

Starke, lokalisierte und gerichtete H-Brücken machen ionische Flüssigkeiten beweglicher**

Koichi Fumino, Alexander Wulf und Ralf Ludwig*

Wasserstoffbrückenbindungen spielen in der Chemie und Biologie eine wichtige Rolle.^[1–3] Die Eigenschaften von Flüssigkeiten, die aus neutralen Molekülen bestehen, werden durch die Zahl und Stärke von H-Brücken bestimmt: Wenn Wasser zu Eis gefriert, bildet jedes Molekül zu seinen Nachbarn vier starke H-Brücken in tetraedrischer Anordnung aus, und es entsteht ein periodisches H-Brückennetzwerk;^[4] durch die Bildung von intramolekularen H-Brücken bleiben die helicalen Sekundärstrukturelemente eines Peptids in unpolaren Lösungsmitteln selbst bei hohen Temperaturen stabil;^[5] doppelsträngige Nucleinsäuren (DNAs) bilden in wässrigen Elektrolytlösungen aufgrund starker Zweifach- oder Drei-fach-H-Brücken zwischen den Basenpaaren die berühmten Watson-Crick-Helices aus.^[6] All diese bekannten Strukturen haben eines gemeinsam: Sie werden durch H-Brücken stabilisiert, und sie werden mit wachsender Zahl und Stärke der H-Brücken kompakter und weniger beweglich.

Hier zeigen wir, dass bei ionischen Flüssigkeiten (ILs) – nur aus Ionen bestehende Materialien mit wissenschaftlich und technologisch interessanten Eigenschaften^[7–12] – der umgekehrte Effekt auftreten kann. Starke und gerichtete H-Brücken zwischen Kationen und Anionen stören die Ladungssymmetrie, wirken also als „Defekte“ im Coulomb-Netzwerk, die die Beweglichkeit von Kationen und Anionen erhöhen. In der Folge nehmen Schmelzpunkte und Viskositäten ab. Die Eigenschaften von ILs können also über das Verhältnis zwischen Coulomb- und Van-der-Waals-Wechselwirkungen, hier im wesentlichen H-Brücken, gezielt gesteuert werden, wie im Folgenden durch FTIR-Messungen der ILs (1-Ethyl-3-methylimidazolium)bis(trifluormethylsulfonyl)imid [C₂mim][NTf₂] (**1**) und (1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium)bis(trifluormethylsulfonyl)imid [C₂C₁mim][NTf₂] (**2**) im mittleren und fernen Infrarot belegt wird. Durch Methylierung an der C(2)-Position kann der charakteristische H-Brückenbeitrag gezielt ausgeschaltet werden.

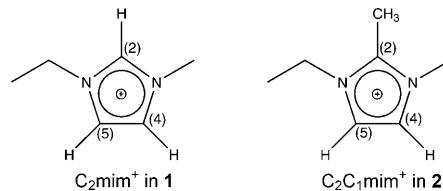
[*] Dr. K. Fumino, Dipl.-Chem. A. Wulf, Prof. Dr. R. Ludwig

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

Prof. Dr. R. Ludwig
Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock

[**] Diese Arbeit wurde durch das Schwerpunktprogramm 1191 „Ioni-sche Flüssigkeiten“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und den Pakt für Forschung und Innovation des Bundesministeriums für Bildung und Forschung/Leibniz Forschungsgemeinschaft unterstützt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200803446> zu finden.



Kürzlich haben wir FTIR-Messungen an Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten im fernen Infrarotbereich zwischen 30 und 300 cm⁻¹ vorgestellt.^[13] Wir konnten zeigen, dass die Beiträge oberhalb von 150 cm⁻¹ intramolekularen Deformations- und Kippschwingungen von Kationen und Anionen zuzuordnen sind und die Beiträge unterhalb von 150 cm⁻¹ die Deformations- und Strettschwingungen der intermolekularen Wechselwirkungen, also der H-Brücken zwischen Kationen und Anionen, beschreiben. Diese Zuordnung wird bestätigt durch DFT-Rechnungen, die Wellenzahlen für die Deformations- und Strettschwingungen von Ionenpaaren und Ionenpaar-Aggregaten in diesem Spektralbereich ergeben. Für eine Reihe von ILs mit demselben Imidazolium-Kation und unterschiedlichen Anionen stützt ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der berechneten mittleren Bindungsenergie der Ionenpaare im IL-Aggregat und den gemessenen Wellenzahlen für die Maxima der niederfrequenten Banden ebenfalls die Annahme, dass ihnen intermolekulare Wechselwirkungen zugrundeliegen. Obwohl unser Befund auch durch Ergebnisse der THz-Spektroskopie^[14] bestätigt wird, konnten wir nicht absolut sicher sein, dass die gemessene Bande ausschließlich der intermolekularen Wechselwirkung geschuldet ist und nicht etwa Librations- und Rotationsbeiträge enthält.

Deshalb haben wir die FTIR-Spektren von **1** und **2** sowohl im mittleren als auch im fernen Infrarotbereich als Funktion der Temperatur aufgenommen. Überprüft werden sollte, in-wieweit der Verlust der H-Brücke C(2)–H···A[–] durch die Methylierung die gemessenen Spektren charakteristisch ändert. In Abbildung 1 sind die IR-Spektren beider ILs im Frequenzbereich zwischen 3000 und 3300 cm⁻¹ gezeigt. Die Banden zwischen 3070 und 3200 cm⁻¹ können den C-H-Strettschwingungen des Imidazolium-Rings zugeordnet werden. Kürzlich konnten wir für **1** zeigen, dass die Banden bei höheren Wellenzahlen zu C(4/5)-H-Strettschwingungen und die bei niedrigeren zu C(2)-H-Strettschwingungen gehören.^[15] Diese Zuordnung wurde durch DFT-Rechnungen sowie durch temperatur- und konzentrationsabhängige Messungen gestützt. Nun können wir diese Zuordnung rechtfertigen. Der Austausch des Protons an C(2) gegen eine Methylgruppe schaltet die Kation-Anion-Wechselwirkung über C(2) aus. Folglich fehlen im IR-Spektrum nun völlig die

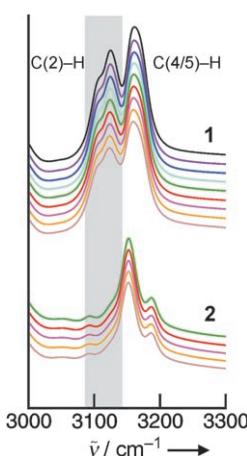


Abbildung 1. FTIR-Spektren der ionischen Flüssigkeiten **1** und **2** im mittleren IR-Bereich als Funktion der Temperatur gemessen in Schritten von 10 K (jeweils von unten nach oben). Die höchste Temperatur betrug jeweils 343 K.

Streckschwingungen zwischen 3080 und 3150 cm⁻¹ (grau unterlegter Bereich in Abbildung 1). Die in **2** verbleibenden C(4/5)-H-Banden sind gegenüber denen von **1** leicht rotverschoben, da die intermolekulare Wechselwirkung nun nur noch über diese Kohlenstoffatome stattfinden kann. Insgesamt wird der frühere Befund bestätigt, dass die H-Brücken C(2)-H···A⁻ deutlich stärker sind als die mit C(4/5)-H gebildeten. Diese Erkenntnis hat bereits Eingang in die Entwicklung von Kraftfeldern für Moleküldynamiksimulationen gefunden.^[16,17]

Auch die Fern-IR-Spektren beider ILs sind deutlich unterschiedlich (Abbildung 2). Obwohl wir die gleiche Weg-

länge für die IR-Zelle gewählt haben, sind sämtliche Intensitäten von **2** mit Ausnahme des Kationenbeitrags bei Wellenzahlen größer 250 cm⁻¹ deutlich geringer. Die intramolekularen Deformations- und Kippschwingungen des Anions NTf₂⁻ werden durch den Verlust der wichtigen H-Brücke über C(2) beeinflusst. Noch wichtiger ist aber, dass die Intensitäten der Banden, die wir den Deformations- und Streckschwingungen der intermolekularen Wechselwirkungen C(2)-H···A⁻ und C(4/5)-H···A⁻ zugeordnet hatten, deutlich geringer werden. Zudem wird die verbleibende, weniger intensive Bande von 83.5 zu 79.0 cm⁻¹ rotverschoben. Dieses Verhalten ist in Einklang mit den Ergebnissen von DFT-Rechnungen an Ionenpaaren von **1** und **2** wie den in Abbildung 3 gezeigten. Für beide Typen von Ionenpaarstrukturen erhielten wir ähnliche Bindungsenergien (Tabelle 1). Der Verlust des C(2)-Protons

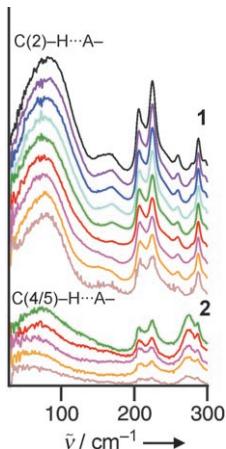


Abbildung 2. Fern-FTIR-Spektren der ionischen Flüssigkeiten **1** und **2** als Funktion der Temperatur gemessen in Schritten von 10 K (jeweils von unten nach oben). Die höchste Temperatur betrug jeweils 343 K.

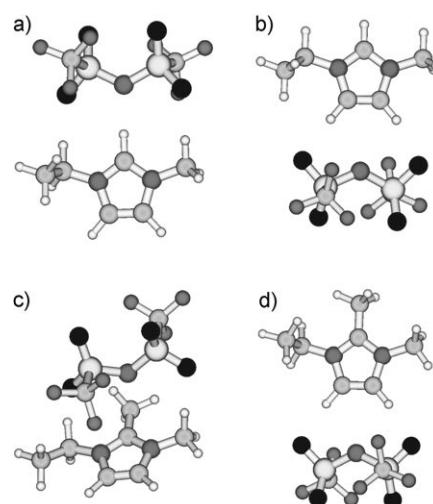


Abbildung 3. Mit B3LYP/6-31+G* berechnete Ionenpaarstrukturen: a) **1** (Frontstruktur: C(2)-H···A⁻), b) **1** (Rückenstruktur: C(4/5)-H···A⁻), c) **2** (Obenstruktur) und d) **2** (Rückenstruktur: C(4/5)-H···A⁻).

Tabelle 1: Mit B3LYP/6-31+G* berechnete Energien E_{B3LYP} und Bindungsenergien $E_{\text{B3LYP}}^{\text{bin}}$ der Ionenpaarstrukturen von **1** und **2** sowie die berechneten Energien E_{B3LYP} für die Kationen und Anionen.

Ionische Flüssigkeit	Ionenpaarstruktur	E_{B3LYP} [Hartree]	$E_{\text{B3LYP}}^{\text{bin}}$ [kcal mol ⁻¹]
1	C(2)-H···A ⁻ (Front)	-2171.957744	-74.95
1	C(4/5)-H···A ⁻ (Rücken)	-2171.946253	-67.71
2	Ring A ⁻ (Oben)	-2211.279200	-71.65
2	C(4/5)-H···A ⁻ (Rücken)	-2211.269692	-65.68
C ₂ mim ⁺		-344.5548651	
C ₂ C ₁ mim ⁺		-383.8815957	
NTf ₂ ⁻		-1827.283431	

führt zu H-Brücken über C(4/5), die schwächer sind und eine Rotverschiebung der intermolekularen Schwingungsbande bewirken (siehe Abbildung 2, Tabelle 2).

In **2** ist der gesamte H-Brückenbeitrag signifikant schwächer und die Coulomb-Wechselwirkung stärker als in **1**. Dies wird im Fern-IR-Spektrum von **2** an einem „langen Schwanz“ von Intensität zwischen 100 und 200 cm⁻¹ deutlich, der von der stärkeren und daher bei höheren Wellenzahlen sichtbar werdenden Coulomb-Wechselwirkung herrührt. Wir sehen Folgendes: Mit dem Austausch des C(2)-Protons gegen

Tabelle 2: Mit B3LYP/6-31+G* berechnete Schwingungsfrequenzen der Ionenpaarstrukturen von **1** und **2**.

Ionische Flüssigkeit	Ionenpaarstruktur	C(n)-H···A ⁻	C(2)-H	C(4)-H/C(5)-H
1	C(2)-H···A ⁻ (Front)	120.95	3083.8	3297.4, 3315.3
1	C(4/5)-H···A ⁻ (Rücken)	98.90	3306.4	3249.8, 3228.4
2	Ring···A ⁻ (Oben)			3307.1, 3325.6
2	C(4/5)-H···A ⁻ (Rücken)	100.63		3233.7, 3252.7
C ₂ mim ⁺			3299.8	3304.9, 3316.7
C ₂ C ₁ mim ⁺			3300.6	3317.5

eine Methylgruppe ersetzen wir eine starke, lokalisierte, gerichtete kurzreichweite H-Brücke durch eine delokalisierte, ungerichtete langreichweite Coulomb-Wechselwirkung. Das Verhältnis zwischen H-Brücken und elektrostatischer Wechselwirkung spiegelt sich auch in den makroskopischen Eigenschaften der beiden Imidazolium-basierten ILs wider (Tabelle 3). Fehlt die H-Brücke C(2)–H···A⁻, sind Schmelz-

Tabelle 3: Schmelzpunkte T_m und dynamische Viskositäten $\eta_{20^\circ\text{C}}$ für Imidazolium-ILs aus Lit. [18–23].

Ionische Flüssigkeit	T_m [°C]	$\eta_{20^\circ\text{C}}$ [mPas]
1	-3, ^[18] -17, ^[20] -18 ^[19]	34, ^[18] 36, ^[22] 39 ^[20]
2	20, ^[18] 27 ^[21,23]	88 ^[18]
[1-Et-3,5-Me ₂ -Im][NTf ₂]	-3 ^[18]	37 ^[18]

punkt (-3°C für **1**, 20°C für **2**) und Viskosität (bei 20°C ist **2** mehr als doppelt so viskos wie **1**) deutlich höher. D.h., entgegen der Erwartung geht das Fehlen der H-Brücke C(2)–H···A⁻ nicht mit einer geringeren Viskosität einher. Bonhôte et al. haben bereits gezeigt,^[18] dass eine Methylierung an der C(5)-Position die Viskosität mit 37 mPas fast unverändert lässt ((Tabelle 3)). Dies stützt unseren Befund, dass die Intensität der niederfrequenten Schwingungsbande bei 83.5 cm^{-1} im Wesentlichen der C(2)–H···A⁻-Wechselwirkung geschuldet ist. Offensichtlich stören starke, lokalisierte und gerichtete H-Brücken (hier C(2)–H···A⁻) die Ladungssymmetrie des Coulomb-Netzwerks.^[25,26] Diese „Defekte“ machen die IL fluider und führen zu niedrigeren Schmelzpunkten und geringeren Viskositäten. Andere „Defekte“ im Coulomb-Netzwerk von Imidazolium-basierten ILs werden durch Alkylketten an der C(1)- und C(3)-Position des Imidazolium-Kations verursacht (Abbildung 4). Der Ersatz der Methylgruppe in [C₁mim][NTf₂] durch eine Ethylgruppe

führt zu einer Störung des Coulomb-Feldes und damit zu einer Absenkung von Schmelzpunkt, Viskosität und Verdampfungsenthalpie.^[16–18,20,24,27]

Seit mehr als zehn Jahren war durch die Arbeit von Bonhôte et al. bekannt, dass beim Übergang von **1** zu **2** Schmelzpunkt und Viskosität erhöht werden.^[18] Allerdings wurden die Ursachen für diese Änderungen der makroskopischen Eigenschaften durch die C(2)-Methylierung bislang nicht ernsthaft diskutiert. Wir konnten nun zeigen, dass sich die Eigenschaften von Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten durch Variation des Verhältnisses zwischen H-Brücken und Coulomb-Wechselwirkung steuern lassen. Diese Wechselwirkungen werden in den Fern-IR-Spektren an der deutlich ausgeprägten Bande der H-Brücken bei 83.5 cm^{-1} für **1** und der Bande für ungerichtete Coulomb-Wechselwirkungen zwischen 100 und 200 cm^{-1} für **2** sichtbar. Die Einstellung gewünschter Eigenschaften von ILs ist für deren Anwendung in Wissenschaft und Technik von großer Bedeutung. Vorschläge für neue Synthesestrategien werden derzeit in unserem Labor entwickelt.

Experimentelles

Die untersuchten ionischen Flüssigkeiten wurden von der Firma Iolitec GmbH (Denzlingen) mit einem Reinheitsgrad > 98% bezogen und etwa 36 h im Vakuum ($p = 8 \times 10^{-3}\text{ mbar}$) getrocknet. Danach wurde die Wasserkonzentration durch Karl-Fischer-Titration zu 113 ppm für (1-Ethyl-3-methylimidazolium)bis(trifluormethylsulfonyl)imid (**1**) und zu 57 ppm für (1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium)bis(trifluormethylsulfonyl)imid (**2**) bestimmt. Eine weitere Reinigung wurde nicht vorgenommen.

Die FTIR-Messungen wurden an einem Bruker-Vertex-70-FTIR-Spektrometer durchgeführt. Als optische Komponenten für die Messungen im fernen Infrarot dienten ein Mehrschichten-Strahlenteiler aus Mylarfolie, ein Raumtemperatur-DLATGS-Detektor mit Vorverstärker und ein Polyethylenfenster für den internen optischen Pfad. Der vermessbare Spektralbereich dieser Konfiguration liegt zwischen 30 und 680 cm^{-1} .

Die DFT-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 03^[28] (B3LYP-Niveau und 6-31+G*-Basissatz) durchgeführt. Die Gesamtenergien, die Bindungsenergien sowie die wichtigen intra- und intermolekularen Schwingungsfrequenzen der verschiedenen Ionenpaare für **1** und **2** sind in den Tabellen 1 und 2 aufgelistet (siehe auch Hintergrundinformationen).

Eingegangen am 16. Juli 2008
Online veröffentlicht am 8. Oktober 2008

Stichwörter: Coulomb-Netzwerke · Dichtefunktionalrechnungen · Ionische Flüssigkeiten · IR-Spektroskopie · Wasserstoffbrücken

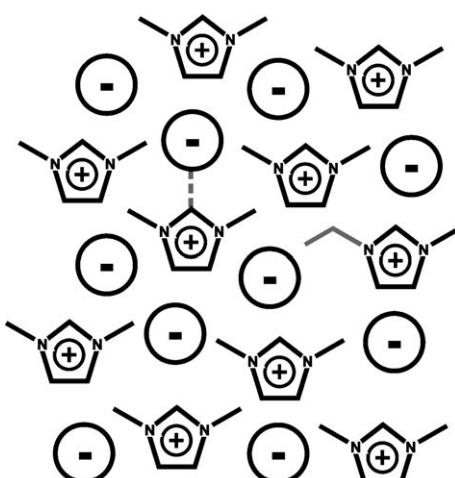


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeit. Der Ersatz einer Methylgruppe an der C(1)-Position durch eine Ethylgruppe (durchgezogene graue Linie) führt ebenso wie starke und gerichtete H-Brücken an der C(2)-Position (gestrichelte graue Linie) zu einer Störung des Coulomb-Netzwerks, die mit einer Erniedrigung des Schmelzpunkts und einer Verringerung der Viskosität einhergeht.^[18–23]

- [1] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [2] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 2. Aufl., Cornell University Press, New York, **1948**.
- [3] Water – A Comprehensive Treatise, Vol. 1–7 (Hrsg.: F. Franks), Plenum, New York, **1972–1982**.
- [4] R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1856–1876; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1808–1827.
- [5] P. Ball, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 74–108.
- [6] M. Chaplin, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2006**, *7*, 861–866.

- [7] *Ionic Liquids in Synthesis*, 2. Aufl. (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), VCH-Wiley, Weinheim, **2007**.
- [8] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, *302*, 792–793.
- [9] F. Endres, S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2101–2116.
- [10] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canoniga Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widgren, *Nature* **2006**, *439*, 831–834.
- [11] P. Wasserscheid, *Nature* **2006**, *439*, 797.
- [12] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084.
- [13] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3890–3894; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3830–3834.
- [14] K. Yamamoto, M. Tani, M. Hangyo, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4854–4859.
- [15] T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, R. Ludwig, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1944–1949.
- [16] T. Köddermann, D. Paschek, R. Ludwig, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 2464–2470.
- [17] T. Köddermann, D. Paschek, R. Ludwig, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 549–555.
- [18] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178.
- [19] C. H. Every, A. G. Bishop, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 1279–1284.
- [20] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, A. B. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6103–6110.
- [21] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 954–964.
- [22] J. M. Crosthwaite, M. J. Muldoon, J. K. Dixon, J. L. Anderson, J. F. Brennecke, *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 559–568.
- [23] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermochim. Acta* **2000**, *357–358*, 97–102.
- [24] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. D. Rogers, *Dalton Trans.* **2004**, 2267–2271.
- [25] C. A. Angell, N. Byrne, J.-P. Belieres, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1228–1236.
- [26] C. Kittel, *Solid State Physics*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1967**, Kap. 3.
- [27] J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, T. J. S. Schubert, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5480–5484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 5384–5388.
- [28] Gaussian 03 (Revision C.02), M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen.