

Spektroskopischer Nachweis einer verstärkten Anion-Kation-Wechselwirkung durch H-Brücken in reinen ionischen Flüssigkeiten auf Imidazoliumbasis*

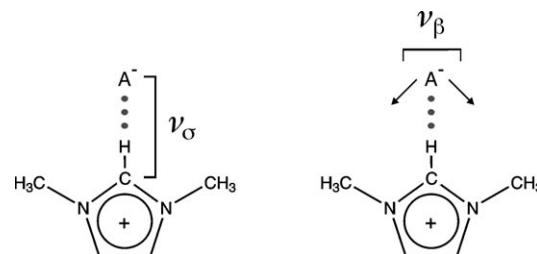
Alexander Wulf, Koichi Fumino und Ralf Ludwig*

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind per Definition vollständig aus Ionen bestehende Flüssigkeiten mit Schmelzpunkten $< 100^\circ\text{C}$ und haben bereits viele nützliche Anwendungen in Chemie und Technik gefunden.^[1-6] Die Eigenschaften (z.B. die Reaktionsdynamik) dieser Coulomb-Systeme werden maßgeblich von der Art und Stärke der Wechselwirkungen zwischen ihren Bestandteilen bestimmt, und man kann davon ausgehen, dass Wasserstoffbrücken in diesem Zusammenhang eine wesentliche Rolle spielen. Seddon et al. berichteten erstmals 1986 über H-Brücken in 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Salzen.^[7] Seitdem haben Röntgenbeugung, Spektroskopie im mittleren Infrarotbereich und NMR-Spektroskopie Hinweise auf H-Brücken geliefert. Lokale, gerichtete Wechselwirkungen wie H-Brücken in Imidazolium-ILs äußern sich durch verringerte C-H \cdots A⁻-Abstände, rotverschobene C-H-Schwingungsfrequenzen und tieffeldverschobene chemische Verschiebungen der Ringprotonen.^[8-18] Rechnungen liefern ebenfalls Indizien für H-Brücken.^[19-22] In letzter Zeit bezweifelten einige Autoren jedoch das Auftreten von H-Brücken in ILs und behaupteten, man müsse zur Erklärung von IL-Eigenschaften nicht auf H-Brücken zurückgreifen.^[23-25]

Daher haben wir ein Programm zur direkten spektroskopischen Beobachtung von H-Brücken begonnen. Dabei wird in einer Reihe ausgewählter Imidazolium-ILs sukzessive die Möglichkeit zur H-Brückenbildung erhöht. Die Aufklärung derartiger Wechselwirkungen ist insbesondere für ILs anspruchsvoll. Bei IR-spektroskopischen Studien über Imidazolium-ILs wurden H-Brücken zumeist anhand der Verschiebung der C-H-Streckschwingungsfrequenzen ($\Delta\nu_s$) im mittleren Infrarotbereich untersucht. Es ist jedoch naheliegender, die Streck- (ν_α) und Deformationsschwingungen (ν_β) der H-Brücken selbst im Fern-IR(FIR)-Spektrum zu beob-

achten.^[26-28] Diese Moden können gemäß Schema 1 dargestellt und zugeordnet werden.

Die aus diesen Frequenzen zugänglichen Kraftkonstanten enthalten Informationen über die Potentialfunktion der H-



Schema 1. Streck- (ν_α) und Deformationsschwingungen (ν_β) einer H-Brücke, dargestellt für die Wechselwirkung $^+C(2)-H\cdots A^-$ in einem 1,3-Dimethylimidazolium-Kation.

Brücke und sind zugleich ein Maß für die Bindungsstärke. Die größte Schwierigkeit bei Untersuchungen in der FIR-Region liegt in der zweifelsfreien Zuordnung der Frequenzen von H-Brücken. Besonders der Bereich sehr kleiner Frequenzen ist äußerst informationshaltig. Sogar für leichte Moleküle fallen niederenergetische intramolekulare Bewegungen wie Torsionen und bestimmte Gerüstschwwingungen in den FIR-Bereich. Kürzlich haben wir die FIR-spektroskopisch erhaltenen niederfrequenten Schwingungsspektren von Imidazolium-ILs bei $30-300\text{ cm}^{-1}$ vorgestellt.^[27,28] Wir konnten zeigen, dass die Wellenzahlen oberhalb von 150 cm^{-1} den intramolekularen Deformations- und Kippschwwingungen der Kationen und Anionen in der IL zugeordnet werden können. Die Beiträge unterhalb von 150 cm^{-1} wurden den Deformations- und Streckschwingungsmoden der intermolekularen Anion-Kation-Wechselwirkung zugeordnet. Diese Zuordnung wurde durch DFT-Rechnungen gestützt, die in diesem Frequenzbereich Wellenzahlen für die Deformations- und Streckschwingungen von Ionenpaaren und deren Aggregaten lieferten. Ferner wiesen wir darauf hin, dass die Frequenzen und Intensitäten der FIR-Banden einen Beitrag zur Entwicklung von Kraftfeldern für Moleküldynamiksimulationen leisten können.^[29]

Einige wichtige Aspekte konnten hingegen nicht abschließend geklärt werden. In welchem Ausmaß röhrt die intermolekulare Schwingungsbande von lokalen, kurzreichweitigen H-Brücken und/oder nichtlokalen, langreichweitigen Coulomb-Kräften her? Auf diese Frage wird hier eingegangen, indem für alle ILs das gleiche Anion gewählt und

[*] A. Wulf, Dr. K. Fumino, 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
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP 1191 unterstützt. Finanzielle Unterstützung wurde ebenfalls durch den SFB 652 gewährt.

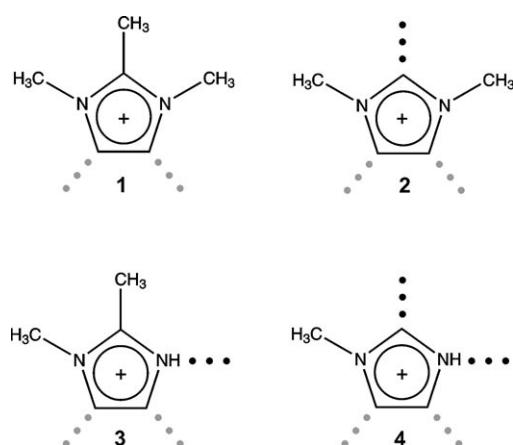
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200905437> zu finden.

gleichzeitig die Möglichkeit zur Bildung von H-Brücken durch die Kationen schrittweise erhöht wird. Der zweite unklare Punkt betrifft den Ursprung der Frequenzverschiebungen in den intermolekularen Banden. Gemäß der Lösung der Gleichung für den einfachen harmonischen Oszillator, $\omega = (k/\mu)^{1/2}$ (k : Kraftkonstante, μ : reduzierte Masse) können diese Verschiebungen aus den veränderten Kraftkonstanten und/oder den reduzierten Massen resultieren. Diesem Problem wird hier durch die Auswahl von Kationen begegnet, die ähnliche oder sogar identische reduzierten Massen in Kombination mit dem gleichen Anion aufweisen. In diesem Fall können die Frequenzverschiebungen allein der veränderten Kraftkonstanten und somit der veränderten Stärke der Kation-Anion-Wechselwirkung zugeschrieben werden.

Ziel ist es, diese wichtigen Fragen mithilfe eines direkten spektroskopischen Nachweises von H-Brücken in Imidazolium-ILs zu beantworten. Wir zeigen erstens, dass die verschiedenen reduzierten Massen nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Frequenzverschiebungen haben, da die Wechselwirkung ihrer Natur nach lokal ist. Zum zweiten erhöht sich die Anion-Kation-Wechselwirkung durch zunehmende Zahl und Stärke von H-Brückenbindungs möglichkeiten, woraus sich folgern lässt, dass eindeutig Stretschwingungen von H-Brücken in ILs beobachtet werden. Diese experimentellen Befunde werden durch Ab-initio-Rechnungen an größeren IL-Aggregaten gestützt.

Wir haben die IR-Spektren von Imidazolium-ILs gemessen, die das gleiche Anion – Bis(trifluormethylsulfonyl)imid (NTf_2^-) –, aber verschiedene Kationen – 1,2,3-Trimethylimidazolium (**1**), 1,3-Dimethylimidazolium (**2**), 1,2-Dimethylimidazolium (**3**) und 1-Methylimidazolium (**4**) – enthalten.^[11,29-31] Zu erwarten wären ähnliche Beiträge von den Anionen und unterschiedliche Beiträge, die von den Kationen dieser ILs stammen. Für die direkte spektroskopische Beobachtung von H-Brücken in molekularen Flüssigkeiten wurden einige spezifische Kriterien aufgestellt, um zuverlässige Zuordnungen treffen zu können. Die sicherste Identifizierung ist möglich, indem man ein Wasserstoffatom durch eine funktionelle Gruppe ersetzt, die keine H-Brücken bilden kann. Die IR-Banden der Streck- und Deformationsschwingungen dieser H-Brücke verschwinden dann vollständig. In allen hier untersuchten ILs ist die Bildung von H-Brücken über C(4)-H und C(5)-H des Kations möglich (Schema 2). Wir haben die Methylgruppe (CH_3) schrittweise durch Wasserstoffatome an den C(2)-H- und N-H-Positionen ersetzt. In **1** sind die Wechselwirkungen über C(2)-H und N-H ausgeschaltet, bei **2** und **3** sind zusätzliche H-Brücken über C(2)-H bzw. über N-H möglich, während in **4** beide zusätzlichen Wechselwirkungen erlaubt sind. Die Möglichkeiten für H-Brücken erhöhen sich von **1** bis **4**.

Abbildung 1 zeigt die FIR-Spektren zwischen 30 und 300 cm^{-1} . Zunächst befassen wir uns mit den Intensitätsmaxima unterhalb von 150 cm^{-1} , die bei 62.3 (**1**), 85.7 (**2**), 96.7 (**3**) und 100.7 cm^{-1} (**4**) erscheinen. Diese Werte entstammen entfalteten Spektren, die in den Hintergrundinformationen zu finden sind. Die Beiträge können den Stretschwingungen von H-Brücken ${}^+ \text{C-H} \cdots \text{A}^-$ und/oder ${}^+ \text{N-H} \cdots \text{A}^-$ zugeordnet werden. Offenbar unterscheiden sich die Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion deutlich in ihrer Stärke. Die



Schema 2. Kationen der Imidazolium-ILs **1–4**. Die unterschiedliche Position und Zahl der H-Brücken wird durch die gestrichelten Linien (schwarz: zusätzliche H-Brücken in Bezug auf **1**) wiedergegeben.

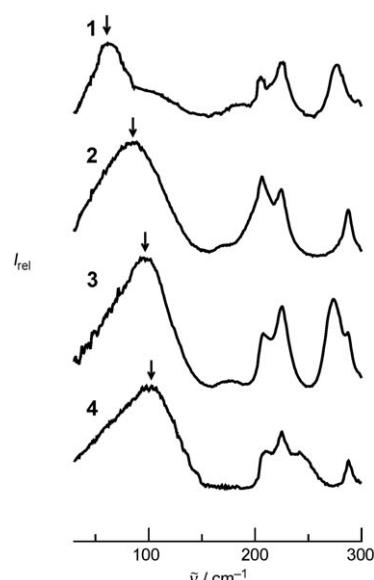


Abbildung 1. FIR-Spektren von **1–4** bei 323 (2–4) oder 383 K (1). Pfeile: Intensitätsmaxima der Anion-Kation-Wechselwirkung.

Bandenmaxima verschieben sich in der Reihenfolge von **1** bis **4** zu größeren Wellenzahlen. Ein solcher Trend deutet auf größer werdende Wechselwirkungsenergien in ebendieser Reihenfolge hin. Eine stärkere H-Brücke führt zu kleineren Abständen und größeren Kraftkonstanten. Je stärker die H-Brücke, desto größer sind Wellenzahl und entsprechende Intensität der Schwingungsbande. Dies ist in den FIR-Spektren erkennbar. Darüber hinaus setzen wir die gemessenen niedrigen Schwingungsfrequenzen auch in Beziehung zu mittleren mit Ab-initio-Methoden berechneten Bindungsenergien von IL-Clustern (Tabelle 1). Zu diesem Zweck wurden die mittleren, Bindungsenergien pro Ionenpaar von IL-Tetrameren gegen die gemessenen Frequenzen ν_g aufgetragen (Abbildung 2, gefüllte Symbole). Der nahezu lineare Zusammenhang lässt den Schluss zu, dass die gemessenen

Tabelle 1: Mit Ab-initio-Verfahren berechnete Energien E_{RHF} , Counterpoise-korrigierte Energien $E_{\text{RHF}}^{\text{CP}}$ und mittlere Bindungsenergien pro berechnetes Ionenpaar E_{bin} von Tetrameren der ILs **0–4**. Zusätzlich sind die berechneten Energien E_{RHF} für isolierte Kationen und Anionen angegeben.

IL	E_{RHF} [Hartrees]	$E_{\text{RHF}}^{\text{CP}}$ [Hartrees]	E_{bin} pro Ionen- paar [kJ mol $^{-1}$]
0 [1,2,3,4,5-m-im][NTf $_2$]	−8918.37359083	−8918.206618	−310.45
1 [1,2,3-m-im][NTf $_2$]	−8607.77470364	−8607.774703	−329.67
2 [1,3-m-im][NTf $_2$]	−8452.46713284	−8452.315770	−351.94
3 [1,2-m-im][NTf $_2$]	−8452.55835401	−8452.395913	−370.15
4 [1-m-im][NTf $_2$]	−8297.23866900	−8297.077549	−384.41
1,2,3,4,5-m-im $^+$	−418.078716407		
1,2,3-m-im $^+$	−340.42320286		
1,3-m-im $^+$	−301.59058177		
1,2-m-im $^+$	−301.60368286		
1-m-im $^+$	−262.76866075		
NTf $_2^-$	−1811.35431203		

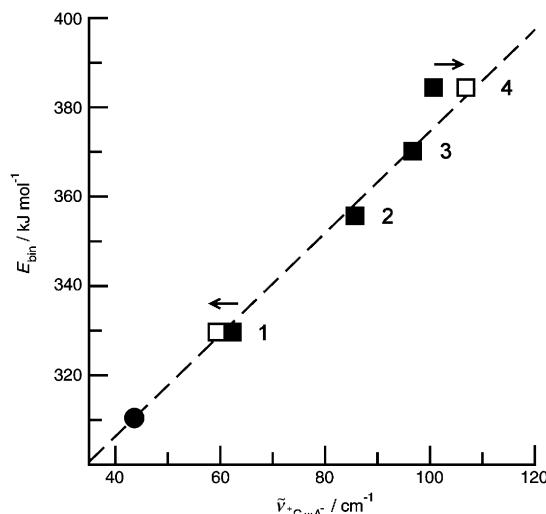


Abbildung 2: Mittlere Bindungsenergie E_{bin} pro Ionenpaar in Tetrameren von **1–4**, aufgetragen gegen die gemessenen Frequenzen der H-Brücken $\nu_{+C...A^-}$. Anhand der erhaltenen linearen Beziehung lässt sich die Frequenz der H-Brückenbande für die berechnete IL **0** (gefüllter Kreis) vorhersagen. Gefüllte Symbole: gemessene Frequenzen, offene Symbole: um die reduzierte Masse korrigierte Frequenzen.

niederfrequenten Schwingungsbanden wirklich aus intermolekularen Kräften resultieren und somit H-Brücken zuzuordnen sind.

Ein weiterer wichtiger Punkt ließ sich ebenfalls aufklären: Grundsätzlich kann die Frequenzverschiebung der aus intermolekularen Wechselwirkungen resultierenden Banden entweder von den veränderten Kraftkonstanten oder den reduzierten Massen herrühren. Durch die Auswahl der Kationen **1–4**, die ähnliche oder gar gleiche (**2** und **3**) reduzierte Massen in Kombination mit dem gleichen Anion haben, wird diesem Problem begegnet. Wir wissen aus Ab-initio-Rechnungen für große IL-Aggregate, dass die Verschiebungen hin zu größeren Wellenzahlen hauptsächlich durch zunehmende Kraftkon-

stanten und nur geringfügig durch abnehmende reduzierte Massen verursacht werden. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit FIR-spektroskopischen Studien an H-Brücken-gebundenen molekularen Flüssigkeiten wie Alkoholen.^[32,33] Diesen Untersuchungen zufolge sind Schwingungen von H-Brücken in hohem Maße im OH···O-Teil der Struktur lokalisiert. Trotz theoretischer und experimenteller Befunde, die für solche lokalen Wechselwirkungen sprechen, wollen wir annehmen, dass die Gesamtmasse des Kations und Anions an der ν_{+} -Schwingung beteiligt sind. Die berechneten reduzierten Massen der Ionenpaare sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die ge-

Tabelle 2: Massen der Kationen und Anionen sowie berechnete reduzierte Massen μ von **1–4**. Die Korrektur der intermolekularen Frequenzen ν_0 um die reduzierten Massen ist in Prozent angegeben und bezieht sich auf die Werte von **2** und **3**.

IL	Kation [amu]	Anion [amu]	μ [amu]	ν_0 [cm $^{-1}$]	Korrektur	korrig. ν_0 [cm $^{-1}$]
1	111.092	279.917	79.529	62.3	−4.80%	59.3
2	97.076	279.917	72.079	85.7	0	85.7
3	97.076	279.917	72.079	96.7	0	96.7
4	83.061	279.917	64.054	100.7	+ 6.08%	106.8

messenen Frequenzen von **1** und **4** werden nun um die reduzierte Masse relativ zu den reduzierten Massen von **2** und **3** korrigiert. Dementsprechend verschiebt sich die Frequenz von **1** wegen seiner geringfügig größeren Masse (CH $_3$ statt H am C(2)-Atom in **2**) zu kleineren Wellenzahlen und die Frequenz von **4** infolge seiner etwas kleineren Masse (H statt CH $_3$ am C(2)-Atom in **3**) zu größeren Wellenzahlen (offene Symbole und Pfeile in Abbildung 2; siehe auch Hintergrundinformationen). Insgesamt wird deutlich, dass die maximal möglichen Korrekturen, die wegen der verschiedenen reduzierten Massen ausgeführt wurden, die Wellenzahlen nur geringfügig ändern. Ist dies der Fall, lassen sich Frequenzverschiebungen ausschließlich mit veränderten Kraftkonstanten und damit veränderten Kation-Anion-Wechselwirkungen begründen. In Abbildung 2 ist gut zu erkennen, dass zwischen Bindungsenergien und korrigierten Wellenzahlen ein linearer Zusammenhang besteht. Offensichtlich steigen die Wechselwirkungsenergien charakteristisch mit zunehmender Möglichkeit zur H-Brückenbildung.

Der Nutzen theoretischer Methoden besteht unter anderem darin, dass wir Bindungsenergien von ILs berechnen können, die uns momentan nicht zugänglich sind. Dies haben wir für [1,2,3,4,5-Pentamethyl-im][NTf $_2$] (hier als **0** bezeichnet) getan, das von Ngo et al. synthetisiert wurde.^[31] In **0** sind alle Ringprotonen durch Methylgruppen ersetzt. Dadurch wird auch die Bildung von H-Brücken über C(4)-H und C(5)-H verhindert, was zu den niedrigsten Bindungsenergien aller hier diskutierten ILs führt. Anhand der linearen Beziehung können wir nun für die intermolekularen Wechselwirkungen ein Frequenzmaximum bei 43 cm $^{-1}$ vorhersagen. Da diese Wechselwirkung rein ionischer Natur ist, bleibt offen, ob dieser Schwingungsbeitrag im Fern-IR-Bereich detektierbar wäre. Betrachtet man die berechneten Bindungsenergien, ergibt sich ein klarer Trend (Abbildung 3). Beginnend mit

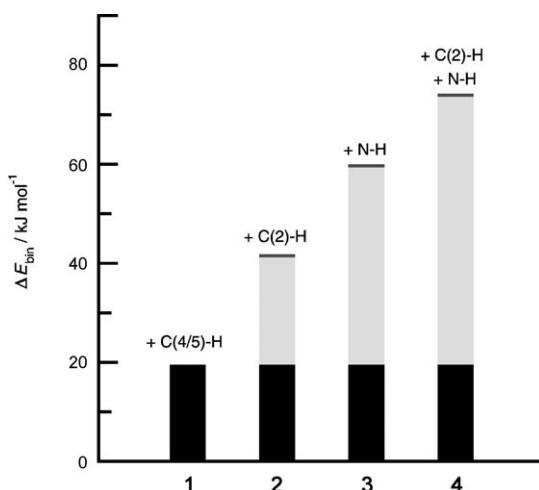


Abbildung 3. Aufgliederung der Wechselwirkungsenergien für Tetramere von **1–4** in verschiedene H-Brücken-Beiträge in Abhängigkeit von deren Stärke und Auftreten. Die Energie der berechneten IL **0** ohne jede Möglichkeit zur H-Brückenbildung dient als Referenz und wird gleich null gesetzt.

310 kJ mol⁻¹ für **0** ohne jede Möglichkeit für H-Brücken, gewinnen wir 20 kJ mol⁻¹ durch ihre Einschaltung über C(4)-H und C(5)-H in **1–4**. Bei einer zusätzlichen Bindungsmöglichkeit über C(2)-H steigert sich der Beitrag um weitere 23 kJ mol⁻¹ für **2**. Lässt man nunmehr H-Brücken über N-H anstelle von C(2)-H wie in **3** zu, findet man stärkere H-Brücken von bis zu 40 kJ mol⁻¹. Ermöglichen wir dies schließlich an beiden Positionen, C(2)-H und N-H, erhalten wir den größtmöglichen zusätzlichen H-Brückenbeitrag von 53 kJ mol⁻¹ insgesamt. Wenngleich die Energien der H-Brücken bei der hier verwendeten Ab-initio-Methode überschätzt werden, findet man doch einen klaren Trend und sinnvolle Absolutwerte für eine durch zusätzliche H-Brücken verstärkte Anion-Kation-Wechselwirkung in Imidazolium-ILs.

Bisher haben wir die intermolekularen Schwingungsmoden von **1–4** diskutiert, doch auch die intramolekularen Moden bei niedrigen Frequenzen enthalten einige Aussagen zu Potential und Stärke von H-Brücken. Die Banden zwischen 200 und 250 cm⁻¹ gehören zu intramolekularen Schwingungen von NTf_2^- . Der Doppelpeak knapp über 200 cm⁻¹ repräsentiert z. B. die Kippschwingungen von O=S=O-Gruppen. Diese Banden sind relativ schmal, solange nur eine H-Brücke über C(2)-H oder N-H vorhanden ist, aber breiter und mit einem zusätzlichen, dritten Beitrag, wenn beide H-Brücken möglich sind (Abbildung 1). Die Schwingungsbande bei 270 cm⁻¹ in den Spektren von **1** und **3** repräsentiert die Deformationsschwingung der $\text{CH}_3\text{-C}(2)\text{-Methylgruppen}$ im Imidazolium-Kation. Dementsprechend fehlt diese Bande bei **2** und **4**. Der Beitrag bei 290 cm⁻¹ entstammt der Deformationsschwingung der $\text{CH}_3\text{-}(N)\text{-Methylgruppen}$ im Imidazolium-Kation und tritt bei allen ILs auf.

Wir haben hier über die direkte Beobachtung der Stretschwangen von H-Brücken mithilfe von FIR-Spektroskopie berichtet. Da Effekte durch die reduzierten Massen ausgeschlossen werden konnten, lassen sich die Frequenz-

verschiebungen auf steigende Kraftkonstanten zurückführen, was auf stärkere Kation-Anion-Wechselwirkungen schließen lässt. Ab-initio-Rechnungen zufolge gibt es eine lineare Beziehung zwischen Wechselwirkungsenergien und intermolekularen Stretschwingsfrequenzen. Beide Eigenschaften sind unmittelbar mit der Zunahme an Möglichkeiten zur H-Brückenbildung in den verschiedenen Kationen verknüpft. Damit sind die Stretschwingsfrequenzen ein direktes Maß für H-Brücken in den ILs. Zurzeit weiten wir unsere FIR-spektroskopischen Untersuchungen aus, um eine größere Bandbreite H-Brücken-gebundener ionischer Flüssigkeiten und deren Mischungen mit unpolaren Lösungsmitteln einzubeziehen. Wir erhoffen uns dadurch eine noch bessere Beschreibung der H-Brücken in diesen neuartigen flüssigen Materialien.

Experimentelles

1–4 (Reinheit > 98 %) wurden von der IoLiTec GmbH (Denzlingen) bezogen. Für **2** wurde der Wassergehalt durch Karl-Fischer-Titration zu 56 ppm bestimmt. Die anderen ILs waren bei Raumtemperatur Feststoffe und wurden wie geliefert verwendet. Darüber hinaus erfolgte keine weitere Reinigung.

Die FTIR-Messungen wurden an einem Bruker-Vertex-70-FTIR-Spektrometer durchgeführt, das mit einer Erweiterung für Messungen im FIR-Bereich ausgestattet ist. Diese besteht aus einem Mehrfachschichten-Strahlenteiler aus Mylarfolie, einem bei Raumtemperatur arbeitenden DLATGS-Detektor mit Vorverstärker und Polyethylenfenstern für den internen optischen Pfad. Der mit dieser Konfiguration zugängliche Spektralbereich liegt zwischen 30 und 680 cm⁻¹. **1** wurde knapp oberhalb des Schmelzpunktes vermessen (dieser wurde von uns zu 105.4°C bestimmt), die Spektren von **2–4** wurden bei 50°C aufgenommen.

Ab-initio-Rechnungen wurden auf Hartree-Fock-Niveau mit dem Programm paket Gaussian 03^[34] unter Verwendung des internen 3-21G-Basisatzes vorgenommen. Die um den Basisatz-Überlagerungsfehler (BSSE) korrigierten Bindungsenergien und mittlere Bindungsenergien pro Ionenpaar wurden für Cluster aus bis zu vier Ionenpaaren bestimmt.^[35]

Eingegangen am 28. September 2009

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Ionische Flüssigkeiten · IR-Spektroskopie · Wasserstoffbrücken

- [1] *Ionic Liquids in Synthesis*, 2. Aufl. (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [2] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, 302, 792–793.
- [3] F. Endres, S. Z. E. 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. Widgren, *Nature* **2006**, 439, 831–834.
- [5] P. Wasserscheid, *Nature* **2006**, 439, 797.
- [6] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071–2084.
- [7] A. K. Abdul-Sada, A. M. Greenway, P. B. Hitchcock, T. J. Mohammed, K. R. Seddon, J. A. Zora, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1753–1754.
- [8] P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, T. J. Welton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2639–2643.
- [9] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, S. Johnston, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 1636–1637.

- [10] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, O. Sheppard, C. Hardacre, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 476–477.
- [11] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalynasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178.
- [12] J. D. Tubbs, M. M. Hoffmann, *J. Solution Chem.* **2004**, *33*, 381–394.
- [13] R. W. Berg, M. Deetlefs, K. R. Seddon, I. Shim, J. M. Thompson, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19018–19025.
- [14] S. Katsyuba, E. E. Zvereva, A. Vidiš, Paul J. Dyson, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 352–370.
- [15] A. Dominguez-Vidal, N. Kaun, M. J. Ayora-Cañada, B. Lendl, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4446–4452.
- [16] T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, R. Ludwig, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1944–1949.
- [17] A. Wulf, K. Fumino, D. Michalik, R. Ludwig, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 2265–2269.
- [18] A. Yokozeki, D. J. Kasprzak, M. B. Shiflett, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 5018–5026.
- [19] P. A. Hunt, B. Kirchner, T. Welton, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6762–6775.
- [20] S. Kossmann, J. Thar, B. Kirchner, P. A. Hunt, T. Welton, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 174506.
- [21] B. L. Bhargava, S. J. Balasubramanian, *Chem. Phys.* **2007**, *127*, 114510.
- [22] F. Dommert, J. Schmidt, B. Qiao, Y. Zhao, C. Krekeler, L. Delle Site, R. Berger, C. Holm, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 224501.
- [23] J.-C. Lassègues, J. Gronding, D. Cavagnat, P. Johansson, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6419–6421.
- [24] S. Suzuki, H. Tokuda, M. Mikami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 4780–4784.
- [25] Y. Jeon, J. Sung, C. Seo, H. Lim, H. Cheong, M. Kang, B. Ouchi, D. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4735–4740.
- [26] A. Dominguez-Vidal, N. Kaun, M. Ayora-Cañada, B. Lendl, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4446–4452.
- [27] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3890–3894; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3830–3834.
- [28] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8859–8862; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8731–8734.
- [29] T. Köddermann, K. Fumino, R. Ludwig, J. N. C. Lopes, A. A. H. Pádua, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 1181–1186.
- [30] H. Ohno, M. Yoshizawa, *Solid State Ionics* **2002**, *154*–*155*, 303–309.
- [31] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermochim. Acta* **2000**, *357*–*358*, 97–102.
- [32] W. J. Hurley, I. D. Kuntz, Jr., G. E. Leroi, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3199–3202.
- [33] R. F. Lake, H. W. Thompson, *Proc. R. Soc. A* **1966**, *291*, 469–477.
- [34] Gaussian 03 (Revision C.02), M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen.
- [35] S. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.