



UNIVERSITÄT ROSTOCK

**Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
Institut für Chemie
Abteilung Anorganische Festkörperchemie**

Prof. Dr. Martin Köckerling

Vorlesung

Anorganische Chemie VI – Materialdesign

Heute: Magnetische Ionische Flüssigkeiten



Was sind „Ionische Flüssigkeiten“ ?

Definition:

- Ionische Flüssigkeiten (Ionic Liquids, ILs) sind **Salze**, die einen Schmelzpunkt unterhalb von 100 °C haben!
- ILs bestehen aus **diskreten Ionen**!
- Raumtemperatur-Ionische Flüssigkeiten (Room temperature ionic liquids, RTILs) sind Salze, die bereits **unterhalb Raumtemperatur** flüssig sind!





Eigenschaften Ionischer Flüssigkeiten

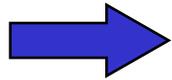
Warum das große wissenschaftliche und technische Interesse?

→ Eigenschaften!

- ~~K~~aum messbarer Dampfdruck → „Green solvent/chemistry“
(200 Mio. Tonne VOC's in Atmosphäre/Jahr)
- ~~S~~chwer brennbar → Sicherheitsfaktor
- ~~W~~eiter Flüssigkeitsbereich bis zu 500 °C
- ~~G~~ute Dispergiereigenschaften
- Ausgezeichnete Lösungseigenschaften für
- organisch und anorganische Substrate
- ~~S~~teuerbare Eigenschaften

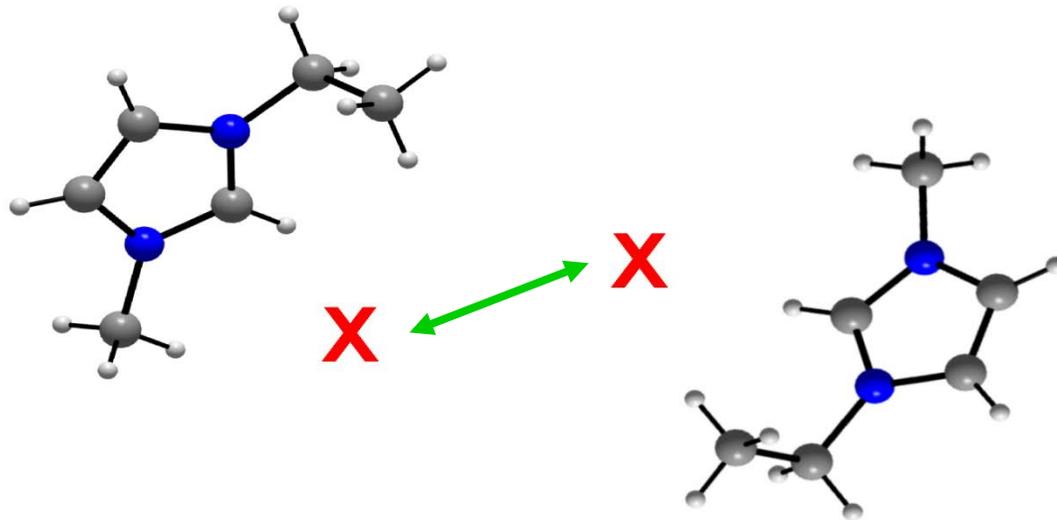


Magnetische Ionische Flüssigkeiten



Struktur-Zusammensetzung-Eigenschaften

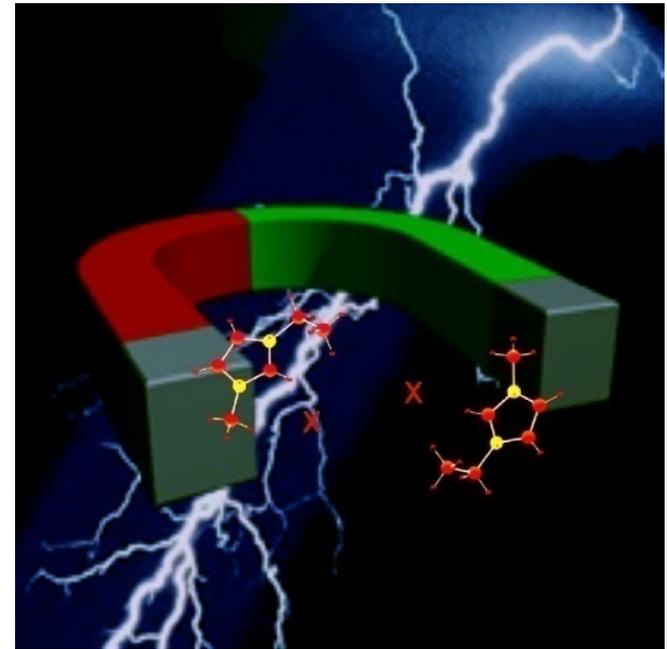
Magnetische Wechselwirkungen





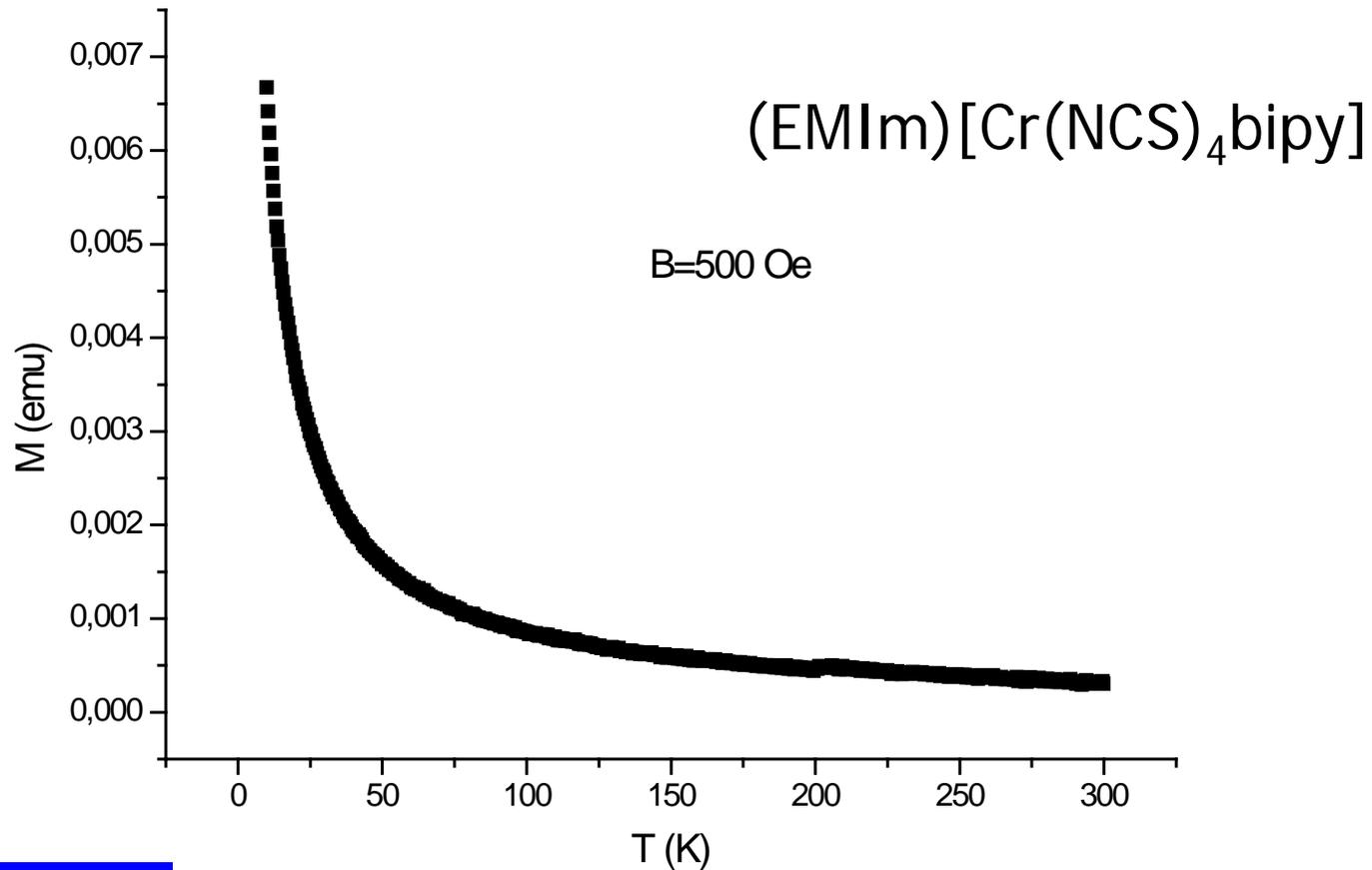
Untersuchung der **magnetischen Wechsekwirkungen** in entsprechenden IL's

Übergangsmetall-Komplexanionen mit einer **negativen Ladung** und einer **high-spin Konfiguration**





Magnetische Ionische Flüssigkeiten: Magnetisierungsdaten





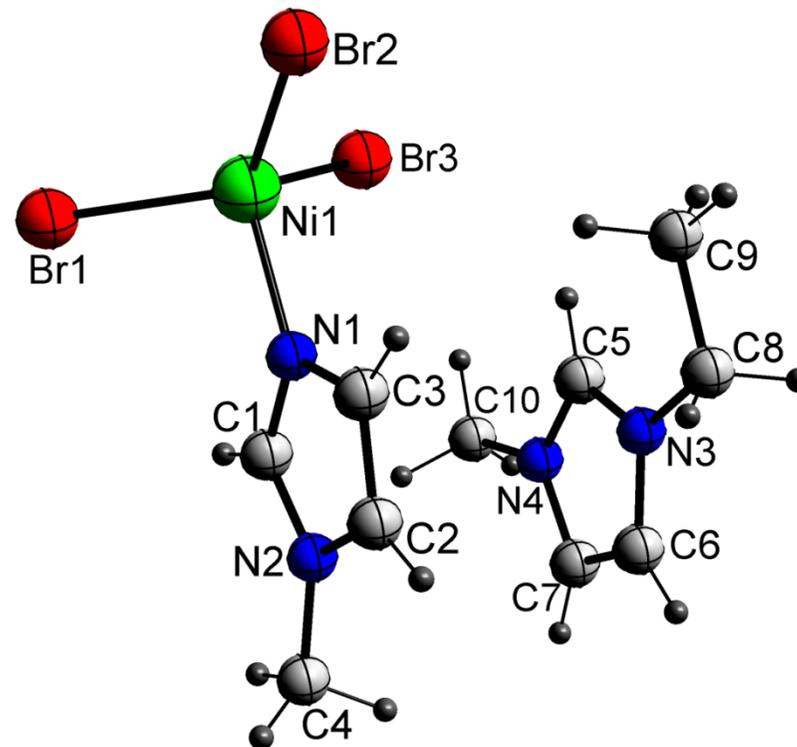
Magnetische Ionische Flüssigkeiten: Unerwartetes

1) Nebenreaktionen



$P2_1/n$

$R1 = 3,81 \%$



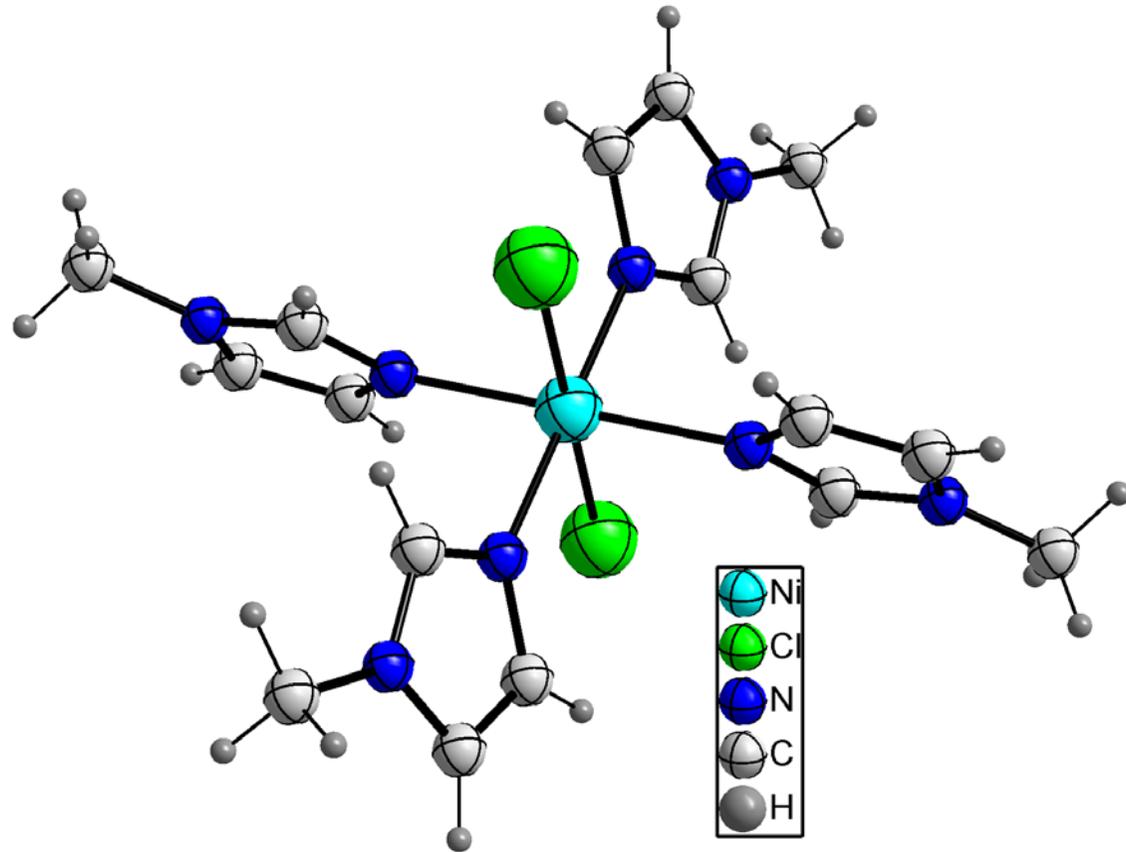


Magnetische Ionische Flüssigkeiten: Unerwartetes



$P2_1/n$

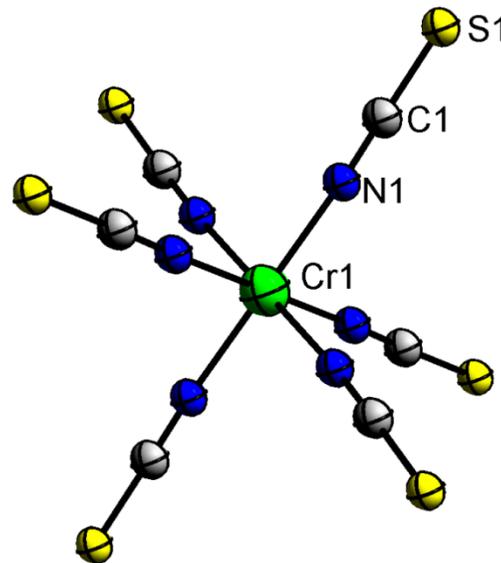
$R1 = 5,94 \%$





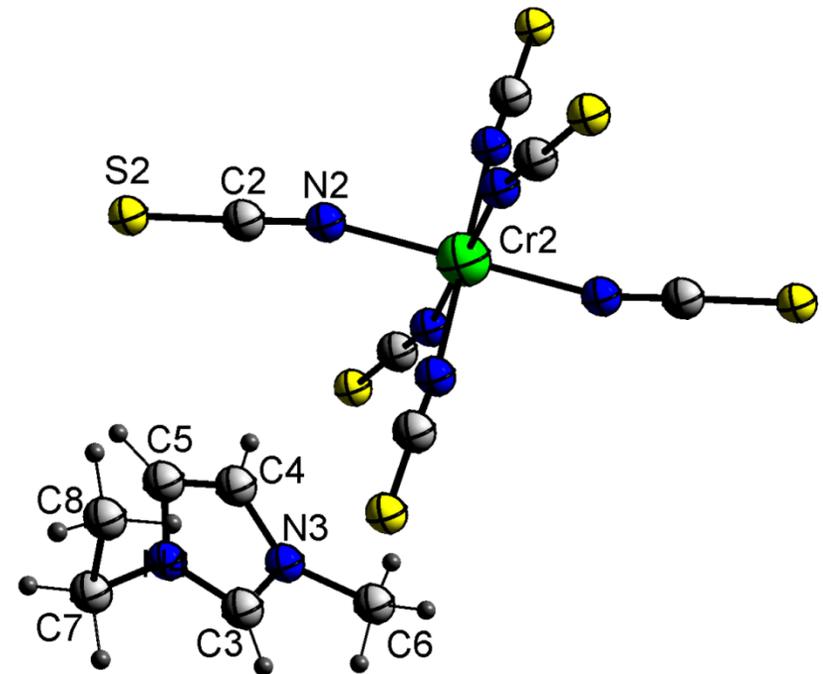
Magnetische Ionische Flüssigkeiten: Unerwartetes

2) Ligandenaustausch



$R\bar{3}$

$R1 = 4,59 \%$





Magnetische Ionische Flüssigkeiten: Neue Strukturergebnisse

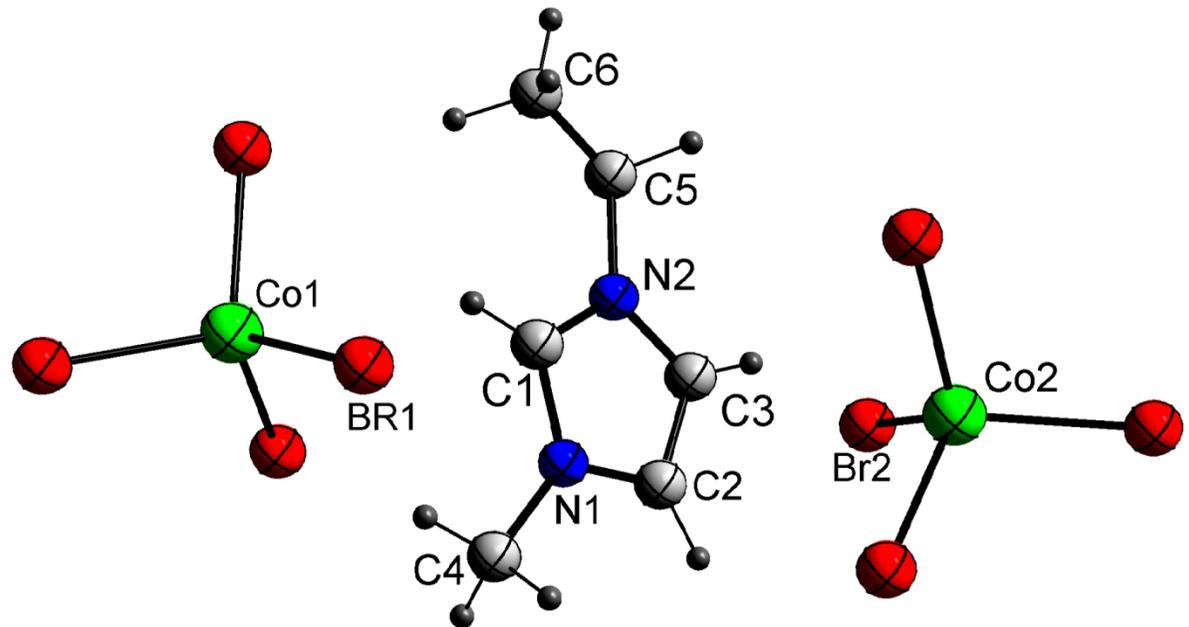
Tetrahalogenide des Co(II) (d^7) oder Ni(II) (d^8) mit verschiedenen Imidazolium-**mono**-Kationen



$I4_1/a$

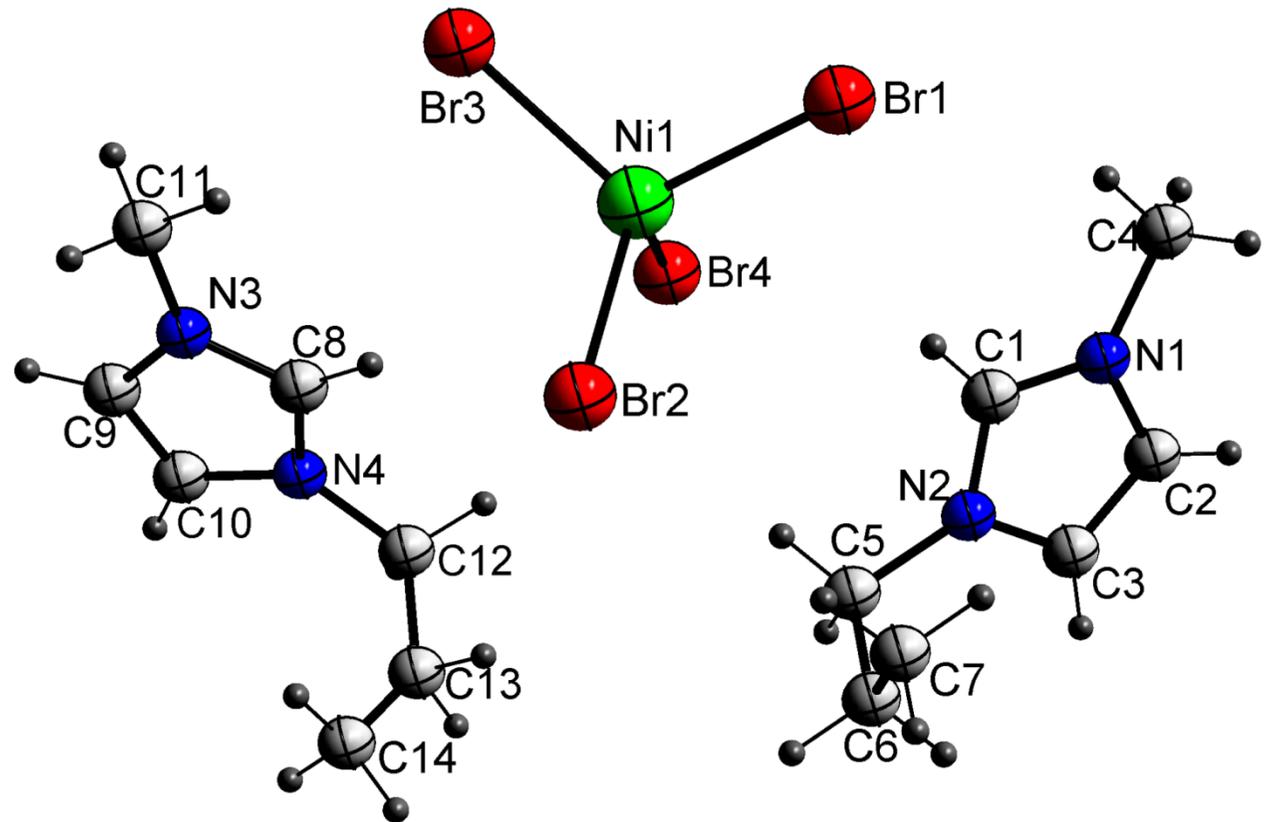
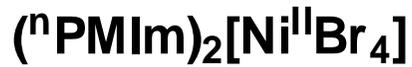
$R1 = 4,27 \%$

Prototyp: **BMIm** $[FeCl_4]$





Magnetische Ionische Flüssigkeiten: Neue Strukturergebnisse



$P2_1/n$

$R1 = 3,20 \%$

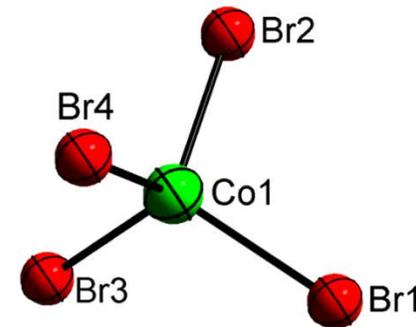


Magnetische Ionische Flüssigkeiten: Neue Strukturergebnisse

Tetrahalogenide des Co(II) (d^7) oder Ni(II) (d^8) mit verschiedenen Imidazolium-**di**-Kationen

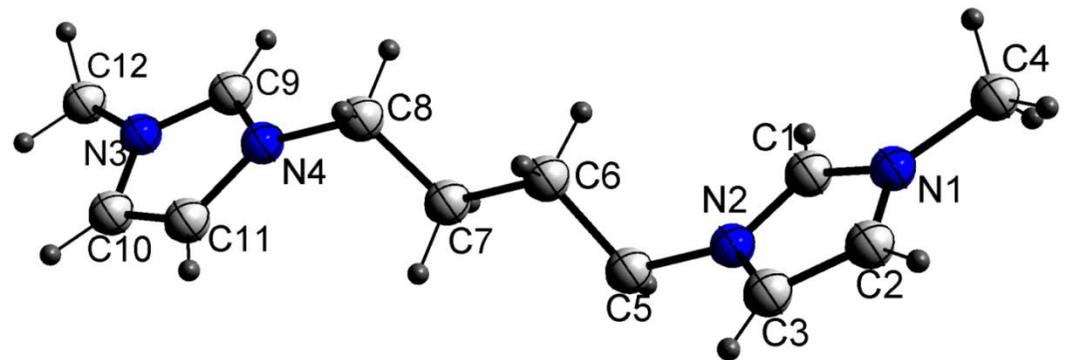
Example: (BMDIm)[CoBr₄]₂ (BMDIm:
3,3'-(butane-1,4-diyl)-bis(1-methyl-imidazolim))

Problem: $T_m > 140\text{ °C}$



P2₁/c

R1 = 3,57 %





Probleme:

- Sehr hohe Viskositäten (Konsistenz von Honig oder Harz)
- Hohe Hydrolyseempfindlichkeit einiger Vertreter
- Wasserunlöslichkeit der anderen Vertreter

➔ Intermolekulare WW zu stark!



Ausweg: Weichere und größere Anionen verwenden:
Pseudohalogenide, Thiocyanate und Cyanate:

4 Beispiele:



Eigenschaften ???

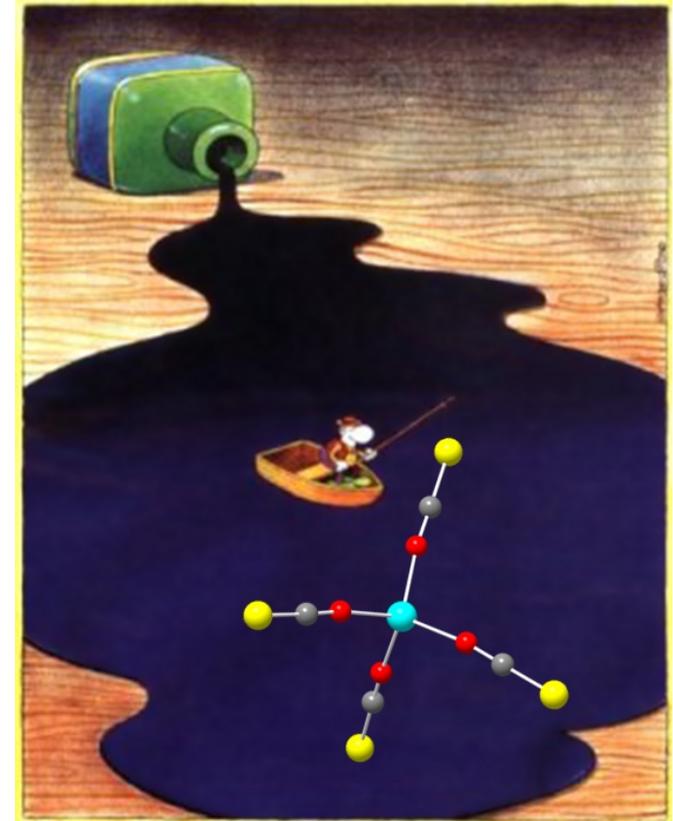


$(\text{BMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$:

Glasübergangstemperatur: $-61\text{ }^\circ\text{C}$

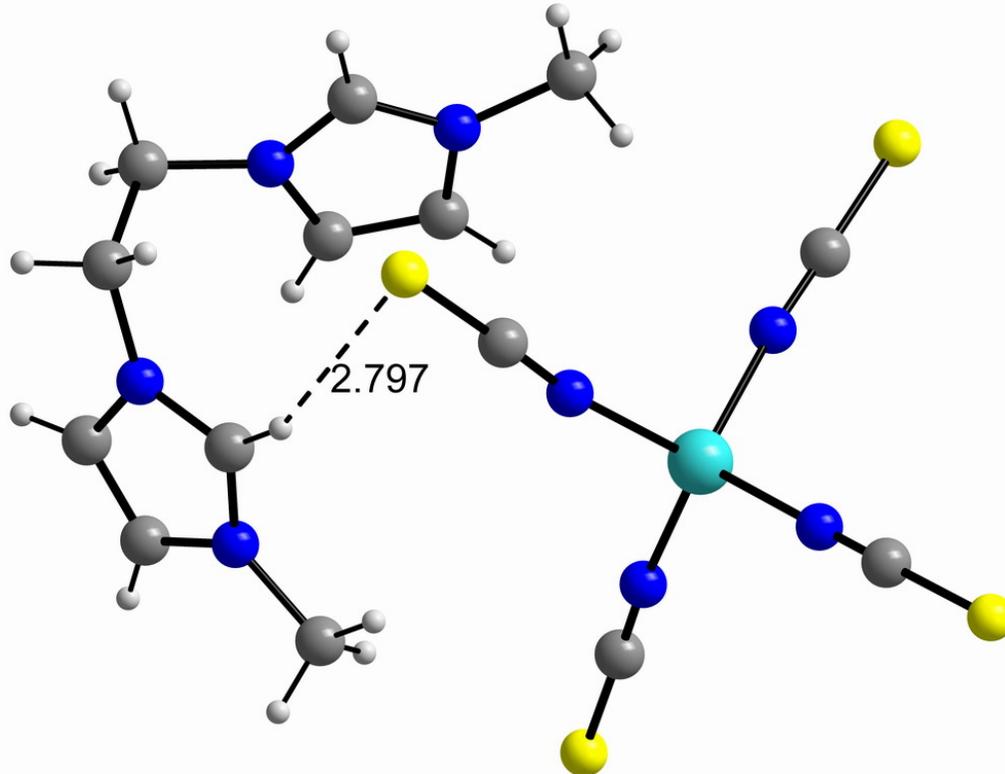
Sehr niedrige Viskosität!

→ „Metalltinte“





Magnetische Ionische Flüssigkeiten: Ergebnisse



(BMIm)₂[Co(NCS)₄]:

**Glasübergangstemperatur:
-60 °C**

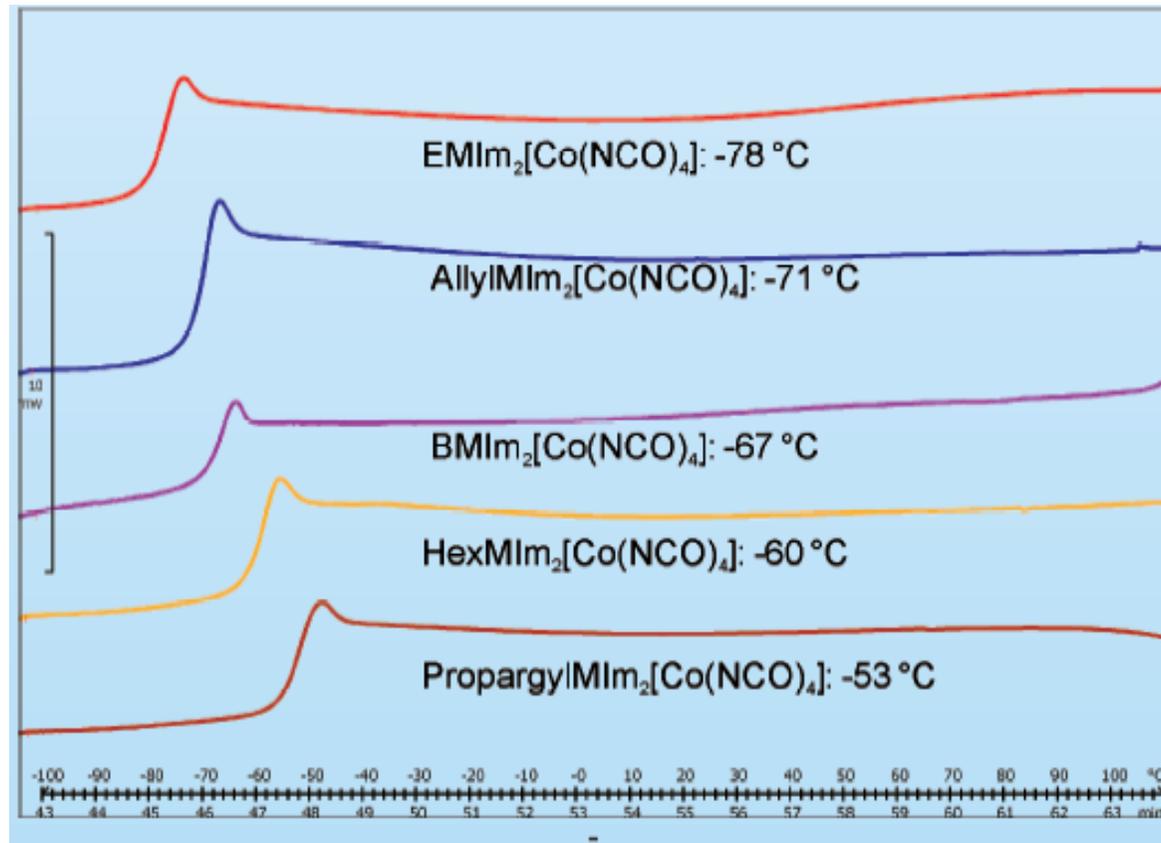
Extrem niedrige Viskosität!



	Schmelzpunkt bzw. Glasübergangstemperatur / °C		
	$[\text{CoBr}_4]^{2-}$	$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	$[\text{Co}(\text{NCO})_4]^{2-}$
(DMIm) ₂	---	83	72
(EMIm) ₂	86	-61	-78
(PMIm) ₂	70	-61	-76
(iPMIm) ₂	102	-52	-70
(BMIm) ₂	45	-61	-67
(iBMIm) ₂	65	-52	-59
(PentMIm) ₂	-50	-60	-62
(HexMIm) ₂	-44	-64	-60
(HeptMIm) ₂	-43	-62	-61
(OctMIm) ₂	-45	-62	-61
(NonMIm) ₂	-44	-58	-61
(AllylMIm) ₂	38	-61	-71
(PropargylMIm) ₂	131	-47	-53
(PeMIm) ₂	218	121	144
(DML) ₂	249	169	161
(DBTMIm) ₂	114	-42	-57

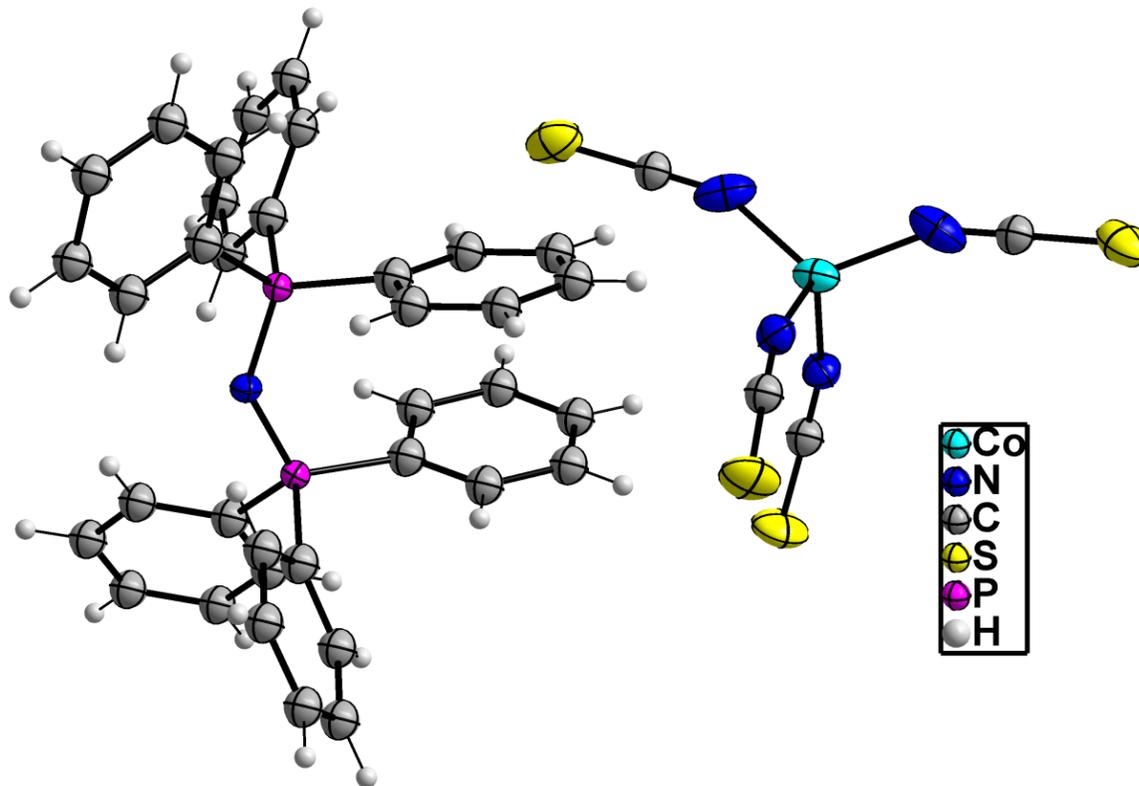


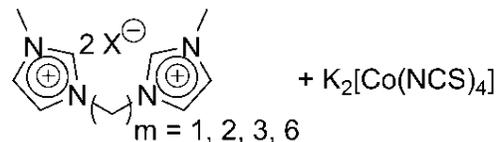
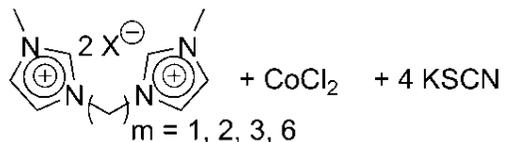
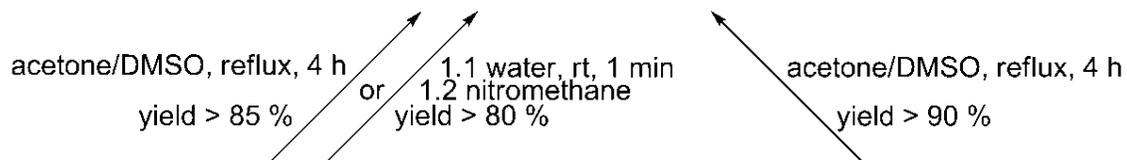
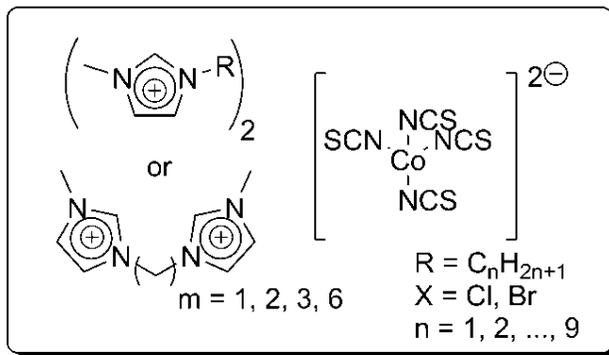
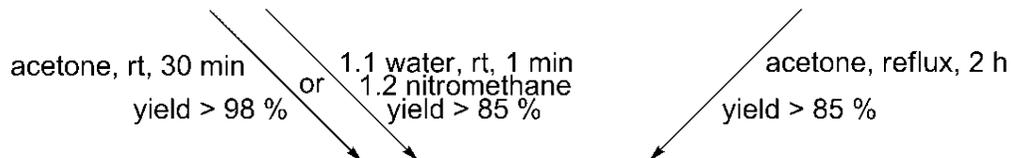
Häufig: Glasübergangstemperaturen, hier Isoyanate:

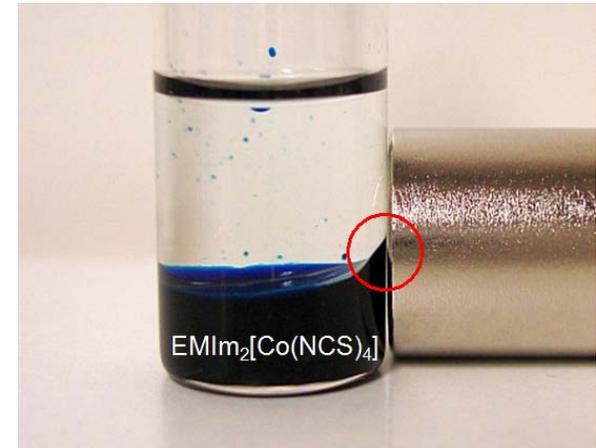
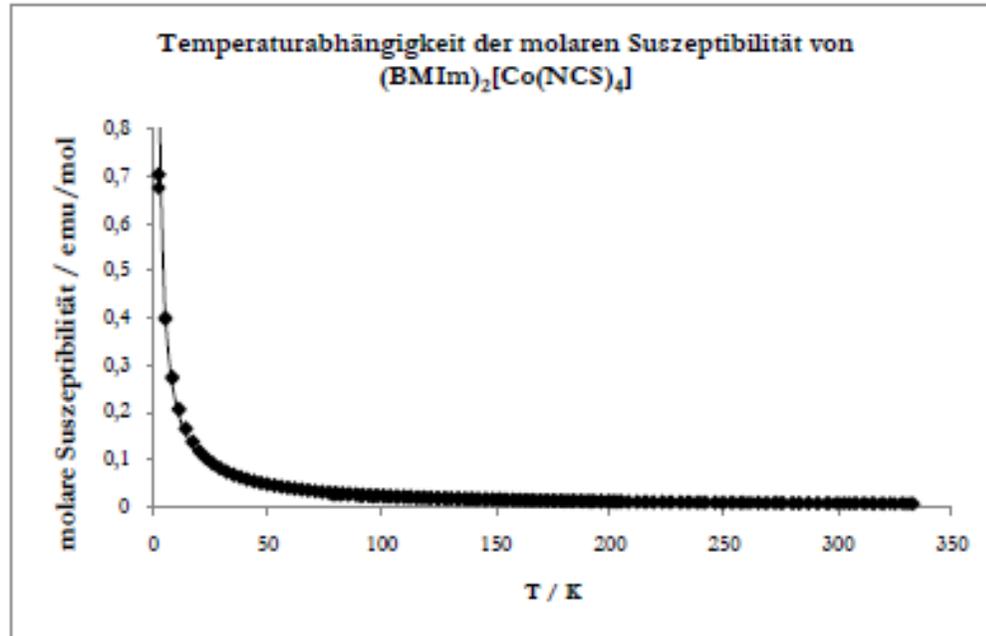




$\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}\}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$, Smp.: 152 °C



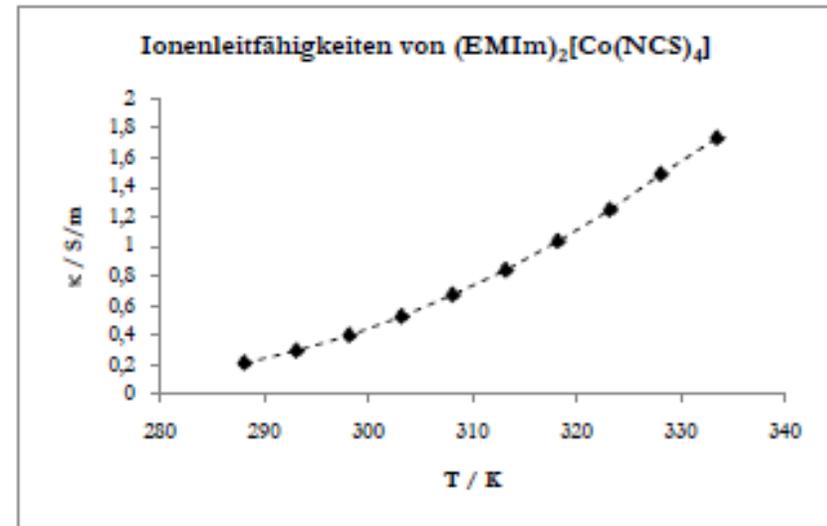
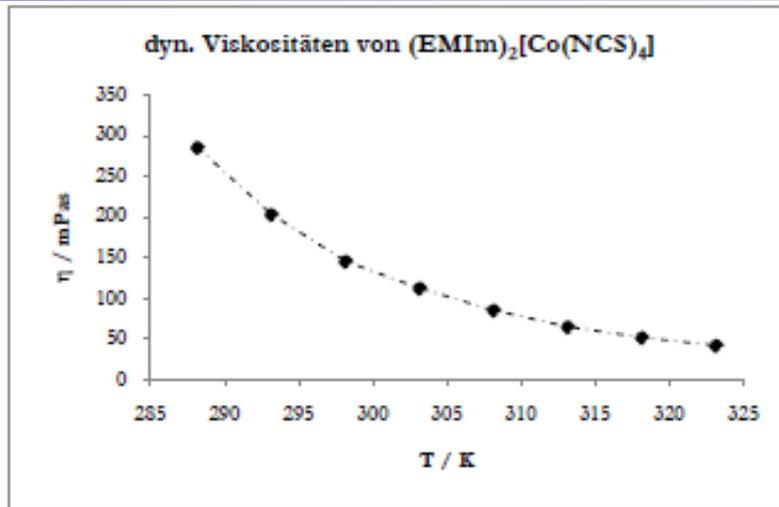




$\mu_{\text{eff}} = 4.40 \mu_{\text{B}}$, (Co^{II} (S = 3/2): $\mu_{\text{eff}} = 3.87 \mu_{\text{B}}$ (spin-only))

T (Curie-Weiss) = -1 K → keine antiferromagnetischen WW !

Entspricht allen Daten ähnlicher Vbdg., und Erwartungen!



T-Abhängigkeit läßt sich durch Vogel-Fulcher-Tammann Gleichungen beschreiben

$\eta(25\text{ °C}) = 145.4\text{ mPa}\cdot\text{s}$, vgl. mit $[PC_6C_6C_6C_{14}][Co(NCS)_4]$: $2436\text{ mPa}\cdot\text{s}$

$\lambda(25\text{ °C}) = 0.400\text{ S}\cdot\text{m}$, vgl. mit $(BmIm)_2[CoCl_4]$: $9.35\cdot 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{m}$

Verdampfungsenthalpie , $\Delta_{\text{vap}}H = 170(1)\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für dikationische IIs gering!

➔ Schwache intermolekulare WW !

T. Peppel, M. Köckerling, M. Geppert-Rybczynska, R. V. Ralys, J. K. Lehmann, S. P. Verevkin & A. Heintz, *Angew. Chem.*, **2010**, *angenommen*.



Übersichtsartikel zu Ionischen Flüssigkeiten

- [1] P. Wasserscheid, W. Keim, *Ang. Chem. Int. Ed.*, Vol. 39, 2000, p. 3772-3789
- [2] P. Wasserscheid, *Chemie in unserer Zeit*, Vol. 37, 2003, p. 52-63
- [3] *Ionic Liquids in Synthesis*, P. Wasserscheid, T. Welton, 1. Aufl. 2002, Wiley-VCH
- [4] *Chemistry in Alternative Reaction Media*, D. J. Adams, P. J. Dyson, S. J. Taverner, 1. Aufl. 2003, Wiley-VCH

.....