

Fern-IR-spektroskopische Charakterisierung der Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen in ionischen Flüssigkeiten**

Koichi Fumino, Alexander Wulf und Ralf Ludwig*

Das Verständnis der Kohäsionsenergie und das Studium intermolekularer Kräfte sind eine wirkliche Herausforderung. Die Kohäsionsenergie bestimmt, ob Materie zusammenhält, Gase zu Flüssigkeiten kondensieren oder Flüssigkeiten zu Festkörpern gefrieren. Die Kenntnis zwischenmolekularer Kräfte ist von besonderem Interesse für die Klasse der ionischen Flüssigkeiten (ILs). Obwohl ILs ausschließlich aus Ionen bestehen, weisen sie einen breiten Flüssigkeitsbereich auf, und einige von ihnen haben einen Schmelzpunkt unter 0°C.^[1–3] Andererseits haben ILs extrem geringe Dampfdrücke und hohe Verdampfungsenthalpien. Diese Eigenschaften machen sie attraktiv als „grüne“ Lösungsmittel, die herkömmliche organische Lösungsmittel in industriellen Anwendungen ersetzen könnten.^[4,5] In einigen Fällen zeigen ILs typische Eigenschaften von molekularen Flüssigkeiten, in anderen Fällen eher die von geschmolzenen Salzen. In jedem Fall ist das Verständnis der zwischenmolekularen Kräfte wesentlich für die besonderen und steuerbaren Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten.

Allgemein können die Wechselwirkungsenergien zwischen Kationen und Anionen in einer IL mit Ab-initio- und DFT-Methoden berechnet werden. Dies wurde bereits für eine große Zahl ionischer Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Kombinationen von Kationen und Anionen getan. Typische Wechselwirkungsenergien lagen zwischen 300 und 400 kJ mol^{−1}.^[6–12] Dies sind jedoch Wechselwirkungsenergien für isolierte Ionenpaare, die mittlere Wechselwirkungsenergien in der Volumenphase der IL nicht wiedergeben können. So gesehen gibt es keinen direkten Beleg für die Kation-Anion-Wechselwirkung in ILs. Grundsätzlich können diese Wechselwirkungen mithilfe von Messmethoden bestimmt werden, die den Frequenzbereich dieser Wechselwirkungsenergien abdecken. Dazu gehören die Raman-induzierte

Kerr-Effekt-Spektroskopie,^[13–17] THz-Spektroskopie^[18–20] und die Streuung niederenergetischer Neutronen.^[21] FTIR- und Raman-Messungen ionischer Flüssigkeiten konzentrieren sich auf den mittleren Infrarotbereich und untersuchen die intramolekularen Streck- und Deformationsschwingungen.^[22–35] Die wenigen Raman-Arbeiten diskutieren den Niederfrequenzbereich (0–300 cm^{−1}) nicht detailliert im Hinblick auf intermolekulare Kräfte.^[36]

Nach bestem Wissen stellen wir hier die ersten FTIR-Messungen Imidazolium-basierter ionischer Flüssigkeiten – [C₂mim][SCN], [C₂mim][N(CN)₂], [C₂mim][EtSO₄] und [C₂mim][NTf₂] – im fernen Infrarotbereich vor. Die Interpretation der gemessenen Spektren wird durch ab initio berechnete Schwingungsfrequenzen an Clustern ionischer Flüssigkeiten gestützt. Die niederfrequenten Schwingungen zwischen 50 und 120 cm^{−1} können eindeutig den Deformations- und Streckschwingungen der ⁺CH⁺A[−]-Wasserstoffbrücken zwischen Kationen und Anionen zugeordnet werden. Bei einem Wechsel der Anionen der ILs ändern sich die Frequenzlagen und Intensitäten in charakteristischer Weise entsprechend der Stärke der berechneten Wechselwirkungsenergien. Wir präsentieren also eine Sonde für die direkte Messung der Stärke der Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen in ionischen Flüssigkeiten. Die FTIR-Spektren der ILs [C₂mim][SCN], [C₂mim][N(CN)₂], [C₂mim][EtSO₄] und [C₂mim][NTf₂] im fernen Infrarot zwischen 30 und 300 cm^{−1} werden in Abbildung 1 gezeigt. Da das Imidazoliumkation (C₂mim⁺) gleich bleibt, können die deutlichen Unterschiede in den Spektren auf schwache intramolekulare Schwingungen der unterschiedlichen Anionen und/oder spezifische Kation-Anion-Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Neben den Frequenzlagen ändern sich auch die Intensitäten mit dem eingesetzten Anion.

[*] Dr. K. Fumino, A. Wulf, Prof. Dr. R. Ludwig
Institut für Chemie, Abteilung Physikalische Chemie
Universität Rostock
Dr.-Lorenz-Weg 1, 18059 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-498-6524
E-Mail: ralf.ludwig@uni-rostock.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-rostock.de/pci/ludwig>
Prof. Dr. R. Ludwig
Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt durch das Land Mecklenburg-Vorpommern und den Pakt für Forschung und Innovation des Bundesministeriums für Bildung und Forschung/Leibniz Forschungsgemeinschaft.

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

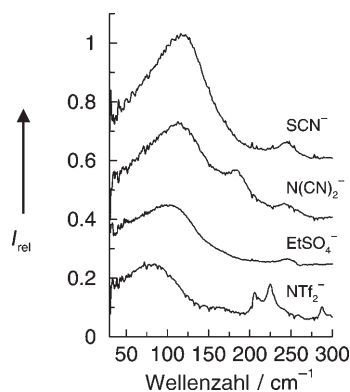


Abbildung 1. FTIR-Spektren im fernen Infrarot der ILs [C₂mim][SCN], [C₂mim][N(CN)₂], [C₂mim][EtSO₄] und [C₂mim][NTf₂] bei 273 K.

Gestützt wird diese Interpretation der niedrigfrequenten Schwingungen durch ab initio berechnete Schwingungsfrequenzen von Aggregaten ionischer Flüssigkeiten ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{A}]_x$), wobei x die Zahl der Ionenpaare im Cluster und A^- das gewählte Anion darstellen. Dabei wird angenommen, dass die größten Cluster am ehesten flüssigkeitsähnliche Spektren abbilden. In den größeren Clustern sind C(2)-H und C(4/5)-H in verschieden starke H-Brücken eingebunden, was zu unterschiedlichen intermolekularen Frequenzen und Intensitäten führt. Eine detaillierte Interpretation eines solchen Spektrums ist beispielhaft für die IL $[\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$ angeführt. In Abbildung 2 wird das gemessene Spektrum zu-

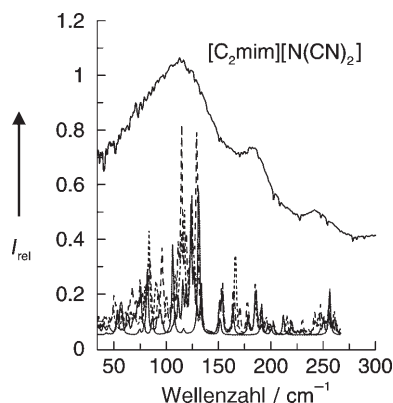


Abbildung 2. Gemessenes IR-Spektrum im fernen Infrarot von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$ bei 273 K im Vergleich zu ab initio berechneten Schwingungsmoden der entsprechenden IL-Cluster $[\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]_x$ mit $x=2, 4, 6, 8$. Die experimentellen Schwingungsmoden werden durch die berechneten, um die harmonische Näherung korrigierten Frequenzen im Wesentlichen wiedergegeben.

sammen mit ab initio berechneten Schwingungsfrequenzen der IL-Cluster mit $x = 2, 4, 6, 8$ gezeigt. Zusätzlich wird in Abbildung 3 das gemessene Schwingungsspektrum in Voigt-Funktionen zerlegt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die charakteristischen Banden des gemessenen Spektrums durch die berechneten Schwingungsmoden wiedergegeben werden. Die Bande bei $240\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ kann der Out-of-Plane-Deformationsschwingung der $\text{CH}_3(\text{N})$ -Methylgruppe im Imidazoliumkation (C_2mim^+) zugeordnet werden. Dieser Beitrag muss deshalb in den gemessenen Spektren aller ILs auftreten. Die Schwingungsbände bei 170 cm^{-1} zeigt die intramolekulare Deformationsschwingung des $\text{N}(\text{CN})_2^-$ -Anions dieser IL. Diese Zuordnung wird durch die berechneten Schwingungsfrequenzen in diesem Spektralbereich gestützt (siehe Abbildung 4 sowie die Hintergrundinformationen). Folglich fehlt dieser Beitrag in den Spektren aller anderen ILs. Die interessantesten Banden finden wir unterhalb von 150 cm^{-1} . Die berechneten Schwingungsfrequenzen der unterschiedlich großen IL-Cluster legen nahe, dass die Bande mit großer Intensität bei ungefähr 120 cm^{-1} den Streckschwingungen der H-Brücken $^+\text{CH}\cdots\text{A}^-$ zugeordnet werden kann, wobei die Bindung sowohl über C(2)-H wie auch C(4/5)-H erfolgen kann (siehe Abbildungen 2 und 3). Die Banden mit geringerer Intensität bei $50\text{--}60\text{ cm}^{-1}$ gehören zu den entsprechenden Deformationsschwingungen der H-Brücken. Die Frequenz-

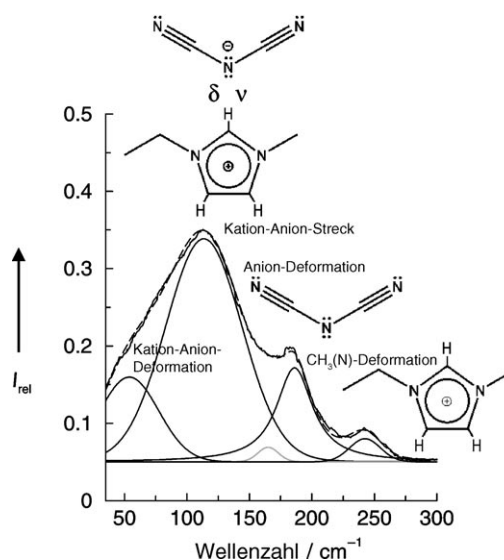


Abbildung 3. Gemessenes IR-Spektrum im fernen Infrarot von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$, zerlegt in vier Hauptschwingungsbänder, die der Kation-Anion-Deformationsschwingung ($\delta_{\text{CH}\cdots\text{A}}$), der Kation-Anion-Streckschwingung ($\nu_{\text{CH}\cdots\text{A}}$), der Deformationsschwingung des Anions ($\delta_{\text{NC-N-CN}}$) und der Deformationsschwingung des Kations ($\delta_{\text{CH}_3(\text{N})}$) zugeordnet werden können.

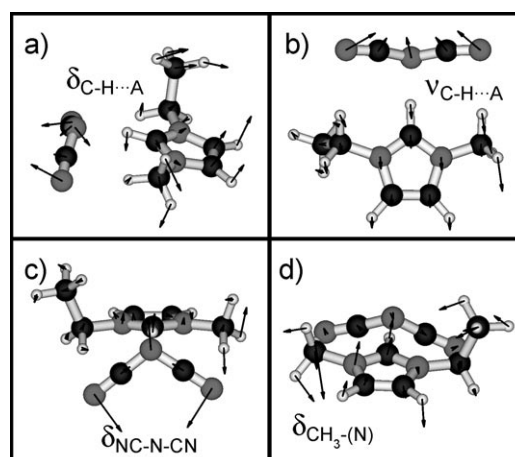


Abbildung 4. Berechnete niedrigfrequente Schwingungsmoden eines $[\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$ -Ionenpaares gebunden über C(2)-H. Es werden die zum gemessenen FTIR-Spektrum beitragenden Schwingungsmoden gezeigt: a) Kation-Anion-Deformationsschwingung ($\delta_{\text{CH}\cdots\text{A}}$), b) Kation-Anion-Streckschwingung ($\nu_{\text{CH}\cdots\text{A}}$), c) Anion-Deformationsschwingung ($\delta_{\text{NC-N-CN}}$) und d) Kation-Deformationsschwingung ($\delta_{\text{CH}_3(\text{N})}$).

lage der Streckschwingung einer H-Brücke ist eine empfindliche Sonde für die charakteristische Kation-Anion-Wechselwirkung einer ionischen Flüssigkeit.

Betrachten wir die niedrigfrequenten Spektren der anderen ILs, so können wir folgende Schlüsse ziehen: Die Schwingungsbände bei 250 cm^{-1} kann für sämtliche ILs eindeutig der Out-of-Plane-Deformationsschwingung der $\text{CH}_3(\text{N})$ -Methylgruppe des Imidazoliumkations (C_2mim^+) zugeordnet werden. Die Schwingungsbände bei 170 cm^{-1} für $[\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$ gehört zur Deformationsschwingung des Anions und fehlt beispielsweise für $[\text{C}_2\text{mim}][\text{SCN}]$.

Für die IL $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ finden wir zusätzliche Banden zwischen 150 und 250 cm^{-1} , die intramolekularen Schwingungen des komplexen Anions zugeordnet werden können. Beispielsweise gehört die Doppelbande etwas oberhalb von 200 cm^{-1} zu den Kippschwingungen der $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ -Gruppen im NTf_2^- . Auch die Beiträge der gemessenen Spektren unterhalb von 150 cm^{-1} zeigen signifikante Unterschiede. Sie repräsentieren die Streck- und Deformationsschwingungen der H-Brücken $^+\text{CH}\cdots\text{A}^-$. Offensichtlich sind die Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion unterschiedlich stark. Die Maxima der Streckschwingungen werden in der Reihenfolge SCN^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, EtSO_4^- , NTf_2^- zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Ein solcher Trend legt eine Abnahme der Wechselwirkungsenergien zwischen Kationen und Anionen mit dieser Reihung nahe. Eine Zunahme der Stärke der H-Brücken $^+\text{CH}\cdots\text{A}^-$ geht mit einer Aufweitung der kovalenten C-H-Bindungen und einer Verkürzung der H-Brücken einher. Die geringere Kraftkonstante der C-H-Bindungen führt zu kleineren Wellenzahlen und damit rotverschobenen Schwingungsbanden. Dies wurde bereits für den Bereich der C-H-Streckschwingungen in Imidazolium-ILs untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die intramolekularen C-H-Schwingungsfrequenzen umgekehrt zu der oben gefundenen Reihenfolge der Anionen rotverschoben werden.^[33,34] Das umgekehrte Verhalten wird für die Streckschwingungen der H-Brücken erwartet. Stärkere H-Brücken bedeuten kürzere intermolekulare Bindungen und größere Kraftkonstanten. Je stärker also die H-Brücke, desto größer die Wellenzahl und die dazugehörige Intensität der Schwingungsbande. Dieses erwartete Verhalten spiegelt sich in unseren niedrigfrequenten Schwingungsspektren wider. In der Reihenfolge SCN^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, EtSO_4^- , NTf_2^- nehmen die Wellenzahlen und Intensitäten ab. Die Maxima liegen bei 117.6 , 113.5 , 106.4 bzw. 83.5 cm^{-1} . An dieser Stelle sollten wir darauf hinweisen, dass die Wellenzahlen der Schwingungsmoden nicht nur durch die Kraftkonstanten, sondern über $\tilde{\nu} = (1/2\pi c)\sqrt{k/\mu}$ auch durch die reduzierten Massen bestimmt werden. In der Gleichung sind c die Lichtgeschwindigkeit, k die Kraftkonstante und μ die reduzierte Masse. Die Ab-initio-Rechnungen zeigen eindeutig, dass die Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen in der Reihenfolge SCN^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, EtSO_4^- , NTf_2^- in erster Linie auf abnehmende Kraftkonstanten und weniger auf zunehmende reduzierte Massen zurückzuführen ist. Obwohl sich die Massen der Anionen in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{SCN}]$ und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ deutlich unterscheiden, sind die zu den betrachteten Schwingungen gehörigen reduzierten Massen sehr ähnlich. Während SCN^- vollständig mitschwingt, bewegt sich NTf_2^- nur teilweise mit, was im Ergebnis zu reduzierten Massen vergleichbarer Größe führt. Auch die Beziehungen zwischen Bindungsenergien und intermolekularen Schwingungsfrequenzen sowie intra- und intermolekularen Schwingungsmoden, wie sie im nächsten Abschnitt diskutiert werden, könnten anders nicht erklärt werden.

Bereits in den 1940er Jahren fanden Badger und Bauer eine Relation zwischen O-H-Streckschwingungen und Energien von H-Brücken.^[37,38] Eine ähnliche Beziehung können wir für die intermolekularen Schwingungsfrequenzen und die dazugehörigen Wechselwirkungsenergien in ILs vorschlagen. Für viele ILs wurden die Bindungsenergien von Ionenpaaren

berechnet.^[6–12] Isolierte Ionenpaare spiegeln aber nicht die Struktur und Bindungsenergie in der flüssigen Phase wider. So finden sich in Ab-initio-Rechnungen häufig energieminierte Ionenpaare, in denen sich das Anion oberhalb des Imidazoliumrings befindet. Solche Konfigurationen sind in der Gasphase möglich, kommen aber in der festen und flüssigen Phase nicht vor.^[39] Deshalb haben wir die gemessenen Niedrigfrequenzen in Relation zu mittleren Bindungsenergien größerer IL-Cluster gesetzt (Tabelle 1). Die mittleren

Tabelle 1: Mit Ab-initio-Verfahren berechnete Energien E_{RHF} und $E_{\text{RHF}}^{\text{CP}}$ (mit Counterpoise-Korrektur) und mittlere Bindungsenergien pro Ion E_{bin} der aufgeführten IL-Hexamere sowie E_{RHF} für das Kation und die Anionen.

	E_{RHF} [Hartree]	$E_{\text{RHF}}^{\text{CP}}$ [Hartree]	E_{bin} [kJ mol ⁻¹]
$([\text{C}_2\text{mim}][\text{SCN}])_6$	−4967.925731550	−4967.922445339	−217.34
$([\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2])_6$	−3469.921367370	−3469.826269711	−205.40
$([\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4])_6$	−6671.972255055	−6671.630734454	−194.05
$([\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2])_6$	−12911.662250800	−12911.379824060	−168.29
C_2mim^+	−340.414132021		
SCN^-	−487.407464350		
$\text{N}(\text{CN})_2^-$	−237.733852763		
EtSO_4^-	−771.376576845		
NTf_2^-	−1811.35431203		

Bindungsenergien pro Ion der Hexamere $([\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2])_6$, $([\text{C}_2\text{mim}][\text{SCN}])_6$, $([\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4])_6$ und $([\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2])_6$ wurden gegen die gemessenen intermolekularen Frequenzen aufgetragen (Abbildung 5). Die erhaltene Relation unterstreicht, dass die niedrigfrequenten Banden wirklich die intermolekularen Kräfte beschreiben. Kürzlich konnten wir zeigen, dass die intramolekularen symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen von H_2O und D_2O empfindliche Sonden für die Stärke von H-Brücken in ILs sind.^[40] In Abbildung 6 wurden die Mittelwerte von ν_1 und ν_3 der Wassermoleküle (H_2O) gegen die hier gemessenen intermolekularen Schwingungsfrequenzen der gleichen ILs aufgetragen. Die fast lineare Abhängigkeit

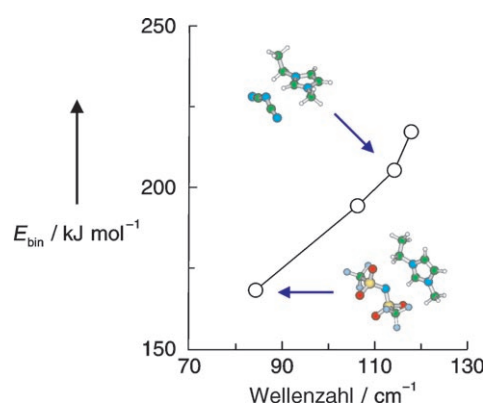


Abbildung 5: Berechnete mittlere Bindungsenergien pro Ion E_{bin} der IL-Hexamere $([\text{C}_2\text{mim}][\text{SCN}])_6$, $([\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2])_6$, $([\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4])_6$ und $([\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2])_6$, aufgetragen gegen die aus dem gemessenen FTIR-Spektrum durch Zerlegung gewonnene Kation-Anion-Streckschwingung derselben IL.

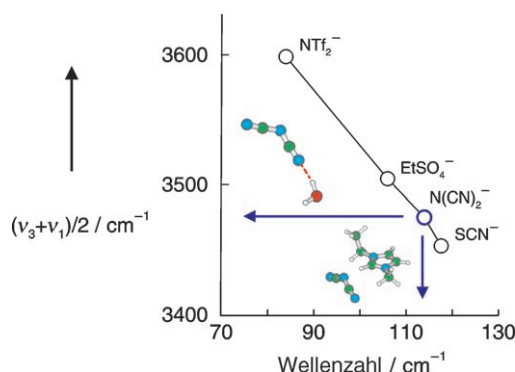


Abbildung 6. Relation zwischen dem Mittelwert der Frequenzen für die symmetrische (v_s) und asymmetrische Streckschwingung (v_a) von Wassermolekülen, gelöst in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{SCN}]$, $[\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$, $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$ und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (entnommen aus Lit.^[40]), und den intermolekularen Streckschwingungen zwischen Kationen und Anionen derselben ILs.

belegt, dass sowohl die intramolekularen Schwingungsfrequenzen des Wassers wie auch die intermolekularen Kation-Anion-Schwingungsfrequenzen die gleiche Stärke der Anionen in den ILs widerspiegeln. Dies unterstreicht unsere vorherige Aussage, dass die Verschiebung der intermolekularen Schwingungsbanden durch die veränderten Kraftkonstanten und nicht durch die veränderten reduzierten Massen der Anionen zustande kommt. Die intramolekularen O-H-Schwingungsfrequenzen zeigen die gleiche Anionenabhängigkeit wie die intermolekularen Schwingungsmoden, obwohl die intramolekularen Wasserschwingungen völlig unabhängig von der Masse der Anionen sind. Für schwach wechselwirkende Anionen wie NTf_2^- findet man geringere Bindungsenergien. Dieser Befund ist in Einklang mit jüngsten Ergebnissen für die Viskosität von ILs.^[41]

Mit einer Kombination aus FTIR-Messungen im fernen Infrarot und Ab-initio-Rechnungen an IL-Clustern haben wir die Kohäsionsenergie zwischen Kationen und Anionen in Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten untersucht. Wir konnten zeigen, dass die Banden mit den niedrigsten Frequenzen den Deformations- und Streckschwingungen der Kation-Anion-Wechselwirkungen, dargestellt durch die H-Brücken $^+\text{CH}\cdots\text{A}^-$, zugeordnet werden können. Die intermolekularen Streckschwingungen werden mit Zunahme der Wechselwirkung durch die eingesetzten Anionen zu höheren Wellenzahlen verschoben und lassen sich mit den berechneten mittleren Bindungsenergien von IL-Clustern korrelieren. Sie sind ein Maß für die Stärke der Kohäsionsenergie zwischen Kation und Anion in einer IL.

Experimentelles

Die ionischen Flüssigkeiten wurden von der Firma Iolitec GmbH (Denzlingen, Deutschland) mit einem Reinheitsgrad von $>98\%$ bezogen. Sämtliche ILs wurden etwa 36 Stunden unter Vakuum ($p = 8 \times 10^{-3}$ mbar) getrocknet. Anschließend wurden die Wasserkonzentrationen durch Karl-Fischer-Titration bestimmt: 336 ppm ($[\text{C}_2\text{MIM}][\text{EtSO}_4]$), 228 ppm ($[\text{C}_2\text{MIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$), 220 ppm ($[\text{C}_2\text{MIM}][\text{SCN}]$), 113 ppm ($[\text{C}_2\text{MIM}][\text{NTf}_2]$). Eine weitere Reinigung wurde nicht vorgenommen.

Die FTIR-Messungen wurden an einem FTIR-Spektrometer Bruker Vertex 70 durchgeführt. Geeignete optische Komponenten erlauben Messungen im fernen Infrarot. Dazu gehören ein Mehrschicht-Strahlenteiler aus Mylarfolie, ein Raumtemperatur-DLATGS-Detektor mit Vorverstärker und Polyethylen-Fenster für den internen optischen Pfad. Der messbare Spektralbereich dieser Konfiguration liegt zwischen 30 und 680 cm^{-1} . Die Spektren werden wie an anderer Stelle beschrieben in Voigt-Funktionen zerlegt.^[40]

Ab-initio-Rechnungen wurden auf dem Hartree-Fock-Niveau mit einem 3-21G-Basisatz mit Gaussian03 durchgeführt.^[42] Die um den Basisatzsuperpositionsfehler (BSSE) korrigierten mittleren Bindungsenergien pro Ion von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$, $[\text{C}_2\text{mim}][\text{SCN}]$, $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$ und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ für Cluster aus 6 Ionenpaaren werden in Tabelle 1 aufgelistet.^[43] Wir wissen, dass es zahlreiche Berechnungen von isolierten Ionenpaaren gibt, für die in dieser Arbeit eingesetzten ILs benötigten wir aber konsistente Bindungsenergien. Die Schwingungsfrequenzen der Cluster ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]_x$ mit $x = 2, 4, 6, 8$) wurden mit dem üblichen Skalierungsfaktor 0.89 korrigiert (siehe Hintergrundinformationen). Wegen begrenzter Computerkapazitäten konnten die Clusterfrequenzen nur auf dem RHF/3-21G-Niveau berechnet werden.

Eingegangen am 14. Dezember 2007,
veränderte Fassung am 6. Februar 2008
Online veröffentlicht am 15. April 2008

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Intermolekulare Kräfte · Ionische Flüssigkeiten · Kohäsionsenergie · Schwingungsspektroskopie

- [1] *Ionic Liquids in Synthesis* (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [2] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, 302, 792–793.
- [3] F. Endres, S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2101–2116.
- [4] 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. Widegren, *Nature* **2006**, 439, 831–834.
- [5] P. Wasserscheid, *Nature* **2006**, 439, 797.
- [6] Z. Meng, A. Dölle, W. R. Carper, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2002**, 585, 119–128.
- [7] E. A. Turner, C. C. Pye, R. D. Singer, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 2277–2288.
- [8] Y. U. Paulechka, G. J. Kabo, A. V. Blokhin, O. A. Vydrov, J. W. Magee, M. Frenkel, *J. Chem. Eng. Data* **2003**, 48, 457–462.
- [9] S. A. Katsyuba, P. J. Dyson, E. E. Vandyukova, E. E. Chernova, A. Vidis, *Helv. Chim. Acta* **2004**, 87, 2556–2565.
- [10] N. E. Heimer, R. E. Del Sesto, W. R. Carper, *Magn. Reson. Chem.* **2004**, 42, 71–75.
- [11] Z. Liu, S. Huang, W. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 12978.
- [12] S. Tsuzuki, H. Tokuda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 16474–16481.
- [13] B.-R. Hyun, S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, E. Quitevis, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 7579–7585.
- [14] J. Rajesh Rajian, S. Li, R. A. Bartsch, E. L. Quitevis, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 372–377.
- [15] H. Shirota, E. W. Castner, Jr., *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 9388–9392.
- [16] D. Xiao, J. R. Rajain, A. Cady, S. Li, R. A. Bartsch, E. L. Quitevis, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 4669–4677.
- [17] D. Xiao, J. Rajesh Rajian, R. A. Bartsch, E. L. Quitevis, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 16174–16178.
- [18] R. H. Callender, R. B. Dyer, R. Gilmanshin, W. H. Woodruff, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, 49, 173–202.

- [19] D. M. Leitner, M. Havenith, M. Gruebele, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2006**, 25, 553–582.
- [20] D. F. Plusquellic, K. Siegrist, E. J. Heilweil, O. Esenturk, *ChemPhysChem* **2007**, 8, 2412–2431.
- [21] B. S. Hudson, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 3949–3960.
- [22] R. Ozawa, S. Hayashi, S. Saha, A. Kobayashi, H. Hamaguchi, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 948–949.
- [23] H. Katayanagi, S. Hayashi, H. Hamaguchi, K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 32, 740–741.
- [24] S. Hayashi, R. Ozawa, H. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 32, 498–499.
- [25] H. Katayanagi, S. Hayashi, H. Hamaguchi, K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 392, 460–464.
- [26] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, S. Johnston, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 1636–1637.
- [27] A. Triolo, O. Russina, V. Arrighi, F. Juranyi, S. Janssen, C. M. Gordon, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 8549–8557.
- [28] R. W. Berg, M. Deetlefs, K. R. Seddon, I. Shim, J. M. Thompson, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 19018–19025.
- [29] Y. Umebayashi, T. Fujimori, T. Sukizaki, M. Asada, K. Fujii, R. Kanzaki, S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 8976–8982.
- [30] E. R. Talaty, S. Raja, V. J. Storhaug, A. Dölle, W. R. Carper, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 13177–13184.
- [31] M. S. Sitze, E. R. Schreiter, E. V. Patterson, R. G. Freeman, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2298–2304.
- [32] K. Fujii, T. Fujimori, T. Takamuku, R. Kanzaki, Y. Umebayashi, T. Sukizaki, R. S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 8179–8183.
- [33] T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, R. Ludwig, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 1944–1949.
- [34] A. Yokozeki, D. J. Kasprzak, M. B. Shiflett, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 5018–5026.
- [35] S. A. Katsyuba, E. E. Zvereva, A. Vidiš, P. Dyson, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 352–370.
- [36] K. Iwata, H. Okajima, S. Saha, H. Hamaguchi, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1174–1181.
- [37] R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 288–289.
- [38] R. M. Badger, S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.* **1937**, 5, 839–851.
- [39] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. D. Rogers, *Dalton Trans.* **2004**, 2267–2271.
- [40] T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3780–3785; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3697–3702.
- [41] J. M. Slattery, C. Daguene, P. J. Dyson, T. J. S. Schubert, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5480–5484; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5384–5388.
- [42] Gaussian 03 (Revision C.02), M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen.
- [43] F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, 18, 553–566.