.05.2018

35

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

7.05.2018

36

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

7.05.2018

37

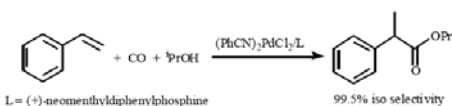
Rakendused: katalüüs

- ... 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 ioonses vedelikus
 - Reagentid ja saadused on orgaanilises faasis
 - Korduvkasutamine

7.05.2018

38

Karbonüülimine

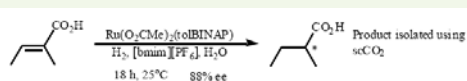


© Bentham Science Publishers Ltd. used with permission

- 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

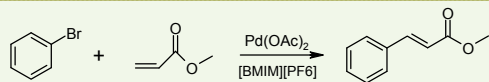


© Bentham Science Publishers Ltd. used with permission

- Asümmeetriline
- Korduvkasutuse võimalusega
 - Katalüsaator IL faasis
- Produkti eraldamine superkriitilise CO₂ abil

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

Heck'i reaktsioon



- Reaktsioon ammu tuntud, kuid vähe kasutatud
- Võtmeküsimus on hinnalise katalüsaatori taaskasutamine
- IL keskkonnas on see võimalik:
 - Katalüsaator jääb ioonsesse vedelikku
 - Saadus ekstraheeritakse

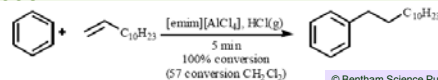
7.05.2018

41

Friedel-Crafts'i alküleerimine

- Võtmereaktsioon alküülbenseenide tootmiseks
 - Maailmatoodang: 2.5 milj tonni aastas
 - Intermediaadid alküülbenseensulfonaatide tootmisel (pesupulbrid, surfaktandid, määrded, ...)
 - Praegune tehnoloogia kasutab AlCl₃ ja HF

- IL baasil:



© Bentham Science Publishers Ltd. used with permission

- Saagis kõrgem
- Ohtlike ainete kasutamine tagasihoidlikum

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

loonsete vedelike roheline?

- Neid peetakse „rohelisteks“ lahustiteks, kuid
 - Taaskasutamine pole alati võimalik
 - Puhastamine on raske
 - Võib olla vaja solventekstraktsiooni ja siis on „roheline“ küsimärgi all
 - Produktide eraldamiseks võib ka olla vaja solventekstraktsiooni
 - Abiks on CO₂
 - Ka tavalisi lahusteid saab taaskasutada
 - Keskkonnaohtlikkus pole teada
- Tulemus: Rohelise silti kasutatakse üha vähem

7.05.2018

43