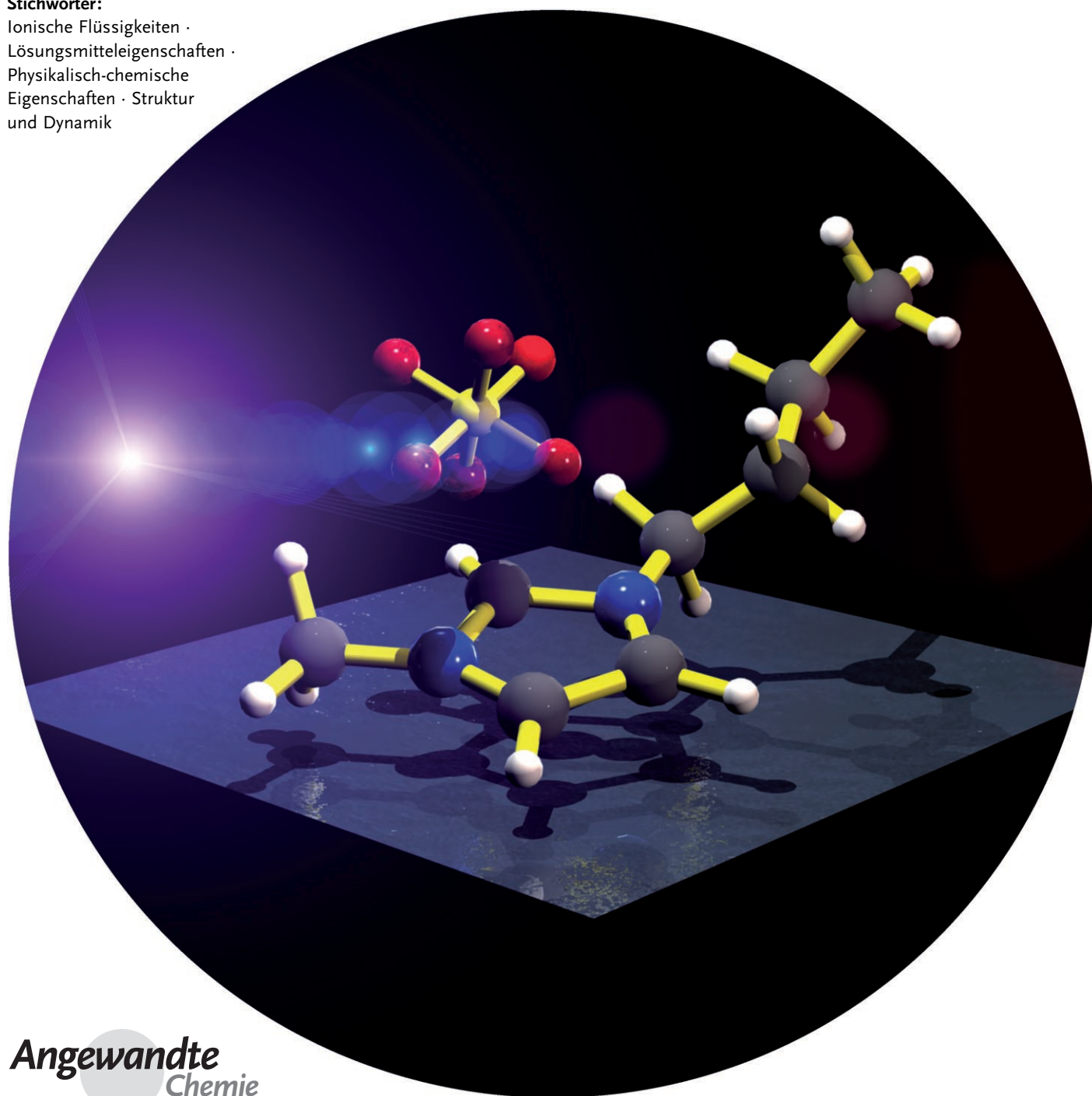


# Zum Verständnis ionischer Flüssigkeiten auf molekularer Ebene: Fakten, Probleme und Kontroversen

*Hermann Weingärtner\**

**Stichwörter:**

Ionische Flüssigkeiten ·  
Lösungsmittleigenschaften ·  
Physikalisch-chemische  
Eigenschaften · Struktur  
und Dynamik



*Ionische Flüssigkeiten sind organische Salze, die Schmelzpunkte in der Nähe der Raumtemperatur (oder gemäß Konvention unter 100°C) aufweisen. Ihre einzigartigen Material- und Lösungsmiteileigenschaften sowie das Ziel einer nachhaltigen, „grünen“ Chemie haben in den letzten Jahren zu einer erstaunlichen Zunahme des Interesses an diesen Salzen geführt. Eine riesige Anzahl von Kationen- und Anionenfamilien und unterschiedliche Substitutionen ermöglichen die gezielte Einstellung von Eigenschaften für spezifische Anwendungen. Da es unmöglich ist, auch nur einen geringen Bruchteil der möglichen Kation-Anion-Kombinationen experimentell zu untersuchen, ist ein Verständnis ihrer Eigenschaften auf molekularer Ebene unabdingbar. Allerdings wird dies durch die Komplexität ihrer zwischenmolekularen Wechselwirkungen erschwert, weshalb in der Literatur zahlreiche Kontroversen, Spekulationen und Mythen über angebliche Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten zu finden sind. In diesem Aufsatz wird das gegenwärtige Wissen über die molekularen Grundlagen des Verhaltens ionischer Flüssigkeiten diskutiert.*

## Aus dem Inhalt

<b>1. Einleitung</b>	665
<b>2. Die Struktur ionischer Flüssigkeiten</b>	666
<b>3. Molekulare Bewegungen in ionischen Flüssigkeiten</b>	670
<b>4. Makroskopische Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten</b>	672
<b>5. Lösungsmiteileigenschaften ionischer Flüssigkeiten</b>	676
<b>6. Zusammenfassung</b>	679

## 1. Einleitung

Einfache anorganische Salze wie NaCl schmelzen bei sehr hohen Temperaturen, was ihren Einsatz als Lösungsmittel in chemischen Prozessen in der Regel verhindert. Salze mit organischen Kationen öffnen hingegen ein Fenster für flüssige Phasen bei tieferen Temperaturen. Solche Überlegungen haben in den letzten Jahren zu einer neuen Klasse von Lösungsmitteln geführt, die als „ionische Flüssigkeiten“ („ionic liquids“) bezeichnet werden.<sup>[1]</sup> Dieser Ausdruck beschreibt organische Salze, die in der Nähe der Raumtemperatur flüssig vorliegen, wobei willkürlich eine Temperatur von 100°C als Obergrenze gewählt wird.

Über ein bei Raumtemperatur flüssiges Salz – Ethylammoniumnitrat – wurde erstmals 1914 berichtet,<sup>[2]</sup> aber in der Folge wurde nicht erkannt, dass die Ausführung chemischer Reaktionen in solchen Lösungsmitteln von großem Interesse sein könnte. Heute werden organische Chloroaluminat, die erstmals 1951 erwähnt<sup>[3]</sup> und ab 1970 eingehend untersucht wurden,<sup>[4]</sup> als erste Generation ionischer Flüssigkeiten angesehen. Wegen ihrer Hydrolyseempfindlichkeit sind diese Salze allerdings nur unter Schutzgas beständig. Nach 1990 wurde zunehmend klar, dass viele andere Ionenkombinationen luft- und wasserstabile ionische Flüssigkeiten bilden.<sup>[5]</sup> Inzwischen ist in Wissenschaft und Technik ein rasch wachsendes Interesse an solchen Systemen zu verzeichnen. Wegen ihres geringen Dampfdrucks wird ihr Einsatz anstelle üblicher organischer Lösungsmittel erwogen. Ihre einzigartigen Eigenschaften begünstigen viele andere Anwendungen in Synthese, Katalyse, Biokatalyse, Trennverfahren, Elektrochemie, analytischer Chemie und Nanotechnologie.<sup>[1]</sup> Eine besondere Variabilität der Ionen ermöglicht es oft, die gewünschte Eigenschaft zu erzeugen, weshalb ionische Flüssigkeiten als „designer solvents“ bezeichnet werden. Zum Beispiel können ionische Flüssigkeiten stark hydrophob oder hydrophil und sogar miteinander unmischbar sein.<sup>[6]</sup> Ein Verständnis dieser

Eigenschaften auf molekularer Ebene sollte eine gezielte Synthese wesentlich erleichtern.

Das Verstehen der molekularen Grundlagen ist eine anspruchsvolle Aufgabe, da die elektrische Ladung der Ionen sowie ihre elektronische und molekulare Struktur zu einem komplexen Wechselspiel der zwischenmolekularen Kräfte führen. Darüber hinaus sind theoretische Analysen oft auf ungenaue oder unvollständige experimentelle Daten angewiesen. Mittlerweise sind viele physikalisch-chemische Eigenschaften gut charakterisiert und in öffentlichen Datenbanken, z. B. in der vom U.S. National Institute of Standards and Technology betreuten Datenbank „ILThermo“, zugänglich. Einige für molekulare Flüssigkeiten einfach durchzuführende Experimente sind jedoch nicht ohne weiteres auf ionische Flüssigkeiten übertragbar oder sogar undurchführbar. Darüber hinaus ist eine Reihe etablierter Regeln und Korrelationen zur Abschätzung von Eigenschaften molekularer Flüssigkeiten nur schwierig auf ionische Flüssigkeiten übertragbar. Zusammengenommen hat diese Situation zu zahlreichen Kontroversen, Spekulationen und sogar zu Mythen über die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten geführt.

Der vorliegende Aufsatz beschreibt das derzeitige Verständnis ionischer Flüssigkeiten auf molekularer Ebene. Um den Umfang überschaubar zu halten, ist der Aufsatz selektiv, wobei der Schwerpunkt auf wesentlichen Entwicklungen, offenen Fragen und aktuellen Kontroversen liegt. In Abschnitt 2 werden zunächst die zwischenmolekularen Kräfte und die daraus resultierende Struktur ionischer Flüssigkeiten

[\*] Prof. Dr. H. Weingärtner  
Physikalische Chemie II  
Ruhr-Universität Bochum  
44780 Bochum (Deutschland)  
Fax: (+49) 234-32-14293  
E-Mail: hermann.weingaertner@rub.de

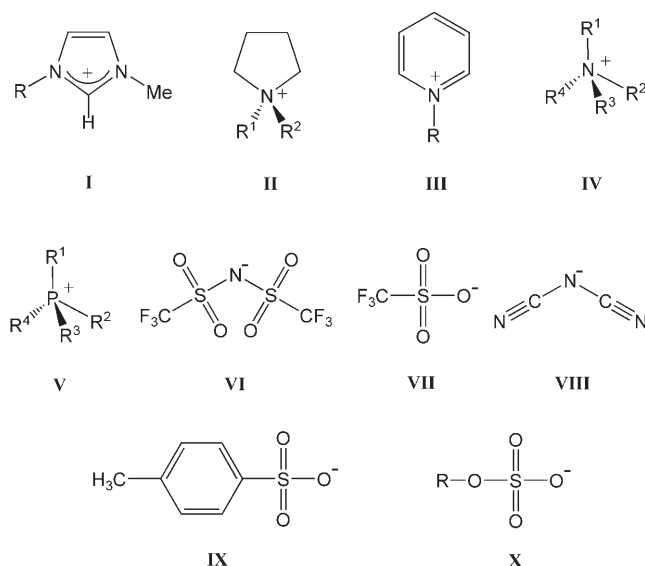
dargestellt. Abschnitt 3 fasst Kenntnisse über molekulare Bewegungen in ionischen Flüssigkeiten zusammen. In Abschnitt 4 werden Konsequenzen für eine Reihe von makroskopischen physikalischen Eigenschaften diskutiert. Abschnitt 5 befasst sich mit den Lösungsmiteileigenschaften der ionischen Flüssigkeiten.

## 2. Die Struktur ionischer Flüssigkeiten

### 2.1. Die ionischen Konstituenten

#### 2.1.1. Repräsentative Ionen

Schema 1 stellt einige wichtige Ionen und ihre gebräuchlichen Abkürzungen vor. Neben den bevorzugt eingesetzten 1-Alkyl-3-methylimidazoliumionen (**I**) werden vor allem Salze mit Pyrrolidinium- (**II**), Pyridinium- (**III**), Tetraalkylammonium- (**IV**) oder Tetraalkylphosphoniumionen (**V**) verwendet. Inzwischen besteht auch ein Interesse an Katio-



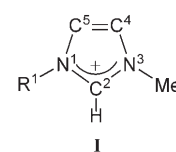
**Schema 1.** I: 1-Alkyl-3-methylimidazolium ( $[C_n\text{mim}]^+$ ,  $C_n$  steht für  $n$ -Alkylreste  $C_nH_{n+1}$ ); II: 1,1-Dialkylpyrrolidinium ( $[C_mC_n\text{pyr}]^+$ ); III: 1-Alkylpyridinium ( $[C_n\text{py}]^+$ ); IV: Tetraalkylammonium ( $[N_{jkl}]^+$ ); V: Tetraalkylphosphonium ( $[P_{jkl}]^+$ ); VI: Bis(trifluormethylsulfonyl)amid ( $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ); VII: Trifluormethylsulfonat ( $[\text{TfO}]^-$ ); VIII: Dicyanimid ( $[(\text{CN})_2\text{N}]^-$ ); IX: Tosylat ( $[\text{OTos}]^-$ ); X: Alkylsulfat ( $[C_n\text{OSO}_3]^-$ ).

nen mit funktionalisierten, z.B. polaren, fluorierten oder chiralen, Seitenketten, die für spezielle Anwendungen optimiert werden und als „task-specific ionic liquids“ bezeichnet werden. Die physikalischen Eigenschaften dieser neuen Generation ionischer Flüssigkeiten sind allerdings noch weitgehend unerforscht.

Unter den Anionen haben Halogenide ungünstige Eigenschaften und sind stark hygroskopisch.  $[\text{BF}_4]^-$  und  $[\text{PF}_6]^-$  wurden vielfach eingesetzt, neigen in Gegenwart von Wasser aber zur Hydrolyse, bei der unter anderem HF gebildet wird.<sup>[7]</sup> Daher werden heute komplexere perfluorierte Anionen,<sup>[5b,e]</sup> z.B. Bis(trifluormethylsulfonyl)amid (**VI**) oder Trifluormethylsulfonat (**VII**), oder halogenfreie Anionen, z.B. Dicyanimid (**VIII**), Tosylat (**IX**) oder  $n$ -Alkylsulfate (**X**), bevorzugt.<sup>[1c]</sup> Insbesondere  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  (**VI**) bildet flüssige Salze mit niedriger Viskosität und hoher thermischer und elektrochemischer Stabilität.<sup>[5e]</sup> Die Vorteile fluorierten Anionen werden deutlich, wenn man  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  durch das fluorfreie Homologe Bis(methylsulfonyl)imid ersetzt: In diesem Fall nimmt die Viskosität deutlich zu, und die thermische und elektrochemische Stabilität nehmen ab.<sup>[8]</sup>

#### 2.1.2. Besonderheiten von Imidazoliumsalzen

1-Alkyl-3-methylimidazoliumsalze weisen einzigartige Eigenschaften auf, die aus der Elektronenstruktur der aromatischen Kationen folgen (Schema 2). Diese wird am besten durch eine delokalisierte 3-Zentren-4-Elektronen-Konfiguration um N1-C2-N3, eine Doppelbindung zwischen C4 und C5 auf der gegenüberliegenden Seite des Rings sowie eine schwache Delokalisierung im Zwischenbereich beschrieben.<sup>[9]</sup> Die Wasserstoffatome C2-H, C4-H und C5-H tragen ungefähr die gleiche Ladung, aber das Kohlenstoffatom C2 ist wegen des Elektronendefizits in der C=N-Bindung positiv geladen, während C4 und C5 praktisch neutral sind. Die resultierende Azidität der Wasserstoffatome bildet einen Schlüssel zum Verständnis der Eigenschaften dieser Salze.<sup>[9]</sup>



**Schema 2.** Zur Benennung und elektronischen Struktur von 1-Alkyl-3-methylimidazoliumionen.

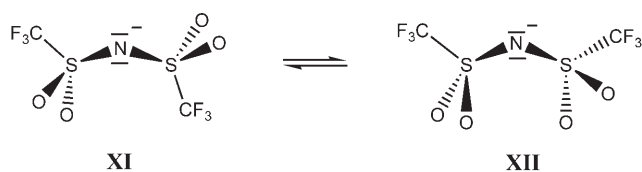
#### 2.1.3. Konformationsgleichgewichte

In Kationen können Torsionsbewegungen der Alkylgruppen zu Konformationsgleichgewichten führen. Beispielsweise resultieren *trans-trans*- und *trans-gauche*-Konformationen der  $n$ -Butylkette in  $[C_4\text{mim}]^+$  in unterschiedlichen kristallinen Polymorphen.<sup>[10]</sup> Wahrscheinlich beeinflusst die Koexistenz solcher Konformere wesentlich die Flüssigkeitsstruktur und hat weitreichende Konsequenzen für die makroskopischen Eigenschaften vieler ionischer Flüssigkeiten. Hamaguchi und Ozawa haben argumentiert, dass diese Konformationsheterogenität sogar zu nanostrukturierten flüssigen Phasen führen könnte.<sup>[10d]</sup>

Ein Beispiel für Konformationsgleichgewichte von Anionen findet sich bei  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ , das *trans*- und *cis*-Konformere bildet (Schema 3). Während in flüssigem  $[C_1\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  die *trans*-Form (**XI**) vorherrscht,<sup>[11]</sup> tritt im Kristall die *cis*-Form



Hermann Weingärtner, geboren 1948 in Offenburg, promovierte 1976 bei H. G. Hertz in Karlsruhe über kernmagnetische Resonanz an Elektrolytlösungen. Nach der Habilitation 1986 und mehreren Auslandsaufenthalten, unter anderem an der Australian National University in Canberra, wurde er 1995 auf eine Professur für Physikalische Chemie an der Ruhr-Universität Bochum berufen. Seine wissenschaftlichen Arbeiten befassen sich vor allem mit thermophysikalischen Eigenschaften von Flüssigkeiten.



**Schema 3.** Konformationsgleichgewichte des  $[T_2N]^+$  Anions (VI) mit den beiden  $CF_3$ -Gruppen in *trans*- (XI) und *cis*- (XII) Stellung zueinander.

(XII) auf.<sup>[12]</sup> Wiederum sollte die unterschiedliche sterische und elektronische Umgebung der beiden Konformere weitreichende Konsequenzen für die makroskopischen Eigenschaften dieser Salze haben und z.B. ihre niedrigen Schmelzpunkte und niedrigen Viskositäten erklären.

## 2.2. Ionische Wechselwirkungen

Die Wechselwirkungen zwischen den Ionen resultieren aus ihrer Geometrie und Ladungsverteilung. Bei einfachen Salzen dominieren langreichweitige Coulomb-Kräfte zwischen den Nettoladungen der Ionen. Das große Volumen und die asymmetrische Ladungsverteilung molekularer Ionen führen zur Abschwächung dieser Coulomb-Kräfte und zu stark richtungsabhängigen Kräften kürzerer Reichweite. Das Wechselwirkungspotential hängt dann gemäß Gleichung (1)

$$U(r, \Omega) = U_{es}(r, \Omega) + U_{ind}(r, \Omega) + U_{vdW}(r, \Omega) \quad (1)$$

vom Abstand  $r$  der Ionen und einem Satz von Winkeln  $\Omega$  für ihre gegenseitige Orientierung ab. Das Potential enthält Terme für elektrostatische ( $U_{es}$ ), induktive ( $U_{ind}$ ) und (dispersive/repulsive) Van-der-Waals-Wechselwirkungen ( $U_{vdW}$ ). Gleichung (1) wird oft durch Terme für spezifische Wechselwirkungen, z.B. Wechselwirkungen der  $\pi$ -Systeme aromatischer Ringe oder Wasserstoffbrücken, ergänzt. Solche Wasserstoffbrücken können sowohl für die Struktur reiner ionischer Flüssigkeiten als auch für Wechselwirkungen zwischen Ionen und gelösten molekularen Stoffen wesentlich sein. Auftrennungen in nichtspezifische und spezifische Beiträge sind aber oft willkürlich. Beispielsweise sind viele Wasserstoffbrücken elektrostatischer Natur.

Der elektrostatische Beitrag kann in Terme für Wechselwirkungen zwischen Ladungen, Dipolmomenten und höheren elektrostatischen Momenten zerlegt werden [Gl. (2)]. In

$$U_{es}(r, \Omega) = U_{Ion-Ion}(r) + U_{Ion-Dipol}(r, \Omega) + U_{Dipol-Dipol}(r, \Omega) + U_{Ion-Quadrupol}(r, \Omega) \dots \quad (2)$$

molekularen Flüssigkeiten stellt der Dipol-Dipol-Beitrag den führenden Term dar, der z.B. den Wert der statischen dielektrischen Konstanten (relativen dielektrischen Permittivität) und damit das Solvationsvermögen bestimmt. Die daraus resultierenden dielektrischen Konstanten ionischer Flüssigkeiten entsprechen denjenigen mäßig polarer molekularer Flüssigkeiten<sup>[13]</sup> (siehe auch Abschnitt 5.1).

Die Nettoladung der Ionen erschwert allerdings das Verständnis der elektrostatischen Wechselwirkungen. Die geladenen Nachbarpartikeln um ein vorgegebenes Teilchen schirmen seine elektrostatischen Wechselwirkungen mit weiter entfernten Partikeln ab. Im Falle einfacher Salze wie NaCl bildet diese Abschirmung der Coulomb-Kräfte zwischen den Ladungen der Ionen die Grundlage für das Verständnis der Eigenschaften der flüssigen Phase.<sup>[14]</sup> Alle elektrostatischen Wechselwirkungen in Gleichung (2) unterliegen jedoch der Abschirmung. Moleküldynamik(MD)-Simulationen ergaben, dass die abgeschirmten Dipol-Ion- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eines gelösten Teilchens mit Nachbarpartikeln kaum über die ersten beiden Solvathüllen hinausreichen.<sup>[15]</sup> Aufgrund dieser Lokalisierung ist es erforderlich, die grundlegenden Konzepte der Solvation neu zu überdenken, die oft von Kontinuumsmodellen für das Lösungsmittel ausgehen. Ein erster Ansatz zur Beschreibung abgeschirmter Wechselwirkungen in ionischen Flüssigkeiten wurde von Kobrak entwickelt.<sup>[15b]</sup>

## 2.3. Salze in der Gasphase

### 2.3.1. Ionencluster

Ionische Flüssigkeiten unterscheiden sich von molekularen Lösungsmitteln unter anderem durch einen praktisch vernachlässigbaren Dampfdruck, der in der Regel die experimentelle Charakterisierung der Gasphase verhindert. Mithilfe von Elektrospray-Ionisationsmassenspektrometrie (ESI-MS) wurden jedoch Ionencluster isoliert und ihre Stabilitäten untersucht.<sup>[16]</sup> In solchen Untersuchungen wurde eine Reihe von geladenen und ungeladenen Ionenclustern verschiedener Größe identifiziert.

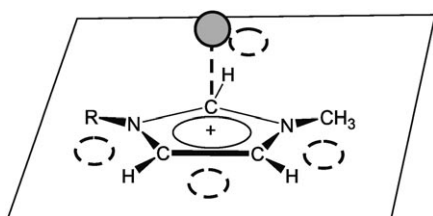
Inzwischen ist bekannt, dass sich bei höheren Temperaturen der Dampfdruck ionischer Flüssigkeiten genügend erhöht, um einige Salze in ihrem thermisch stabilen Bereich unterhalb einer Temperatur von 500 K zu destillieren,<sup>[17]</sup> was neue Perspektiven für Experimente in der Gasphase eröffnet. In jüngster Zeit ist es Armstrong et al.<sup>[18]</sup> tatsächlich gelungen, ionische Flüssigkeiten im Hochvakuum zu verdampfen und den Dampf massenspektrometrisch zu analysieren. Die Ergebnisse belegen, dass die Dampfphase nur neutrale Ionenpaare enthält, und die in der Elektrospray-Ionisationsmassenspektrometrie beobachteten geladenen und ungeladenen größeren Aggregate in der Dampfphase nicht vorhanden sind.

### 2.3.2. Die Struktur von Ionenpaaren

Die molekulare und elektronische Struktur eines Ionenpaars kann durch quantenchemische Rechnungen bestimmt werden.<sup>[9,19]</sup> Die starken elektrostatischen Wechselwirkungen führen zu Bindungsenergien bis zu 400 kJ mol<sup>-1</sup>, die um eine Größenordnung über denjenigen ungeladener Molekülpaares liegen.

Für  $[C_4mim]Cl$  ergeben quantenchemische Rechnungen<sup>[9,19d]</sup> mehrere stabile Positionen des  $Cl^-$ -Anions (Abbildung 1), wobei Konformere mit  $Cl^-$  vor der C2-H-Bindung und über der C2-Position des Imidazoliumrings energetisch

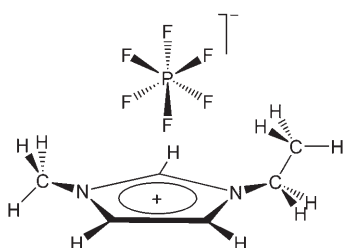




**Abbildung 1.** Stabile Anordnungen von  $\text{Cl}^-$  in isolierten Paaren mit Imidazoliumionen.<sup>[9,19d]</sup> Die gestrichelten Kreise geben Positionen in der Ringebene an, der durchgezogene Kreis eine Position oberhalb (oder symmetrisch dazu unterhalb) von C2.

bevorzugt sind. Positionen in der Ringebene nahe der Wasserstoffatome C4-H und C5-H weisen eine deutlich geringere Stabilität auf. Die zugrunde liegenden  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ -Brücken sind im Wesentlichen ionisch.<sup>[9]</sup>

Die Rolle von Wasserstoffbrücken zwischen Imidazoliumionen und größeren Anionen ist umstritten. In der stabilsten Struktur des  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6]$ -Paares<sup>[19c]</sup> (Abbildung 2)



**Abbildung 2.** Stabilste Kation-Anion-Konfiguration in  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6]$ .

liegt  $[\text{PF}_6]^-$  über dem Imidazoliumring, wobei drei Fluoratome ein Dreieck mit kleinen Abständen zu C2-H und zu Wasserstoffatomen der Alkylgruppen bilden. Ähnliche Anordnungen über der Ringebene wurden für  $[\text{BF}_4]^-$  und  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  gefunden. Auf der Grundlage unterschiedlicher Kriterien, z.B. Bindungslängen, Bindungswinkel, Bindungsenergien oder Frequenzverschiebungen in Schwingungsspektren, wurden  $\text{C-H}\cdots\text{F}$ -Brücken als vernachlässigbar,<sup>[19c]</sup> wenig relevant<sup>[19e]</sup> oder wesentlich<sup>[19b]</sup> eingestuft.

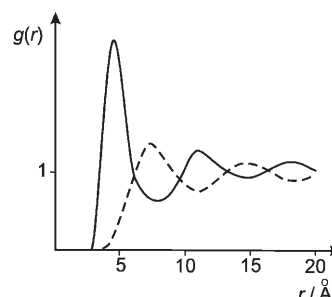
## 2.4. Die Struktur der flüssigen Phase

### 2.4.1. Streuexperimente

Im Unterschied zur Fernordnung im kristallinen Zustand bezieht sich der Begriff „Flüssigkeitsstruktur“ üblicherweise auf lokale Ionenkonfigurationen. Allerdings ist aufgrund breiter Abstandsverteilungen der Nutzen der üblichen Röntgen- und Neutronenstreuexperimente zur Bestimmung der Flüssigkeitsstruktur im Falle ionischer Flüssigkeiten eingeschränkt. Aussagekräftige Strukturbestimmungen in der flüssigen Phase wurden bisher nur mit Neutronenstreuung an drei 1,3-Dimethylimidazoliumsalzen<sup>[11,20,21]</sup> durchgeführt, wobei über selektive Deuterierung des Kations das Gewicht einzelner Beiträge variiert wurde und die Symmetrie des

Kations sowie das Fehlen flexibler Seitenketten die Interpretation erleichterten.

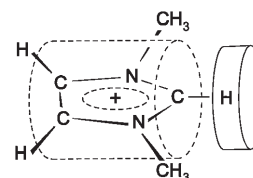
Das hervorstechende Ergebnis der Streuexperimente ist der Nachweis langreichweitiger, ladungsgeordneter Strukturen. Abbildung 3 vergleicht schematisch die Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  der Kationen und Anionen mit der Verteilungsfunktion für gleich geladene Ionen (gestrichelte Kurve).



**Abbildung 3.** Vergleich der Kation-Anion-Verteilungsfunktion der Ionenzentren (durchgezogene Kurve) mit der Verteilungsfunktion für gleich geladene Ionen (gestrichelte Kurve).

Verteilungsfunktion  $g_{ij}(r)$  der Kationen und Anionen mit der Verteilungsfunktion gleich geladener Ionen (Kation-Kation oder Anion-Anion). Oszillationen bis zu 20 Å (oder weiter reichend) weisen auf die Existenz mehrerer definierter Solvathüllen hin, die sich über einen sehr viel größeren Bereich als in molekularen Flüssigkeiten erstrecken. Die Kation-Anion-Verteilung ist mit den Verteilungen gleich geladener Ionen außer Phase, was auf eine ausgeprägte Ladungsordnung mit aufeinander folgenden Schichten von Kationen und Anionen hindeutet.

Lokale Ionenkonfigurationen sind aus den Streudaten schwieriger zu ermitteln und erlauben nur grobe Aussagen über Ionenkonfigurationen. Abbildung 4 skizziert die aus



**Abbildung 4.** Schematische Darstellung<sup>[9]</sup> der bevorzugten Positionen von  $\text{Cl}^-$  in flüssigem  $[\text{C}_1\text{mim}]\text{Cl}$  nach Streudaten.<sup>[20]</sup> Das Band um C2-H zeigt Positionen hoher Wahrscheinlichkeit; der Zylinder um den Imidazoliumring entspricht Positionen geringerer Wahrscheinlichkeit. Die Methylgruppen schließen einige Positionen innerhalb des Zylinders aus.

Streudaten hergeleiteten bevorzugten Kation-Anion-Konfigurationen in flüssigem  $[\text{C}_1\text{mim}]\text{Cl}$ .<sup>[20]</sup> Die höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit von  $\text{Cl}^-$  liegt in einem Band um das Wasserstoffatom C2-H. Mit geringerer Wahrscheinlichkeit ist  $\text{Cl}^-$  in einem Zylinder um den Imidazoliumring zu finden. Die Anordnungen unterscheiden sich deutlich von den in Abbildung 1 gezeigten Konfigurationen in isolierten Ionenpaar. In den homologen Salzen mit den größeren Anionen  $[\text{PF}_6]^-$ <sup>[21]</sup> und  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ <sup>[11]</sup> liegen die Anionen bevorzugt über dem Zentrum des Imidazoliumrings.

Es ist naheliegend, die Flüssigkeitsstruktur aus der Kristallstruktur abzuleiten. Kombinierte Röntgen- und Neutronenstreuexperimente an kristallinen, glasförmigen und flüssigen Phasen von  $[C_4mim][PF_6]$  zeigen,<sup>[22]</sup> dass die globalen Strukturmerkmale der flüssigen und festen Phasen einander ähneln; allerdings sind die lokalen Ionenkonfigurationen keineswegs in allen Einzelheiten gleich. Des Weiteren können Konformere zu Strukturen im festen und flüssigen Zustand führen, die keinen Bezug zueinander aufweisen.<sup>[11]</sup>

Viele Interpretationen der makroskopischen Eigenschaften von Imidazoliumsalzen postulieren Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -Systemen benachbarter Kationen, z. B.  $\pi \cdots \pi$ -Stapelung,  $C_2-H \cdots \pi$ -Wechselwirkungen in versetzten Anordnungen oder Methyl $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen. Während die Streuexperimente in der flüssigen Phase keine Aufschlüsse über diese Wechselwirkungen zulassen, deuten Kristallstrukturen auf ihre Relevanz hin. Beispielsweise sind in kristallinem  $[C_1mim][Tf_2N]$  die Kationen in Schichten angeordnet, die  $\pi \cdots \pi$ -Wechselwirkungen bei kleinen Abständen ermöglichen.<sup>[12]</sup> Allerdings lassen sich die kleinsten Kation-Kation-Abstände Van-der-Waals-Kontakten zwischen Methylgruppen zuordnen.<sup>[11,12]</sup>

#### 2.4.2. Computersimulationen

Wegen der begrenzten experimentellen Möglichkeiten sind Simulationen der Flüssigkeitsstruktur von großem Interesse. Ausgehend von einer Arbeit von Hanke et al.<sup>[23]</sup> gibt es eine ständig wachsende Zahl von Simulationen der Struktur, Dynamik und makroskopischen Eigenschaften mithilfe klassischer MD-Verfahren, die von Hunt<sup>[24]</sup> zusammengefasst wurden. Viele dieser Untersuchungen werden später noch erwähnt werden.

Die Aussagekraft der Simulationen hängt entscheidend von der Qualität des verwendeten Kraftfelds ab. Es gibt allerdings immer noch Hindernisse bei der Entwicklung vorhersagekräftiger und übertragbarer Kraftfelder, und teilweise fehlen die zu ihrer genauen Parametrisierung benötigten experimentellen Daten, z. B. Verdampfungsenthalpien.

Maßgebliche Informationen sind von ab-initio-quantenchemischen (Car-Parinello-)Simulationen zu erwarten, bei denen die Elektronenstruktur während der Rechnungen ständig neu ermittelt wird. Solche Simulationen wurden bisher nur für  $[C_1mim]Cl$  durchgeführt<sup>[25]</sup> und beschränken sich auf eine kleine Zahl von Ionen und auf kurze Simulationszeiten.

Inzwischen stehen zu den Strukturen zahlreicher ionischer Flüssigkeiten Daten zur Verfügung, die hauptsächlich Imidazoliumsalze betreffen.<sup>[24]</sup> Alle Simulationen bestätigen eine ausgeprägte, langreichweitige Ladungsordnung ionischer Flüssigkeiten. Einige Simulationen geben die Struktur und makroskopischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten überraschend gut wieder. Wie in den folgenden Abschnitten ersichtlich wird, bestehen jedoch noch zahlreiche ungelöste Probleme, beispielsweise in Simulationen des Phasenverhaltens, der Viskosität oder der elektrischen Leitfähigkeit.

#### 2.4.3. Wasserstoffbrücken in Imidazoliumsalzen

Kontroverse Ergebnisse von Experimenten und Simulationen zu lokalen Strukturen betreffen vor allem die Existenz und Stärke von Wasserstoffbrücken zwischen Kationen und Anionen. Einige Autoren postulieren ausgedehnte, dreidimensionale Wasserstoffbrückennetzwerke,<sup>[26]</sup> während andere hervorheben, dass es keine eindeutigen Hinweise auf Wasserstoffbrücken gibt.<sup>[27]</sup> Teilweise spiegeln die Bewertungen unterschiedliche Kriterien für Wasserstoffbrücken wider, die von Forderungen an Bindungslängen, Bindungswinkel oder Frequenzverschiebungen in Spektren bis zu empirischen Korrelationen und handgestrickten Argumentationen reichen.

Nach weithin akzeptierter Meinung werden Wasserstoffbrücken von der aziden Natur der Imidazoliumionen begünstigt und sind wesentlich von der Art des Anions abhängig. Die Komplexität der Fragestellung wird anhand der Struktur von  $[C_1mim]Cl$  in Abbildung 4 deutlich. Es liegt nahe, die bevorzugte Position von  $Cl^-$  einer  $C-H \cdots Cl$ -Bindung zuzuschreiben – allerdings wird die erwartete lineare  $C-H \cdots Cl$ -Anordnung weder experimentell noch durch Simulationen bestätigt. Zusätzlich unterscheiden sich die Anordnungen in der Flüssigkeit (Abbildung 4) und im isolierten Paar (Abbildung 1). Wahrscheinlich werden erst umfangreiche quantenchemische Rechnungen dazu führen, dass wir diese Phänomene verstehen.

Das Auftreten von Wasserstoffbrücken zwischen Kationen und Anionen spielt auch für das Verständnis der Solvation gelöster Teilchen sowie von Übergangszuständen in chemischen Reaktionen eine Rolle, da die Wechselwirkung der solvatisierenden Ionen mit dem Gelösten mit den Wechselwirkungen mit Gegenionen konkurrieren muss. Insbesondere scheint es möglich, das Solvationsvermögen von Ionen durch Variation der Gegenionen zu steuern.<sup>[28]</sup> In Abschnitt 5.4 wird dieses Verhalten anhand der Nucleophilie von Halogenidionen diskutiert.

#### 2.4.4. Ionenpaare in der flüssigen Phase

Ein weiteres subtiles Problem betrifft die Rolle von Ionenpaaren (und größeren Ionenclustern) in der flüssigen Phase. Ein Anhaltspunkt für die Existenz von elektrisch neutralen Ionenpaaren ist der Wert der elektrischen Leitfähigkeit, der nicht den Erwartungen für vollständig dissoziierte Systeme entspricht.<sup>[29]</sup> Eine auf elektrischen Leitfähigkeiten basierende Ionizitätsskala ist mit Rechnungen zur Stabilität isolierter Paare konsistent.<sup>[30]</sup> Aus der beobachteten Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit folgt allerdings nicht zwingend die Existenz langlebiger Paare (siehe Abschnitt 4.4).<sup>[14]</sup>

Eine gewisse Klärung ergibt sich aus einem Vergleich spektroskopischer Experimente auf unterschiedlichen Zeitskalen. C-H-Schwingungen in FT-IR-Spektren von  $[C_2mim][Tf_2N]$  können Ionenpaaren zugeordnet werden,<sup>[31]</sup> bilden aber Konfigurationen auf der Subpikosekundenskala ab. Dielektrische Spektroskopie<sup>[32,33]</sup> und NMR-Spektroskopie<sup>[29]</sup> erfassen Zeitskalen im Pikosekunden/Nanosekunden- bzw. Mikrosekunden/Millisekunden-Bereich. Auf diesen Zeitska-

len werden keine Signale von Ionenpaaren beobachtet, was auf eine maximale Lebensdauer der Ionenpaare von wenigen Pikosekunden hindeutet.<sup>[32]</sup>

Interessanterweise sind in einigen verdünnten Lösungen in Chloroform Ionenpaare genügend stabil, um Signale in dielektrischen<sup>[33]</sup> und NMR-Spektren<sup>[34]</sup> zu erzeugen. In verdünnten Lösungen ist allerdings jedes Ion von einer monoton abnehmenden Ladungsdichte der Gegenionen – der „Ionenwolke“ – umgeben, die sich drastisch von der oszillierenden Ladungsdichte in reinen Salzen unterscheidet. Das für Elektrolytlösungen entwickelte Konzept von Ionenpaaren ist daher nicht auf reine ionische Flüssigkeiten übertragbar.

## 2.5. Mesoskopische Phänomene

Seit einiger Zeit wird über eine mesoskopische Ordnung ionischer Flüssigkeiten diskutiert, die impliziert, dass die Morphologie ionischer Flüssigkeiten weitaus komplexer ist, als ursprünglich auf der Grundlage der Eigenschaften einfacher anorganischer Salze erwartet wurde. Nanostrukturen, die denen in konzentrierten Lösungen von oberflächenaktiven Teilchen ähneln, wurden zuerst von Compton et al. vorgeschlagen<sup>[35]</sup> und später von Dupont auf breiterer Basis diskutiert.<sup>[26]</sup> Hamaguchi und Ozawa<sup>[10d]</sup> haben argumentiert, dass ionische Flüssigkeiten keine Flüssigkeiten im konventionellen Sinn darstellen, sondern als Mesophasen zu betrachten sind.

Am deutlichsten wird die Bildung mesoskopischer Strukturen durch das Auftreten flüssigkristalliner Phasen in Salzen mit langen Alkylketten, z. B. in Imidazoliumsalzen mit Alkylketten  $C_n \geq C_{12}$ , ersichtlich.<sup>[36]</sup> Röntgen-Kleinwinkelstreuung zeigt, dass die zugrunde liegenden mesoskopischen Domänen teilweise auch in der isotropen flüssigen Phase oberhalb des Klärpunkts überdauern.<sup>[36c]</sup> Kristallstrukturen von Salzen mit kürzeren Alkylketten lassen ebenfalls auf eine Domänenstruktur schließen.<sup>[37]</sup>

In jüngster Zeit wurde nachgewiesen, dass mesoskopische Strukturen auch in ionischen Flüssigkeiten mit kürzeren Alkylketten, z. B. in Imidazoliumsalzen mit  $C_n \geq C_4$ , vorhanden sind. Mehrere MD-Simulationen – insbesondere eine Arbeit von Canongia Lopes und Padua<sup>[38]</sup> – zeigen die Bildung hydrophiler Domänen an, die von Kopfgruppen der Kationen und Anionen gebildet werden, während Alkylgruppen unpolare Domänen bilden. Mit zunehmender Länge der Alkylketten vergrößern sich diese Domänen und treten zunehmend miteinander in Kontakt.<sup>[38]</sup> Triolo et al.<sup>[39]</sup> erbrachten durch Röntgenstreuexperimente an 1-Alkyl-3-methylimidazoliumsalzen ( $4 \leq C_n \leq 10$ ) einen direkten experimentellen Nachweis mesoskopischer Strukturen. Die Streubilder zeigen eine Interferenz aufgrund struktureller Inhomogenitäten auf der Nanometerskala. Die Größe der inhomogenen Bereiche ist proportional zur Länge der Alkylketten.

In molekularen Flüssigkeiten wird die Bildung von Mesophasen unter anderem durch die Formanisotropie von Molekülen und die Richtungsabhängigkeit der elektrostatischen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen begünstigt. Dupont<sup>[26]</sup> schlug vor, dass die mesoskopische Struktur ionischer Flüssigkeiten durch ein dreidimensionales Netzwerk

von Wasserstoffbrücken verursacht wird. Die Streuexperimente von Triolo et al.<sup>[39]</sup> implizieren, dass die Kopfgruppen der Kationen und die Anionen eine geladene Matrix aufbauen, in die unpolare Domänen aus Alkylketten eingebettet sind.

Überlegungen zu den Auswirkungen mesoskopischer Strukturen auf die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten stehen erst am Anfang, es ist aber zu erwarten, dass viele Besonderheiten ionischer Flüssigkeiten eine Erklärung in diesen Heterogenitäten finden werden. Beispielsweise sind in Abschnitt 3.2 näher beschriebene Besonderheiten molekularer Bewegungen typisch für dynamische Prozesse in einer heterogenen Umgebung. Viele andere Phänomene bedürfen ebenfalls einer Neubewertung. Insbesondere beruht das gegenwärtige Verständnis der Solvation und ihrer Auswirkungen auf chemische Reaktionen auf der Annahme einer mehr oder weniger homogenen Struktur des Lösungsmittels. Viele Solvationsmodelle beschreiben das Lösungsmittel durch ein Kontinuum mit den Eigenschaften der makroskopischen Phase. Für dipolare Lösungsmittel sind solche Kontinuumsmodelle bemerkenswert erfolgreich – keines dieser Modelle kann aber ohne weiteres auf ionische Flüssigkeiten übertragen werden.

Andere mögliche Konsequenzen betreffen diffusionskontrollierte chemische Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten. Es gibt zahlreiche Hinweise, beispielsweise aus Untersuchungen zu Gaslöslichkeiten,<sup>[40]</sup> auf große Hohlräume in der Struktur ionischer Flüssigkeiten. Kanäle in mesoskopischen Domänen sollten die schnelle Diffusion kleiner Teilchen begünstigen, wobei die ionische Flüssigkeit wie eine Polymermatrix wirkt. Die Literatur enthält tatsächlich Beispiele für solche schnellen diffusionskontrollierten chemischen Reaktionen.<sup>[41]</sup> Andererseits müssen größere Moleküle und Übergangskomplexe die ausgeprägte Lösungsmittelstruktur aufbrechen, was enthalpisch sehr ungünstig ist und durch starke entropische Effekte kompensiert werden muss. Harper und Kobrak<sup>[1g]</sup> haben Beispiele zusammengestellt, in denen Verlauf und Geschwindigkeit chemischer Reaktionen besonderen enthalpischen und entropischen Effekten bei der Bildung von Übergangskomplexen zugeschrieben werden.

## 3. Molekulare Bewegungen in ionischen Flüssigkeiten

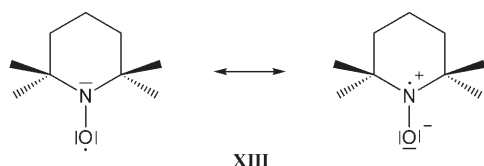
### 3.1. Experimentelle Methoden zum Studium molekularer Bewegungen

Ebenso wichtig wie die Kenntnis der Flüssigkeitsstruktur ist die Charakterisierung molekularer Bewegungen, deren Elementarschritte in niedrigviskosen Systemen auf der Zeitskala von Femtosekunden bis zu Nanosekunden angesiedelt sind. Tabelle 1 stellt einige wichtige experimentelle Methoden zusammen. Dielektrische Spektroskopie im Mikrowellenbereich<sup>[32,33,42]</sup> und fernen Infrarot,<sup>[43]</sup> Optischer-Kerr-Effekt(OKE-)Spektroskopie,<sup>[44]</sup> kernmagnetische Relaxation (NMR)<sup>[45,46]</sup> und quasi-elastische Neutronenstreuung (QENS)<sup>[47]</sup> ermöglichen das Studium molekularer Bewegungen in reinen ionischen Flüssigkeiten. Andere Methoden

**Tabelle 1:** Spektroskopische Methoden zum Studium molekularer Bewegungen in ionischen Flüssigkeiten.

Methode	Dynamischer Prozess	Lit.
Dielektrische Spektroskopie im Mikrowellenbereich	Fluktuationen elektrischer Dipolmomente	[32, 33, 42]
Terahertzspektroskopie	Fluktuationen elektrischer Dipolmomente	[43]
Optischer-Kerr-Effekt(OKE)-Spektroskopie	Fluktuationen der Polarisierbarkeitsanisotropie	[44]
Kernmagnetische Relaxationsspektroskopie	Umorientierungsdynamik von Ionen	[45, 46]
Quasi-elastische Neutronenstreuung	Bewegungen von Wasserstoffatomen	[47]
EPR-Spektroskopie	Mobilität von Spinsonden	[48]
zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie	Solvatationsdynamik	[49]
ultraschnelle zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie	ultraschnelle Solvatationsdynamik	[50]

nutzen Sonden; ein Beispiel ist EPR-Spektroskopie, in der Spinsonden wie das Nitroxid-Radikal TEMPO (**XIII**) und seine Derivate (Schema 4) eingesetzt wurden.<sup>[48]</sup>

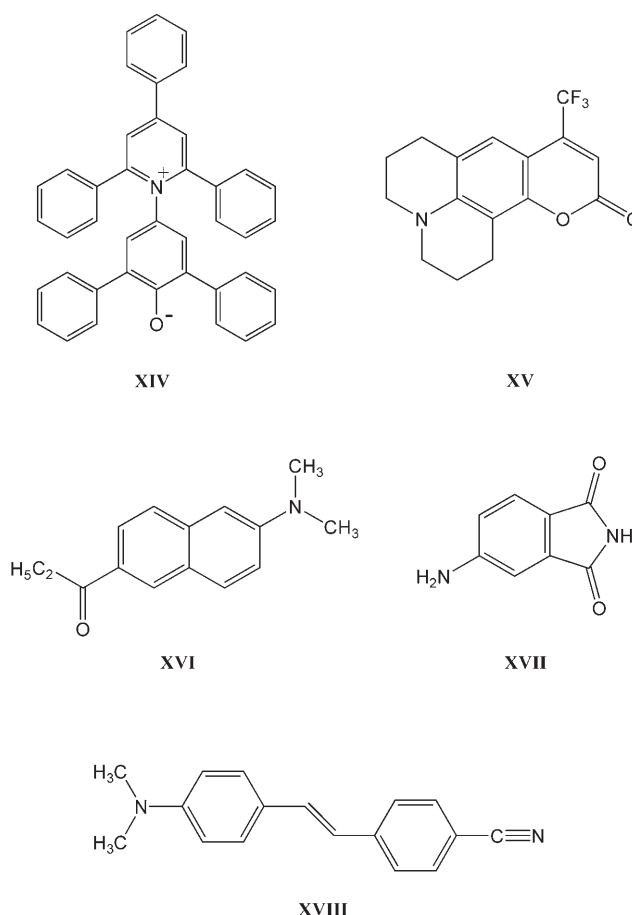


**Schema 4.** 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO).

Darüber hinaus besteht ein besonderes Interesse an photophysikalischen Methoden, z.B. zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie, die oft als „Solvatationsspektroskopie“ bezeichnet wird.<sup>[49,50]</sup> Diese spiegelt die Restrukturierung des Lösungsmittels um eine solvatochrome Sonde nach Anregung des Dipolmoments der Sonde durch Photonen wider. Das Verständnis dieser Restrukturierung ist ein Schlüssel zum Verständnis einiger lösungsmittelkontrollierter chemischer Reaktionen. Schema 5 stellt einige solvatochrome Moleküle zusammen. In breiterem Rahmen wurden solche Untersuchungen kürzlich von Samanta diskutiert.<sup>[51]</sup>

Die bisher genannten Experimente nutzen stabile Moleküle als Sonden, es ist aber auch möglich, durch elektrochemische Verfahren, Pulsradiolyse oder UV-Anregung kurzlebige Intermediate zu erzeugen, die als Sonden für die Dynamik der Umgebung fungieren können.<sup>[52]</sup> Bei solchen Untersuchungen wird der Einfluss der Dynamik des Lösungsmittels jedoch oft durch chemische Prozesse überlagert.

Die in Tabelle 1 erwähnten Methoden spiegeln rotatorische Bewegungen der Ionen wider oder enthalten rotatorische und translatorische Komponenten. Über Mechanismen der reinen Translationsbewegung ist experimentell wenig bekannt. Es gibt zahlreiche Daten für Selbstdiffusionskoeffizienten (siehe Abschnitt 4.5),<sup>[29]</sup> die mithilfe von NMR-spektroskopischen Techniken bestimmt wurden. Die Beobachtungszeit von Mikrosekunden/Millisekunden dieser Methoden ist allerdings zu lang, um Informationen über Ele-



**Schema 5.** Einige solvatochrome Moleküle. **XIV**: Betain-30; **XV**: Cumarin-153; **XVI**: Prodan; **XVII**: 4-AP (4-Aminophthalimid); **XVIII**: DCS (4-Dimethylamino-4'-cyanostilben).

mentarschritte der Diffusion erhalten zu können. Stattdessen wird das durch die Einstein-Beziehung (3) beschriebene

$$\langle r^2 \rangle = 6 D_{\text{ion}} t \quad (3)$$

Langzeitverhalten der Diffusion beobachtet, wobei  $\langle r^2 \rangle$  das mittlere Verschiebungsquadrat der Ionen nach einer Zeit  $t$  darstellt.

### 3.2. Molekulare Bewegungen in der flüssigen Phase

#### 3.2.1. Diffusive Dynamik

In niedrigviskosen ionischen Flüssigkeiten reicht das Spektrum molekularer Bewegungen von „ultraschnellen“ Prozessen auf der Femtosekundska bis zu diffusiven Bewegungen auf der Nanosekundska. In unterkühlten Systemen kann der diffusive Bereich bis hin zu Sekunden oder längeren Zeiten verschoben sein.<sup>[42]</sup>

In einfachen molekularen Flüssigkeiten zeigen diffusive Prozesse eine exponentielle Kinetik, die durch Relaxationsfunktionen (4) beschrieben wird.  $\tau_D$  wird als „Debye-Relaxationszeit“ bezeichnet.

$$\Phi(t) = \exp(-t/\tau_D) \quad (4)$$



xationszeit“ bezeichnet. Im Unterschied dazu weisen ionische Flüssigkeiten eine ausgeprägt nicht-exponentielle Dynamik auf, die durch alle in Tabelle 1 erwähnten experimentellen Methoden bestätigt wird, soweit diese eine geeignete Zeitauflösung aufweisen.

Über den physikalischen Ursprung dieses Verhaltens bestehen unterschiedliche Ansichten. Trotz vergleichsweise niedriger Viskositäten der untersuchten ionischen Flüssigkeiten ähnelt das Verhalten der Dynamik glasartiger Systeme.<sup>[32,47,49b]</sup> Diese zeigen eine breite Verteilung diffusiver Prozesse, die oft durch eine gestreckte Exponentialfunktion – die Kohlrausch-Williams-Watts(KWW)-Funktion (5) mit

$$\Phi(t) = \exp\{(-t/\tau_{\text{KWW}})^\beta\} \quad (5)$$

Exponenten  $\beta < 1$  – beschrieben wird, wobei  $\beta$  die Streckung des Spektrums beschreibt und  $\tau_{\text{KWW}}$  die charakteristische Relaxationszeit des KWW-Modells darstellt.<sup>[53]</sup> In glasartigen Systemen wird diese nicht-exponentielle Dynamik räumlichen Heterogenitäten zugeschrieben.<sup>[53]</sup> Das durch kleine  $\beta$ -Werte vorgeschlagene Auftreten räumlich heterogener Zustände ist mit den in Abschnitt 2.5 diskutierten mesoskopischen Strukturen ionischer Flüssigkeiten konsistent.

In vielen Fällen erlauben die gemessenen Relaxationszeiten Rückschlüsse auf die molekulare Umorientierung der Ionen. Im Rahmen einfacher hydrodynamischer Modelle sollten die Umorientierungszeiten  $\tau_{\text{rot}}$  proportional zu  $\eta/T$  sein, wobei  $\eta$  die Viskosität des Mediums ist. Diese Abhängigkeit wurde über einen weiten Temperaturbereich beobachtet.<sup>[44]</sup> Anders als im Fall molekularer Flüssigkeiten gibt es bei ionischen Flüssigkeiten Hinweise, dass hydrodynamische Ansätze die Umorientierungszeiten stark überschätzen.<sup>[32,46]</sup>

### 3.2.2. Ultraschnelle Prozesse

Ultraschnelle Vorgänge auf der Subpikosekundenskala sind wegen ihrer Schlüsselrolle für die chemische Reaktionsdynamik intensiv experimentell untersucht worden. In reinen ionischen Flüssigkeiten wurden solche Prozesse vor allem durch OKE-Spektroskopie untersucht, die eine Zeitauflösung im Femtosekundenbereich ermöglicht.<sup>[44]</sup> Darüber hinaus wurden in den letzten Jahren Methoden der Terahertz (THz)-Spektroskopie entwickelt, die den Bereich konventioneller dielektrischer Spektroskopie zu hohen Frequenzen hin erweitern. Für ionische Flüssigkeiten stehen derartige Untersuchungen erst am Anfang.<sup>[43]</sup> OKE- und THz-Spektren zeigen intermolekulare Schwingungen und Librationsbewegungen der Ionen im Käfig ihrer Nachbarn an. Qualitativ kann auf das Auftreten solcher Prozesse auch aus der Hochfrequenzextrapolation dielektrischer Spektren im Mikrowellenbereich geschlossen werden.<sup>[32]</sup> In dipolar aprotischen Flüssigkeiten sind ausgeprägte Hochfrequenzbeiträge zum dielektrischen Spektrum selten.

### 3.2.3. Solvatationsdynamik

Wie bereits erwähnt, liefert die Solvatationsspektroskopie Informationen über die Reorganisation des Lösungsmittels um eine solvatochrome Sonde (Schema 5) nach Anregung

ihres Dipolmoments durch Photonen. In Elektron- und Protontransferreaktionen ist diese Reorganisation geschwindigkeitsbestimmend, jedoch sind im Prinzip alle Reaktionen betroffen, in denen polare Übergangszustände auftreten.<sup>[54]</sup>

Wie andere spektroskopische Methoden deutet die Solvatationsspektroskopie auf eine breit verteilte diffusive Dynamik hin.<sup>[49]</sup> In jüngster Zeit wurden Methoden entwickelt, um auch die ultraschnellen Beiträge direkt zu messen, sodass das vollständige Solvatationsspektrum experimentell zugänglich ist.<sup>[50]</sup> Die Stärke der ultraschnellen Prozesse hängt empfindlich von der Natur der Kationen und Anionen ab. Simulationen<sup>[55]</sup> ordnen die ultraschnellen Prozesse „Zitterbewegungen“ der Ionen in der Solvathülle der solvatochromen Moleküle zu.

Zusammenfassend zeigen die Befunde ein ungewöhnlich breites Spektrum dynamischer Prozesse, zu dem es in molekularen Flüssigkeiten vergleichbarer Viskosität keine Analogie gibt. Eine mögliche Erklärung schreibt die breit verteilte Dynamik räumlich heterogenen Systemen zu. Dies ist mit den in Abschnitt 2.5 diskutierten mesoskopischen Strukturen ionischer Flüssigkeiten in Einklang.

## 4. Makroskopische Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten

### 4.1. Schmelzverhalten

In Anwendungen hängt der Nutzen einer ionischen Flüssigkeit wesentlich von der Lage ihres Schmelzpunkts ab. Die genaue Bestimmung dieses Schmelzpunkts ist oft schwierig, da viele Salze zur Unterkühlung und Glasbildung neigen. Leider gibt es keine eindeutigen Merkmale, die es ermöglichen, Glasbildner von Salzen mit definierten Schmelzpunkten zu unterscheiden. Eine Untersuchung von  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$  in flüssigen, amorphen und polymorph-kristallinen Zuständen zeigt,<sup>[22]</sup> dass sowohl intrinsische Eigenschaften, z.B. hohe Viskositäten, Konformationsgleichgewichte oder Polymorphismus im festen Zustand, als auch experimentelle Faktoren, z.B. Abkühlgeschwindigkeiten, die Unterkühlung beeinflussen.

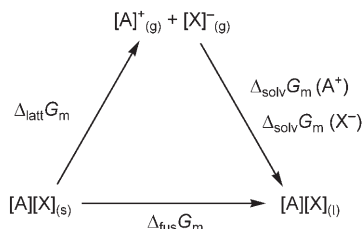
Eine zunehmende Größe, Anisotropie und Flexibilität der Ionen sollte die Schmelztemperatur  $T_m$  herabsetzen, während zunehmende dispersive Wechselwirkungen zwischen Alkylketten sie erhöhen sollten. Diese Erwartung wird durch experimentelle Daten für homologe Imidazoliumsalze mit  $[\text{BF}_4]^-$  bestätigt.<sup>[36]</sup> Kationen mit kurzen Alkylketten ( $C_n \leq 3$ ) führen zu kristallinen Phasen mit vergleichsweise hohen Schmelztemperaturen. Bei mittleren Kettenlängen ( $4 \leq C_n < 12$ ) tritt ein breiter flüssiger Bereich mit niedrigen Schmelztemperaturen auf, wobei eine ausgeprägte Tendenz zur Unterkühlung vorliegt. Ionen mit langen Alkylketten ( $C_n \geq 12$ ) führen zu komplexen Phasendiagrammen unter Bildung flüssigkristalliner Phasen. Anioneneffekte sind schwieriger einzuordnen, da sie unter anderem von der elektronischen Struktur der Ionen und der Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken abhängen.

Verlässliche Vorhersagen von Schmelzpunkten sind ein Schlüssel zur rationalen Synthese ionischer Flüssigkeiten.

Unter vielen Versuchen, das Schmelzverhalten zu verstehen, seien zwei Ansätze herausgegriffen. Erstens wurden „quantitative Struktur-Eigenschafts-Beziehungen“ („quantitative structure-property relationship (QSPR) methods“) genutzt, um Schmelztemperaturen mit aus quantenmechanischen Rechnungen hergeleiteten „molekularen Deskriptoren“ zu korrelieren.<sup>[56]</sup> QSPR-Methoden werden in vielen Gebieten der Chemie zur Datenkorrelation und -vorhersage verwendet; zur Eichung der Korrelationen müssen allerdings Schmelzpunktdaten für die jeweilige Ionenfamilie vorliegen. Zweitens wurden Schmelztemperaturen durch Modellierung thermodynamischer Kreisprozesse bestimmt. Krossing et al.<sup>[57]</sup> haben dazu einen Kreisprozess nach Born, Haber und Fajans betrachtet, um die molare Gibbssche Schmelzenergie  $\Delta_{\text{fus}}G_{\text{m}}$  sowie ihre durch Gleichung (6) gegebenen enthalpi-schen und entropischen Anteile  $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}$  bzw.  $\Delta_{\text{fus}}S_{\text{m}}$  zu bestimmen. Bei der Schmelztemperatur ist  $\Delta_{\text{fus}}G_{\text{m}} = 0$ .

$$\Delta_{\text{fus}}G_{\text{m}} = \Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}} - T \Delta_{\text{fus}}S_{\text{m}} \quad (6)$$

Dieser in Schema 6 skizzierte exakte Kreisprozess verknüpft  $\Delta_{\text{fus}}G_{\text{m}}$  mit der Gibbsschen Energie der Sublimation



**Schema 6.** Kreisprozess nach Born, Haber und Fajans zur Berechnung der molaren Gibbsschen Schmelzenergie  $\Delta_{\text{fus}}G_{\text{m}}$  aus der Gibbsschen Gitterenergie  $\Delta_{\text{latt}}G_{\text{m}}$  und der Gibbsschen Solvatationsenergie  $\Delta_{\text{solv}}G_{\text{m}}$ . Die Indices (s), (l) und (g) bezeichnen den festen, flüssigen und gasförmigen Zustand.

der Ionen ( $\Delta_{\text{latt}}G_{\text{m}}$ ) und der Gibbsschen Solvatationsenergie ( $\Delta_{\text{solv}}G_{\text{m}}$ ) für die Überführung der Ionen von der Gasphase in die flüssige Phase. Die Gitterterme wurden mithilfe einer Kombination von quantenmechanischen Rechnungen und thermodynamischen Näherungen abgeschätzt. Solvatations-terme wurden mithilfe des COSMO-Solvatationsmodells<sup>[58]</sup> berechnet, das ein dielektrisches Medium um die Gasphasenstruktur der Ionen betrachtet und ihre Energie in diesem Medium minimiert. Der Born-Haber-Fajans-Prozess vermittelt grundlegende Einsichten in die verschiedenen Beiträge zum Schmelzprozess.

#### 4.2. Dampfdruck und Siedetemperatur

Aus der Anwendungsperspektive können die Dampfdrücke ionischer Flüssigkeiten vernachlässigt werden, was ihre Handhabung als Lösungsmittel erleichtert und die Grundlage der „grünen“ Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten bildet. Bei Raumtemperatur sind die Dampfdrücke tatsächlich un-messbar klein. Bei hohen Temperaturen sollten sie nach-

weisbar werden, allerdings sind bei diesen Temperaturen viele ionische Flüssigkeiten schon nicht mehr ausreichend thermisch stabil.

Thermogravimetrische Analysen des Massenverlusts bei Erhitzung lokalisieren den Beginn der thermischen Zersetzung vieler Salze bei ca. 700 K. Solche schnellen thermogravimetrischen Experimente unter Schutzgas sind für die meisten Anwendungen wenig relevant. Unter realistischeren Bedingungen und über längere Zeiten werden ionische Flüssigkeiten bei diesen hohen Temperaturen nicht beständig sein. Wie eine ionische Flüssigkeit sich verhält, hängt sehr spezifisch von der Ionenkombination ab: Beispielsweise erwies sich  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  bei 473 K über zehn Stunden als thermisch stabil, während Substitution von  $[\text{C}_4\text{mim}]^+$  durch  $[\text{C}_{10}\text{mim}]^+$  und  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  durch  $[\text{PF}_6]^-$  zur Zersetzung führte.<sup>[59]</sup>

Salze der  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ -Reihe sollten thermisch genügend stabil sein, um Untersuchungen bis zu ca. 600 K zu ermöglichen. Innerhalb kurzer Zeit sind drei Arbeiten erschienen, die für solche Salze tatsächlich einen experimentell messbaren Dampfdruck nachweisen und nutzen. Zunächst demonstrierten Earle et al.<sup>[17]</sup> dass einige ionische Flüssigkeiten unterhalb von 500 K verdampft und rekondensiert werden können. Kurz danach berichteten Zaitsau et al.<sup>[60]</sup> über erste Ergebnisse von Dampfdruckmessungen mithilfe einer Knudsenschen Effusionsmethode. Die von diesen Autoren gemessenen Dampfdrücke liegen bei 450–530 K in der Größenordnung von  $10^{-8}$  bis  $10^{-7}$  bar. Schließlich gelang es Armstrong et al.<sup>[18]</sup> ionische Flüssigkeiten im Hochvakuum zu verdampfen und die Dampfphase massenspektrometrisch zu analysieren. Ihre Befunde zeigen, dass die thermische Überführung in die Gasphase nur über neutrale Ionenpaare verläuft. Freie Ionen und größere geladene oder ungeladene Ionencluster sind in der Dampfphase irrelevant.

Die Extrapolation auf Atmosphärendruck liefert (hypothetische) Siedetemperaturen von 850–930 K (siehe Tabelle 2).<sup>[60]</sup> In der Vergangenheit gab es viele Spekulationen über Siedetemperaturen ionischer Flüssigkeiten. Erwähnt werden muss in diesem Zusammenhang eine Analyse der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung<sup>[61]</sup> auf der Grundlage der Eötvösschen Regel. Für molekulare Flüssigkeiten ermöglicht diese Regel ausgezeichnete Abschätzungen der kritischen Temperatur und normalen Siedetemperatur. Für ionische Flüssigkeiten liegen die geschätzten Siedetemperaturen um fast 300 K unter den aus Dampfdruckdaten extrapolierten Werten. Das Versagen der Eötvösschen Regel könnte durch eine ausgeprägte Orientierungsordnung der Ionen an der Flüssig-Gas-Grenzfläche bedingt sein.<sup>[62,63]</sup> Die Diskrepanzen illustrieren die Schwierigkeiten, für molekulare Flüssigkeiten entwickelte Regeln auf ionische Flüssigkeiten zu übertragen.

**Tabelle 2:** Molare Verdampfungsenthalpie  $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^{298}$  bei 298 K und normale Siedetemperaturen  $T_{\text{b}}$  einiger ionischer Flüssigkeiten.

	$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}^{298} [\text{kJ mol}^{-1}]$			$T_{\text{b}} [\text{K}]$
	Lit. [60]	Lit. [64]	Lit. [18]	Lit. [60]
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	135.3	136	134	907
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	136.2	155	134	933
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	139.8	173	139	885
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	150.0	192	149	857

### 4.3. Verdampfungsenthalpie und kohäsive Energiedichte der Flüssigkeit

Eine thermodynamische Analyse der Dampfdruckkurven<sup>[60]</sup> liefert molare Verdampfungsenthalpien und -entropien, die auf 298 K extrapoliert werden können. Wegen der starken ionischen Wechselwirkungen liegen die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte der molaren Verdampfungsenthalpie  $\Delta_{\text{vap}}H_m^{298}$  um eine Größenordnung über den Werten für typische molekulare Flüssigkeiten. Spekulationen in der Literatur reichen bis zu Werten von 300 kJ mol<sup>-1</sup>.<sup>[61]</sup>

Inzwischen liegen weitere experimentelle Daten für Verdampfungsenthalpien dieser Systeme vor (Tabelle 2). Die von Santos et al.<sup>[64]</sup> mit einer mikrokalorimetrischen Methode bestimmte Daten liegen deutlich über den aus Dampfdruckkurven erhaltenen Werten, dagegen stimmen die Befunde der massenspektrometrischen Untersuchungen von Armstrong et al.<sup>[18]</sup> ausgezeichnet mit denen der Dampfdruckmessungen überein.

Die Verdampfungsenthalpie bildet einen Bestandteil vieler Modellierungen von Zustandsgleichungen für reine Flüssigkeiten und Gemische und stellt ein wichtiges Maß für molekulare Wechselwirkungen in der Flüssigkeit dar. Gleichung (7) verknüpft  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  mit der kohäsiven Energiedichte

$$\frac{\Delta_{\text{vap}}U_m}{V_m} = \delta^2 \approx \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m - RT}{V_m} \quad (7)$$

$\Delta_{\text{vap}}U/V_m$  der Flüssigkeit, wobei  $\Delta_{\text{vap}}U_m$  die molare Verdampfungsenthalpie,  $V_m$  das Molvolumen der Flüssigkeit und  $R$  die Gaskonstante ist. Die kohäsive Energiedichte wird oft durch den Hildebrandschen Löslichkeitsparameter  $\delta$  ausgedrückt.<sup>[65]</sup>

Für molekulare Lösungsmittel korreliert  $\delta$  mit vielen thermodynamischen, kinetischen und spektroskopischen Eigenschaften. Übertragungen solcher Korrelationen auf ionische Flüssigkeiten wurden verwendet, um  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  aus Geschwindigkeitskonstanten von chemischen Reaktionen<sup>[66]</sup> und aus Viskositätsdaten<sup>[67]</sup> abzuschätzen. Beide Methoden liefern Werte in der Größenordnung von 200 kJ mol<sup>-1</sup>, die merklich höher als die tatsächlichen Werte sind.

Die genaue Kenntnis der Verdampfungsenthalpie ist von großer Bedeutung für die Kalibrierung und Validierung molekularer Kraftfelder für Simulationen. Die verbleibenden Diskrepanzen in Tabelle 2 ermöglichen noch keine derartige Parametrisierung.

### 4.4. Transportkoeffizienten

#### 4.4.1. Viskosität

Die Viskosität  $\eta$  ist eine der wichtigsten Materialeigenschaften, da hohe Viskositäten für viele Anwendungen hinderlich sind und die Geschwindigkeit diffusionskontrollierter chemischer Reaktionen herabsetzen. Viele ionische Flüssigkeiten bilden viskose Öle. Die niedrigste bisher gefundene Viskosität bei 298 K ( $\eta = 21$  cP für [C<sub>2</sub>mim][[(CN)<sub>2</sub>N]]<sup>[68]</sup>) beträgt noch mehr als das zwanzigfache der Viskosität des Wassers. Bei der Synthese neuer ionischer Flüssigkeiten spielt

daher die Suche nach niedrigviskosen Systemen eine wesentliche Rolle.

Abbildung 5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Viskosität zweier typischer Salze in einer logarithmischen Auftragung von  $\eta$  gegen die inverse Temperatur  $T^{-1}$ . Einfache

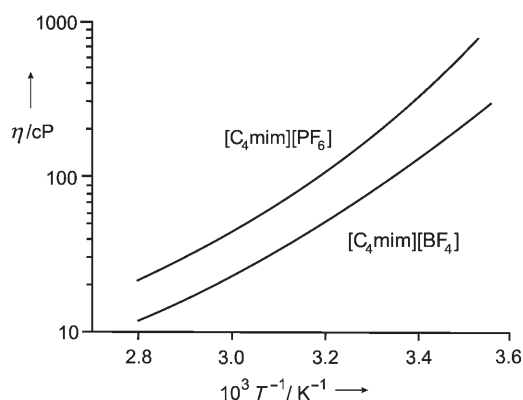


Abbildung 5. Temperaturabhängigkeit der Viskosität von [C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] und [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>].<sup>[69]</sup>

Flüssigkeiten folgen der Arrhenius-Beziehung, nach der diese Auftragung eine Gerade ergibt. Krümmungen der Kurven können durch die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (8)

$$X = A \exp(\pm B/(T - T_0)) \quad X = \eta, D, \sigma, \tau \quad (8)$$

mit drei Konstanten  $A$ ,  $B$  und  $T_0$  beschrieben werden, die auch auf die Selbstdiffusionskoeffizienten  $D$  der Ionen, die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und einige mikroskopische Relaxationszeiten  $\tau$  anwendbar ist. Das Pluszeichen gilt für  $\eta$  und  $\tau$ , das Minuszeichen für  $D$  und  $\sigma$ . Die Temperatur  $T_0$ , bei der eine Extrapolation der Transportkoeffizienten zu einem unendlich hohen Wert führt, wird als „ideale Glastemperatur“ bezeichnet. Für molekulare und ionische Flüssigkeiten liegt  $T_0$  um 30–60 K unterhalb der kalorimetrischen Glastemperatur  $T_g$ .<sup>[29,70,71]</sup> In einigen Modellen hat  $T_0$  physikalische Bedeutung, z. B. als Temperatur, bei der die Struktur eingefroren wird.

Abweichungen vom Arrhenius-Verhalten führen zu einer Einteilung in „fragile Glasbildner“, für die  $\eta(T)$  stark vom Arrhenius-Verhalten abweicht, und „starke Glasbildner“, die im Wesentlichen dem Arrhenius-Verhalten folgen. Ionische Flüssigkeiten verhalten sich fragil oder liegen im Zwischenbereich.<sup>[70]</sup> Im Rahmen von Modellen für den Glasübergang sind Abweichungen vom Arrhenius-Verhalten mit der nicht-exponentiellen Dynamik konsistent, können aber nicht erklären, warum sich die nichtexponentielle Dynamik bis zu niedrigen Viskositäten erstreckt. Eine Analyse der Druckabhängigkeit der Viskosität ergibt deutliche Unterschiede zum Verhalten molekularer Flüssigkeiten.<sup>[71]</sup>

Computersimulationen der Viskosität stehen erst am Anfang.<sup>[32c,72]</sup> Es ist interessant, nach einfachen Modellen für die Transportprozesse zu suchen, die zur Datenvorhersage dienen können. Aufgrund der Hohlräume in der Flüssig-

keitsstruktur liegt es nahe, auf Freies-Volumen-Ansätze oder Löchermodelle zurückzugreifen. Abbott<sup>[73]</sup> hat dazu ein älteres Löchermodell von Fürth aufgegriffen, das allerdings für einfache geschmolzene Salze verworfen wurde.<sup>[74]</sup> Es ist daher trotz des Erfolges der Abbottschen Theorie nicht klar, welche Aussagekraft sie für molekulare Transportmechanismen hat.

Für diffusionskontrollierte chemische Reaktionen sollte die Geschwindigkeitskonstante umgekehrt proportional zur Viskosität des Lösungsmittels sein. Wegen der höheren Viskosität verlaufen in ionischen Flüssigkeiten daher viele chemische Reaktionen langsamer als in molekularen Flüssigkeiten wie Wasser, Alkoholen oder Acetonitril. Der Nachweis der Diffusionskontrolle erfolgt gewöhnlich durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, da die Aktivierungsenergie einer diffusionskontrollierten Reaktion gleich der Aktivierungsenergie der Viskosität des Lösungsmittels sein sollte.<sup>[75]</sup>

Allerdings sind für diffusionskontrollierte Reaktionen kleiner Teilchen die experimentell gefundenen Geschwindigkeitskonstanten oft erheblich größer, als von einfachen Theorien vorhergesagt wird. Offensichtlich verläuft in diesen Fällen die Diffusion über Hohlräume und Kanäle in der Struktur der ionischen Flüssigkeit, sodass die lokale Friktion durch die makroskopische Viskosität nur ungenügend wiedergegeben wird. Beispiele sind Reaktionen unter Beteiligung elektrochemisch<sup>[76]</sup> oder durch Pulsradiolyse<sup>[41b]</sup> erzeugter Radikale, die sich in den Hohlräumen der Lösungsmittelstruktur bewegen können. Bemerkenswerterweise verläuft jedoch nur die Diffusion kleiner ungeladener Teilchen über Hohlräume. Die Diffusion gleich großer geladener Teilchen erfordert eine Restrukturierung des umgebenden Lösungsmittels.<sup>[41b,76]</sup>

#### 4.4.2. Ionendiffusion

In niedrigviskosen ionischen Flüssigkeiten bei 298 K liegen die Werte der Selbstdiffusionskoeffizienten der Ionen in der Größenordnung von  $D \approx 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , verglichen mit  $10^{-9} - 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  für einfache molekulare Flüssigkeiten.<sup>[29]</sup> Der Unterschied spiegelt im Wesentlichen die höheren Viskositäten der ionischen Flüssigkeiten wider. Die Diffusions-Viskositäts-Beziehung kann durch die Stokes-Einstein-Gleichung (9) für die Diffusion einer Kugel mit dem Radius  $r$  in

$$D = k_B T / \xi \pi \eta r \quad (9)$$

einem hydrodynamischen Kontinuum der Viskosität  $\eta$  beschrieben werden;  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante. Der Kopplungsfaktor  $4 \leq \xi \leq 6$  trägt unterschiedlichen hydrodynamischen Randbedingungen an der Grenzfläche zwischen dem diffundierenden Teilchen und dem viskosen Medium Rechnung.

Qualitativ wurde Gleichung (9) mit einigem Erfolg auf verschiedene ionische Flüssigkeiten angewendet;<sup>[29]</sup> neuere Daten zur Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusionskoeffizienten deuten jedoch auf physikalisch signifikante Abweichungen hin.<sup>[77]</sup> Anstelle von Gleichung (9) gehorchen diese Daten einem modifizierten Gesetz gemäß Gleichung (10) mit einem gebrochenen Exponenten  $m < 1$ , z. B.

$$D \propto (T/\eta)^m \quad (10)$$

$m \approx 0.7$ .<sup>[77]</sup> In der Dynamik von Gläsern sind solche Abweichungen wohlbekannt; ihr Ausmaß scheint eng an die durch den Kohlrausch-Exponenten  $\beta < 1$  in Gleichung (5) beschriebene nichtexponentielle Dynamik gekoppelt zu sein.<sup>[77]</sup>

In Simulationen molekularer Flüssigkeiten ist der Selbstdiffusionskoeffizient eine Standardgröße, die oft zur Validierung des Kraftfelds herangezogen wird. Im üblichen Verfahren wird der Selbstdiffusionskoeffizient aus dem mittleren Verschiebungsquadrat  $\langle r(t)^2 \rangle$  der Ionen bei langen Zeiten  $t$  ermittelt, in denen  $\langle r(t)^2 \rangle$  gemäß Gleichung (3) eine lineare Abhängigkeit von der Zeit zeigt. Im Vergleich zu experimentellen Daten werden in vielen Simulationen die Selbstdiffusionskoeffizienten allerdings stark unterschätzt.<sup>[24]</sup> Dies mag teilweise Defizite der verwendeten Kraftfelder widerspiegeln. Angesichts der hohen Viskositäten vieler ionischer Flüssigkeiten könnten die Abweichungen aber auch durch zu kurze Simulationszeiten verursacht sein, in denen das wahre asymptotische Verhalten von  $\langle r(t)^2 \rangle$  noch nicht erreicht ist.

#### 4.4.3. Elektrische Leitfähigkeit

Bei Raumtemperatur besitzen ionische Flüssigkeiten elektrische Leitfähigkeiten bis zu  $\sigma \approx 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ , die bei Temperaturerhöhung noch deutlich ansteigen und mit Werten für einige in der Elektrochemie eingesetzte Elektrolytlösungen vergleichbar sind. In Verbindung mit einer hohen elektrochemischen Stabilität der ionischen Flüssigkeiten ermöglicht diese Leitfähigkeit innovative elektrochemische Prozesse.<sup>[1d,76]</sup>

Die Nernst-Einstein(NE)-Gleichung (11) verknüpft die molare elektrische Leitfähigkeit  $\Lambda = \sigma/C$  mit den Selbstdif-

$$\Lambda_{\text{NE}} = \frac{F^2}{RT} (D_{\text{Kation}} + D_{\text{Anion}}) \quad (11)$$

fusionskoeffizienten der Ionen, wobei  $C$  die molare Konzentration des Salzes und  $F$  die Faraday-Konstante ist. Eine Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit relativ zur Vorhersage von Gleichung (11), d. h.  $\Lambda < \Lambda_{\text{NE}}$ , impliziert, dass eine gekoppelte Bewegung von Kationen und Anionen in elektrisch neutralen Konfigurationen zur Diffusion, jedoch nicht zur elektrischen Leitfähigkeit beiträgt. Werte  $\Lambda/\Lambda_{\text{NE}} < 1$  wurden bereits vor langer Zeit für Alkalimetallhalogenide beobachtet.<sup>[14]</sup> 1990 wurde über ähnliche Befunde für Tetraalkylammoniumtetraalkylboride berichtet.<sup>[78]</sup> Mittlerweile wurde diese Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit für viele ionische Flüssigkeiten nachgewiesen.<sup>[29]</sup> Oft trägt ungefähr die Hälfte der Ionen offenbar nicht zur elektrischen Leitfähigkeit bei.

Angesichts der derzeitigen Diskussion über die Existenz von Ionenpaaren in der flüssigen Phase ist ein detailliertes Verständnis der Abweichungen von Gleichung (11) unerlässlich. Da diese Abweichungen kollektive Bewegungen der Ionen in Aggregaten widerspiegeln, sind MD-Simulationen schwierig. Für NaCl wurden solche Simulationen bereits 1975 vorgestellt,<sup>[14]</sup> für ionische Flüssigkeiten stehen entsprechen-



de Simulationen aber erst am Anfang.<sup>[79]</sup> Die Befunde zeigen, dass die Reduktion der elektrischen Leitfähigkeit keineswegs das Vorhandensein langlebiger Ionenpaare voraussetzt, sondern aus kurzlebigen neutralen Konfigurationen folgt. Dies stützt die in Abschnitt 2.4 diskutierten Befunde zur Lebensdauer von Ionenpaaren.

## 5. Lösungsmittleigenschaften ionischer Flüssigkeiten

### 5.1. Statische dielektrische Konstante

Bei der Wahl eines Lösungsmittels ist die Polarität oft das wichtigste Kriterium, da sie das globale Solvatationsvermögen beschreibt. Das Solvatationsvermögen spiegelt eine komplexe Überlagerung von Wechselwirkungen wider. Da experimentelle Methoden unterschiedliche Facetten dieser Wechselwirkungen beleuchten, gibt es viele methodenspezifische Polaritätsskalen, die von Einparametermodellen bis zu Multiparameteransätzen auf der Grundlage von „Lineare-Freie-Energie-Beziehungen“ reichen.

In molekularen Flüssigkeiten ist die relative dielektrische Permittivität  $\epsilon_s$ , die gewöhnlich als dielektrische Konstante bezeichnet wird, eine Schlüsselgröße zur Beschreibung der Polarität. Kontinuumsansätze zur Beschreibung der Solvation betrachten das Lösungsmittel als dielektrisches Kontinuum mit der makroskopischen dielektrischen Konstante  $\epsilon_s$ .

Da eine Anwendung konventioneller Techniken durch die elektrische Leitfähigkeit ionischer Flüssigkeiten verhindert wird, galt deren dielektrische Konstante weithin als unmessbar. Es ist allerdings seit langem bekannt, dass dielektrische Konstanten von Elektrolytlösungen durch eine Messung der frequenzabhängigen dielektrischen Permittivität und darauf folgende Extrapolation auf verschwindende Frequenz bestimmt werden können. Für niedrigviskose Systeme fällt diese Frequenzabhängigkeit in den durch Mikrowellenspektroskopie zugänglichen Bereich von ca. 100 MHz bis 20 GHz.<sup>[32,33]</sup> Für niedrigviskose ionische Flüssigkeiten wurde dieses Verfahren zuerst auf Ethylammoniumnitrat angewendet.<sup>[80]</sup>

Tabelle 3 stellt Werte der dielektrischen Konstanten von Imidazoliumsalzen zusammen.<sup>[13b]</sup> Diese weisen ionische Flüssigkeiten als mäßig polare Lösungsmittel aus, insbesondere wenn die Kationen mit Anionen mit verschwindendem oder niedrigen Dipolmoment wie  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$  oder  $[\text{TF}_2\text{N}]^-$  gepaart sind. Für ein gegebenes Anion sind die Werte bemerkenswert unempfindlich hinsichtlich der Art des Kations. Insgesamt sind die dielektrischen Konstanten deutlich niedriger, als aus anderen Größen abgeschätzt wird.<sup>[13]</sup> Anionen mit hohen molekularen Dipolmomenten, z. B. Alkylsulfate, bewirken eine deutliche Erhöhung von  $\epsilon_s$ .

**Tabelle 3:** Dielektrische Konstanten einiger Imidazoliumsalze bei 298.15 K.<sup>[13b]</sup>

	$[\text{BF}_4]^-$	$[\text{PF}_6]^-$	$[\text{TF}_2\text{N}]^-$	$[\text{TfO}]^-$	$[\text{EtOSO}_3]^-$
$[\text{C}_2\text{mim}]^+$	12.9		12.3	15.1	27.9
$[\text{C}_3\text{mim}]^+$			11.6		
$[\text{C}_4\text{mim}]^+$	11.7	11.4	11.6	13.2	
$[\text{C}_5\text{mim}]^+$			11.4		

MD-Simulationen dielektrischer Phänomene sind außergewöhnlich schwierig, da dielektrische Phänomene keine Eigenschaft einzelner Teilchen, sondern eine kollektive Eigenschaft des Gesamtsystems sind. Die einzige bisher durchgeführte Simulation zeigt, dass die dielektrische Konstante im Wesentlichen aus der Orientierungspolarisation dipolarer Ionen resultiert,<sup>[27]</sup> sodass der für die dielektrische Polarisation verantwortliche Mechanismus sich nicht merklich von demjenigen in molekularen Flüssigkeiten unterscheidet. Die niedrige dielektrische Konstante spiegelt den trivialen Effekt wider, dass die großen molaren Volumina der Ionen eine geringe Dipoldichte bedingen. Allerdings können auch bei niedrigen Dipoldichten hohe Dielektrizitätskonstanten auftreten, wenn die Dipole parallel zueinander angeordnet sind. Die Simulationen zeigen, dass die Ladungsordnung ionischer Flüssigkeiten nicht zu solchen „superpolaren“ Strukturen führt.

### 5.2. Spektroskopische Methoden zur Bestimmung der Lösungsmittelpolarität

Tabelle 4 stellt einige repräsentative Beispiele für Untersuchungen zur Polarität von ionischen Flüssigkeiten zusammen. Diese umfassen spektroskopische Methoden, Flüssig-

**Tabelle 4:** Einige Methoden zur Charakterisierung der Polarität ionischer Flüssigkeiten.

Methode	Lit.
dielektrische Konstante	[13]
UV/Vis- und Fluoreszenzspektren	[82–86]
solvatochromer Farbstoffe	
IR- und Raman-Spektren von gelösten Molekülen	[87]
Elektronenspinresonanz von Spinsonden	[48]
kombinierte Analyse der Spektren mehrerer solvatochromer Farbstoffe	[28, 89]
Flüssig-flüssig-Verteilungskoeffizienten	[90]
inverse Gaschromatographie	[91]
Lösungsmittelleffekte auf chemische Reaktionen	[28, 96]

flüssig- und Flüssig-Gas-Verteilungsgleichgewichte sowie Methoden, bei denen die Polarität mithilfe von Lösungsmittelleffekten auf chemische Reaktionen bestimmt wird. Am häufigsten wurden zur Charakterisierung der Polarität ionischer Flüssigkeiten spektroskopische Techniken eingesetzt.

Die bekannteste Polaritätsskala beruht auf der solvatochromen Verschiebung der Niederfrequenzbande im Vis-Absorptionsspektrum von Reichardts zwitterionischem Farbstoff Betain-30 (**XIV**) (Schema 5).<sup>[81]</sup> Diese kann durch einen normalisierten Polaritätsparameter  $E_T^N$  ausgedrückt werden, der für Wasser zu eins und für Tetramethylsilan zu null gesetzt wird.  $E_T^N$ -Werte ionischer Flüssigkeiten wurden von Reichardt zusammengestellt.<sup>[82]</sup> Für eine theoretische Untersuchung zum Ursprung dieser Verschiebung sei auf eine kürzlich erschienene Arbeit von Cavivato et al.<sup>[83]</sup> verwiesen.

Tabelle 5 stellt einige ausgewählte  $E_T^N$ -Werte zusammen. Diese Werte und Daten für andere Farbstoffe<sup>[84]</sup> schreiben den ionischen Flüssigkeiten eine Polarität zu, die derjenigen

**Tabelle 5:** Normalisierte solvatochrome Verschiebungen  $E_T^{N[82,83]}$  und Polaritätsparameter  $\pi^*[28]$  für einige ionische und molekulare Flüssigkeiten. Kursiv gesetzte Werte sind durch Konvention festgelegt.

ionische Flüssigkeiten			molekulare Flüssigkeiten		
	$\epsilon_s$	$E_T^N$		$\epsilon_s$	$E_T^N$
[C <sub>2</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	12.9	0.710	Wasser	78.4	1
[C <sub>2</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	12.3	0.676	DMSO	46.7	0.444
[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	11.7	0.673	Ethanol	24.3	0.654
[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	11.4	0.667	Dichlormethan	9.1	0.309
[C <sub>4</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	11.6	0.642	Cyclohexan	2.0	0.006
[C <sub>4</sub> mim][TfO]	13.2	0.667	TMS	1.92	0

von Methanol, Acetonitril oder DMSO entspricht und merklich höher ist, als aus dielektrischen Konstanten abgeschätzt wird. Quantenchemische Rechnungen<sup>[83]</sup> und Simulationen<sup>[15a]</sup> belegen, dass das negativ geladene Sauerstoffatom der Phenolatgruppe des Zwitterions Betain-30 (**XIV**) Wasserstoffbrücken zu den Kationen ermöglicht, während die Delokalisierung der positiven Ladung über die aromatischen Ringe die Wechselwirkungen mit Anionen schwächt. Fluoreszenzbanden polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, z.B. der  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang des Pyrens,<sup>[85]</sup> bilden das dielektrische Verhalten besser ab, da die Wechselwirkung zwischen ionischer Flüssigkeit und Farbstoff im Wesentlichen elektrostatischer Natur ist.

Eine detaillierte Analyse lösungsmittelinduzierter spektraler Verschiebungen liegt für Cumarin-153 (**XVI**) vor, das sowohl Absorptions- als auch Emissionsmessungen von Fluoreszenzspektren ermöglicht.<sup>[86]</sup> Die in diesen Experimenten gemessene Stokes-Verschiebung liefert Informationen über die Gibbssche Solvatationsenergie  $\Delta_{\text{solv}}G$  und die mit der elektronischen  $S_0 \rightarrow S_1$ -Anregung des Farbstoffs verbundene Reorganisationsenergie  $\lambda$  des Lösungsmittels. In dipolaren Lösungsmitteln wird diese Energetik befriedigend durch dielektrische Kontinuumsmodelle beschrieben, die unter anderem eine Proportionalität von  $\Delta_{\text{solv}}G$  zum Reaktionfeldfaktor  $f = (\epsilon_s - 1)/(\epsilon_s + 2)$  vorhersagen und damit eine Beziehung zur dielektrischen Konstante des Lösungsmittels herstellen. Eine Analyse von Jin et al.<sup>[86]</sup> für ca. 20 ionische Flüssigkeiten zeigt, dass diese für dipolare Lösungsmittel etablierte Korrelation nicht auf ionische Flüssigkeiten übertragbar ist.

Außer solvatochromen Verschiebungen kann auch eine Vielzahl anderer spektroskopischer Größen als Polaritätsparameter genutzt werden. Typische Beispiele sind IR- und Raman-aktive Schwingungen von gelösten Sonden<sup>[87]</sup> und das EPR-Signal von Spinsonden wie dem Nitroxid-Radikal TEMPO (**XIII**) und seinen Derivaten (Schema 4),<sup>[48]</sup> wobei die <sup>14</sup>N-Hyperfein-Kopplungskonstante als Maß für die Polarität dient.

Die populäre Klassifizierung von molekularen Flüssigkeiten in dipolar aprotische und polar protische Lösungsmittel legt es nahe, die Polarität in Komponenten aufzuspalten. Ein bekannter Ansatz von Kamlet et al.<sup>[88]</sup> nutzt unterschiedliche Farbstoffe, um die solvatochrome Verschiebung in Beiträge verschiedener Wechselwirkungen zu zerlegen. Crowhurst et al.<sup>[28]</sup> haben diese Methode auf ionische Flüssigkeiten angewendet. Oehlke et al.<sup>[89]</sup> haben optimierte

Farbstoffe eingesetzt, die auf die verschiedenen Beiträge spezifisch sensitiv sind.

Im diesem Zusammenhang sind vor allem die in Tabelle 5 aufgeführten Werte für den Dipolaritätsparameter  $\pi^*[28]$  von Interesse, da dieser Parameter die durch die dielektrische Konstante erfassten elektrostatischen Wechselwirkungen widerspiegeln sollte. Der Dipolaritätsparameter ist auf  $\pi^* = 0$  für Cyclohexan und  $\pi^* = 1$  für

DMSO normiert. Die für ionische Flüssigkeiten beobachteten Werte sind weitaus höher als diejenigen von dipolaren Lösungsmitteln, was den Werten der dielektrischen Konstanten widerspricht. Da  $\pi^*$  die Fähigkeit widerspiegelt, ein Dipolmoment im Probemolekül zu induzieren, sollte  $\pi^*$  auch durch Wechselwirkungen der gelösten Probemoleküle mit der Nettoladung der Ionen beeinflusst sein. Dieser in molekularen Flüssigkeiten nicht auftretende Beitrag kann die konsistent hohen  $\pi^*$ -Werte für ionische Flüssigkeiten erklären. Dieser zusätzliche Mechanismus bedingt jedoch, dass die Konzepte zur Beschreibung der Polarität von molekularen Flüssigkeiten nicht ohne weiteres auf ionische Flüssigkeiten übertragbar sind.

### 5.3. Verteilungsgleichgewichte

Weitere Verfahren versuchen die Polarität aus Flüssigflüssig-<sup>[90]</sup> oder Flüssig-Gas-Verteilungsgleichgewichten<sup>[91]</sup> abzuschätzen. Vor allem Gaschromatographie mit ionischen Flüssigkeiten als stationärer Phase („inverse GC“) ermöglicht Untersuchungen der Wechselwirkung ionischer Flüssigkeiten mit einer Vielzahl an molekularen Lösungsmitteln.<sup>[91]</sup> Mithilfe eines Modells von Abraham<sup>[92]</sup> wurden aus diesen Daten Beiträge verschiedener Wechselwirkungen zur Polarität abgeschätzt. Die resultierenden Dipolaritätsparameter<sup>[91]</sup> sagen ebenfalls zu hohe Werte im Vergleich mit der dielektrischen Konstante vorher.

Quantitativ können die Befunde der inversen GC durch Grenzkoeffizienten  $\gamma_i^\infty$  des Gelösten  $i$  bei unendlicher Verdünnung (Index „ $\infty$ “) beschrieben werden.<sup>[93]</sup>  $\gamma_j^\infty$  ist eine Schlüsselgröße für Trennverfahren, z.B. der Flüssigflüssig-Extraktion oder extraktiven Destillation, da die Selektivität  $S_{ij}^\infty = \gamma_i^\infty/\gamma_j^\infty$  das Vermögen des Lösungsmittels beschreibt, zwei Substanzen  $i$  und  $j$  zu trennen. Ein besonderes Merkmal ionischer Flüssigkeiten ist die in Tabelle 6 am Bei-

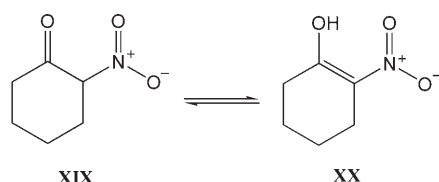
**Tabelle 6:** Vergleich der Selektivitäten  $S_{ij}^\infty = \gamma_i^\infty/\gamma_j^\infty$  für die *n*-Hexan-Benzol-Trennung in ionischen Flüssigkeiten und in den üblichen zur Trennung eingesetzten Lösungsmitteln.<sup>[94]</sup>

molekulare Lösungsmittel	$S_{ij}^\infty$	ionische Flüssigkeiten	$S_{ij}^\infty$
Sulfolan	30.5	[C <sub>2</sub> mim][C <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> ]	41.4
Dimethylsulfoxid	22.7	[C <sub>2</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	24.4
1-Methylpyrrolidin-2-on	12.5	[C <sub>6</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	23.1
		[C <sub>4</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	16.7

spiel der *n*-Hexan-Benzol-Trennung<sup>[94]</sup> illustrierte hohe Selektivität für die Trennung von Arenen und Aliphaten, die Alternativen zu gebräuchlichen Verfahren eröffnet. Diese Selektivität resultiert aus der Wechselwirkung der Ionenladung mit elektrischen Quadrupolmomenten aromatischer Moleküle, die in aliphatischen Systemen nicht auftritt<sup>[44]</sup> [siehe auch Gl. (2)].

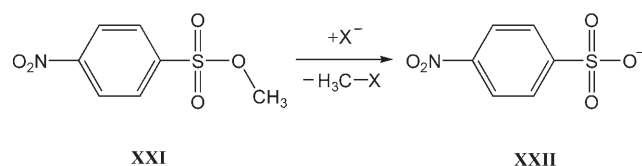
#### 5.4. Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf chemische Reaktionen

Da die Polarität des Lösungsmittels chemische Reaktionen beeinflusst, ist es möglich, diese über die Wahl des Lösungsmittels zu steuern. Umgekehrt wurden Lösungsmittelleffekte auf chemische Reaktionen zur Ermittlung der Polarität ionischer Flüssigkeiten herangezogen.<sup>[1f,28,96]</sup> Beispielsweise nutzten Angelini et al.<sup>[96a]</sup> die Keto-Enol-Tautomerie von 2-Nitrocyclohexanon (Schema 7) in Verbindung mit der solvatochromen Verschiebung der Enol-Form (XX) als Polaritätsmaß. Die aus diesen Experimenten abgeschätzten effektiven dielektrischen Konstanten implizieren eine polarere lokale Umgebung, als durch die makroskopische dielektrische Konstante beschrieben wird.



Schema 7. Keto-Enol-Tautomerie von 2-Nitrocyclohexanon.

Schließlich seien am Beispiel der  $S_N2$ -Reaktion von Methyl-4-nitrobenzolsulfonat (XXI) mit Halogenidionen zu 4-Nitrobenzolsulfonat (XXII) und Halogenmethan<sup>[97a]</sup> (Schema 8) Untersuchungen zur Nucleophilie der Anionen in ionischen Flüssigkeiten diskutiert.<sup>[97]</sup> Die über die Reaktion in Schema 8 bestimmte Nucleophilie von  $I^-$  ist wenig von der Art des Kations abhängig, während die diejenige von  $Cl^-$  stark vom Kation abhängt. Offensichtlich wird die Bildung des aktivierten Komplexes wesentlich durch die Trennung des Anions von den umgebenden Kationen beeinflusst und von starken Kation-Anion-Wechselwirkungen behindert. Diese Wechselwirkungen sind in Imidazoliumchloriden deutlich stärker als in entsprechenden Iodiden. In Tetraalkylammo-



Schema 8.  $S_N2$ -Reaktion von Methyl-4-nitrobenzolsulfonat (XXI) mit Halogenidionen zum 4-Nitrobenzolsulfonat-Anion (XXII) und Halogenmethan.

niumsalzen, in denen Wasserstoffbrücken unwahrscheinlich sind, ist die Nucleophilie der Anionen stark erhöht.<sup>[97c]</sup> Diese Möglichkeit zur Steuerung der Nucleophilie (oder allgemeiner der Lösungsmittelpolarität) durch Wahl des Gegenions ist eine einzigartige Eigenschaft ionischer Lösungsmittel. Theoretische Modelle für nucleophile Substitutionen berücksichtigen keine derartigen Effekte.

#### 5.5. Gaslöslichkeiten in ionischen Flüssigkeiten

Wechselwirkungen zwischen Ionen und einfachen molekularen Substanzen spiegeln sich unter anderem in den Löslichkeiten von Gasen wider. Seit Brennecke und Mitarbeiter über sehr hohe Löslichkeiten von  $CO_2$  berichteten,<sup>[40]</sup> wurden zahlreiche Untersuchungen zur Löslichkeit von Gasen in ionischen Flüssigkeiten durchgeführt. Ein Artikel von Heintz<sup>[93]</sup> stellt relevante Untersuchungen zusammen, zu denen allerdings ständig neue Arbeiten hinzukommen.<sup>[98]</sup>

Abbildung 6 zeigt die Löslichkeitsisotherme von  $CO_2$  in  $[C_6mim][BF_4]$  bei 330 K in Abhängigkeit vom Druck;<sup>[99]</sup>  $x_2$  ist der Molenbruch von  $CO_2$  in der flüssigen Phase. Bei hohem Druck wird eine sehr hohe Löslichkeit erzwungen. Die Isotherme verhält sich untypisch: In molekularen Lösungsmitteln bleibt die Löslichkeit zunächst gering und wächst dann mit zunehmendem Druck rasch an, was eine zur Kurve in Abbildung 6 umgekehrte Krümmung bedingt.

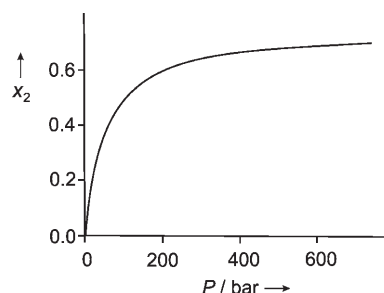


Abbildung 6. Löslichkeit von  $CO_2$  in  $[C_6mim][BF_4]$  bei 330 K in Abhängigkeit vom Druck.<sup>[99]</sup>

Chemikern und Ingenieuren stehen viele empirische und semi-empirische Ansätze zur Verfügung, um Gaslöslichkeiten zu beschreiben und vorherzusagen. Die Kurve in Abbildung 6 ähnelt einer Adsorptionsisothermen, was eine einfache Beschreibung durch Beziehungen für die Gasadsorption an inneren Oberflächen ermöglicht.<sup>[93]</sup> Dieses einfache Modell ist mit der Beobachtung konsistent, dass das gelöste  $CO_2$  das Volumen der flüssigen Phase wenig beeinflusst. Das aus Simulationen resultierende Bild besagt, dass  $CO_2$  in Hohlräumen der ionischen Flüssigkeit eingelagert wird, ohne deren Struktur wesentlich zu beeinflussen.<sup>[100]</sup> Dabei optimiert  $CO_2$  vor allem seine Wechselwirkungen mit Anionen, wobei das elektrische Quadrupolmoment von  $CO_2$  eine wesentliche Rolle spielt. Tatsächlich wird die Löslichkeit von  $CO_2$  stärker vom Anion als vom Kation beeinflusst.<sup>[101]</sup>

Die Löslichkeiten anderer Gase können ebenfalls auf der Grundlage von Wechselwirkungen zwischen Ionen und ge-

lösten Molekülen erklärt werden. Einfache Gase ermöglichen nur schwache dispersive Wechselwirkungen mit den Ionen, sodass die Löslichkeitsreihe  $H_2 < O_2 < CH_4 < C_2H_6$  die zunehmende molekulare Polarisierbarkeit des Gelösten widerspiegelt. Höhere Löslichkeiten werden für Moleküle mit elektrischem Quadrupolmoment, z.B. für Ethen oder  $CO_2$ , erzielt. Es überrascht nicht, dass polare Gase wie  $SO_2$ <sup>[98c]</sup> und Wasserdampf<sup>[102]</sup> sehr hohe Löslichkeiten aufweisen.

### 5.6. Gemische mit molekularen Lösungsmitteln

Die Literatur enthält unzählige Bemerkungen über die Mischbarkeit von ionischen Flüssigkeiten mit organischen Lösungsmitteln. Genaue Untersuchungen der Flüssig-flüssig-Koexistenzkurven sind jedoch selten. Im Allgemeinen verengen sich Mischungslücken bei hohen Temperaturen, und der Flüssig-flüssig-Zweiphasenbereich endet in einem oberen kritischen Entmischungspunkt. Ein umgekehrtes Verhalten, d.h. Unmischbarkeit bei hohen Temperaturen, wurde kürzlich in Chloroform beobachtet.<sup>[103]</sup> Alle Mischungslücken sind stark asymmetrisch: Die ionische Flüssigkeit kann eine merkliche Menge des molekularen Lösungsmittels aufnehmen, während die Löslichkeit der ionischen Flüssigkeit im molekularen Lösungsmittel niedrig ist.

Ordnet man die molekularen Komponenten der Gemische nach steigender Polarität, geht die vollständige Mischbarkeit an beiden Enden der Reihe verloren: Ionische Flüssigkeiten sind mit unpolaren Kohlenwasserstoffen unmischbar, hydrophobe ionische Flüssigkeiten sind aber auch mit Lösungsmitteln hoher kohäsiver Energiedichte wie Wasser unmischbar. Dieses Verhalten wurde vor längerer Zeit bereits für Tetraalkylammoniumsalze beobachtet.<sup>[104]</sup>

Das Phasenverhalten kann mithilfe einer semi-empirischen Theorie verstanden werden, in deren Rahmen die bei hoher Verdünnung der Salze exakte Debye-Hückel-Theorie durch semi-empirische Terme für spezifische Ion-Lösungsmittel-Wechselwirkungen erweitert wird.<sup>[104]</sup> Auf diesen Ideen basierende Modellierungen von Schröer und Mitarbeitern<sup>[105]</sup> zeigen, dass in Gemischen mit molekularen Lösungsmitteln niedriger Polarität die Flüssig-flüssig-Entmischung durch Coulomb-Kräfte verursacht wird, da freie Ionen und polare Ionencluster mit unpolaren Lösungsmitteln unmischbar sind. Andererseits verursachen Lösungsmittel mit hoher kohäsiver Energiedichte, z.B. Wasser oder Polyalkohole, „solvophobe“ Unmischbarkeit, die durch ähnliche Kräfte wie Flüssig-flüssig-Phasentrennungen in wässrigen Lösungen hydrophober Stoffe bedingt ist.<sup>[104,106]</sup>

Es wurde vielfach versucht, für molekulare Gemische entwickelte empirische oder semi-empirische Ansätze, z.B. das COSMO-RS-Modell, zur Beschreibung von solchen Phasengleichgewichten anzuwenden. Ohne geeignete Modifikation ignorieren diese Ansätze die durch die Debye-Hückel-Theorie gegebenen strikten physikalischen Randbedingungen für verdünnte Salzlösungen, sodass vor allem Ergebnisse für verdünnte Lösungen keine physikalische Bedeutung haben.

Schließlich bedürfen Gemische hydrophober ionischer Flüssigkeiten mit Wasser einiger Bemerkungen. Ionische

Flüssigkeiten mit stark hydrophoben Kationen oder Anionen sind mit Wasser unmischbar. Da es aber keine vollständige Unmischbarkeit gibt, können Salze merkliche Mengen an Wasser – oft als unerwünschte Verunreinigungen – absorbieren. Während für Flüssig-flüssig-Koexistenzkurven von wässrigen Lösungen von Imidazoliumsalzen nur wenige Daten zur Verfügung stehen, zeigen Untersuchungen an Tetraalkylammoniumsalzen geschlossene Mischungslücken, die sowohl einen oberen als auch einen unteren kritischen Punkt aufweisen.<sup>[104,106]</sup> Es ist offen, ob andere hydrophobe Salzfamilien ebenfalls geschlossene Mischungslücken haben.

Während die Mischbarkeit in homologen Reihen von Kationen recht einfach mit ihrer Hydrophobie korreliert werden kann, ist das Verhalten der Anionen weniger ersichtlich. Systematische Untersuchungen an Tetraalkylammoniumsalzen haben ergeben, dass die Mischbarkeit der Hofmeister-Reihe  $F^- > Cl^- > Br^- > [NO_3]^- > I^- > [ClO_4]^-$  folgt.<sup>[104]</sup> Diese Reihe beschreibt ursprünglich Salzeffekte auf die thermische Stabilität von Proteinen, kann aber auch zur Korrelation vieler Salzeffekte in einfacheren Systemen dienen. Es besteht wenig Zweifel daran, dass die Mischbarkeit mit ionischen Flüssigkeiten ähnlichen Regeln folgt. Ausgeprägte Anion-Wasser-Wechselwirkungen werden durch spektroskopische Untersuchungen, Simulationen und quantenmechanische Rechnungen für Anion-Wasser-Cluster bestätigt.<sup>[87a,100d,107]</sup> Solange Wasser als Minoritätskomponente vorliegt, bilden die Wassermoleküle keine Wasserstoffbrückennetzwerke, sondern sind vor allem in Anion...HOH...Anion-Komplexen eingebunden.

## 6. Zusammenfassung

In ionischen Flüssigkeiten sind sowohl Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Nettoladungen der Ionen als auch Wechselwirkungen zwischen komplexen chemischen Gruppen vorhanden. Moderne experimentelle und theoretische Methoden ermöglichen einen immer tieferen Einblick in das Wechselspiel dieser verschiedenen Beiträge.

Die Befunde von Streuexperimenten in Verbindung mit Simulationen liefern wichtige Informationen über die Struktur ionischer Flüssigkeiten. Die spektakulärste Beobachtung betrifft die Existenz einer Nanostruktur. Es bleibt zu untersuchen, wie sich diese mikroheterogene Struktur auf makroskopische Eigenschaften, Solvation und chemische Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten auswirkt.

Ebenso wichtig wie die Kenntnis der Flüssigkeitsstruktur ist die Charakterisierung molekularer Bewegungen. Praktisch alle experimentellen Methoden zeigen eine breit verteilte Dynamik der Ionen an, die für molekulare Lösungsmittel ähnlicher Viskosität untypisch ist. Es liegt nahe, dieses ungewöhnliche Verhalten einer mikroheterogenen Umgebung der Teilchen zuzuschreiben. Ein adäquates Verständnis dieser Bewegungen sollte es ermöglichen, lösungsmittelkontrollierte chemische Reaktionen zu verstehen und zu steuern.

Seit einiger Zeit ermöglichen hoch entwickelte experimentelle Techniken auch die Bestimmung von Eigenschaften, die lange Zeit als unmessbar angesehen wurden, darunter der Dampfdruck, die Verdampfungsenthalpie oder die dielektri-



sche Konstante. In der Vergangenheit hat die fehlende Kenntnis über diese Eigenschaften zu zahlreichen Abschätzungen und Spekulationen Anlass gegeben; inzwischen erweisen sich viele dieser Spekulationen als grob fehlerhaft. Offensichtlich können einige für molekulare Flüssigkeiten etablierte Regeln und Korrelationen nicht ohne weiteres auf ionische Flüssigkeiten übertragen werden. Beispielsweise erfordern die Besonderheiten der molekularen Wechselwirkungen zwischen geladenen Teilchen auch ein sorgfältiges Überdenken der grundlegenden Konzepte zur Beschreibung der Solvation.

Zum Abschluss sollte erwähnt werden, dass sich der gegenwärtige Kenntnisstand über molekulare Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten hauptsächlich auf Imidazoliumsalze bezieht. Wegen der besonderen elektronischen Struktur des Imidazoliumkations ist es fraglich, inwieweit das daraus entwickelte Bild generische Merkmale ionischer Flüssigkeiten widerspiegelt. Daten für andere Salzfamilien weisen teilweise auf eine große Variabilität der verschiedenen Eigenschaften hin. Gerade diese große Variabilität eröffnet aber faszinierende Möglichkeiten, Lösungsmittel- und Materialeigenschaften ionischer Flüssigkeiten über weite Bereiche einzustellen.

*Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1191 (Ionic Liquids).*

Eingegangen am 7. Dezember 2006,  
veränderte Fassung am 14. Juni 2007

Online veröffentlicht am 12. November 2007

- [1] a) *Ionic Liquids in Synthesis* (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; b) P. Wasserscheid, A. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772; c) S. A. Forsyth, J. M. Pringle, D. R. MacFarlane, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 113; d) F. Endres, S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2101; e) J. Dupont, P. A. Z. Suarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2441; f) C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 275; g) J. B. Harper, M. N. Kobra, *Mini-Rev. Org. Chem.* **2006**, *3*, 253.
- [2] P. Walden, *Bull. Acad. Imp. Sci. St.-Petersbourg* **1914**, *8*, 405; P. Walden, *Chem. Zentralbl.* **1914**/I, 1800.
- [3] F. H. Hurley, T. P. Wier, Jr., *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 207.
- [4] a) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071; b) R. L. Hussey in *Chemistry of Nonaqueous Solutions* (Hrsg.: G. Mamantov, A. I. Popov), VCH, Weinheim, **1994**, S. 227–276; c) R. T. Carlin, J. S. Wilkes in *Chemistry of Nonaqueous Solutions* (Hrsg.: G. Mamantov, A. I. Popov), VCH, Weinheim, **1994**, S. 277–306.
- [5] a) J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 695; b) E. I. Cooper, E. J. M. O'Sullivan, *Proc. Electrochem. Soc.* **1992**, *16*, 386 (8th Int. Symp. Molten Salts, **1992**); c) Y. Chauvin, L. Musmann, H. Olivier, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2941; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2698; d) P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. De Souza, J. Dupont, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217; e) P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168.
- [6] A. Arce, M. J. Earle, S. P. Katdare, H. Rodriguez, K. R. Seddon, *Chem. Commun.* **2006**, 2548.
- [7] G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. F. Fichtner, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3263, zit. Lit.
- [8] J. M. Pringle, J. Golding, K. Baranyai, C. M. Forsyth, B. B. Deacon, J. L. Scott, D. R. MacFarlane, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1504.
- [9] P. A. Hunt, B. Kirchner, T. Welton, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6762.
- [10] a) S. Saha, S. Hayashi, A. Kobayashi, H. Hamaguchi, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 740; b) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, S. Johnston, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 1636; c) R. W. Berg, M. Deetlefs, K. R. Seddon, I. Shim, J. M. Thompson, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19018; d) H.-O. Hamaguchi, R. Ozawa, *Adv. Chem. Phys.* **2005**, *131*, 85.
- [11] M. Deetlefs, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, A. A. H. Padua, O. Sheppard, A. K. Soper, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12055.
- [12] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. D. Rogers, *Dalton Trans.* **2004**, 2267.
- [13] a) C. Wakai, A. Oleinikova, M. Ott, H. Weingärtner, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17028; b) H. Weingärtner, *Z. Phys. Chem.* **2006**, *220*, 1395.
- [14] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Phys. Rev. A* **1975**, *11*, 2111.
- [15] a) V. Znamenskiy, M. Kobra, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1072; b) M. Kobra, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4755.
- [16] a) F. C. Gozzo, L. S. Santos, R. Augusti, C. S. Consorti, J. Dupont, M. N. Eberlin, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6187; b) H. Chen, Z. Ouyang, R. G. Cooks, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3738; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3656; c) N. B. A. DaSilveira Neto, L. S. Sandros, F. M. Nachtigall, M. N. Eberlin, J. Dupont, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7409; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7251.
- [17] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. W. Degren, *Nature* **2006**, *439*, 831.
- [18] J. P. Armstrong, C. Hurst, R. G. Jones, P. Licence, K. R. J. Lovelock, C. J. Satterley, I. J. Villar-Garcia, *ChemPhysChem* **2007**, *9*, 982.
- [19] a) A. Chaumont, G. Wipff, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5891; b) E. R. Talaty, S. Raja, V. J. Storhaug, A. Dölle, W. R. Carper, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13177; c) S. Tsuzuki, H. Tokuda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16474; d) P. Hunt, I. R. Gould, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2269; e) S. A. Katsyuba, P. J. Dyson, E. E. Vandyukova, A. V. Chernova, A. Vidis, *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 2556.
- [20] C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. McMath, D. T. Bowron, A. K. Soper, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 273.
- [21] C. Hardacre, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, D. T. Bowron, A. K. Soper, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, S159.
- [22] A. Triolo, A. Mandanici, O. Russina, V. Rodriguez-Mora, M. Cutroni, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, H.-J. Bleif, L. Keller, M. A. Ramos, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21357.
- [23] C. G. Hanke, S. L. Price, R. M. Lynden-Bell, *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 801.
- [24] P. A. Hunt, *Mol. Simul.* **2006**, *32*, 1.
- [25] a) M. G. Del Popolo, R. M. Lynden-Bell, J. Kohanoff, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5895; b) M. Bühl, A. Chaumont, R. Schurhammer, G. Wipff, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18591; c) B. L. Bhargava, S. Balasubramanian, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *417*, 486.
- [26] J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341.
- [27] C. Schröder, T. Rudas, O. Steinhauser, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 244506.
- [28] L. Crowhurst, P. R. Mawdsley, J. M. Perez-Arlandis, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2790.
- [29] a) H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16593; b) H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6103; c) H. A. Every, A. G. Bishop, D. R. MacFarlane, G. Oraedd, M. Forsyth, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 1758.

- [30] H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. A. B. H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19593.
- [31] T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, R. Ludwig, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1944.
- [32] a) C. Daguenet, P. Dyson, I. Krossing, J. Slattery, A. Oleinikova, C. Wakai, H. Weingärtner, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12682; b) H. Weingärtner, P. Daguenet, P. J. Dyson, I. Krossing, J. M. Slattery, T. Schubert, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4775; c) C. Schröder, C. Wakai, H. Weingärtner, O. Steinhauser, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 084511.
- [33] S. Schroedle, G. Annat, D. R. MacFarlane, M. Forsythe, M. Buchner, G. Hefter, *Chem. Commun.* **2006**, 1748.
- [34] J. D. Tubbs, M. M. Hoffmann, *J. Solution Chem.* **2004**, *33*, 381.
- [35] Siehe z.B.: U. Schröder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza, J. Dupont, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 1009.
- [36] a) J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2133; b) C. J. Bowles, D. W. Bruce, K. R. Seddon, *Chem. Commun.* **1996**, 1625; c) C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuysen, *ACS Symp. Ser.* **2002**, *818*, 400.
- [37] J. van den Broeke, M. Stam, M. Lutz, H. Kooijman, A. L. Spek, B.-J. Deelman, G. Van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2798.
- [38] J. N. A. Canongia Lopes, A. A. H. Padua, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3330.
- [39] A. Triolo, O. Rossina, H.-J. Bleif, E. Di Cola, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4641.
- [40] L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckmann, J. F. Brennecke, *Nature* **1999**, *399*, 28.
- [41] a) M. C. Buzzeo, O. V. Klymenko, J. D. Wadhawan, C. Hardacre, K. R. Seddon, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3947; b) J. Grodkowski, P. Neta, J. F. Wishart, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9794.
- [42] N. Ito, R. Richert, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 5016.
- [43] a) K. Yamamoto, M. Tani, M. Hangyo, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4854; b) M. L. T. Asaki, A. Redondo, T. A. Zawodzinski, A. J. Taylor, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10377.
- [44] a) B. R. Hyun, S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, E. L. Quitevis, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7579; b) G. Giraud, C. M. Gordon, I. R. Dunkin, K. Wynne, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 464; c) H. Shirota, A. M. Funston, J. F. Wishart, E. W. Catner, Jr., *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 184512; d) H. Cang, J. Li, M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 13017.
- [45] a) J. H. Antony, A. Dölle, D. Mertens, P. Wasserscheid, W. R. Carper, P. G. Wahlbeck, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6676; b) N. E. Heimer, J. S. Wilkes, P. G. Wahlbeck, W. R. Carper, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 868.
- [46] A. Wulf, R. Ludwig, P. Sasisanker, H. Weingärtner, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *439*, 323.
- [47] a) A. Triolo, O. Russina, V. Arrighi, F. Juranyi, S. Janssen, C. M. Gordon, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 8549; b) A. Triolo, O. Russina, C. Hardacre, M. Nieuwenhuysen, M. A. Gonzalez, H. Grimm, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22061.
- [48] a) V. Strehmel, A. Laschewski, R. Stoesser, A. Zehl, W. Hermann, *J. Phys. Org. Chem.* **2006**, *19*, 318; b) R. Stoesser, W. Hermann, A. Zehl, A. Laschewski, V. Strehmel, *Z. Phys. Chem.* **2006**, *220*, 1309; c) A. Kawai, T. Hidemoni, K. Shibuya, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1464.
- [49] a) R. Karmakar, A. Samanta, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 4447; b) N. Ito, S. Arzhantsev, M. Heitz, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5771; c) P. K. Chowdhury, L. Sanders, T. Calhoun, J. L. Anderson, D. W. Armstrong, X. Song, J. W. Petrich, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10245; d) M. Halder, L. S. Headly, P. Mukherjee, X. Song, J. W. Petrich, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8623; e) H. Shirota, J. F. Wishart, W. W. Castner, Jr., *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4819.
- [50] a) S. Arzhantsev, H. Jin, N. Ito, M. Maroncelli, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *417*, 524; b) S. Arzhantsev, H. Jin, G. A. Baker, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4978.
- [51] A. Samanta, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13704.
- [52] a) J. F. Wishart, S. I. Lall-Ramnarian, R. Raju, A. Scumpia, S. Bellevue, R. Ragbir, R. Engel, *Radiat. Phys. Chem.* **2005**, *72*, 99, zit. Lit.; b) H. Brands, N. Chandrasekhar, A.-N. Unterreiner, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4830.
- [53] M. D. Ediger, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *51*, 99.
- [54] H. Sumi, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4272.
- [55] a) M. N. Kobrak, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 064502; b) M. N. Kobrak, V. Znamenskyi, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *395*, 127; c) Y. Shim, M. Y. Choi, H. J. Kim, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 044511.
- [56] R. Katritzky, R. Jain, R. A. Lomaka, R. Petrukhin, M. Karelson, A. E. Visser, R. D. Rogers, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2002**, *42*, 225, zit. Lit.
- [57] I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13427.
- [58] A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799.
- [59] M. Kosmulski, J. Gustafson, J. B. Rosenholm, *Thermochim. Acta* **2004**, *412*, 47.
- [60] D. H. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strechnan, Y. U. Paulechka, A. Tschersich, S. P. Verevkin, A. Heintz, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7303.
- [61] L. P. N. Rebelo, J. N. Canongia Lopes, J. M. S. S. Esperança, E. Filipe, *J. Phys. Chem.* **2005**, *109*, 6040.
- [62] a) V. Halka, R. Tsekov, W. Freyland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2038; b) S. Rivera-Rubero, S. Baldelli, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4756.
- [63] T. Yan, S. Li, W. Jiang, X. Gao, B. Xiang, G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 1800, zit. Lit.
- [64] L. M. N. B. Santos, J. N. Canongia Lopes, J. A. P. Coutinho, J. M. S. S. Esperança, L. R. Gomes, I. M. Marrucho, L. P. N. Rebelo, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 284.
- [65] Siehe z.B.: J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz, R. L. Scott, *Regular and Related Solutions*, Van Nostrand-Reinhold, New York, **1970**.
- [66] K. Swiderski, A. E. McLean, C. M. Gordon, D. H. Vaughn, *Chem. Commun.* **2004**, 2178.
- [67] S. H. Lee, S. B. Lee, *Chem. Commun.* **2005**, 3469.
- [68] D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, G. B. Deacon, *Chem. Commun.* **2001**, 1430.
- [69] K. R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* **2002**, *7*, 43.
- [70] W. Xu, E. I. Cooper, C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6170.
- [71] a) K. R. Harris, L. A. Woolf, M. Kanakubo, *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 1777; b) K. R. Harris, M. Kanakubo, L. A. Woolf, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1080.
- [72] Z. Hu, C. J. Margulis, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4705, zit. Lit.
- [73] P. Abbott, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1242.
- [74] Siehe z.B.: S. J. Yosim, H. Reiss, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1968**, *19*, 59.
- [75] a) C. M. Gordon, A. J. McLean, *Chem. Commun.* **2000**, 1395; b) A. J. McLean, M. J. Muldoon, C. M. Gordon, I. R. Dunkin, *Chem. Commun.* **2002**, 1880.
- [76] D. S. Sylvester, R. G. Compton, *Z. Phys. Chem.* **2006**, *220*, 1247.
- [77] a) S. H. Chung, R. Lopado, S. G. Greenbaum, H. Shiroka, E. W. Castner, Jr., J. F. Wishart, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4885; b) K. L. Ngai, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 26214.
- [78] N. Weiden, B. Wittekopf, K. G. Weil, *Ber. Bunsen-Ges.* **1990**, *94*, 353.
- [79] M. G. Del Popolo, G. A. Voth, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1744.
- [80] H. Weingärtner, A. Knocks, W. Schrader, U. Kaatz, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8646.

- [81] Siehe z.B.: C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [82] C. Reichardt, *Green Chem.* **2005**, 7, 339.
- [83] M. Cavivato, B. Mennucci, J. Tomasi, *Mol. Phys.* **2006**, 104, 875.
- [84] K. A. Fletcher, I. A. Storey, A. E. Hendricks, S. Pandey, *Green Chem.* **2001**, 3, 210.
- [85] S. N. Baker, G. A. Baker, M. A. Kane, F. V. Bright, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 9663.
- [86] H. Jin, G. A. Baker, S. Arzhantsev, J. Dong, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 7291.
- [87] a) T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3780; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3697; b) G. Tao, M. Zhou, X. Wang, Z. Chen, D. G. Evans, Y. Kou, *Aust. J. Chem.* **2005**, 58, 327; c) T. Fujisawa, M. Fukuda, M. Terazima, Y. Kimura, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 6164.
- [88] M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, R. W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1981**, 13, 485.
- [89] A. Oehlke, K. Hofmann, S. Spange, *New J. Chem.* **2006**, 30, 533.
- [90] M. H. Abraham, A. M. Zissimos, J. G. Huddleston, H. D. Wil-lauer, R. D. Rogers, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 413.
- [91] J. L. Anderson, J. Ding, T. Welton, D. W. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14247.
- [92] M. H. Abraham, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 73; zit. Lit.
- [93] A. Heintz, *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, 37, 525; zit. Lit.
- [94] T. M. Letcher, A. Marciniak, M. Marciniak, U. Domanska, *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 1294.
- [95] C. G. Hanke, H. Johannson, J. B. Harper, R. M. Lynden-Bell, *Mol. Phys.* **2004**, 102, 85.
- [96] a) G. Angelini, C. Chiappe, P. D. M. A. Fontana, F. Gasparrini, D. Pieraccini, M. Perini, G. Siani, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 8193; b) K. Baba, H. Ono, E. Itoh, S. Itoh, K. Noda, T. Usui, K. Ishihara, M. Inamo, H. D. Takagi, T. Asano, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5328.
- [97] a) N. L. Lancaster, T. Welton, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5986; b) N. L. Lancaster, *J. Chem. Res.* **2005**, 413; c) D. Landini, A. Maia, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 3961.
- [98] a) J. Jacquemin, M. F. Costa Gomez, P. Husson, V. Majer, *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, 38, 490; b) J. Kumelan, A. Perez Salado Kamps, D. Tuma, G. Maurer, *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51, 1364; c) J. Huang, A. Riisager, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, *Chem. Commun.* **2006**, 4027.
- [99] M. Costantini, V. A. Toussaint, A. Shariati, C. J. Peters, I. Kikic, *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 52.
- [100] a) J. K. Shah, E. J. Maginn, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 10395; b) X. Huang, C. J. Margulis, Y. Li, B. J. Berne, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17842; c) C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5300; d) C. Hanke, R. M. Lynden-Bell, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 10873.
- [101] J. L. Anthony, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 7315.
- [102] J. L. Anthony, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 10942.
- [103] a) S. Wiegand, M. Kleemeier, J. M. Schröder, W. Schröer, H. Weingärtner, *Int. J. Thermophys.* **1994**, 15, 1045; b) L. Lachwa, J. Szydłowski, N. Najdanovic-Visak, L. P. N. Rebelo, K. R. Seddon, M. Nunes da Ponte, J. M. S. S. Esperança, H. J. R. Guedes, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6542.
- [104] H. Weingärtner, T. Merkel, U. Maurer, J.-P. Conzen, H. Glas-brenner, S. Käshammer, *Ber. Bunsen-Ges.* **1991**, 95, 1579.
- [105] a) M. Wagner, O. Stanga, W. Schröer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 3943; b) M. Wagner, O. Stanga, W. Schröer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 4421.
- [106] H. Weingärtner, *J. Chem. Thermodyn.* **1997**, 29, 1409.
- [107] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 5203.