

# In-situ-XPS-Studien von Reaktionen ionischer Flüssigkeiten: Einblicke in organische Reaktionsmechanismen

Peter Licence\*

Ionische Flüssigkeiten · Oberflächenchemie ·  
Reaktionsverfolgung · Röntgenphotoelektronen-  
spektroskopie

**I**onische Flüssigkeiten (ILs), d.h. ionische Materialien mit einem Schmelzpunkt unter 100°C, faszinieren seit vielen Jahrzehnten Wissenschaftler und Ingenieure. Die günstige Kombination aus breitem Flüssigbereich, guten Lösungseigenschaften und hoher Stabilität führte zum breiten Einsatz von ILs in zahlreichen Prozessen, z.B. in Heck-Kupplungen, in Galvanisierungen und Raffinierungen bis hin zur Verwendung als Schmiermittel, unter anderem auch in Hochtechnologiefeldern wie der Raumfahrtindustrie.<sup>[1,2]</sup> Tatsächlich ist der Einsatz im Weltraum nur wegen der bemerkenswert niedrigen Dampfdrücke der ILs überhaupt möglich. Die Eigenschaft dieser Materialien, über einen breiten Bereich an experimentellen Bedingungen flüssig zu bleiben, ist einzigartig und lässt eine Bandbreite von experimentellen Techniken zu, deren Anwendung bis vor kurzem nur der Untersuchung fester Proben vorbehalten war.<sup>[3]</sup>

In den Jahren 2005 bis 2006 berichteten zwei Forschungsgruppen unabhängig voneinander über die Untersuchung von IL-basierten Systemen mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).<sup>[4]</sup> Diese Arbeiten zogen viele weitere Studien zur Anwendung von XPS in der Analyse von ILs oder IL-modifizierten Oberflächen nach sich.<sup>[5]</sup> Die Untersuchung und Anwendung von ILs unter Ultrahochvakuum-(UHV)-Bedingungen ist heute fest etabliert, zumal das Arbeiten in ultrareiner UHV-Umgebung diverse Vorteile und Möglichkeiten mit sich bringen kann. Wichtige Beiträge sind in der Entwicklung von In-situ-Mikroskopietechniken zu verzeichnen, insbesondere in der Anwendung der Raster-elektronenmikroskopie (SEM) und verwandter Methoden zur Untersuchung von Metallabscheidungen und zur Steuerung des Nanopartikelwachstums bei der chemischen Dampfabscheidung auf reinen IL-bedeckten Substraten.<sup>[3b,6]</sup>

Die erste Studie mit ILs in einer ultrareinen UHV-Umgebung galt der Reduktion von Palladium(II) im Verlauf einer einfachen Palladium-katalysierten Kupplungsreaktion.<sup>[4b]</sup> Hierbei wurde die unerwünschte Bildung von  $Pd^0$  verfolgt, was bis dahin anhand der Farbänderung der Reaktionslösung

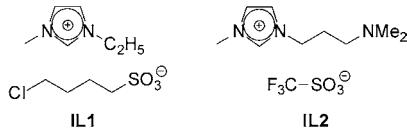
von leuchtendem Gold zu einer dunklen Suspension von kolloidalem  $Pd^0$  durchgeführt wurde. Das Experiment war überraschend einfach und die Spektroskopie bemerkenswert eindeutig. Die Palladiumlösung wurde auf einen gewöhnlichen Probenhalter aufgebracht und dann innerhalb von Stunden in die UHV-Kammer gepumpt. Die Spektren waren scharf, definiert und zeigten exakt das, was sie zeigen sollten. Natürlich war das Zustandekommen der Ergebnisse glücklich, und die Messung und Analyse waren nur dem Zutun erfahrener XPS-Spektroskopiker zu verdanken. Nichtsdestotrotz bewies dieses extrem einfache Experiment die Machbarkeit eines Konzepts, das in den folgenden Jahren enorm weiterentwickelt werden sollte.

XPS, UPS (UV-Photoelektronenspektroskopie) sowie eine ganze Bandbreite anderer UHV-Techniken wurden seither zur Charakterisierung von IL-basierten Systemen angewendet. Im Gebiet der IL-basierten Oberflächen wendet man sich zunehmend auch realen chemischen Fragen zu, z.B. mit Blick auf die Strukturen von ILs in der Volumenphase und an Grenzflächen<sup>[7]</sup> und die Rolle von ILs bei katalytischen Prozessen an heterogenen Katalysatoroberflächen<sup>[8]</sup> und koordinierten/solvatisierten Metallzentren in der homogenen Katalyse. Die Adsorption von kleinen Molekülen an der Oberfläche einer IL-Schicht ist ein hochaktuelles Thema, insbesondere im Zusammenhang mit Stofftrennungen und Gasabscheidungen; XPS und verwandte Techniken können Einblick in die molekularen Wechselwirkungen und Strukturänderungen bei der Anbindung der Adsorbatsspezies an eine Oberfläche bieten. Die Fähigkeit, kumulative schwache Wechselwirkungen untersuchen zu können, wird für die Entwicklung neuer Materialien, die kleine Moleküle wie  $CO_2$ ,  $NO_x$ ,  $SO_x$  und  $H_2$  adsorbieren und freisetzen können, von entscheidender Bedeutung sein.<sup>[9]</sup>

Zwei kürzlich erschienene Arbeiten<sup>[10,11]</sup> haben neue Möglichkeiten für die Anwendung von XPS aufgezeigt, nämlich zur direkten Verfolgung von Reaktionen im Inneren einer Flüssigphase. Bis jetzt wurde XPS hauptsächlich zur Untersuchung von Zusammensetzungen und Strukturen oberflächennaher Regionen eingesetzt. Die Fähigkeit, Reaktionen in der Volumenphase zu verfolgen, ist ein echter experimenteller Fortschritt. Das Markieren eines Reaktanten oder Materials mit einer eigenschaftsmodifizierenden Grup-

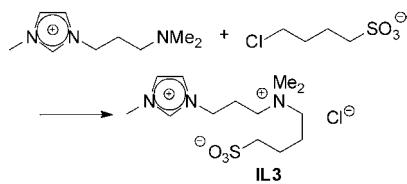
[\*] Prof. Dr. P. Licence  
School of Chemistry, University of Nottingham  
University Park, Nottingham NG7 2RD (Großbritannien)  
E-Mail: peter.licence@nottingham.ac.uk

pe ist eine Strategie, die in vielen Bereichen der Material- und Oberflächenwissenschaften Anwendung gefunden hat. Allerdings wurde dieser sehr einfache, aber elegante Ansatz noch nie verwendet, um den Dampfdruck von Reaktionskomponenten in einer flüssigen Phase zu vermindern. Durch einfaches Anbringen geeigneter ionischer Markierungen an individuellen Reaktionskomponenten (Schema 1) gelang es den Autoren, das Studium klassischer Flüssigphasenreaktio-



**Schema 1.** Funktionalisierte ionische Flüssigkeiten **IL1** und **IL2**.

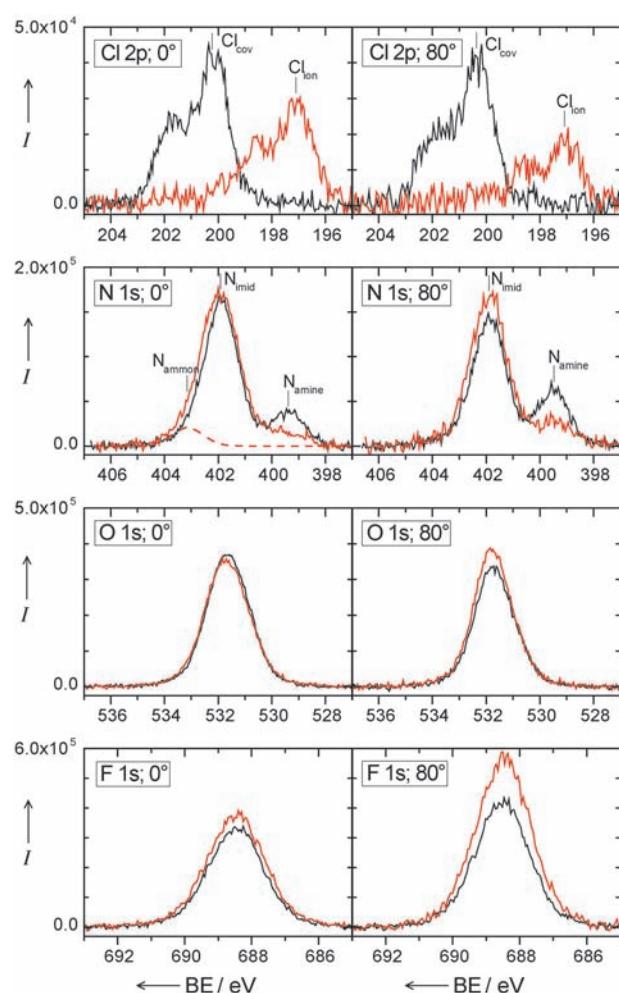
nen mittels XPS und verwandter UHV-Techniken deutlich zu vereinfachen. Beim Mischen reagieren das Anion von **IL1** und das Kation von **IL2** in einer  $S_N2$ -Reaktion zur neuen ionischen Flüssigkeit **IL3** (Schema 2). Alle Reak-



**Schema 2.**  $S_N2$ -Reaktion des Anions von **IL1** mit dem Kation von **IL2** unter Bildung der neuen ionischen Flüssigkeit **IL3**. XPS wird verwendet, um die Änderung der chemischen Umgebung von Cl im Verlauf der Reaktion zu verfolgen.

tionskomponenten sind nichtflüchtig und eignen sich somit zur Analyse mittels XPS. Das Produkt wird als ein Gemisch von **IL3** und  $[C_2C_1Im][OTf]$  beobachtet. Dieser Ansatz bietet neue Einblicke in den Verlauf organischer Reaktionen in flüssiger Phase und liefert unter anderem Informationen über Oberflächenzusammensetzungen, Orientierungen und über deren mögliche Rolle für die Mechanismen und Reaktionskinetiken unter lösungsmittelfreien ultrareinen Bedingungen.

Die XPS-Spektren (Abbildung 1) zeigen klar die Folgen der  $S_N2$ -Reaktion auf die elektronische Umgebung des freien Amins und des Organohalogenids. Die Cl2p- und N1s-XPS-Spektren belegen eine fast vollständige Umwandlung ( $91 \pm 5\%$ ) von kovalent gebundenem Chlor ( $Cl_{cov}$ ;  $Cl_{2p_{3/2}}$  bei 200.2 eV) in Chlorid ( $Cl_{ion}$ ; 197.0 eV) in der oberflächennahen Region. Eine separate Analyse des Produkts mit ESI-MS bestätigte zweifelsfrei die Identität des Kations von **IL3** ( $m/z=304.2$ ). Durch Drehen der Probe in der Vakuumkammer wurden außerdem Daten unter streifendem Emissionswinkel ( $\theta=80^\circ$ ) aufgenommen. In dieser Geometrie wird das Experiment empfindlicher für die obersten Atomschichten an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Vakuum. Bei  $\theta=80^\circ$  beträgt die Informationstiefe (ID) ungefähr 1–1.5 nm; zum Vergleich ist bei  $\theta=0^\circ$  die ID sehr viel größer (ID  $\approx 10$  nm), und die Daten spiegeln die Volumenprobe wider. Durch den Vergleich der Daten bei 0 und  $80^\circ$  konnten die



**Abbildung 1.** Elementspezifische hochauflöste XPS-Spektren der Cl2p- und N1s-Regionen der **IL1/IL2**-Mischungen bei Emissionswinkeln von  $0^\circ$  und  $80^\circ$ . Gezeigt sind die Daten vor (schwarze Linie) und nach (rote Linie) 2-stündigem Erwärmen der Probe auf  $100^\circ\text{C}$ . Abdruck aus Lit. [10].

Autoren zeigen, dass die Probe eine Strukturänderung im Verlauf der  $S_N2$ -Reaktion einging. Vor der Reaktion ist die oberste Schicht der Probe reich an kovalent gebundenem Chlor; diese Beobachtung ist in Einklang mit anderen Strukturuntersuchungen, die erkennen lassen, dass die Alkylsubstituenten der ionischen Flüssigkeiten aus der Probe herausragen und eine kohlenwasserstoffreiche Schicht bilden. Während der Reaktion verwandelt sich kovalent gebundenes Chlor in Chlorid, und der relative Anteil der Chloratome wird verringert; dies geht insbesondere aus den im  $80^\circ$ -Winkel aufgenommenen Spektren hervor. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass sich die freien Chloridionen von der Oberfläche weg bewegen und sich in einer ionenreichen Unterschicht anreichern, die erneut durch eine Kohlenwasserstofflage bedeckt ist. Die Fähigkeit, diese Umlagerung zu beobachten, bietet wertvolle Einblicke in fundamentale Reaktionsprozesse. Da XPS eine atomspezifische, für den Oxidationszustand empfindliche und potentiell oberflächenselektive Analysetechnik ist, kann eine beträchtliche Menge an mechanistisch relevanter Information über die Oberflä-

chenstruktur und Reaktivität von Reaktionskomponenten abgeleitet werden. Die Möglichkeiten für diese Art von Experiment sind enorm.

Eingegangen am 8. Februar 2012  
Online veröffentlicht am 19. April 2012

- 
- [1] a) P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; b) N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 123–150.
- [2] a) E. F. Borra, O. Seddiki, R. Angel, D. Eisenstein, P. Hickson, K. R. Seddon, S. P. Worden, *Nature* **2007**, 447, 979–981; b) T. S. Kokan, J. R. Olds, J. M. Seitzman, P. J. Ludovice, *Acta Astronaut.* **2009**, 65, 967–986; c) R. Angel, S. P. Worden, E. F. Borra, D. J. Eisenstein, B. Foing, P. Hickson, J. L. Josset, K. B. Ma, O. Seddiki, S. Sivanandam, S. Thibault, P. van Susante, *Astrophys. J.* **2008**, 680, 1582–1594; d) P. Chandrasekhar, B. J. Zay, S. Barbolt, R. Werner, E. Caldwell in *Space, Propulsion & Energy Sciences International Forum 2010, Vol. 1208* (Ed.: G. A. Robertson), American Institute of Physics, Melville, **2010**, pp. 99–104; e) Y. H. Chiu, B. L. Austin, R. A. Dressler, D. Levandier, P. T. Murray, P. Lozano, M. Martinez-Sanchez, *J. Propul. Power* **2005**, 21, 416–423.
- [3] a) H. P. Steinrück, *Surf. Sci.* **2010**, 604, 481–484; b) S. Kuwabata, T. Tsuda, T. Torimoto, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 3177–3188; c) T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki, S. Kuwabata, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 1196–1221.
- [4] a) S. Caporali, U. Bardi, A. Lavacchi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2006**, 151, 4–8; b) E. F. Smith, I. J. Villar Garcia, D. Briggs, P. Licence, *Chem. Commun.* **2005**, 5633–5635.
- [5] K. R. J. Lovelock, I. J. Villar-Garcia, F. Maier, H.-P. Steinrück, P. Licence, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 5158–5190.
- [6] a) S. Kuwabata, A. Kongkanand, D. Oyamatsu, T. Torimoto, *Chem. Lett.* **2006**, 35, 600–601; b) S. Arimoto, H. Kageyama, T. Torimoto, S. Kuwabata, *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, 1901–1904; c) Y. Oda, K. Hirano, K. Yoshii, S. Kuwabata, T. Torimoto, M. Miura, *Chem. Lett.* **2010**, 39, 1069–1071; d) T. Tsuda, N. Nemoto, K. Kawakami, E. Mochizuki, S. Kishida, T. Tajiri, T. Kushibiki, S. Kuwabata, *ChemBioChem* **2011**, 12, 2547–2550.
- [7] a) K. R. J. Lovelock, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 5071–5089; b) C. S. Santos, S. Baldelli, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2136–2145.
- [8] a) M. Sobota, M. Schmid, M. Happel, M. Amende, F. Maier, H.-P. Steinrück, N. Paape, P. Wasserscheid, M. Laurin, J. M. Gottfried, J. Libuda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 10610–10621; b) H.-P. Steinrück, J. Libuda, P. Wasserscheid, T. Cremer, C. Kolbeck, M. Laurin, F. Maier, M. Sobota, P. S. Schulz, M. Stark, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2571–2587.
- [9] a) K. R. J. Lovelock, E. F. Smith, A. Deyko, I. J. Villar-Garcia, P. Licence, R. G. Jones, *Chem. Commun.* **2007**, 4866–4868; b) A. Deyko, R. G. Jones, *Faraday Discuss.* **2012**, 154, 265–288.
- [10] C. Kolbeck, N. Niedermaier, N. Taccardi, P. S. Schultz, F. Maier, P. Wasserscheid, H. P. Steinrück, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2664–2667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2610–2613.
- [11] C. Kolbeck, N. Niedermaier, N. Taccardi, P. S. Schultz, F. Maier, P. Wasserscheid, H. P. Steinrück, *ChemPhysChem* **2012**, DOI: 10.1002/cphc.201100965.