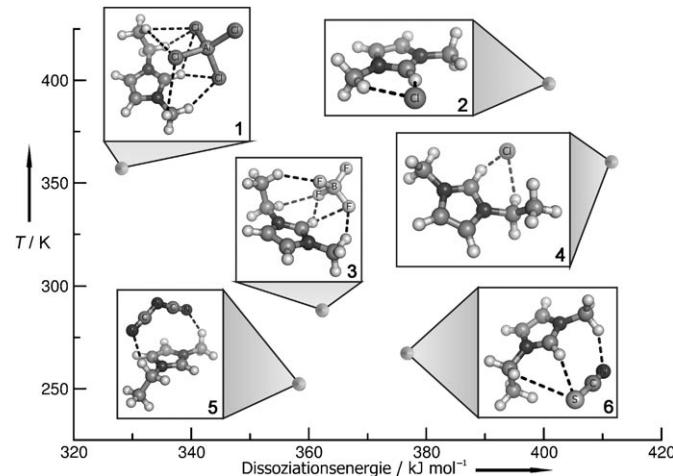


# Zwischenmolekulare Kräfte einer ionischen Flüssigkeit ( $[\text{Mmim}][\text{Cl}]$ ) im Vergleich mit denen eines typischen Salzes ( $\text{NaCl}$ )\*\*

Stefan Zahn, Frank Uhlig, Jens Thar, Christian Spickermann und Barbara Kirchner\*

Das Verständnis von chemischen Bindungen und zwischenmolekularen Kräften ist eines der Hauptanliegen der Chemie.<sup>[1]</sup> Verbindungen werden im Allgemeinen in Klassen mit verwandten Eigenschaften eingeteilt. Die Klasse der ionischen Flüssigkeiten (ILs) ist seit Beginn des letzten Jahrhunderts bekannt.<sup>[2-4]</sup> In den letzten Jahren wurden ILs immer häufiger im Zusammenhang mit einer breiten Palette von Anwendungen diskutiert.<sup>[5-12]</sup> Ein vielversprechender Weg zum besseren Verständnis ionischer Flüssigkeiten besteht in der Bestimmung von zwischenmolekularen Kräften und des anschließenden Vergleichs mit einem Beispielsalz ( $\text{NaCl}$ ), das bei Raumtemperatur fest vorliegt, d. h. ein typischer Vertreter seiner Klasse ist. Mit Verallgemeinerungen sollte man bei ILs allerdings vorsichtig sein, denn die Suche nach allgemeinen Gesetzmäßigkeiten hat schon zu vielen falschen Schlussfolgerungen geführt. Oftmals sind die Eigenschaften einer ionischen Flüssigkeit eher eine Folge ihrer speziellen chemischen Zusammensetzung und weniger ein allgemeines Merkmal von ILs. Als Beispiel einer imidazoliumbasierten IL soll hier 1,3-Dimethylimidazoliumchlorid ( $[\text{Mmim}][\text{Cl}]$ ) dienen.

Betrachtet man durch Ab-initio-Rechnungen vorhergesagte Gesamtwechselwirkungsenergien zwischen einem typischen Kation und einem Anion einer IL beim Gleichgewichtsabstand, so findet man, dass sich diese Energien über einen Bereich von  $-300$  bis  $-400 \text{ kJ mol}^{-1}$  erstrecken, in Übereinstimmung mit Lit. [13] (Details siehe Hintergrundinformationen). Berechnet man dieselbe Energie für  $\text{NaCl}$ , so erhält man einen Wert von  $-545.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dieser Sachverhalt legt es nahe, die Schmelzpunkte mit den Wechselwirkungsenergien in Beziehung zu setzen. In Abbildung 1 erkennt man jedoch, dass die vorhergesagten Energien nicht



**Abbildung 1.** Auftragung der Schmelzpunkte gegen die Wechselwirkungsenergien zwischen einem Kation und einem Anion für verschiedene ILs. Gezeigt ist jeweils ein Kugel-Stab-Modell für jede IL. 1:  $[\text{Emim}][\text{AlCl}_4]$ , 2:  $[\text{Mmim}][\text{Cl}]$ , 3:  $[\text{Emim}][\text{BF}_4]$ , 4:  $[\text{Emim}][\text{Cl}]$ , 5:  $[\text{Emim}][\text{DCA}]$ , 6:  $[\text{Emim}][\text{SCN}]$ ; Emim = 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Ion, DCA = Dicyanamid.

mit den Schmelzpunkten korrelieren (vgl. auch mit Lit. [13]). Ein einfaches Modell zur Abschätzung von IL-Schmelzpunkten lässt darauf schließen, dass der flüssige Zustand ionischer Flüssigkeiten mit großen, unsymmetrischen Ionen einhergeht, die eine hohe Konformationsflexibilität aufweisen.<sup>[14,15,18]</sup> Neue Studien lieferten Modelle komplexer Strukturen mit mikroheterogenen, polaren und unpolaren Domänen für imidazoliumbasierte Systeme mit sehr langen Seitenketten; bei kürzeren Seitenketten lässt sich dieses Phänomen allerdings nicht beobachten.<sup>[16,17]</sup>

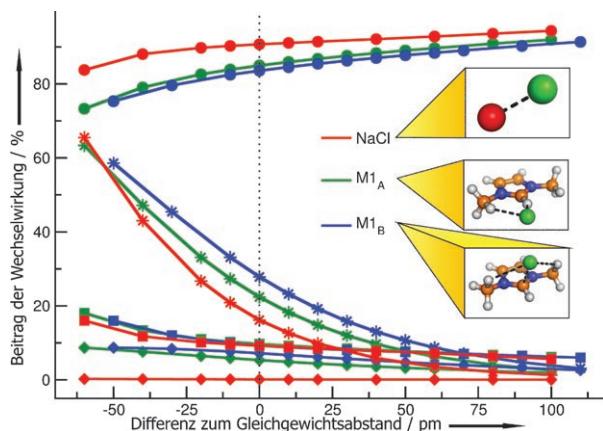
In ILs spielen außer reinen Coulomb-Kräften auch andere Kräfte eine Rolle.<sup>[13,19,20]</sup> Um die Beiträge aller Kräfte zu untersuchen, zerlegen wir die Gesamtwechselwirkungsenergien eines Ionenpaares von  $[\text{Mmim}][\text{Cl}]$  und von  $\text{NaCl}$  über die so genannte symmetrieadaptierte Störungstheorie (SAPT) in verschiedene Beiträge, in Analogie zu einer Multipol-Entwicklung (Abbildungen 2 und 3). Um Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde der Gleichgewichtsabstand jeweils auf null gesetzt.

Für das  $\text{NaCl}$ -Paar (rote Rauten in Abbildung 2) sind die Dispersionskräfte vernachlässigbar. Für die beiden untersuchten Konformere unserer Beispiel-IL (blaue und grüne Rauten in Abbildung 2) ist dieser Beitrag hingegen von vergleichbarer Bedeutung wie der Induktionsanteil. Die Hauptbeiträge zur Gesamtenergie stammen für alle untersuchten Spezies natürlich von der elektrostatischen Wech-

[\*] Dipl.-Chem. S. Zahn, F. Uhlig, Dipl.-Chem. J. Thar,  
Dipl.-Chem. C. Spickermann, Prof. Dr. B. Kirchner  
Wilhelm-Ostwald Institut für Physikalische und Theoretische  
Chemie  
Universität Leipzig  
Linnéstraße 2, 04103 Leipzig (Deutschland)  
Fax: (+49) 341-9736399  
E-Mail: bkirchner@uni-leipzig.de  
Homepage: <http://www.uni-leipzig.de/~quant>

[\*\*] Wir danken für die Unterstützung dieser Arbeit durch die DFG im Rahmen des ERA-chemistry Programmes (KI-768/4-1) und des Schwerpunktprogrammes SPP-1191 (KI-768/5-1). Für Computerzeit wird dem Rechenzentrum Leipzig und dem NIC Jülich gedankt. Für Diskussionen danken wir K. Binnemans, S. D. Peyerimhoff, M. Reiher, A. Taubert und T. Welton.  $[\text{Mmim}][\text{Cl}]$  = 1,3-Dimethylimidazoliumchlorid.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



**Abbildung 2.** Beiträge verschiedener Wechselwirkungen in Prozent der gesamten attraktiven Wechselwirkung (Elektrostatik + Induktion + Dispersion). Kreise: Elektrostatik, Sterne: Austausch, Quadrate: Induktion, Rauten: Dispersion. Die rote Kurve steht für NaCl, die blaue und grüne Kurve beschreiben die [Mmim][Cl]-Konformere. Weitere weniger stabile Konformere werden in den Hintergrundinformationen gezeigt.

selwirkung (Kreise in Abbildung 2). Dies ist wiederum in Übereinstimmung mit Lit. [13].

Für NaCl besteht die Gesamtenergie nur aus elektrostatischen, Austausch- und Induktionsbeiträgen (siehe Abbildung 3, in der die Kurve mit roten Quadraten fast exakt auf

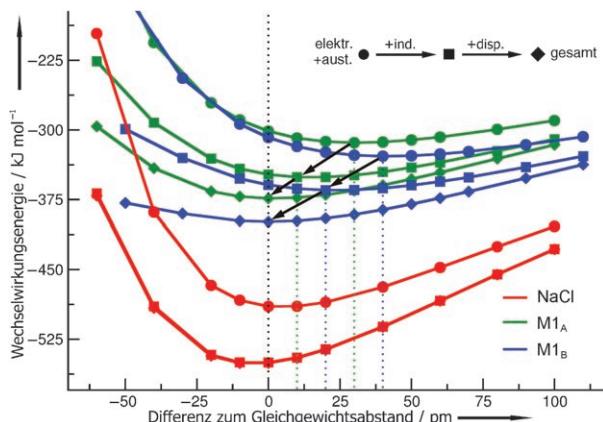
Dieser Befund demonstriert, dass die Ionen in der repulsiven Region des Potentials wechselwirken, wenn man das hypothetische Potential bestehend aus Elektrostatisik und Austausch betrachtet. Das Ergebnis des verschobenen Minimums lässt weiterhin darauf schließen, dass ILs nicht gar so ionisch sind, wie man meint. Verschiedene Beiträge kompensieren einander wechselseitig, was in einem sehr flachen Potential resultiert, das wiederum dem System seine hohe Flexibilität verleiht und damit die Ursache dafür ist, dass ILs bei Raumtemperatur flüssig sind. Dem entspricht die Tatsache, dass sich ILs leicht an chemisch verschiedene Situationen anpassen können – ein klarer Hinweis auf die guten Lösungsmittel-eigenschaften.

Um 1914 schlug Walden vor, dass man bei ILs nicht in Einheiten von isolierten Ionen denken solle.<sup>[2]</sup> Die Bedeutung von Ionenpaarbildung wurde in jüngster Zeit von Schulz und Mitarbeitern hervorgehoben, die diese Effekte derzeit nutzen, um Chiralitätsinformation über ILs zu transferieren.<sup>[21]</sup> Wieder findet man keine einfache Beziehung zwischen dem Schmelzpunkt und dem Assoziationsgrad.<sup>[22]</sup> Aus diesem Grund wollen wir nun Wechselwirkungsenergien zwischen zwei Ionenpaaren, die in einzelne Ionenpaare dissoziieren, betrachten. Vergleicht man Gesamtenergien am Gleichgewichtsabstand, findet man wieder, dass das [Mmim][Cl]-Dimer schwächer gebunden ist (SCS-MP2: 126.9 kJ mol<sup>-1</sup>) als das NaCl-Dimer (SCS-MP2: 212.9 kJ mol<sup>-1</sup>). Aus rechen-technischen Gründen müssen wir nun bei dieser Zerlegung der Gesamtenergie einen anderen Ansatz verfolgen: Wir betrachten so genannte Einzelpunktrechnungen sowohl mit der Hartree-Fock(HF)-Methode als auch mit der Störungstheoriemethode (abgekürzt als SCS-MP2). Der Unterschied der beiden Energien wird uns einen groben Einblick in die Größe und Art der Dispersionswechselwirkung liefern, weil Hartree-Fock diese Kraft per Definition nicht beschreibt, während man empirisch gefunden hat, dass SCS-MP2 diese Art Wechselwirkung sehr gut berücksichtigt (siehe Hintergrundinformationen).

In Abbildung 4 sieht man, dass die schwarze Kurve mit Quadraten fast exakt auf der schwarze Kurve mit Rauten liegt. Dies zeigt eindeutig, dass im Fall von NaCl Dispersionskräfte auch bei der Betrachtung von zwei Ionenpaaren zu vernachlässigen sind. Gegenteiliges findet sich indes bei der IL: Hier fehlen 30% der Gesamtenergie (SCS-MP2), wenn wir die Hartree-Fock-Kurve am Gleichgewichtsabstand betrachten (schwarzer Pfeil). Die [Mmim][Cl]-Kurven sind sehr viel flacher als die NaCl-Kurven.

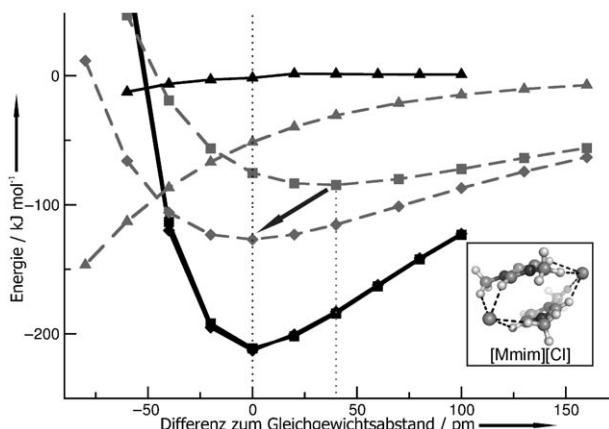
Bei der Betrachtung der Minima finden wir wieder den überraschenden Effekt, dass für die IL die Hartree-Fock-Kurve um 40 pm auf die attraktive Seite des Potentials verschoben ist, während NaCl mit jeder Methode die gleiche Stelle für das Minimum liefert. Das heißt, dass sich bei alleiniger Berücksichtigung der Elektrostatisik nicht nur Anion und Kation zu nahe kommen, sondern sich auch die Ionenpaare zu nah beieinander aufhalten – damit können sich also auch Ionen gleicher Ladung zu nahe kommen, was eine lokale Verletzung der Elektroneutralität induziert.

Wir haben hier gezeigt, wie wichtig Dispersions- und Induktionskräfte bei ILs sind, wogegen Dispersionskräfte bei typischen Salzen wie NaCl offensichtlich überhaupt keine



**Abbildung 3.** Auftragung der Wechselwirkungsenergie gegen den Abstand. Kreise: Elektrostatik(elektr.)- und Austausch(Pauli)-Terme; Quadrate: Elektrostatik (elektr.), Austausch und Induktion (ind.); Rauten: Gesamtenergie einschließlich Dispersion (disp.). Rote Kurven: Natriumchlorid. Blaue und grüne Kurven: [Mmim][Cl].

der Kurve mit den Rauten liegt). In Abbildung 3 machen wir eine weitere sehr interessante Beobachtung, wenn wir uns auf die Minima konzentrieren: Während die NaCl-Kurven jedes Mal die Minima an derselben Stelle enthalten (bei null, siehe schwarze gepunktete vertikale Linie), sieht das bei den ionischen Flüssigkeiten [Mmim][Cl] überraschenderweise ganz anders aus (schwarze Pfeile in Abbildung 3). Dies bedeutet, dass der Gleichgewichtsabstand (oder die Gleichgewichtsstruktur) nicht ausschließlich durch die wichtigste attraktive Kraft vorgegeben wird, nämlich die elektrostatische Kraft.



**Abbildung 4.** Wechselwirkungsenergien gemäß Hartree-Fock (Quadrate) und SCS-MP2 (Rauten). Die Energiedifferenzen zwischen den beiden Methoden sind mit Dreiecken markiert. Graue Kurven stehen für die IL, schwarze für NaCl. Einschub: Abbildung des IL-Ionenpaares. Für die Vergleichbarkeit wurde der Gleichgewichtsabstand auf null gesetzt.

Rolle spielen. Man weiß, dass die repulsive Region des Potentials mit dem Schmelzpunkt einer Substanz zusammenhängt, während die attraktive Region dem Siedepunkt zugeordnet werden kann. Eine repulsive Region mit flacher Kurvenform entspricht einem niedrigeren Schmelzpunkt als eine mit steiler.<sup>[23]</sup> In unserem Fall wird diese Flachheit durch die dispersiven und induktiven Kräfte hervorgerufen. Weiterhin zeigte unsere Studie von [Mmim][Cl], dass der Gleichgewichtsabstand nicht exklusiv durch die wichtigste attraktive Kraft, nämlich die Elektrostatisik, hervorgerufen wird – der Abstand wird stattdessen zu kleineren Werten verschoben, was impliziert, dass die Ionen im Bezug auf die Elektrostatisik im Repulsiven wechselwirken. Weil die individuellen Beiträge sich nicht optimal addieren, erhält man (anders als z. B. bei NaCl) ein flaches Potential. Andere, komplexere ionische Flüssigkeiten auf Imidazolumbasis (mit beweglichen Seitenketten) als die hier untersuchte werden dieses Verhalten der Dispersions- und Induktionskräfte noch drastischer zeigen und dementsprechend noch flachere Potentialkurven ergeben. In der kondensierten Phase, in der die Potentialkurve der kompletten Substanz eine Rolle spielt, gewinnen möglicherweise Phänomene wie Mikroheterogenität bei der Herabsetzung des Schmelzpunktes an Bedeutung.<sup>[16,17]</sup>

Eingegangen am 3. Dezember 2007,  
veränderte Fassung am 5. Februar 2008  
Online veröffentlicht am 31. März 2008

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · Ionische Flüssigkeiten · Störungstheorie · Zwischenmolekulare Kräfte

- [1] S. D. Peyerimhoff, *Interactions in molecules*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [2] P. Walden, *Bull. Acad. Sci. St.-Petersbourg* **1914**, 405–422.
- [3] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071–2083.
- [4] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1263–1264.
- [5] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [6] F. J. M. Rutten, H. Tadesse, P. Licence, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4241–4243; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4163–4165.
- [7] N. M. T. Lourenço, C. A. M. Afonso, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8326–8329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8178–8181.
- [8] V. A. Cocalia, K. E. Gutowski, R. D. Rogers, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 150, 755–764.
- [9] F. Endres, S. Z. El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2101–2116.
- [10] P. Nockemann, E. Beurer, K. Driesen, R. Van Deun, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, *Chem. Commun.* **2005**, 4354–4356.
- [11] A. Taubert, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5494–5496; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5380–5382.
- [12] J. Dupont, J. Spencer, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5408–5409; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5296–5297.
- [13] S. Tzuzuki, H. Tokuda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 16474–16481.
- [14] I. Krossing, J. M. Slattery, *Z. Phys. Chem.* **2006**, 220, 1343–1359.
- [15] H. Markussen, J.-P. Belires, P. Johansson, C. A. Angell, P. Jacobsson, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 8717–8723.
- [16] M. J. Davila, S. Aparicio, R. Alcalde, B. Garcia, J. M. Leal, *Green Chem.* **2007**, 9, 221–232.
- [17] J. N. A. C. Lopes, A. A. H. Padua, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 3330–3335.
- [18] I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13427–13434.
- [19] P. A. Hunt, B. Kirchner, T. Welton, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 6762–6775.
- [20] J.-P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, Elsevier, Amsterdam, **2006**.
- [21] P. S. Schulz, N. Müller, A. Bösmann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1315–1317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1293–1295.
- [22] T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, R. Ludwig, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 1944–1949.
- [23] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, New York, **1992**.