

Ioonsed vedelikud

Lahustid, mis on:

"Häälestatavate" omadustega
Tuleohutud
("Rohelised", Keskkonnasõbralikud)

28.04.2011

1

Ioonsed vedelikud

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

28.04.2011

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

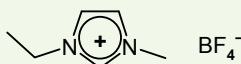
- Tekkisid ka rakendused
 - Aluminaat-süsteemid leidsid kasutust alumiiniumiga katmise juures
 - Oli ka üksikuid muid rakendusi
- Kloroaluminaat-soolade probleemid:
 - Kardavad niiskust
 - On küllaltki agressiivsed
 - reageerivad näiteks alkoholide ja atsetooniga
 - korrodeerivad

28.04.2011

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**
- Elektri juhtivus: **12 mS/cm**
- Lahustuvus:
 - Veega seguneb
 - Apolaarsetes lahustites (eeter, etüülatsetaat, toluen) ei lahustu

28.04.2011

6

Ajalugu

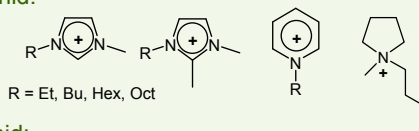
- Sellest ajast peale on valdkond plahvatuslikult arenema hakanud
- Praegu ilmub aastas selle teema peale sadu publikatsioone
- Potentsiaalsed kasutusvaldkonnad: katalüüs, eraldamisprotsessid, elektrokeemilised vooluallikad, ...

28.04.2011

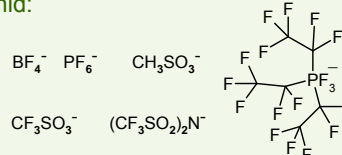
7

Ioonsed vedelikud

- Katioonid:



- Anioonid:



28.04.2011

8

Nõuded ioonidele

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

28.04.2011

9

Ioonsed vedelikud

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

28.04.2011

10

Ioosete vedelike omadused

Katioon	Anioon	mp (°C)	t _{dec} (°C)	Tihedus (g/cm ³ , 298K)	Viskoosus (mPa s, 298K)	V	AN	T
[EMIM] ⁺	[BF ₄] ⁻	15	280	1.24, 1.34	34, 113	+	+	-
[BMIM] ⁺	[BF ₄] ⁻	-95, -75		1.17		+		-
[HMIM] ⁺	[BF ₄] ⁻	-82, -50	290	1.15	195	+	+	-
[OMIM] ⁺	[BF ₄] ⁻	-88, -76	290	1.11	422, 473	+	+	-
[EMIM] ⁺	[PF ₆] ⁻	58-68						
[BMIM] ⁺	[PF ₆] ⁻	-8, 6, 5, 16		1.36	312, 272	-	-	-
[HMIM] ⁺	[PF ₆] ⁻	-73, -68	300	1.3	548	-	+	-
[OMIM] ⁺	[PF ₆] ⁻	-74		1.3	734			
[EMIM] ⁺	[TfO] ⁻	-12	340	1.39	37	+	+	-
[BMIM] ⁺	[TfO] ⁻	17	300	1.30	89	+	+	-
[HMIM] ⁺	[TfO] ⁻	28	300			-	+	-
[EMIM] ⁺	[Tf ₂ N] ⁻	-16	280	1.53	26			
[HMIM] ⁺	[Tf ₂ N] ⁻	-9	275	1.37	44	-	+	-
[OMIM] ⁺	[Tf ₂ N] ⁻	-50	280	1.33	91	-	+	-
[ODMIM] ⁺	[Tf ₂ N] ⁻	52	300			-	+	+

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

28.04.2011

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

28.04.2011

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

28.04.2011

13

Kristalsete ioonsete ainete sulamisentalpia

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

28.04.2011

14

Sulamistemperatuurid

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

28.04.2011

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

ioonide suuruse erinevus

28.04.2011

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!**

Sideme kovalentne komponent

28.04.2011

17

Sulamistemperatuur

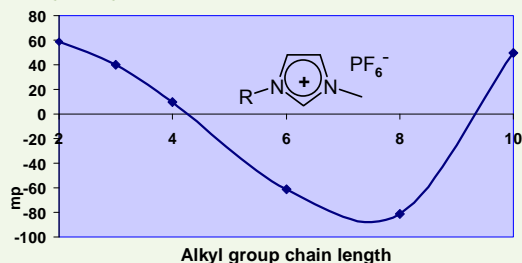
- Keerukamad soolad:
 - Ammooniumkloriid 340 °C
 - Metüülammooniumkloriid 233 °C
 - Dimetüülammooniumkloriid 160 °C
 - Trimetüülammooniumkloriid 283 °C
 - Tetrametüülammooniumkloriid 369 °C
 - Tetrapropüülammooniumkloriid 241 °C
 - Tetrabutüülammooniumkloriid 83-86 °C

28.04.2011

18

Sulamistemperatuur

- Palju mõjutab alküülrühma pikkus:

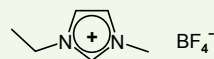


28.04.2011

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

Sulamistemperatuur

- Lisanditel on ülisuur 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**

28.04.2011

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

28.04.2011

24

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)

28.04.2011

25

Termostabiilsus

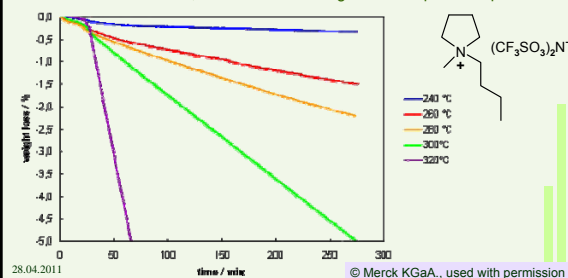
- Enamus kasutatavaid ioonseid vedelikke on probleemideta pikaajaliselt kasutatavad **temperatuurini 200 °C**
- Lühiajaliselt märksa kõrgema temperatuurini
- Otsingute üheks fookuseks on tõsta pikaajalise kasutamise temperatuur ca 300 °C-ni

28.04.2011

26

Termostabiilsus

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



28.04.2011

© Merck KGaA., used with permission

Termostabiilsus

- Anioon mängib rohkem rolli

Eraldavad kuumutamisel HF ja H_3BO_3/H_3PO_4

Stabiilsuse kohapealt ühed parimad



- Suurt rolli mängivad ka lisandid

28.04.2011

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**

28.04.2011

29

Hüdrofoobsus/hüdrofiilsus

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

28.04.2011

30

Hüdrofoobsus/hüdrofiilsus

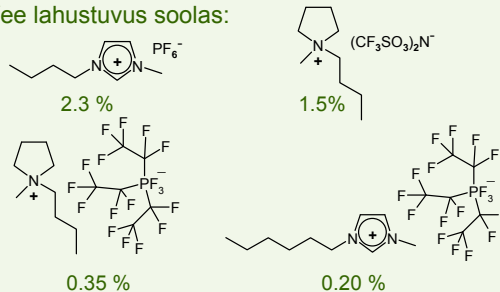
- Vees lahustuvus sõltub tugevasti ehitusest
 - Katiooni "sabade" pikkusest
 - Aniooni fluorisisaldusest

28.04.2011

31

Hüdrofoobsus/hüdrofiilsus

- Vee lahustuvus soolas:

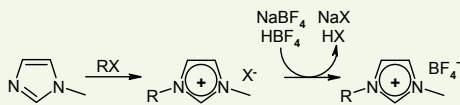


Andmed: www.ionicliquids-merck.de

32

Saamine

- Tüüpiline reaktsiooniskeem:



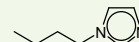
- X võib olla Br, Cl

28.04.2011

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

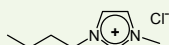


28.04.2011

34

Rakendused: lahustamine

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



28.04.2011

35

Rakendused: katalüüs

- Homogeenne katalüüs
 - Tööstuses domineerib üldiselt heterogeenne
 - 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

28.04.2011

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

28.04.2011

37

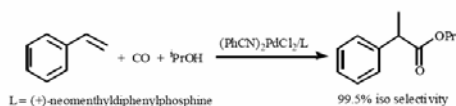
Rakendused: katalüüs

- ... Homogeenne katalüüs
 - Võimalik lahendus: **ioonne 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

28.04.2011

38

Karbonüülimine

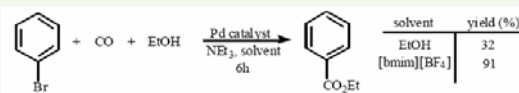


© Bentham Science Publishers Ltd. used with permission

- Väga kõrge regioselectiivsus
- 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

Karbonüülimine

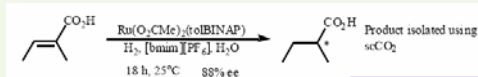


© Bentham Science Publishers Ltd. used with permission

- Võrreldes etanooli kui lahustiga väga kõrge selektiivsus

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

Hüdrogeenimine

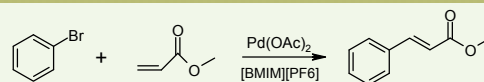


© Bentham Science Publishers Ltd. used with permission

- 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



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

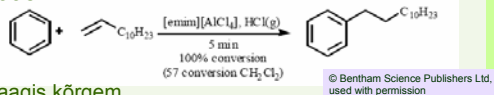
28.04.2011

42

Friedel-Crafts'i alküleerimine

- Võtmereaktsioon alküülbenseenide tootmiseks
 - Maailmatoodang: 2.5 milj tonni aastas
 - Intermediaadid alküülbenseensulfonaatide tootmisel (pesupulbrid, surfaktandid, määrded, ...)
 - Praegune tehnoloogia kasutab AlCl_3 ja HF

- IL baasil:



- Saagis kõrgem
- Ohtlike ainete kasutamine tagasihoidlikum

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

Probleemid ioonsete vedelikega

- Neid peetakse rohelisteks lahustiteks, kuid
 - Taaskasutamine pole alati võimalik
 - Puhastamine võib olla raske
 - Võib olla vaja solventekstraktsiooni ja siis on "roheline" küsimärgi all
 - Produktide eraldamiseks võib ka olla vaja solventekstraktsiooni
 - Abiks on CO_2
 - Ka tavalisi lahusteid saab taaskasutada
 - Keskkonnaohtlikkus pole teada

28.04.2011

44