

# Der Einfluss von Wasserstoffbrückendefekten auf die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten\*\*

Tim Peppel, Christian Roth, Koichi Fumino, Dietmar Paschek, Martin Köckerling\* und Ralf Ludwig\*

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind Salze mit ungewöhnlich niedrigen Schmelzpunkten, die durch eine Kombination besonderer Kationen und Anionen gebildet werden, was zu charakteristischen Eigenschaften führt und vielfältige Anwendungen ermöglicht.<sup>[1,2]</sup> Der Arbeitstemperaturbereich jeder ionischen Flüssigkeit wird durch den Schmelzpunkt und die Siede- bzw. Zersetzungstemperatur vorgegeben. Insbesondere die Schmelztemperatur ( $T_m$ ) variiert aus Gründen, die gegenwärtig noch nicht vollständig verstanden sind, erheblich zwischen verschiedenen ILs und ist daher Gegenstand dieser Arbeit.<sup>[3–9]</sup> Wir können zeigen, dass die Schmelzpunkte von Imidazolium-ILs um bis zu 100 K abnehmen, wenn ein weites ionisches und H-Brücken-Netzwerk durch lokale Wechselwirkungen unterbrochen wird, die ihrerseits ebenfalls Wasserstoffbrücken sein können.

Anhaltspunkte für das Auftreten von Ion-Ion-Wechselwirkungen über H-Brücken wurden natürlich bereits vor einiger Zeit von Dymek et al., Avent et al. und Elaiwi et al. gefunden.<sup>[10–12]</sup> Es ist naheliegend anzunehmen, dass das interessante Verhalten der Schmelzpunkte mit der Strukturbildung in fester und flüssiger Phase verknüpft sein muss. Es wurde über erweiterte H-Brücken-Netzwerke in der flüssigen Phase mit möglichen Auswirkungen auf die Struktur und Lösungsmittelleigenschaften der ILs berichtet.<sup>[13,14]</sup> Dupont et al. beschrieben reine Imidazolium-ILs als H-Brückengebundene, polymere Supramoleküle.<sup>[15]</sup> Antonietti et al. schlugen vor, dass diese supramolekularen Lösungsmittelstrukturen eine interessante Grundlage für molekulare

Erkennungs- und Selbstorganisationsprozesse bilden.<sup>[16]</sup> In allen bisher genannten Beispielen wird jedoch angenommen, dass H-Brücken die Struktur von ILs verstärken, was zu einem ähnlichen Verhalten führt, wie es von molekularen Flüssigkeiten bekannt ist.

Dieser Gedanke ist auch die Grundlage für die meisten in der Literatur diskutierten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen inklusive quantitativer Methoden (QSPR) zur Korrelation von IL-Schmelzpunkten, die auf „molekularen Deskriptoren“ beruhen, welche aus quantenchemischen Berechnungen abgeleitet wurden.<sup>[17–21]</sup> Der Nachteil solcher empirischer Korrelationen besteht darin, dass große experimentelle Datensätze benötigt werden und die verwendeten statistischen Methoden recht komplex sind. Darüber hinaus bieten sie keine Interpretation dieser grundlegenden physikalischen Eigenschaften auf molekularer Ebene. Krossing et al. haben ein einfaches Vorhersagemodell auf der Basis von freien Gitter- und Solvatationsenergien entwickelt, um den Schmelzpunkt einer gegebenen ionischen Flüssigkeit zu berechnen.<sup>[22]</sup> Sie zeigten, dass ILs unter Standardbedingungen flüssig sind, weil der flüssige Zustand aufgrund der Größe und flexiblen Konformation der beteiligten Ionen thermodynamisch bevorzugt ist, da diese zu kleinen Gitterenthalpien und enormen Entropieänderungen führen, was den flüssigen Zustand begünstigt. Für diese Studien wurden substituierte Imidazolium-, Pyrrolidinium-, Pyridinium- und Ammoniumionen in Verbindung mit Fluorometallat-, Triflat- und Bis(trifluormethylsulfonyl)imidianionen genutzt. Leider zeigt Krossings Methode keine Korrelation mit experimentellen Schmelzpunkten für protische ionische Flüssigkeiten (PILs) wie von Markussen et al. demonstriert.<sup>[23]</sup> Die Ursache für große Abweichungen der vorhergesagten von den experimentellen Schmelzpunkten liegt möglicherweise in dem allgemeinen Trend steigender  $T_m$ -Werte mit steigender Größe der Anionen.

Es ist nicht das Anliegen dieser Arbeit, einen weiteren Vorschlag zur Vorhersage der Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten zu machen. Stattdessen möchten wir zeigen, dass neben Größe und flexibler Konformation der Ionen auch lokale Defekte wie gerichtete Wasserstoffbrücken den Schmelzpunkt von ILs erheblich senken können. Für acht ionische Flüssigkeiten wird demonstriert, dass diese Defekte deren Arbeitstemperaturbereich um bis zu 100 K vergrößern können und damit das Spektrum möglicher Anwendungen erweitern. Dies wurde bereits von Fumino et al. anhand von spektroskopischen Messungen und DFT-Rechnungen an IL-Aggregaten vorgeschlagen. Es wurde vermutet, dass lokale und gerichtete Arten von Wechselwirkungen Defekte im Coulomb-System darstellen, die Schmelzpunkte, Viskositäten

[\*] Dipl.-Chem. C. Roth, Dr. K. Fumino, Dr. D. Paschek, Prof. Dr. R. Ludwig  
Universität Rostock, Institut für Chemie  
Abteilung für Physikalische Chemie  
Dr. Lorenz Weg 1, 18059 Rostock (Deutschland)  
Fax: (+49) 381-498-6517  
E-Mail: ralf.ludwig@uni-rostock.de  
Prof. Dr. R. Ludwig  
Leibniz-Institut für Katalyse, Universität Rostock e.V.  
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)

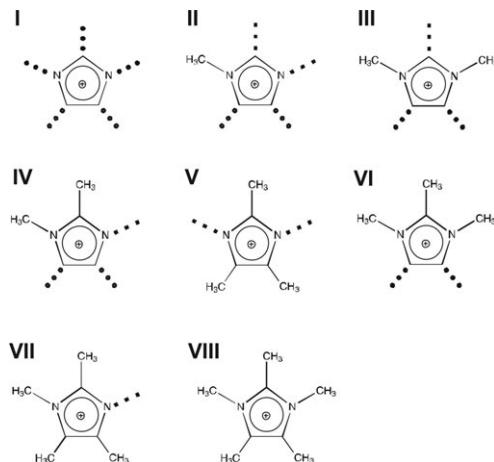
Dr. T. Peppel, Prof. Dr. M. Köckerling  
Universität Rostock, Institut für Chemie  
Abteilung für Anorganische Chemie  
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)  
Fax: (+49) 381-498-6390  
E-Mail: martin.koeckerling@uni-rostock.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das DFG-Schwerpunktprogramm 1191 „Ionische Flüssigkeiten“ und den Sonderforschungsbereich SFB 652 unterstützt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201100199> zu finden.

und Verdampfungsenthalpien senken können.<sup>[8,9]</sup> Andererseits argumentiert Hunt mithilfe quantenchemischer Rechnungen, dass die Erhöhung von Schmelzpunkten und Viskositäten durch C(2)-Methylierung von der verringerten Entropie herröhrt.<sup>[5,6]</sup> Erst kürzlich zeigten Noack et al., dass weder die „Defekt-Hypothese“ von Fumino et al. noch die „Entropie-Hypothese“ von Hunt allein die Änderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften erklären können.<sup>[7]</sup> In all diesen Arbeiten war jedoch die Datenbasis nicht ausreichend groß, und andere Effekte wie Volumenänderungen konnten für die untersuchten ILs nicht ausgeschlossen werden.

Um Effekte von unterschiedlichen Anionen auszuschließen, haben wir eine Reihe von acht ILs gewählt, die alle das Bis(trifluormethylsulfonyl)imid-Anion enthalten. Lediglich die Imidazolium-Kationen sind verschieden: Imidazolium (**I**), 1-Monomethylimidazolium (**II**), 1,3-Dimethylimidazolium (**III**), 1,2-Dimethylimidazolium (**IV**), 2,4,5-Trimethylimidazolium (**V**), 1,2,3,-Trimethylimidazolium (**VI**), 1,2,4,5-Tetramethylimidazolium (**VII**) und 1,2,3,4,5-Pentamethyl-imidazolium (**VIII**) (Schema 1).



**Schema 1.** Die Imidazolium-basierten Kationen der  $\text{NTf}_2$ -Salze **I–VIII**. Die jeweils verschiedenen möglichen Positionen von H-Brücken sind als fette Punkte angedeutet und die verbleibenden Wechselwirkungsstellen als Punktlinien.

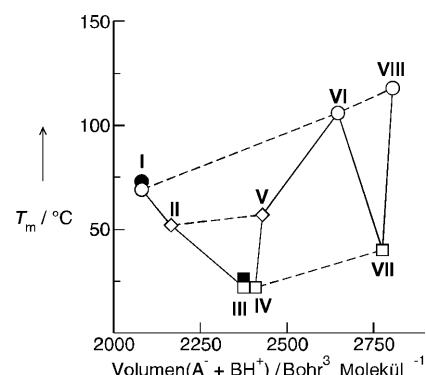
Um die Flexibilität der Konformation des Kations zu minimieren, werden nur Methylgruppen und Wasserstoffatome, aber keine längeren Alkylketten als Gruppen am Imidazoliumring untersucht. Zum besseren Verständnis unseres Konzepts sind mögliche Wechselwirkungsstellen der Imidazolium-Kationen über C-H als fette Punkte und Punktlinien dargestellt (Schema 1). Nur die fetten Punkte deuten lokale und gerichtete Wechselwirkungen über C(2)-H und/oder N-H an, die beide von Bedeutung für Struktur und Eigenschaften der ILs sind. Es wurde bereits früher durch Experiment und Theorie gezeigt, dass die C(4)-H- und C(5)-H-Wechselwirkungen deutlich schwächer als diejenigen über C(2)-H sind. Diese zu vernachlässigenden Wechselwirkungsstellen sind als Punktlinien dargestellt.

Die angegebenen  $T_m$ -Werte für **III**, **IV** und **VIII** sind der Literatur einschließlich unserer eigenen Arbeit entnom-

men.<sup>[3,4,24–28]</sup> Für die IL **II** wurde jedoch ein überraschend niedriger Schmelzpunkt von 9°C berichtet.<sup>[29]</sup> Daher haben wir diese von der IoLiTec GmbH erworbene IL umkristallisiert und den Schmelzpunkt mittels DSC (Differenzialscanningkalorimetrie) zu 52°C bestimmt. Für IL **VI**, ebenfalls von IoLiTec bezogen, wurde der Schmelzpunkt mit 106°C gemessen. Die ILs **I**, **V** und **VII** wurden synthetisiert und die  $T_m$ -Werte mit 69°C (im Vergleich zu 73°C in der Literatur<sup>[30]</sup>), 57°C bzw. 40°C gemessen. Alle Schmelzpunkte der ILs **I–VIII** (Tabelle 1) sind in Abbildung 1 gegen ab initio berechnete Volumina ( $A^- + C^+$ ) der Anionen und Kationen aufgetragen. In früheren Arbeiten von Krossing et al. und Markussen et al. wurde gezeigt, dass die berechneten Volumina gut mit denen übereinstimmen, die aus Kristallstrukturen oder Dichtemessungen gewonnen wurden.<sup>[22,23]</sup>

**Tabelle 1:** Schmelzpunkte  $T_m$  der ILs **I–VIII**.

IL	$T_m$ [°C]	Lit.	$T_m$ [°C] diese Arbeit
<b>I</b>	73	[30]	69
<b>II</b>	9	[29]	52
<b>III</b>	22, 23, 26	[3, 4, 24–26]	–
<b>IV</b>	22	[29]	–
<b>V</b>	–		57
<b>VI</b>	–		106
<b>VII</b>	–		40
<b>VIII</b>	118	[27, 28]	118



**Abbildung 1.**  $T_m$  als Funktion des Volumens ( $A^- + C^+$ ) für die ionischen Flüssigkeiten **I–VIII** mit verschiedenen Imidazolium-Kationen, aber dem gleichen Bis(trifluormethylsulfonyl)imid-Anion ( $\text{NTf}_2^-$ ). Wie durch die Strichlinien angedeutet, steigt  $T_m$  mit größer werdendem Volumen innerhalb der ILs ohne bevorzugte Wechselwirkung ( $\circ$ ), mit einer Wechselwirkung ( $\square$ ) und mit zwei Wechselwirkungen ( $\diamond$ ) an. Insgesamt zeigt dies, dass isoliert auftretende Wechselwirkungen am Kation  $T_m$  signifikant reduzieren, wie für die ILs **III**, **IV** und **VII** dargestellt. Die ausgefüllten Symbole repräsentieren weitere  $T_m$ -Werte aus der Literatur.

Wie in Abbildung 1 gezeigt, erkennt man keinen linearen Trend für  $T_m$  als Funktion des Volumens. Die höchsten Schmelzpunkte findet man für die Verbindungen **I** und **VIII**, in denen beide Kationen, Imidazolium und 1,2,3,4,5-Pentamethylimidazolium, keine spezifischen Wechselwirkungen beinhalten. Prinzipiell besitzt IL **I** fünf Wechselwirkungszentren über C-H oder N-H, wie durch die schwarzen Punktlinien in Schema 1 angedeutet, von denen jedoch keine

gegenüber einer anderen bevorzugt wird und alle daher unspezifisch sind. Wie die Strichlinie in Abbildung 1 zeigt, steigt  $T_m$  mit größer werdendem Volumen. Man erkennt, dass  $T_m$  von **VI** ebenfalls auf dieser Linie liegt, obwohl 1,2,3-Trimethylimidazolium grundsätzlich Wechselwirkungen mit dem Anion über C(4)-H und C(5)-H erlaubt. Es wurde indes in früheren Studien erkannt, dass diese Wechselwirkungen schwach im Vergleich zu denen über das stark acide C(2)-H sind.<sup>[31,32]</sup>

Die mit 100 K größte Abnahme von  $T_m$  erkennt man bei den ILs **III**, **IV** und **VII**. Sie unterscheiden sich dank einzelner Wechselwirkungszentren wie C(2)-H in **III** oder N-H in **IV** und **VII**. Die lokale und gerichtete Wechselwirkung über H-Brücken führt zu einer Präformierung von Ionenpaaren, die niedrigere „Gitterenergien“ in Relation zur Energie isolierter Ionenpaare bewirkt. Mit anderen Worten: Die Störung des H-Brücken-Netzwerks erhöht den quasi-molekularen Charakter der reinen IL. Dies ähnelt Duponts Vorschlag für das Hinzufügen von anderen Molekülen und Makromolekülen zu ILs. Er legte dar, dass die Störung des H-Brücken-Netzwerks Nanostrukturen mit polaren und unpolaren Domänen erzeugen kann.<sup>[13,15]</sup>

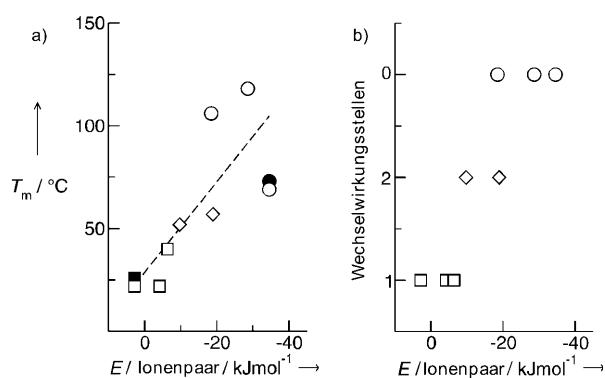
Unsere Hypothese über präformierte Ionenpaare wird durch Ab-initio-Berechnungen der Energien von IL-Aggregaten gestützt. Durch viermalige Subtraktion der Energien isolierter Ionenpaare von den Tetramer-Energien jeder IL erhalten wir größere Wechselwirkungsbeiträge für die hochschmelzenden ILs und deutlich kleinere für die ILs mit niedrigeren  $T_m$ -Werten, was durch die Präformierung von Ionenpaaren erklärt wird. Das simple Resultat ist, dass stärker gebundene Ionenpaare kleinere „Gitterenergien“ ergeben, was sich in niedrigen Schmelzpunkten äußert. Alle ILs mit nur einem Wechselwirkungszentrum besitzen  $T_m$ -Werte, die wiederum mit steigendem Volumen einer geraden Linie folgen und zwar in der Reihenfolge **III**, **IV** und **VII**. Diese Linie besitzt den gleichen Anstieg wie die der Schmelzpunkte von **I**, **VI** und **VIII** (Abbildung 1). An dieser Stelle ist bemerkenswert, dass ähnliche Molekülvolumina bei **III** und **IV** zu ähnlichen Schmelzpunkten führen. Beide Kationen erlauben auch Wechselwirkungen über C(4)-H und C(5)-H, die offensichtlich wie schon bei **VI** keinen Effekt auf  $T_m$  haben.

Folgt man dem Argument, dass einzelne, lokale und gerichtete Wechselwirkungen zu niedrigen  $T_m$ -Werten führen, haben die ILs **II** und **V** Schmelzpunkte zwischen denen der anderen beiden Gruppen ( $\diamond$ ). Diese Verbindungen besitzen zwei Wechselwirkungszentren, C(2)-H und N-H bei **II** sowie N-H und N-H bei **V**. Es sind lokale und gerichtete Wechselwirkungen möglich, die im Vergleich zu den ILs **I**, **VI** und **VIII** zu niedrigeren Schmelzpunkten führen. Das Auftreten von mehr als einem Wechselwirkungszentrum behindert jedoch die Präformierung von Ionenpaaren und erhöht die „Gitterenergie“ in Richtung weitreichender H-Brücken-Netzwerke.<sup>[13–16]</sup> Sobald die Wechselwirkungsenergie zwischen „ungesättigten“ Ionenpaaren steigt, resultieren höhere  $T_m$ -Werte als für **III**, **IV** und **VII**. Dieser Befund wird ebenfalls durch Ab-initio-Rechnungen gestützt (Tabelle 2, Abbildung 2).

In Abbildung 2a sind die Schmelzpunkte gegen die Wechselwirkungsenergien, definiert als  $E_{ip} = (E_4 - 4E_1)/4$ ,

**Tabelle 2:** Ab initio berechnete Gesamtenergien (in Hartree) für Tetramere ( $E_4$ ) und Monomere ( $E_1$ ) von Ionenpaaren der ILs **I–VIII**. Außerdem sind die Energien pro Ion und pro Ionenpaar in  $\text{kJ mol}^{-1}$  angegeben.

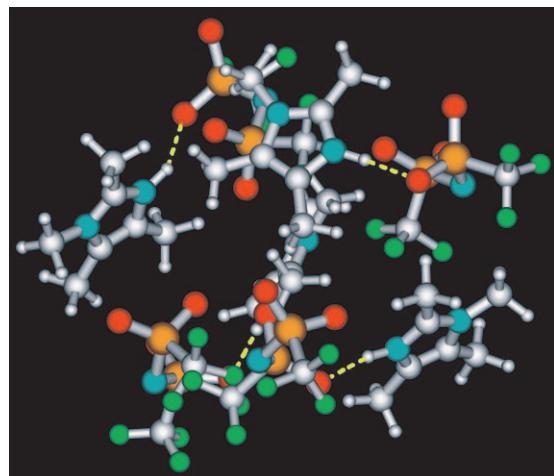
IL	Tetramer $E_4$ [Hartree]	Monomer $E_1$ [Hartree]	Energie pro Ion [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]	Energie pro Ionenpaar [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]
<b>I</b>	−8141.850660	−2035.449504	−213.43	−34.55
<b>II</b>	−8297.077549	−2074.265686	−192.21	−9.72
<b>III</b>	−8452.315770	−2113.080019	−175.97	+2.83
<b>IV</b>	−8452.395913	−2113.097402	−185.08	−4.14
<b>V</b>	−8607.768535	−2151.934921	−191.37	−18.94
<b>VI</b>	−8607.612327	−2151.896047	−164.84	−18.47
<b>VII</b>	−8763.014030	−2190.751088	−180.69	−6.35
<b>VIII</b>	−8918.206619	−2229.540757	−155.73	−58.61



**Abbildung 2.** a)  $T_m$ -Werte, aufgetragen gegen berechnete Wechselwirkungsenergien pro Ionenpaar der ILs **I–VIII**. b) Die gleiche Wechselwirkungsenergie wird gezeigt für die Anzahl der Wechselwirkungszentren der jeweiligen Imidazolium-Kationen. Beide Auftragungen verdeutlichen, dass  $T_m$  von den Wechselwirkungsenergien zwischen präformierten Ionenpaaren im Gitter abhängt. Wenn der Großteil der gesamten Wechselwirkungsenergie in Kation-Anion-Wechselwirkungen präformierter Ionenpaare steckt, welche am ehesten mit nur einem Wechselwirkungszentrum gebildet werden, dann ist der Schmelzpunkt niedrig. Die ausgefüllten Symbole repräsentieren weitere  $T_m$ -Werte aus der Literatur.

aufgetragen. Die berechnete Energie isolierter Ionenpaare wird viermal von der jeweiligen Tetramer-Energie subtrahiert. Man sieht, dass die Wechselwirkungsenergien nahezu linear mit den Schmelzpunkten ansteigen. Die größere Streuung bei den hochschmelzenden ILs (○) kann von der Nichtberücksichtigung der unterschiedlichen Volumina der Spezies herühren. Eine bessere Veranschaulichung unseres Konzepts zeigt Abbildung 2b, in der diese Wechselwirkungsenergien der Anzahl von Wechselwirkungszentren des jeweiligen Imidazolium-Kations gegenübergestellt sind. Es ist klar zu erkennen, dass die Wechselwirkungsenergien für Kationen mit einem Zentrum von +2 bis  $-6 \text{ kJ mol}^{-1}$  reichen, für die Kationen mit zwei Zentren von  $-10$  bis  $-19 \text{ kJ mol}^{-1}$  und für die Kationen ohne jedes Zentrum von  $-18$  bis  $-34 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Wenn die Präformierung von Ionenpaaren wie im Falle von **III**, **IV** und **VII** möglich ist, findet man die niedrigsten Schmelzpunkte (Abbildung 3).

Weitere Hinweise für ein solches Szenario liefern die Röntgen-Einkristallstrukturen. In der IL **VIII** findet man das



**Abbildung 3.** Berechnetes Tetramer der IL (1,2,4,5-MIm)NTf<sub>2</sub> (**VII**). Die Wasserstoffbrücken sind durch Punktlinien angedeutet. Das einzelne Wechselwirkungszentrum NH jedes Kations führt zu einer Präformierung von Ionenpaaren in dieser IL.

Anion NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> in Konformationen mit den beiden S-CF<sub>3</sub>-Gruppen in *trans*-Stellung zueinander.<sup>[28]</sup> Bei der IL **III** zeigt sich *cis* als das dominante Konformer.<sup>[3]</sup> Holbrey et al. vermuteten, dass dieses Verhalten durch strukturelle Einschränkungen extensiver CH···O- und NH···O-Kation-Anion-Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Molekülen verursacht wird.<sup>[3]</sup> Die *cis*-Konfiguration, die in den Gasphasenberechnungen energetisch benachteiligt ist, zeigt lokale und gerichtete Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion. Die beiden in Richtung Kation zeigenden SO<sub>2</sub>-Gruppen stützen unser Bild von präformierten Ionenpaaren, das durch die Reihenfolge der Energien in Abbildung 2 gegeben ist. Die Struktur von **II** (diese Arbeit)<sup>[33]</sup> besteht aus zwei unabhängigen Anionen und Kationen mit beiden Anionen in *trans*-Konformation. Nichtsdestotrotz weisen die Anionen starke (kurze) H-Brücken mit zwei solchen Kontakten zu nur einem Kation auf (Abbildung 4). Dies deutet auf die Präformierung von Ionenpaaren hin, was T<sub>m</sub> senkt.<sup>[4-9]</sup>

Insgesamt gibt es deutliche Hinweise, dass einzelne lokale und gerichtete Wechselwirkungen wie H-Brücken den

Schmelzpunkt erheblich senken. Bei den gezeigten Imidazolium-ILs können das bis zu 100 K sein, wodurch sich der Arbeitstemperaturbereich der ionischen Flüssigkeiten signifikant erweitert. Solche Phänomene wurden schon zuvor beobachtet, aber nicht detailliert untersucht. Bereits vor 14 Jahren synthetisierten Bonhôte et al. ionische Flüssigkeiten mit Imidazolium-Kationen und perfluorierten hydrophoben Anionen.<sup>[4]</sup> Sie vermuteten, dass die Unterdrückung der C(2)H···A<sup>-</sup>-Wasserstoffbrücke durch Alkylierung den Schmelzpunkt senken müsste. Das Gegenteil wurde gefunden; Alkylierung erhöhte sowohl Schmelzpunkte als auch Viskositäten. Da Bonhôte et al. hauptsächlich daran interessiert waren, niedrigschmelzende und gut leitende ILs für die Anwendung in Solarzellen zu synthetisieren, wurde dieses Phänomen nicht weiter beachtet. Zu dieser Zeit war außerdem nicht klar, in welchem Maße Symmetrie- und Volumeneffekte zu IL-Eigenschaften wie den Schmelzpunkten beitragen. Wenn auch in geringerem Umfang, so war dies auch in den neueren Arbeiten der Fall, in denen versucht wurde, dieses Phänomen zu verstehen.<sup>[5-9]</sup> Nunmehr scheint klar zu sein, dass Wasserstoffbrücken ebenfalls starke Effekte in Coulomb-Systemen hervorrufen und dass diese in umgekehrtem Verhalten resultieren können als es für H-Brücken gebundene molekulare Flüssigkeiten erwartet wird.

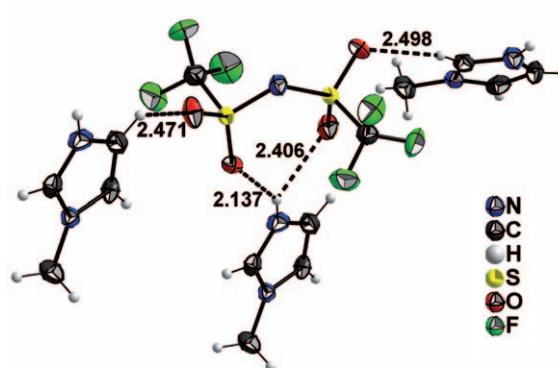
## Experimentelles

**I**, **V**, **VII** und **VIII** wurden durch Metathesereaktionen der entsprechenden Imidazoliumhalogenide mit Li(NTf<sub>2</sub>) synthetisiert. Die experimentellen Verfahren sind in den Hintergrundinformationen zu finden. **II** und **VI** wurden von IoLiTec erworben. Für **I**, **II**, **V**, **VI**, **VII** und **VIII** wurden die Schmelzpunkte mittels DSC bestimmt. Geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallographie von **II** wurden durch Trocknung der Flüssigkeit im Hochvakuum (10<sup>-5</sup> mbar) bei Raumtemperatur erhalten.<sup>[33,34]</sup>

Die Energien der Monomere und Tetramere von Ionenpaaren aller ILs **I-VIII** wurden mit Gaussian03 auf dem Hartree-Fock-Niveau unter Verwendung des internen 3-21G Basisatzes berechnet.<sup>[35]</sup> Die Bindungsenergien pro Ion und pro Ionenpaar wurden um den Basisatzsuperpositionsfehler (BSSE) korrigiert.<sup>[36]</sup> Die Geometrien der Monomere und Tetramere sind vom Autor auf Nachfrage erhältlich.

Eingegangen am 10. Januar 2011,  
veränderte Fassung am 18. März 2011  
Online veröffentlicht am 31. Mai 2011

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · Ionische Flüssigkeiten · Kristallstrukturen · Schmelzpunkte · Wasserstoffbrücken



**Abbildung 4.** Umgebung eines der beiden unabhängigen Anionen in der Struktur von **II**, welche die Präformierung von H-brückengebundenen Dimeren zeigt.

- [1] *Ionic Liquids in Synthesis*, 2. Aufl. (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [2] H. Weingärtner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 664–682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 654–670.
- [3] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. D. Rogers, *Dalton Trans.* **2004**, 2267–2271.
- [4] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalynasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178.
- [5] P. Hunt, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4844–4853.
- [6] T. Endo, T. Kato, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 9201–9208.

- [7] K. Noack, P. S. Schulz, N. Paape, J. Kiefer, P. Wasserscheid, A. Leipertz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 14153–14161.
- [8] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8859–8862; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8731–8734.
- [9] A. Wulf, K. Fumino, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 459–463; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 449–453.
- [10] C. J. Dymek, Jr., D. A. Grossie, A. V. Fratini, W. W. Adams, *J. Mol. Struct.* **1989**, *213*, 25–34.
- [11] A. G. Avent, P. A. Chaloner, M. P. Day, K. R. Seddon, T. Welton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3405–3413.
- [12] A. Elaiwi, P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, N. Srinivasan, Y.-M. Tan, T. Welton, J. A. Zora, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, *21*, 3467–3472.
- [13] P. A. Z. Suarez, S. Einloft, J. E. L. Dullius, R. F. de Souza, J. Dupont, *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 1626–1639.
- [14] A. Mele, C. D. Tran, S. H. de Paoli Lacerda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4500–4502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4364–4366.
- [15] J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341–350.
- [16] M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5096–5100; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4988–4992.
- [17] A. R. Katritzky, R. Jain; A. Lomaka, R. Petrukhin, M. Karelson, A. E. Visser, R. D. Rogers, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2002**, *42*, 225–231.
- [18] A. R. Katritzky, A. Lomaka; R. Petrukhin, R. Jain, M. Karelson, A. E. Visser, R. D. Rogers, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2002**, *42*, 71–74.
- [19] D. M. Eike, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, *Green Chem.* **2003**, *5*, 323–328.
- [20] a) S. Trohalaki, R. Pachter, *QSAR Comb. Sci.* **2005**, *24*, 485–490; b) A. R. Katritzky, R. Jain, A. Lomaka, R. Petrukhin, M. Karelson, A. E. Visser, R. D. Rogers, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2005**, *45*, 533–534.
- [21] S. Trohalaki, R. Pachter, S. R. Drake, T. Hawkins, *Energy Fuels* **2005**, *19*, 279–284.
- [22] I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13427–13434.
- [23] H. Markussen, J.-P. Belière, P. Johansson, C. A. Angell, P. Jacobson, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 8717–8723.
- [24] T. Don, J. Dunstan, J. Caja, V. Katovic, *Proc. Electrochem. Soc.* **2004**, *24*, 312–325.
- [25] H. Tokuda, S. Tsuzuki, Md. A. B. H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19593–19600.
- [26] T. Buffeteau, J. Grondin, Y. Danten, J.-C. Lassègues, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 7587–7592.
- [27] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermochim. Acta* **2000**, *357*–*358*, 97–102.
- [28] C. Roth, T. Peppel, K. Fumino, M. Köckerling, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10419–10423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10221–10224.
- [29] H. Ohno, M. Yoshizawa, *Solid State Ionics* **2002**, *154*–*155*, 303–309.
- [30] A. Noda, M. A. B. H. Susan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4024–4033.
- [31] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3890–3894; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3830–3834.
- [32] T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, R. Ludwig, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1944–1949.
- [33] Kristallstrukturanalysen: Röntgenbeugungsdaten wurden an einem Bruker-Nonius APEX-II-CCD-Diffraktometer mit Mo $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , Graphitmonochromator) erhalten. Die Strukturen wurden mit dem Programm SHELXS-97 gelöst (direkte Methoden) und mit SHELXL-97 verfeinert (full-matrix least-squares-Verfeinerungen der  $F^2$ -Daten).<sup>[27]</sup> Die Positionen aller H-Atome wurden der Elektronendichtheiddifferenzkarte entnommen und isotrop verfeinert. **II**: farblose Kristalle, monoklin,  $P2_1/c$  (No. 14),  $a = 10.1177(3)$ ,  $b = 8.9518(3)$ ,  $c = 28.8388(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.495(1)^\circ$ ,  $V = 2611.9(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $R1 = 0.0367$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR2 = 0.0907$  (alle Daten), 5853 symmetrieunabhängige Daten, 434 Parameter. CCDC 805158 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [34] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [35] Gaussian03 (Revision C.02), M. J. Frisch et al.; siehe Hintergrundinformationen.
- [36] S. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.