

# „Grünere“ Medien für chemische Synthesen und Verfahren\*\*

Martín Avalos, Reyes Babiano, Pedro Cintas,\* José L. Jiménez und Juan C. Palacios

## Stichwörter:

Eutektische Lösungsmittel · Grüne Chemie · Ionische Flüssigkeiten · Polarität

Im 21. Jahrhundert sollten umweltfreundlichere Verfahren in der akademischen Grundlagenforschung und der industriellen Chemie zunehmend berücksichtigt werden. Einige Prinzipien einer solchen „Grünen Chemie“ sind mittlerweile gut etabliert:<sup>[1]</sup> a) umweltverträgliche Strategien (z.B. Katalysesysteme, atomökonomische Synthesen, Verwendung erneuerbarer Rohstoffe), b) Aktivierungsmethoden (z.B. Mikrowellen oder Ultraschall), die bestimmte Umsetzungen beschleunigen und so die Bildung von Nebenprodukten verhindern,<sup>[2]</sup> und c) weniger gefährliche Solventien.<sup>[3]</sup> Das letzte Kriterium würde sehr gut von Wasser erfüllt; noch besser wären solvensfreie Reaktionen, deren Aufarbeitung keine Lösungsmittel benötigt.<sup>[4]</sup>

Eine Sonderstellung unter den polaren Flüssigkeiten genießen 1,3-Dialkylimidazolium-Kationen,<sup>[5]</sup> die mit schwach koordinierenden Anionen zu vielen bei Raumtemperatur flüssigen ionischen Flüssigkeiten (room-temperature ionic liquids; RTILs) kombiniert werden können. Ihre Umweltverträglichkeit gründet auf einem vernachläss-

sigbaren Dampfdruck, der sie gegenüber flüchtigeren organischen Solventien begünstigt.<sup>[6]</sup> Es wurde allerdings darauf hingewiesen, dass sich ILs problematisch verhalten können, wenn sie unter Bedingungen eingesetzt werden, die zur Zersetzung der Kationen oder Anionen führen.<sup>[7]</sup> Überdies sind die toxikologischen Eigenschaften von ILs bislang ungeklärt, sodass weitere Untersuchungen notwendig sind, um ihre Nachhaltigkeit einschätzen zu können.<sup>[8,9]</sup>

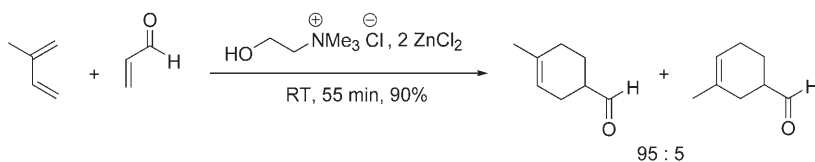
„Grünere“ Alternativen sollten Mischungen aus biologisch abbaubaren Komponenten sein, die über einen weiten Temperaturbereich flüssig sowie thermisch und chemisch beständig sind. Eine derartig niedrig schmelzende Verbindung entsteht aus Cholinchlorid und Harnstoff im Molverhältnis 1:2.<sup>[10]</sup> Diese Mischung schmilzt bereits bei 12 °C, was bemerkenswert ist, wenn man bedenkt, dass die reinen Verbindungen bei 302 °C bzw. 133 °C schmelzen. Der Bildung dieser flüssigen Phase unterliegt dasselbe Prinzip, das auch den Schmelzpunkt von ionischen Verbindungen bestimmt: Je größer die Ionen und je geringer die Ladungen sind, umso weniger Energie muss zum Aufbrechen der Bindung aufgewendet werden, und folglich sinkt der Gefrierpunkt. Während Halogenide von Alkali- und Erdalkalimetallionen (z.B. NaCl, NH<sub>4</sub>Cl bzw. CaCl<sub>2</sub>) nur bei sehr hohen Temperaturen flüssig sind,<sup>[11]</sup> ordnen sich große quartäre Ammoniumionen schlechter in einem Gitter an. Als Folge der geringeren Gitterenergie können diese Verbindungen bei Raumtemperatur als Flüssigkeiten vorliegen.

Wie herkömmliche ILs ist die Cholinchlorid/Harnstoff-Mischung nicht entflammbar und leitfähig. Um derartige Mischungen gegenüber RTILs abzugrenzen, werden sie als „Solventien mit tiefem Eutektikum“ bezeichnet.<sup>[12]</sup> In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass Reaktionen zwischen zwei Feststoffen, die einst als ausschließlich diffusionskontrolliert angesehen wurden, häufig über die Bildung von flüssigen Phasen (Schmelzen) verlaufen.<sup>[13]</sup>

Ein Eutektikum aus Cholinchlorid und Harnstoff löst viele Übergangsmetalloxide,<sup>[14]</sup> was sich industriell bei der Rückgewinnung und Extraktion von Metallen in Mineralminen nutzen ließe. Eutektische Mischungen mit sehr niedrigen Schmelzpunkten sind gleichermaßen aus Metallhalogeniden und Cholinchlorid oder anderen quartären Ammoniumhalogeniden herstellbar.<sup>[15–17]</sup> So weisen ionische Flüssigkeiten aus Cholinchlorid und ZnCl<sub>2</sub> (oder SnCl<sub>2</sub>) im Molverhältnis 1:2 interessante Katalyseeigenschaften auf, sind darüber hinaus nicht feuchtigkeitsempfindlich und können ohne nennenswerten Aktivitätsverlust wiederverwendet werden.<sup>[18]</sup> In dieser Mischung gelingen Diels-Alder-Cycloadditionen glatt bei Raumtemperatur (Schema 1), da die Lewis-Säure beschleunigend wirkt. Diese von zinkhaltigem Cholinchlorid katalysierten Reaktionen sind Zweiphasenprozesse: Das Dienophil löst sich in der ionischen Mischung, wohingegen das weniger polare Dien in einer davon getrennten Phase verbleibt. Am Ende der Reaktion bildet das Produkt ebenfalls eine separate Phase auf dem ioni-

[\*] Dr. M. Avalos, Dr. R. Babiano, Dr. P. Cintas, Dr. J. L. Jiménez, Dr. J. C. Palacios  
Departamento de Química Orgánica  
Facultad de Ciencias-UEX  
06071 Badajoz (Spanien)  
Fax: (+34) 924-271-149  
E-mail: pecintas@unex.es

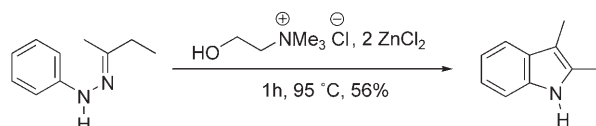
[\*\*] Diese Arbeit wurde im Rahmen des spanischen Netzwerks Nachhaltige Chemie (REQS) durchgeführt und vom Ministerium für Bildung und Wissenschaft unterstützt (Fördernummern BQU2003-05946 und BQU2005-07676).



**Schema 1.** Diels-Alder-Cycloadditionen in eutektischen Mischungen.<sup>[19]</sup>

schen Lösungsmittel, und es kann daher leicht abgetrennt werden.<sup>[19]</sup>

Viele nützliche Umsetzungen sind auf ähnliche Weise durchführbar. Der Anellierungsschritt der Fischer-Indolsynthese verlief in Gegenwart eines Äquivalents Cholinchlorid/ $\text{ZnCl}_2$  (1:2), und die Produkte konnten leicht durch Sublimation aus der ionischen Flüssigkeit entfernt werden.<sup>[20]</sup> Von Alkylmethylketonen abgeleitete Substrate ergaben ausschließlich 2,3-disubstituierte Regioisomere (Schema 2). Ein Hetero-



**Schema 2.** Anellierungsschritt der Fischer-Indolsynthese.<sup>[20]</sup>

genkatalysator aus Cholinhydroxid auf  $\text{MgO}$  eignete sich hervorragend für Aldolreaktionen zwischen Aldehyden und Ketonen.<sup>[21]</sup> Dieses ökologisch verträgliche System war effizienter als jeder andere basische Katalysator.

Da ionische Flüssigkeiten auf Cholinbasis nicht nur Metallsalze, sondern auch wasserstoffbrückenbildende Substrate lösen, sind sie auch für Umsetzungen organischer Verbindungen wie ungeschützter Zucker und sogar Cellulose vorteilhaft (Schema 3). Beispielsweise wurde die selektive Acylierung primärer Hydroxygruppen von Cellulose beschrieben.<sup>[22]</sup>

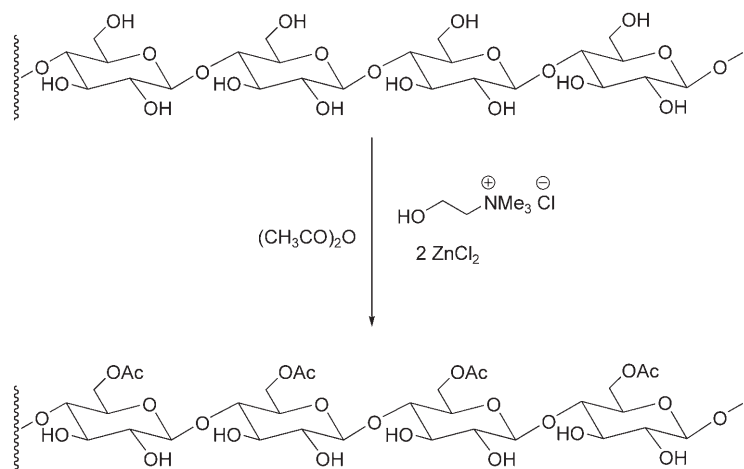
Eutektische Flüssigkeiten aus Cholinchlorid und Metallsalzen sind vielversprechend hinsichtlich zweier wichtiger elektrochemischer Prozesse: Elektropolieren und Galvanisieren.<sup>[12]</sup> Beim Elektropolieren wird ein Metall entfernt, was eine Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit bei bestimmten Materialien wie rostfreiem Stahl ermöglicht. Abbott et al. haben gezeigt, dass eine umweltverträgliche eutekti-

sche Mischung aus Cholinchlorid und Ethylenglycol Metallkationen auf Stahloberflächen unter Bildung eines Komplexes auflöst, der ausgefällt und durch Filtration entfernt werden kann.<sup>[23]</sup> Die eutektische Flüssigkeit und die Metallpartikel können auch wiederverwendet werden, was einen Vorteil gegenüber den zurzeit üblichen Verfahren bedeutet, bei denen verschmutzte Säuren anfallen. Beim Galvanisieren, dem umgekehrten Prozess, wird ein Metall auf einer Oberfläche abgeschieden. Ein Beispiel hierfür ist das großindustrielle elektrochemische Verchromen. So ergibt die Elektrolyse einer ionischen Flüssigkeit aus Cholinchlorid und Chrom(III)-chlorid-hexahydrat im Verhältnis 1:2

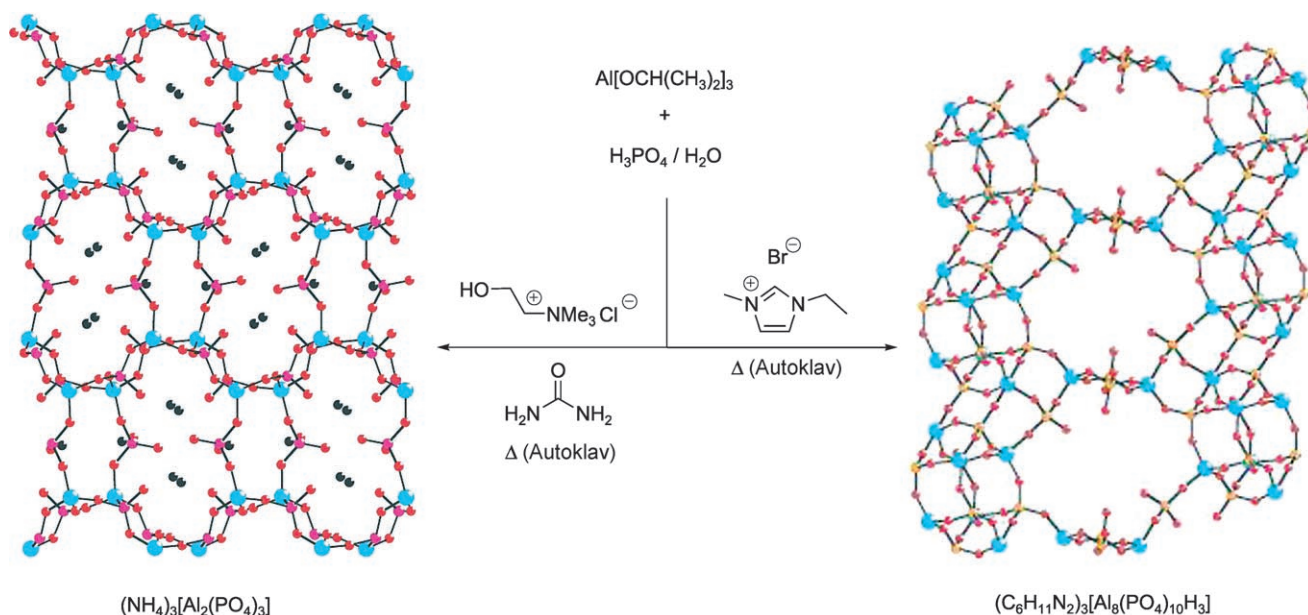
(Schmelzpunkt  $14^\circ\text{C}$ ) einen intakten Chromüberzug, wobei hohe Stromeffizienzen erreicht werden.<sup>[15]</sup> Diese Flüssigkeit ist viel weniger toxisch als Chrom(VI)-Salze in sauren Medien. Darüber hinaus entstehen nur vernachlässigbare Mengen an Wasserstoff, und wässrige Lösungen sind nicht beteiligt.

Morris und Mitarbeiter berichteten kürzlich über eine innovative Anwendung von eutektischen Mischungen auf Cholinbasis.<sup>[24]</sup> Sie zeigten, dass Cholinchlorid/Harnstoff sowie ionische Flüssigkeiten mit Imidazoliumionen als Solvens und Templat für die Synthese mikroporöser, kristalliner Zeolithe wirken und dass die Strukturen der resultierenden Gerüste von der verwendeten Mischung sowie von der Gegenwart von anderen Ionen und Wasser abhängen (Schema 4). So lieferte 3-Ethyl-1-methylimidazoliumbromid vier verschiedene Alumophosphat-Zeotype. Beim Erhitzen auf  $150^\circ\text{C}$  wurde eine neuartige Struktur der Formel  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2)_3\text{[Al}_8(\text{PO}_4)_{10}\text{H}_3]$  erhalten, die aus hexagonal-prismatischen Einheiten besteht. Imidazoliumtemplate in den Poren gleichen die negativen Ladungen von terminalen P-O-Bindungen aus. Die eutektische Mischung mit Cholinchlorid und Harnstoff lieferte ein weiteres neuartiges Gerüst der Formel  $(\text{NH}_4)_3\text{[Al}_2(\text{PO}_4)_3]$ , in dem Ammoniumionen, die durch teilweise Zersetzung von Harnstoff entstanden, als Templat für das Alumophosphat dienen und die negativen Gerüstladungen ausgleichen. Diese  $\text{NH}_4^+$ -Ionen können gegen Metallionen (z.B. Kupfer(II)-Ionen) ausgetauscht werden.

Auf Zugabe von Fluoridionen oder Wasser im Überschuss zu den ionischen Mischungen wurden ebenfalls Zeotype mit Kanalstrukturen erhalten.<sup>[24]</sup> Wegen der Nichtflüchtigkeit der ionischen Solventien waren einige Synthesen in offenen Reaktionsgefäßen durchführbar,



**Schema 3.** Selektive Acylierung primärer Hydroxygruppen in Cellulose.<sup>[22]</sup>



**Schema 4.** Synthesen neuartiger Zeolith-Analoga mit ionischen Mischungen als Solventien und strukturdirigierenden Agentien. Hellrote(links)/ orangefarbene(rechts), blaue und rote Kugeln entsprechen Phosphor-, Aluminium- bzw. Sauerstoffatomen. Die Ammoniumionen in den Poren des linken Zeotyps sind als schwarze Kugeln wiedergegeben. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [24].

sodass Sicherheitsrisiken von Hydrothermalreaktionen in Autoklaven vermieden wurden. Weiterhin stellten die Autoren fest, dass die ionischen Flüssigkeiten die Ausgangsverbindungen bei der Reaktionstemperatur lösen; damit bestätigten sie, dass Zeolithe aus Lösungen kristallisieren und nicht durch eine Reaktion zwischen Feststoffen entstehen. Die eutektische Mischung aus Cholinchlorid und Harnstoff wurde auf ähnliche Weise für die Synthese und Kristallisation von Koordinationspolymeren wie  $(\text{NH}_4)[\text{Zn}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)]$  genutzt, bei dem die Ammoniumionen die Struktur des Gerüsts bestimmen.<sup>[25]</sup>

Nicht nur Harnstoff, sondern auch andere Wasserstoffbrückendonoren bilden eutektische Komplexe mit quartären Ammoniumionen, sodass ähnliche „grüne“ Solventien zugänglich sind. Beispielsweise bildet Cholinchlorid bei Raumtemperatur eutektische Mischungen mit Carbonsäuren; eine signifikante Absenkung des Schmelzpunktes wird jedoch nur für niedermolekulare Säuren beobachtet.<sup>[26]</sup> Der niedrigste Schmelzpunkt kann je nach Mischung bei einer anderen Zusammensetzung auftreten. Während für die Cholinchlorid/Harnstoff-Mischung der niedrigste Schmelzpunkt bei einem 1:2-Verhältnis von Salz zu Wasserstoffdonor erzielt wird, bilden mehrfach funktionalisierte Moleküle

eutektische Mischungen bei kleineren Verhältnissen: Eine eutektische Mischung mit Oxalsäure ( $\text{H}_2\text{OCCO}_2\text{H}$ ) enthält 50 Mol-% Säure, und erwartungsgemäß beträgt dieser Prozentsatz für eine eutektische Mischung der Tricarbonsäure Zitronensäure 30–35 Mol-%. Dagegen führt die Verwendung von Phenyllessigsäure oder Phenylpropionsäure zu Eutektika bei 67 Mol-%, ähnlich wie bei der Cholinchlorid/Harnstoff-Mischung.

Einige Eigenschaften dieser Mischungen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Brechungsindizes, ein Maß für die Polarisierbarkeit der Medien, sind Werten für herkömmliche ionische Flüssigkeiten bemerkenswert ähnlich. Die Oberflächenspannungen sind größer als diejenigen der meisten organischen

Solventien, sie kommen jedoch Werten für ionische Flüssigkeiten mit Imidazoliumionen nahe. Das Eutektikum aus Cholinchlorid und Chrom(III)-chlorid weist eine ähnliche Oberflächenspannung auf wie geschmolzene Salze (z. B. KBr). Niedrige Schmelzpunkte werden auch mit Mischungen von Fettsäuren wie Laurinsäure/Myristinsäure oder Laurinsäure/Palmitinsäure in verschiedenen molaren Verhältnissen erzielt. Diese Materialien weisen gute thermische Eigenschaften auf und sind für Anwendungen in Energiespeichern und Solarheizungen geeignet.<sup>[27]</sup>

Niedrig schmelzende Mischungen mit Zuckern, so genannte „süße Lösungen“, können aus kommerziell erhältlichen Zuckern (z. B. Glucose, Fructose oder Sorbitol), Harnstoff und

**Tabelle 1:** Eigenschaften einiger Eutektika mit Cholinchlorid.

Donor (Anteil [Mol-%])	Schmp. [°C]	Brechungsindex	Oberflächenspannung [ $10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ ]
Harnstoff (67)	12	1.504	52.02
Malonsäure (50)	10	1.478	65.68
Oxalsäure (50)	34	1.480	–
Zitronensäure (30–35)	69	1.502	–
Phenyllessigsäure (67)	25	1.526	41.86
Phenylpropionsäure (67)	20	1.522	–
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (67)	14	1.547	77.68
wasserfreies $\text{ZnCl}_2$ (67)	23–25	–	50.90
wasserfreies $\text{SnCl}_2$ (67)	43–45	–	–

einem anorganischen Salz ( $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) hergestellt werden.<sup>[28]</sup> Diese „grünen“ Dreikomponentenmischungen ergeben allerdings erst zwischen  $65^\circ\text{C}$  und  $75^\circ\text{C}$  klare, viskose Lösungen. Durch diese Schmelzpunktniedrigung vermeidet man ein bekanntes Problem beim Erhitzen von Zuckern, nämlich die Braunfärbung der Lösungen unter Bildung von Karamel. Als Medien für Diels-Alder-Reaktionen lieferten „süße“ Eutektika ähnliche Resultate wie ILs und überkritisches  $\text{CO}_2$ . Trotz ihrer inhärenten Chiralität wurde keine asymmetrische Induktion beobachtet. Diese Solventien sind so polar wie *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und könnten toxische, hoch siedende Lösungsmittel ersetzen.<sup>[35]</sup>

Die Suche nach ionischen Flüssigkeiten ohne toxische Anionen führte zu einem umweltverträglichen System, dessen Polarität reversibel geschaltet werden kann: Leitet man  $\text{CO}_2$  durch eine flüssige Mischung aus 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und 1-Hexanol,<sup>[29]</sup> so entsteht das DBU-Salz von 1-Hexylcarbonat. Beim Durchleiten eines Inertgases wie  $\text{N}_2$  oder Argon durch diese ionische Flüssigkeit wird das  $\text{CO}_2$  entfernt, und der unpolare, nicht-ionische Zustand wird wiederhergestellt (Schema 5). Beide Vorgänge laufen bei Raumtemperatur ab (die Rückreaktion verläuft bei  $50^\circ\text{C}$  schneller). Die nicht-ionische Flüssigkeit ist so wenig polar wie  $\text{CHCl}_3$ , die ionische Phase hingegen so polar wie DMF oder Carbonsäuren. Daher löst sich *n*-Decan in der DBU-Alkohol-Mischung unter  $\text{N}_2$ , nach dem Durchleiten von  $\text{CO}_2$  wird das Alkan aber abgeschieden.

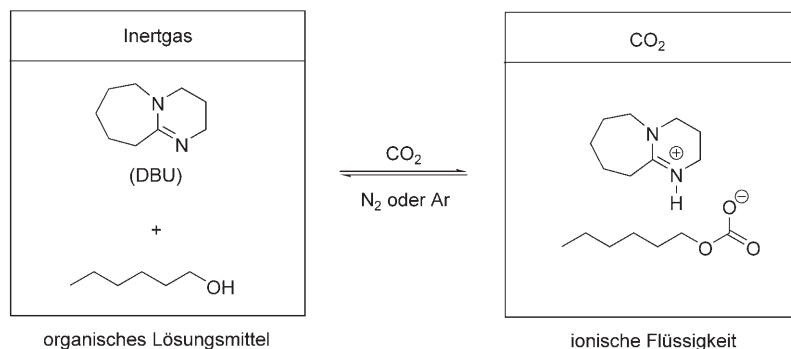
Die Natur hält zudem biologisch inspirierte Alternativen bereit: Durch

natürliche Auslese wurden Mechanismen entwickelt, die den Schmelzpunkt von Körperflüssigkeiten herabsetzen, sodass Organismen im Winter aktiv bleiben und unter extremen Bedingungen überleben können. Einige Insekten nutzen Dimethylsulfoxid als Frostschutzmittel; andere Organismen in der Antarktis leben in solehaltigen Gewässern, die etwa ein Molekül Calciumchlorid pro zwei Wassermoleküle enthalten und bis  $-45^\circ\text{C}$  nicht gefrieren. In dieser Umgebung gedeiht vermutlich eine Mikroflora, deren Metabolismus bis mindestens  $-23^\circ\text{C}$  aktiv ist.<sup>[30]</sup> Ausgeklügelte Strategien sehen die Verwendung von Frostschutz-Proteinen (antifreeze proteins; AFPs) vor. Diese AFPs wurden erstmals bei Fischen entdeckt, und Varianten wurden mittlerweile in Bakterien, Pflanzen und Insekten nachgewiesen.<sup>[31]</sup> Sie binden an die Oberflächen von entstehenden Eiskristallen, sodass diese nicht weiterwachsen können.<sup>[32]</sup> Eine neuere Untersuchung beschreibt eine Spezies des Schneeflohs; dieses flügellose Insekt hat glycinreiche Proteine entwickelt, die den Schmelzpunkt der Körperflüssigkeiten um nahezu 6 K senken und zu den effizientesten bekannten AFPs zählen. Die Proteine unterscheiden sich beträchtlich von den threoninreichen AFPs, die in Käfern und Motten nachgewiesen wurden.<sup>[33]</sup> Diese Ergebnisse werfen Licht auf die Evolution von AFPs in Organismen. Sie könnten zur Entwicklung von Frostschutzmitteln auf Proteinbasis genutzt werden, deren Anwendungen von der Kryochirurgie bis zu frostresistenten Getreidesorten reichen könnten.<sup>[34]</sup>

Chemie, Biologie und andere angewandte Wissenschaften werden sicher

von molekularen Systemen profitieren, die als „grünere“ Reaktionsmedien dienen und eine Grundlage für Nieder-temperaturanwendungen liefern.

Online veröffentlicht am 19. Mai 2006



**Schema 5.** Reversibles Umschalten der Polarität in einer eutektischen Mischung aus DBU und 1-Hexanol.<sup>[29]</sup>

- [1] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
- [2] a) *Microwaves in Organic Synthesis* (Hrsg.: A. Loupy), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**; b) T. J. Mason, P. Cintas, *Handbook of Green Chemistry and Technology* (Hrsg.: J. Clark, D. Macquarrie), Blackwell, Oxford, **2002**, S. 372–396.
- [3] *Green Reaction Media in Organic Synthesis* (Hrsg.: K. Mikami), Blackwell, Oxford, **2005**.
- [4] „Organic Solid State Reactions“: *Topics in Current Chemistry Series, Vol. 254* (Hrsg.: F. Toda), Springer, Heidelberg, **2005**.
- [5] Die Bezeichnung „polare Solventien“ führt im Fall von 1,3-Dialkylimidazolium-Salzen zu einigen konzeptionellen Unsicherheiten, da diese sowohl Donor- als auch Acceptorstellen aufweisen. Weiterhin sind diese Systeme alles andere als homogene Solventien; sie sollten besser als wasserstoffverbrückte polymere Superstrukturen beschrieben werden, da dieses Bindungsmuster in der Flüssigphase und sogar in der Gasphase weitgehend beibehalten wird. Einen Überblick gibt J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341–350.
- [6] a) *Ionic Liquids in Synthesis* (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**; b) N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan, S. M. S. Chauhan, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1015–1060; c) ILs auf der Grundlage von Naturstoffen: S. T. Handy, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2938–2944.
- [7] J. Dupont, J. Spencer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5408–5409; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5296–5297.
- [8] a) M. T. García, N. Gathergood, P. J. Scammells, *Green Chem.* **2005**, *7*, 9–14; b) R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2003**, *5*, 361–363; c) B. Jastorff, R. Störmann, J. Ranke, K. Mölter, F. Stock, B. Oberheitmann, W. Hoffmann, J. Hoffmann, M. Nüchter, B. Ondruschka, J. Filser, *Green Chem.* **2003**, *5*, 136–142.
- [9] Eine aktuelle Untersuchung weist darauf hin, dass ionische Flüssigkeiten Wasserlebewesen schädigen können. Die Konzentrationen sollen hierbei niedriger sein als bei anderen organischen Schadstoffen: C. Pretti, C. Chiappe, D. Pieraccini, M. Gregori, F. Ab-



- ramo, G. Monni, L. Intorre, *Green Chem.* **2006**, 8, 238–240.
- [10] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah, *Chem. Commun.* **2003**, 70–71.
- [11] K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 333–338.
- [12] M. Freemantle, *Chem. Eng. News* **2005**, 12, 36–38.
- [13] G. Rothenberg, A. P. Downie, C. L. Raston, J. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8701–8708.
- [14] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, P. Shikotra, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6497–6499.
- [15] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3769–3774.
- [16] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3447–3452.
- [17] V. Lecocq, A. Graille, C. C. Santini, A. Baudouin, Y. Chauvin, J. M. Basset, L. Arzel, D. Bouchou, B. Fenet, *New J. Chem.* **2005**, 29, 700–706.
- [18] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah, *Chem. Commun.* **2001**, 2010–2011.
- [19] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah, *Green Chem.* **2002**, 4, 24–26.
- [20] R. C. Morales, V. Tambyrajah, P. R. Jenkins, D. L. Davies, A. P. Abbott, *Chem. Commun.* **2004**, 158–159.
- [21] S. Abelló, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras, D. Tichit, B. Coq, *Chem. Commun.* **2004**, 1096–1097.
- [22] A. P. Abbott, T. J. Bell, S. Handa, B. Stoddart, *Green Chem.* **2005**, 7, 705–707.
- [23] A. P. Abbott, G. Capper, B. G. Swain, D. A. Wheeler, *Trans. Inst. Met. Finish.* **2005**, 83, 51–53.
- [24] E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, *Nature* **2004**, 430, 1012–1016.
- [25] J.-H. Liao, P.-C. Wu, Y.-H. Bai, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 390–392.
- [26] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9142–9147.
- [27] A. Sari, *Appl. Therm. Eng.* **2005**, 25, 2100–2107.
- [28] G. Imperato, E. Eibler, J. Niedermaier, B. König, *Chem. Commun.* **2005**, 1170–1172.
- [29] P. G. Jessop, D. J. Heldebrant, X. Li, C. A. Eckert, C. L. Liotta, *Nature* **2005**, 436, 1102.
- [30] *The New Encyclopaedia Britannica*, 15th ed., Vol. 22, Encyclopaedia Britannica Inc., Chicago, IL, **1990**, S. 990.
- [31] a) K. V. Ewart, Q. Lin, C. L. Hew, *Cell. Mol. Life Sci.* **1999**, 55, 271–283; b) C.-H. C. Cheng, L. Chen, *Nature* **1999**, 401, 443–444; c) G. L. Fletcher, C. L. Hew, P. L. Davies, *Annu. Rev. Physiol.* **2001**, 63, 359–390.
- [32] N. J. Reeves, J. S. Evans, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 6665–6669.
- [33] L. A. Graham, P. L. Davies, *Science* **2005**, 310, 461.
- [34] G. L. Fletcher, S. V. Goddard, Y. L. Wu, *CHEMTECH* **1999**, 29, 17–28.
- [35] Eine aktuelle Untersuchung berichtet über die Durchmischung von Imidazol und Menthol bei Raumtemperatur durch die Bildung stabilisierender Wasserstoffbrücken: R. Hiraoka, H. Watanabe, M. Senna, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 3111–3114. Einen anderen Ansatz beschrieben japanische Autoren: Der Schmelzpunkt von ILs sinkt, wenn diese in Nanostrukturen eingeschlossen werden; die Abnahme ist umgekehrt proportional zur Porengröße: M. Kana-kubo, Y. Hiejima, K. Minami, T. Aizawa, H. Nanjo, *Chem. Commun.* **2006**, 1828–1830.