

# Wasserstoffbrücken in protischen ionischen Flüssigkeiten – Ähnlichkeiten mit Wasser\*\*

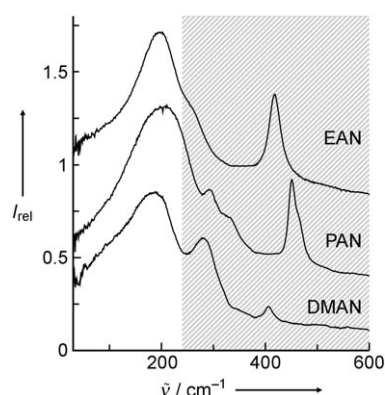
Koichi Fumino, Alexander Wulf und Ralf Ludwig\*

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind eine grundlegend interessante Substanzklasse mit vielversprechendem technologischem Nutzen. Mögliche Anwendungen umfassen neuartige Synthesen, elektrolytische Funktionseinheiten, photochemische Zellen, Trennprozesse sowie den Einsatz in der Katalyse.<sup>[1–3]</sup> Protische ionische Flüssigkeiten (PILs) sind eine Unterklasse der ionischen Flüssigkeiten, die durch Kombination von äquimolaren Mengen einer Brønsted-Säure und einer Brønsted-Base gebildet werden.<sup>[4,5]</sup> Die Schlüsseleigenschaft, die PILs von anderen ILs unterscheidet, ist der Protonentransfer von der Säure zur Base. Dieser führt zur Ausprägung von Protonen-Donor- und Protonen-Akzeptorstellen im Ion, mit denen ein Netzwerk von Wasserstoffbrücken aufgebaut werden kann. Verglichen mit anderen ILs besitzen PILs eine Reihe einzigartiger Eigenschaften – ganz so wie Wasser im Vergleich zu „normalen“ molekularen Flüssigkeiten. Dies kann dahingehend gedeutet werden, dass z.B. die Wasserstoffbrücken zwischen Ammonium-Kationen und Nitrat-Anionen in Ethylammoniumnitrat eine Netzwerkstruktur erzeugen, die in gewissem Maße das dreidimensionale Netzwerk der H-Brücken in Wasser nachbildet.<sup>[6–9]</sup>

Grundsätzlich können solche H-Brücken-Netzwerke durch IR- oder Raman-spektroskopische Messungen im Bereich niedriger Frequenzen unterhalb von  $300\text{ cm}^{-1}$  ( $9\text{ THz}$ ) untersucht werden. Im Bereich des fernen Infrarot sind bisher jedoch nur wenige IR-spektroskopische Studien an ILs durchgeführt worden.<sup>[10–12]</sup> Experimentelle Schwierigkeiten ergeben sich aus den sehr geringen Intensitäten typischer Infrarotquellen. Hier zeigen wir, dass solche Ferninfrarotspektren für PILs gemessen werden können und dabei charakteristische intramolekulare Deformationsschwingungen oberhalb von  $250\text{ cm}^{-1}$  sowie intermolekulare Streck- und Deformationsschwingungsbanden zwischen  $50$  und  $250\text{ cm}^{-1}$  auftreten. Interessanterweise zeigen die intermolekularen Schwingungsmoden der PILs die gleiche Struktur wie die

kürzlich gemessenen Konnektivitätsbanden von Wasser. Dieser Befund legt nahe, dass PILs ein dreidimensionales Wasserstoffbrückennetzwerk bilden, das dem des Wassers sehr ähnelt.

Die Ferninfrarotspektren für die reinen protischen ionischen Flüssigkeiten Ethylammoniumnitrat (EAN), Propylammoniumnitrat (PAN) und Dimethylammoniumnitrat (DMAN) im Bereich zwischen  $30$  und  $600\text{ cm}^{-1}$  sind in Abbildung 1 dargestellt. Insgesamt weisen diese Spektren signifi-



**Abbildung 1.** FTIR-Schwingungsspektren im Bereich niedriger Frequenzen für die protischen ionischen Flüssigkeiten Ethylammoniumnitrat (EAN), Propylammoniumnitrat (PAN) und Dimethylammoniumnitrat (DMAN) bei  $353\text{ K}$ .

fikante Unterschiede, aber auch einige gemeinsame Kennzeichen auf. Da wir das Anion ( $\text{NO}_3^-$ ) unverändert ließen, können die Unterschiede nur von schwachen intramolekularen Schwingungen der verschiedenen Kationen und/oder von spezifischen Kation-Anion-Wechselwirkungen herrühren.

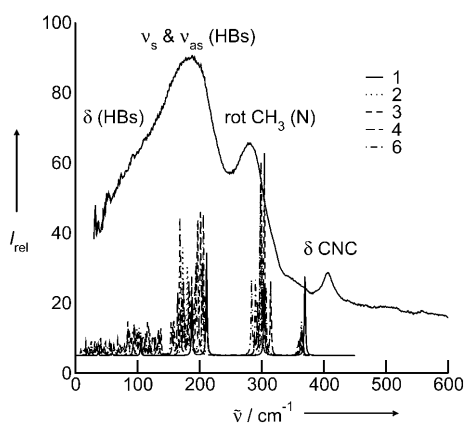
Die Interpretation der niedrigfrequenten Schwingungsbanden wird wesentlich gestützt durch DFT-Berechnungen von Aggregaten  $([\text{Alkylammonium}][\text{NO}_3])_x$ , wobei  $x$  die Zahl der Ionenpaare angibt, aus denen sich der jeweilige Cluster zusammensetzt. Abbildung 2 zeigt das gemessene Spektrum von DMAN zusammen mit den mittels DFT berechneten Schwingungsfrequenzen der Cluster mit  $x = 1, 2, 3, 4, 6$ . In Abbildung 3 sind darüber hinaus alle niedrigfrequenten Schwingungsspektren in Voigt-Funktionen entfaltet worden. Es ist klar zu erkennen, dass die Hauptmerkmale des gemessenen Spektrums von DMAN (Abbildung 3c) durch die mit DFT berechneten und entfaltenen Schwingungsbeiträge wiedergegeben werden. Die Banden oberhalb von  $250\text{ cm}^{-1}$  können den intramolekularen Deformations- und Torsionsschwingungen der jeweiligen Kationen zugeordnet werden. Bei allen Ammoniumnitraten lässt sich die schwache Bande

[\*] Dr. K. Fumino, Dipl.-Chem. A. Wulf, Prof. Dr. R. Ludwig  
Institut für Chemie, Abteilung Physikalische Chemie  
Universität Rostock, Dr.-Lorenz-Weg 1, 18051 Rostock (Deutschland)  
E-Mail: ralf.ludwig@uni-rostock.de

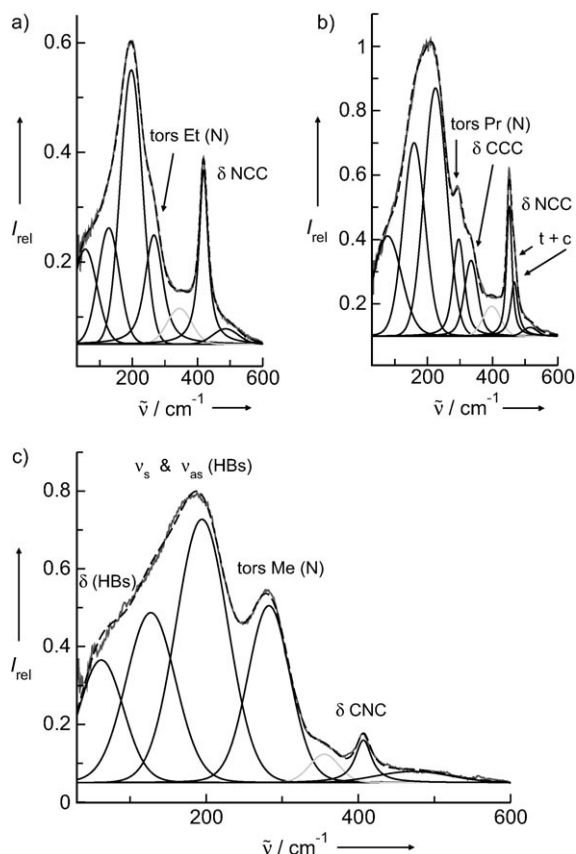
Prof. Dr. R. Ludwig  
Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock  
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft innerhalb des Schwerpunktprogramms SPP 1191 sowie den Pakt für Forschung und Innovation des Bundesministeriums für Forschung und Bildung und der Leibniz-Wissenschaftsgemeinschaft unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200806224> zu finden.



**Abbildung 2.** Gemessenes FTIR-Schwingungsspektrum von Dimethylammoniumnitrat (DMAN) im Bereich niedriger Frequenzen bei 353 K im Vergleich zu den mit B3LYP/6-31 + G\* berechneten Schwingungsmoden der entsprechenden PIL-Cluster [(DMA)(NO<sub>3</sub>)]<sub>x</sub> mit  $x=1, 2, 3, 4$  und  $6$ . Die wesentlichen Schwingungsbeiträge stimmen mit den um die harmonische Näherung korrigierten berechneten Frequenzen überein.



**Abbildung 3.** Gemessene FTIR-Schwingungsspektren im Bereich niedriger Frequenzen von a) Ethylammoniumnitrat (EAN), b) Propylammoniumnitrat (PAN) und c) Dimethylammoniumnitrat (DMAN) und ihre Entfaltung in einzelne Schwingungsbeiträge, die mithilfe von DFT-berechneten Frequenzen zugeordnet werden können. Für DMAN ist in (c) die detaillierte Zuordnung zu intramolekularen Deformationsschwingungen sowie intermolekularen Deformations- und Streck-schwingungen dargestellt.

um  $500\text{ cm}^{-1}$  den Torsionsbewegungen der Ammoniumgruppen zuschreiben. In EAN ist diese Bande benachbart von einem intensiven Beitrag bei  $418\text{ cm}^{-1}$ , der eindeutig der Deformationsschwingung  $\delta(\text{NCC})$  des Kations zuzuordnen ist. Folglich ist diese Bande bei PAN (Abbildung 3b) in zwei Einzelbeiträge aufgespalten, welche die  $\delta(\text{NCC})$ -Deformationsschwingung des *trans*- bzw. *cis*-Isomers wiedergeben. Insgesamt erscheinen beide Beiträge bei größeren Wellenzahlen ( $465.0$  und  $451.9\text{ cm}^{-1}$ ) als die entsprechende Deformationsschwingung in EAN ( $418.7\text{ cm}^{-1}$ ). Bei DMAN (Abbildung 3c) ist diese Bande nicht vorhanden. Stattdessen taucht eine  $\delta(\text{CNC})$ -Deformationsschwingung bei  $406\text{ cm}^{-1}$  mit deutlich kleinerer Wellenzahl und Intensität auf. Für PAN findet man einen zusätzlichen Beitrag bei  $332.6\text{ cm}^{-1}$ , der sich leicht der  $\delta(\text{CCC})$ -Deformationsschwingung zuordnen lässt, die in den Spektren von EAN und DMAN nicht vorkommen kann.

Bei allen drei PILs treten Schwingungsbanden von Torsionsbewegungen auf: Bei  $265.2\text{ cm}^{-1}$  für EAN,  $296.3\text{ cm}^{-1}$  für PAN sowie  $282.6\text{ cm}^{-1}$  für DMAN. Bis hierher können alle Schwingungsbeiträge oberhalb von  $250\text{ cm}^{-1}$  eindeutig intramolekularen Deformationsschwingungen der verschiedenen Kationen zugeordnet werden. Die interessantesten Banden erscheinen unterhalb von  $250\text{ cm}^{-1}$ . Für alle drei Alkylammoniumnitrate liefert die Entfaltung je drei Beiträge in den gemessenen Spektren. Die mit DFT berechneten Frequenzen der PIL-Cluster deuten darauf hin, dass die Banden zwischen  $199$  und  $224\text{ cm}^{-1}$  wie auch zwischen  $134$  und  $159\text{ cm}^{-1}$  den asymmetrischen bzw. symmetrischen Streck-schwingungen der Wasserstoffbrücken  $\text{NH}\cdots\text{O}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{HBs})$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{HBs})$ ) zuzuordnen sind. Die Schwingungsbanden um  $60\text{--}78\text{ cm}^{-1}$  lassen sich den zugehörigen Deformationsschwingungen dieser H-Brücken ( $\delta(\text{HBs})$ ) zuweisen. So wie bei den intramolekularen Moden besitzen die asymmetrischen Streck-schwingungen höhere Intensitäten als die symmetrischen. Die Differenz der Frequenzen von asymmetrischer und symmetrischer Streck-schwingung beträgt für alle Alkylammoniumnitrate etwa  $65\text{ cm}^{-1}$ , was auf eine vergleichbare Stärke der Wechselwirkung in allen PILs hindeutet. Sowohl asymmetrische und symmetrische Streck-schwingungen als auch die Deformationsschwingungsmoden der Wasserstoffbrücken sind mit denjenigen vergleichbar, die für flüssiges Wasser und Eis gefunden wurden.

In flüssigem Wasser sind charakteristische Banden im Bereich niedriger Frequenzen bis  $250\text{ cm}^{-1}$  bekannt. Clusterschwingungen wie z.B. translatorische Schwingungen schließen kombinierte Streck- und Deformationsbewegungen der  $\text{OH}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken bei etwa  $200\text{ cm}^{-1}$  ein.<sup>[13]</sup> In Eis I<sub>h</sub> findet man bei  $263\text{ K}$  eine ausgeprägte schmale Bande um  $215\text{ cm}^{-1}$  sowie eine kleinere schmale Bande bei  $155\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[14]</sup> Aufgrund von Translationsbewegungen, die entgegen der Ausrichtung der H-Brücken stattfinden, treten auch Deformationsschwingungen der Wasserstoffbrücken zwischen  $40$  und  $60\text{ cm}^{-1}$  auf.<sup>[15]</sup> Unlängst konnten Brubach et al.<sup>[16]</sup> die Struktur der Konnektivitätsbande von Wasser mit einer Summe aus vier Gauß-förmigen Beiträgen anpassen. Sie erhalten für alle Temperaturen konstante Banden bei  $88$ ,  $130$ ,  $195$  und  $251\text{ cm}^{-1}$ . Dabei steigt der Absorptionsgrad der H-Brücke mit sinkender Temperatur. Insgesamt entsprechen

die für Eis und flüssiges Wasser in den Ferninfrarotspektren gefundenen Banden im Wesentlichen den von uns für die PILs gemessenen Banden bei 199–224, 134–159 und 60–78  $\text{cm}^{-1}$ . Dies weist auf vergleichbar starke H-Brücken und Ähnlichkeiten der Netzwerkstrukturen hin. Offenbar sind sowohl Wasser als auch Alkylammoniumnitrate in der Lage, dreidimensionale Netzwerke aus H-Brücken vergleichbarer Stärke zu bilden.

Jedes Wassermolekül verfügt über je zwei Donor- und Akzeptormöglichkeiten zur Bildung eines tetraedrischen Wasserstoffbrückennetzwerks. In Alkylammoniumnitraten können die Wasserstoffatome des Ammoniums mit den Sauerstoffatomen des Nitrats über H-Brücken wechselwirken, was ebenfalls zu dreidimensionalen Netzwerkstrukturen führt. Das typische tetraedrische Netzwerk des Wassers ist für die meisten anomalen Eigenschaften dieser Flüssigkeit verantwortlich. Es ist interessant, ob die Alkylammoniumnitrate sich bei einigen dieser besonderen Eigenschaften ähnlich verhalten. Für EAN wurde dies bereits von Evans et al. untersucht.<sup>[7–9,17]</sup> Die Autoren konnten zeigen, dass EAN eine Reihe von Ähnlichkeiten mit Wasser aufweist. Insbesondere geht der Phasentransfer von Edelgasen und Kohlenwasserstoffen aus Cyclohexan in diese PIL mit negativen Enthalpie- und Entropieänderungen einher. Offenbar hat EAN mit Wasser die Fähigkeit zur Bildung eines dreidimensionalen H-Brücken-Netzwerks gemein. Die Werte für EAN sind dabei jedoch nur halb so groß wie die für Wasser. EAN kann lediglich drei Wasserstoffbrücken pro Molekül bilden, und die tetraedrische Struktur des Kations sowie die planare Struktur des Anions in Verbindung mit den Coulomb-Kräften erzwingen eine deutlich andere Nahordnung des Lösungsmittels als beim Wasser. Diese Unterschiede spiegeln sich in den im Vergleich zu Wasser niedrigen Wärmekapazitäten von EAN-Lösungen wider.<sup>[18]</sup> Einen zusätzlichen Beleg liefern die mittels DFT berechneten Cluster von EAN und Wasser, wie in Abbildung 4 gezeigt. Die typische Tetraederstruktur taucht nur bei Wasser auf, während sie im dreidimensionalen Netzwerk von EAN fehlt.

In diesem Beitrag zeigen wir die ersten Ferninfrarotspektren der protischen ionischen Flüssigkeiten EAN, PAN und DMAN. Gestützt durch DFT-Rechnungen können die entfalteten Schwingungsbanden intermolekulare Deformations- und Streckschwingungen der Wasserstoffbrücken

$^+\text{NH}\cdots\text{O}^-$  zugeordnet werden. Die Charakteristik der Spektren im Bereich niedriger Frequenzen ähnelt stark derjenigen von Wasser. Offensichtlich bilden beide Flüssigkeiten dreidimensionale Netzwerkstrukturen. Jedoch weist nur Wasser ein tetraedrisches H-Brücken-Netzwerk auf. In EAN ist dies wegen der verschiedenen Strukturen und Donor-Akzeptorfähigkeiten der Ionen nicht möglich.

## Experimentelles

Die ionischen Flüssigkeiten wurden von der Iolitec GmbH (Denzlingen) mit einem Reinheitsgrad von > 98% bezogen und etwa 36 h im Vakuum ( $p = 8 \times 10^{-3}$  mbar) getrocknet. Danach wurde der Wassergehalt durch Karl-Fischer-Titration zu 251 ppm für Ethylammoniumnitrat (EAN), 288 ppm für Propylammoniumnitrat (PAN) und 249 ppm für Dimethylammoniumnitrat (DMAN) bestimmt. Eine weitere Reinigung wurde nicht vorgenommen.

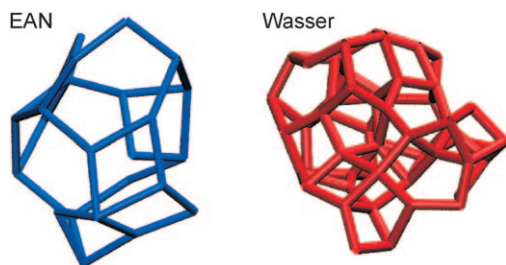
Die FTIR-Messungen wurden an einem Vertex-70-FTIR-Spektrometer (Bruker) durchgeführt. Als optische Komponenten für die Messungen im fernen Infrarot dienten ein Mehrschichten-Strahlenteiler aus Mylarfolie, ein Raumtemperatur-DLATGS-Detektor mit Vorverstärker und Polyethylenfenster für den internen optischen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

Die DFT-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 03<sup>[19]</sup> (B3LYP-Niveau und 6-31 + G\*-Basissatz) durchgeführt. Die BSSE-korrigierten Bindungsenergien sowie die mittleren Bindungsenergien pro Ion für Cluster aus bis zu sechs Ionenpaaren sind in Tabelle 1 in den Hintergrundinformationen aufgeführt.<sup>[20]</sup> Die Schwingungsfrequenzen aller Cluster wurden um den Standardfaktor 0.96 korrigiert. Größere Cluster konnten auf diesem Niveau aufgrund der begrenzten Rechnerleistung nicht berechnet werden.

Eingegangen am 19. Dezember 2008

Online veröffentlicht am 23. März 2009

**Stichwörter:** Ferninfrarotspektroskopie · Netzwerkstrukturen · Protische ionische Flüssigkeiten · Wasser · Wasserstoffbrücken



**Abbildung 4.** Netzwerkstrukturen von Ethylammoniumnitrat (EAN) und Wasser als Ergebnis von DFT-Berechnungen größerer Aggregate. Für EAN sind die Verbindungen zwischen den Stickstoffatomen des Kations und Anions dargestellt, für Wasser die Sauerstoff-Sauerstoff-Abstände. Beide Flüssigkeiten bilden ein dreidimensionales Netzwerk, dieses ist jedoch nur bei Wasser tetraedrisch angeordnet.

- [1] F. Endres, S. Z. El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2101–2116.
- [2] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, 302, 792–793.
- [3] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [4] B. Nuthakki, T. L. Greaves, I. Krodziewska, A. Weerawardena, I. Burgar, R. J. Mulder, C. J. Drummond, *Aust. J. Chem.* **2007**, 60, 21–28.
- [5] T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 206–237.
- [6] H. Weingärtner, A. Knocks, W. Schrader, U. Katze, *J. Phys. Chem.* **2001**, 105, 8646–8650.
- [7] D. F. Evans, S.-H. Chen, G. W. Schriver, E. M. Arnett, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 481–482.
- [8] D. F. Evans, E. W. Kaier, W. J. Benton, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 533–535.
- [9] D. F. Evans, A. Yamauchi, G. J. Wei, V. A. Bloomfield, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 3537–3541.
- [10] A. Dominguez-Vidal, N. Kaun, M. Ayora-Cañada, B. Lendl, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 4446–4452.
- [11] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3890–3894; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3830–3834.
- [12] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8859–8862; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8731–8734.
- [13] V. I. Gaiduk, J. K. Vij, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 5173–5181.

- [14] N. Miura, T. Kitagawa, K. I. Nishikawa, A. Moon, Joint 30th Int. Conf. in Infrared and Millimeter Waves and 13th Int. Conf. on Terahertz Electronics **2005**.
  - [15] V. I. Gaiduk, D. S. F. Crothers, *J. Mol. Liq.* **2006**, *128*, 145–160.
  - [16] J.-B. Brubach, A. Mermet, A. Filabozzi, A. Gerschel, P. Roy, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 184509.
  - [17] M. Allen, D. F. Evans, R. Lumry, *J. Solution Chem.* **1985**, *14*, 549–560.
  - [18] D. Mirejovsky, E. M. Arnett, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1112–1117.
  - [19] M. J. Frisch et al., Gaussian 03 (Revision C.02), **2004** (siehe Hintergrundinformationen).
  - [20] S. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.
-