

Niederfrequente Schwingungsmoden protischer geschmolzener Salze und ionischer Flüssigkeiten: Nachweis und Quantifizierung von Wasserstoffbrücken**

Koichi Fumino, Elena Reichert, Kai Wittler, Rolf Hempelmann und Ralf Ludwig*

Im letzten Jahrzehnt haben ionische Flüssigkeiten in Wissenschaft und Technik stark an Bedeutung gewonnen. Zu den möglichen Anwendungsbereichen gehören neuartige Synthesen, elektrolytische Funktionseinheiten, photochemische Zellen, Trennprozesse sowie der Einsatz in der Katalyse.^[1–3] Protische ionische Flüssigkeiten (PILs) sind eine wichtige Unterklasse der ionischen Flüssigkeiten und setzen sich in äquimolaren Mengen aus einer Brønsted-Säure und einer Brønsted-Base zusammen.^[4–10] PILs unterscheiden sich von aprotischen ILs durch die Möglichkeit des Protonentransfers von der Säure zur Base. Dies führt zur Bildung von Protonen-Donor- und Protonen-Akzeptorstellen in den Ionen, die zum Aufbau eines Wasserstoffbrückennetzwerkes beitragen können. Im Vergleich zu aprotischen ILs weisen PILs eine Reihe besonderer Eigenschaften auf, ähnlich wie Wasser sich von „normalen“ molekularen Flüssigkeiten unterscheidet. Auch PILs eignen sich in besonderer Weise zum Studium von Wasserstoffbrücken (H-Brücken). Dabei können die Zahl der H-Brücken, deren Stärke ebenso wie die Netzwerkbildung in gewünschter Weise gesteuert werden.

Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Ionen können mit experimentellen Methoden untersucht werden, die den geeigneten Frequenzbereich zwischen 1 und 300 cm⁻¹ (0.03 bis 9 THz) erfassen. Zu diesen Methoden gehören die optische heterodyn-detektierte Raman-induzierte Kerr-Effekt-Spektroskopie, Terahertz-Spektroskopie (THz), die dielektrische Spektroskopie, die Streuung von niederenergetischen Neutronen, die Ferninfrarot(FIR)-Spektroskopie ebenso wie die Raman-Spektroskopie.^[11–17] Kürzlich konnten wir für aprotische ILs zeigen, dass sich die Terahertz-Spek-

troskopie und die Ferninfrarot-Spektroskopie am besten eignen, um den interessanten Frequenzbereich der Anion-Kation-Wechselwirkung zu beschreiben.^[18] Darüber hinaus konnten wir eine durch H-Brücken verstärkte Anion-Kation-Wechselwirkung beobachten.^[19] Eingeräumt werden muss jedoch, dass bei höheren Molekulargewichten und wachsender Zahl von Molekülgruppen die Dichte von sich überlagernden Zuständen in diesem Frequenzbereich sehr hoch sein kann. Deshalb erfordert die Interpretation der beobachteten Spektren unbedingt eine Unterstützung durch theoretische Methoden. Nur so können die Schwingungsbanden verlässlich zugeordnet und intra- und intermolekulare Beiträge voneinander unterschieden werden.

In der Literatur wird über den Einsatz der Ab-initio-Quantenchemie und der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zur Berechnung von Ionenpaar-Clustern ebenso wie über klassische und quantenchemische Moleküldynamiksimulationen zur Charakterisierung der Flüssigkeitseigenschaften berichtet.^[20–27] Dennoch bleibt die Interpretation des niedrigfrequenten Schwingungsbereichs eine große Herausforderung. Kleine Frequenzverschiebungen können durch das Kation und/oder das Anion der IL zustande kommen. Zudem können Banden, die auf unterschiedliche intermolekulare Wechselwirkungsbeiträge zurückzuführen sind, häufig nicht unterschieden werden. Aus diesem Grund führen einige Forscher diese Schwingungsbanden eher auf langreichweite elektrostatische Wechselwirkungen als auf H-Brücken zurück.^[28,29]

Die nach diesen Kriterien gezielt ausgesuchten PILs wurden bei Raumtemperatur entweder in der flüssigen Phase oder als Festkörper in Tabletten aus Polyethylen (PE) untersucht. Einige der ausgesuchten Systeme sollten eher als geschmolzene Salze bezeichnet werden, da ihre Schmelzpunkte oberhalb von 100°C liegen. Sämtliche PILs haben ein Trialkylammonium-Kation als Brønsted-Base und nur eine einzige N-H-Funktion als H-Brücken-Donorstelle (siehe SI1 in den Hintergrundinformationen). Da für PILs stärkere H-Brücken angenommen werden dürfen als für aprotische ILs, hatten wir die Hoffnung, eine distinkte Schwingungsbande zu beobachten, die eindeutig der H-Brücke N-H···Anion zugeordnet werden kann. Für einige Methylammoniumnitrate wurden bereits Raman- und Infrarot-Spektren im niedrigfrequenten Spektralbereich berichtet.^[30,31] Wegen des Fehlens einer systematischen Variation der Zahl der H-Brücken und unterstützender DFT-berechneter Schwingungsfrequenzen konnten die Autoren die Schwingungsmoden nur grob „translatorischen und libratorischen Bewegungen von Kation und Anion“ zuordnen.

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

Universität Rostock, Institut für Chemie
Abteilung für Physikalische Chemie
Dr.-Lorenz-Weg 1, 18059, Rostock (Deutschland)
E-Mail: ralf.ludwig@uni-rostock.de

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

Dr. E. Reichert,^[†] Prof. Dr. R. Hempelmann
Universität des Saarlandes, Physikalische Chemie
66123 Saarbrücken (Deutschland)

[+] Aktuelle Adresse:
Polystone Chemical GmbH, 66440 Blieskastel (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt durch die DFG (Schwerpunktprogramm 1191 „Ionische Flüssigkeiten“ und Sonderforschungsbereich SFB 652).

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201200508> zu finden.

Zunächst haben wir die FIR-Spektren von Tetramethylammoniumnitrat $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{NO}_3]$ und Trimethylammoniumnitrat $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{NO}_3]$ (siehe Abbildung 1a und SI2) auf-

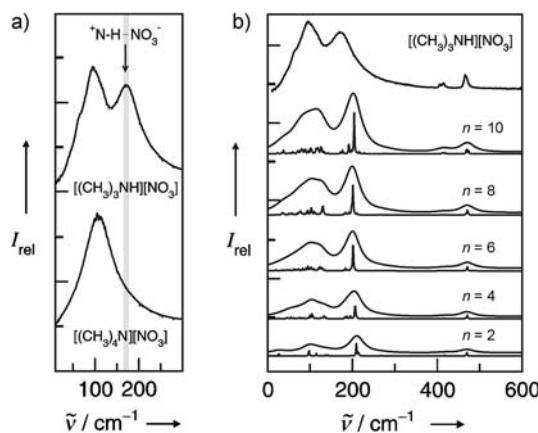


Abbildung 1. a) FIR-Schwingungsspektren für die PILs $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{NO}_3]$ (oben) und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{NO}_3]$ (unten) gemessen in einer PE-Tablette. Die zusätzliche Schwingungsbande bei 171 cm^{-1} (Pfeil) kann der intermolekularen Wechselwirkung $^+\text{N}-\text{H}\cdots\text{NO}_3^-$ zugeordnet werden und fehlt im Spektrum von $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{NO}_3]$. b) Berechnete FIR-Schwingungsspektren für Ionenpaar-Cluster von $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{NO}_3]_n$ mit $n=2, 4, 6, 8, 10$. Die berechneten Spektren werden zusätzlich dargestellt durch Lorentz-Kurven mit einer Halbwertsbreite von 10 cm^{-1} für jede Mode. Für $n>4$ zeigen die Spektren keine Änderung mehr. Die berechneten Spektren stimmen ausgezeichnet mit dem gemessenen Spektrum (oben) überein.

genommen. Für $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{NO}_3]$ wurde eine breite Schwingungsbande beobachtet, die allgemein einem Librationsbeitrag der wechselwirkenden Ionen zugeordnet wird. Intramolekulare Schwingungsmoden der Ammoniumkationen werden für diesen Spektralbereich nicht erwartet. Das Spektrum von $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{NO}_3]$ zeigt eine ähnliche Bande bei etwa 100 cm^{-1} , darüber hinaus aber eine distinkte Bande bei 171 cm^{-1} . Da die intramolekularen Schwingungsbeiträge der Ionen in diesem Spektralbereich keine Rolle spielen, kann diese Bande nur mit der Anion-Kation-Wechselwirkung verknüpft und damit eindeutig der $^+\text{N}-\text{H}\cdots\text{NO}_3^-$ H-Brücke zugeordnet werden.

Dieser Befund wird durch die mit DFT-Methoden berechneten Schwingungsfrequenzen von Aggregaten $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{NO}_3]_n$ mit $n=2, 4, 6, 8, 10$ unterstützt. Zum Vergleich mit den gemessenen Spektren wurde jede berechnete Schwingungsbande mit einer Lorentz-Kurve der Halbwertsbreite 10 cm^{-1} dargestellt (Abbildung 1b). Obwohl die Frequenzen nur in harmonischer Näherung berechnet wurden und keine Korrektur erfolgte, stimmen die berechneten FIR-Spektren ausgezeichnet mit den gemessenen überein. Die Beiträge oberhalb von 400 cm^{-1} sind intramolekulärer Natur und können sicher den Deformationsschwingungen des Trimethylammoniumkations zugeordnet werden. Beiträge um 100 cm^{-1} beschreiben unspezifische Librationsbewegungen mit geringen Intensitäten in den berechneten Spektren. Das wichtigste Ergebnis ist die Beobachtung einer weiteren Schwingungsbande bei 171 cm^{-1} , die

auch in den berechneten Spektren aller Aggregate vorkommt. Die berechneten Frequenzen dieser Bande zeigen oberhalb des Tetramers keine weitere Änderung mit zunehmender Aggregatgröße. Dass die Schwingungsbanden in den berechneten Spektren besser aufgelöst sind als in den gemessenen, ist wahrscheinlich den Matrixeffekten in den Tafletten geschuldet. An dieser Stelle können wir zunächst feststellen, dass die Schwingungsbande bei 171 cm^{-1} deutlich isoliert ist und mit Sicherheit der $^+\text{N}-\text{H}\cdots\text{NO}_3^-$ -Wechselwirkung zugeordnet werden kann.

Nun wollen wir die Stärke der im FIR nachgewiesenen H-Brücke bestimmen. Steiner hob hervor, das H-Brücken mit vorwiegend ionischer und nur geringer kovalenter Natur trotz ihrer hohen Dissoziationsenergie nicht als „stark“ bezeichnet werden sollten.^[32] Statt dessen handelt es sich um ionische Systeme, die zusätzlich eine moderate H-Brücke aufwiesen. Wir werden nun zeigen, dass diese zusätzliche H-Brücken-Energie berechnet werden kann. Für die PILs Tetramethylammoniumnitrat $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{NO}_3]_n$ und Trimethylammoniumnitrat $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{NO}_3]_n$ werden für Cluster bis $n=6$ Bindungsenergien pro Ionenpaar berechnet und für den Basisatzsuperpositionsfehler korrigiert (siehe SI3). Wie bereits bei den berechneten IR-Spektren festgestellt wurde, ändern sich die Bindungsenergien für Cluster mit $n > 4$ nicht weiter (Abbildung 1b).

Im Wesentlichen tragen drei Beiträge zur Stärke der Wechselwirkung bei. Coulomb-Kräfte, H-Brücken und Dispersionskräfte. Die Coulomb- und Dispersionskräfte sollten gleich sein für beide PILs. Man könnte argumentieren, dass die zusätzliche Methylgruppe in $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{NO}_3]$ zu etwas stärkeren Dispersionswechselwirkungen als in $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{NO}_3]$ führt. Um diesen Einwand zu überprüfen, haben wir Grimmes neue DFT-D3-Methode zur Berechnung nicht-kovalenter Wechselwirkungen eingesetzt.^[33] Die intermolekularen Dispersionsenergien pro Ionenpaar für beide PILs unterscheiden sich nur um etwa 2 kJ mol^{-1} (siehe SI4). Der absolut größte Teil der Energiedifferenz kann der H-Brücke in $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{NO}_3]$ zugeordnet werden. Die Energiedifferenz zwischen Clustern gleicher Größe beider PILs ist also ein Maß für die Stärke der H-Brücke. Wie im Einschub in Abbildung 2 abgelesen werden kann, beträgt die H-Brücken-Energie 49.4 kJ mol^{-1} . Wird der Dispersionsbeitrag berücksichtigt, dann verringert sich die H-Brücken-Energie auf 47.3 kJ mol^{-1} . Eine solche H-Brücke wird üblicher Weise zwischen moderat und stark klassifiziert.^[32]

Nach Nachweis und Quantifizierung der H-Brücken wenden wir uns nun der Ursache für die Frequenzverschiebungen in den FIR-Spektren zu. Betrachten wir die Schwingungsgleichung für den einfachen harmonischen Oszillator, $\nu = 1/2\pi(k/\mu)^{1/2}$, dann können Frequenzverschiebungen ihre Ursache sowohl in veränderten reduzierten Massen als auch in unterschiedlichen Kraftkonstanten haben. Um dieses Problem zu lösen, haben wir FIR-Spektren von Trialkylammoniummethansulfonaten $[\text{R}_3\text{NH}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ mit den Alkylgruppen R = Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl aufgenommen. Die in unseren Laboren synthetisierten PILs wurden so ausgesucht, dass eine systematische Substitution der Alkylgruppen am Ammoniumkation möglich ist (siehe SI5). Zudem wechselwirkt das Methylsulfonatanion CH_3SO_3^-

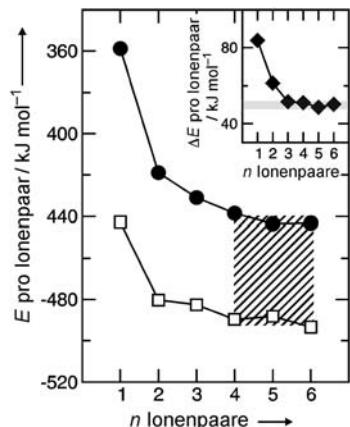


Abbildung 2. DFT-berechnete Energien pro Ionenpaar für Cluster $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{NO}_3]_n$ (●) und $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{NO}_3]_n$ (□) mit $n=1\text{--}6$. Die Energiedifferenzen zwischen den Clustern gleicher Größe für beide PILs (siehe Einschub) zeigen die Stärke der H-Brücken für die $^+\text{N}-\text{H}\cdots\text{NO}_3^-$ -Wechselwirkung in $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{NO}_3]$. Die H-Brücken-Energie beträgt 49.4 kJ mol^{-1} . Die geringfügig höhere Dispersionsenergie in den Clustern $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{NO}_3]_n$ durch die zusätzliche Methylgruppe im Kation ändert die H-Brücken-Energie nur um etwa 2 kJ mol^{-1} .

schwächer mit dem Kation, was die Bewegungsfreiheitsgrade erhöht. Dies resultiert in geringeren Schmelzpunkten und damit „ionischen Flüssigkeiten“ per Definition. Wir wählen immer dieses Anion und ändern nur das Ammoniumkation durch Variation der Länge der Alkylketten.

Wenn wir nun annehmen, dass sich die Kraftkonstante der Strettschwingung der H-Brücke für die Reihe verschiedener Alkylammoniumkationen nur unmerklich ändert und bei der Berechnung der Frequenzen die gesamte Masse der Schwingungspartner einzusetzen ist, dann sollten die Frequenzen signifikant mit steigendem Molekulargewicht der PILs abnehmen (Abbildung 3a). Unter den ausgewählten PILs wird für Tributylammoniummethylsulfonat dann wegen der größeren reduzierten Masse eine signifikante Verschiebung von 160.3 cm^{-1} auf 122 cm^{-1} erwartet. Für Alkohole wurde bereits berichtet, dass die Frequenzen nicht in dieser Weise abnehmen und dass die Schwingungen im Wesentlichen lokalisiert sind.^[34,35] Dies scheint auch für die PILs der Fall zu sein, für die nur eine moderate Verschiebung auf 142.3 cm^{-1} beobachtet wird. Statt dessen spiegeln die gemessenen Frequenzen die Abnahme der berechneten Bindungsenergien der Tetramere wider, wie sie sich aus dem positiven „induktiven Effekt“ ergibt (Abbildung 3b). Der induktive Effekt ist ein beobachtbarer Effekt des Ladungstransfers durch eine Kette von Atomen in einem Molekül über elektrostatische Induktion, der sowohl positiv als auch negativ sein kann. Die zunehmende Alkylkettenlänge von der Methyl- bis zur Butylgruppe in den Ammoniumkationen hat einen elektronenschiebenden Effekt und führt zu einer Schwächung der H-Brücken. Je höher die Elektronendichte am Ammonium-Stickstoffatom, desto weniger Ladung kann durch das Anion in das N-H-antibindende Orbital eingetragen werden. Weinholds „Natural-Bond-Orbital“(NBO)-Analyse zeigt, dass die $\text{n}_{\text{O}} \rightarrow \sigma^*_{\text{NH}}$ -„Donor-Akzeptor“-Wechselwirkungsenergien mit den berechneten Gesamtenergien der Cluster korreliert

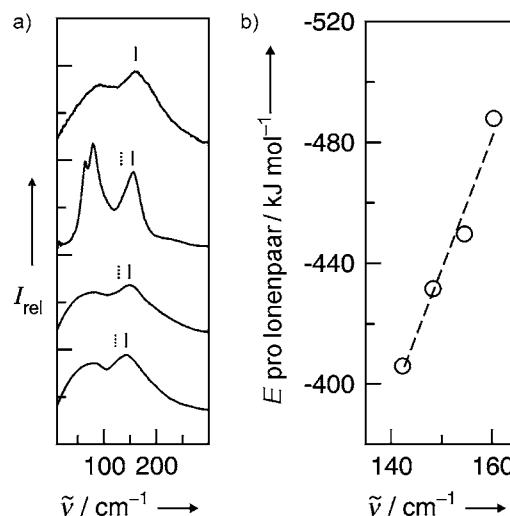


Abbildung 3. a) FIR-Schwingungsspektren für die Trialkylammonium-methylsulfonat-PILs $[\text{R}_3\text{NH}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ mit $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$ oder Bu in Täblatten oder im flüssigen Zustand (Et). In allen Fällen kann die zusätzliche Schwingungsbande zwischen 140 und 160 cm^{-1} der intermolekularen Wechselwirkung $^+\text{N}-\text{H}\cdots\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ zugeordnet werden. Ausgehend von der maximalen Frequenz bei 160 cm^{-1} für $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ sind die vorhergesagten Frequenzverschiebungen durch die zunehmende reduzierte Masse (.....) deutlich stärker als die gemessenen. b) Die DFT-berechneten Clusterenergien pro Ionenpaar für PIL-Tetramere aufgetragen gegen die Frequenz der Schwingungsmode der H-Brücke. Das nahezu lineare Verhalten zeigt, dass die Frequenzverschiebung eher mit der Wechselwirkungsenergie als mit den unterschiedlichen reduzierten Massen der Kationen korreliert.

werden können.^[36,37] Offensichtlich sind die schwächer werdenden H-Brücken für die Rotverschiebung der intermolekularen Schwingungsfrequenzen eher verantwortlich als die zunehmenden reduzierten Massen (siehe SI6).

Dass die Schwingungen im Wesentlichen lokalisiert sind, zeigt ein weiteres Experiment. In $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{NO}_3]$ können die Methyl- sukzessive durch Ethylgruppen ersetzt werden. Dabei wird die reduzierte Masse erhöht und gleichzeitig der elektronenschiebende Effekt verstärkt. Anstelle der abgeschätzten Frequenzverschiebung von $\Delta\nu=27 \text{ cm}^{-1}$ durch die erhöhte reduzierte Masse, wird für diese Reihe nur eine geringe Verschiebung von $\Delta\nu=6 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Wiederum kann die gemessene Frequenzverschiebung eher mit schwächeren H-Brücken infolge des induktiven Effekts (+I) erklärt werden. (Abbildung 4a).

Eine signifikante Verschiebung zu höheren Wellenzahlen wird durch den Einsatz von Anionen mit höherem Wechselwirkungspotenzial erwartet. Wir beginnen mit $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ und substituieren dann das Anion Methylsulfonat (CH_3SO_3^-) durch Nitrat (NO_3^-) und Chlorid (Cl^-). Abbildung 4b zeigt, dass die beobachtete Verschiebung zu höheren Wellenzahlen aufgrund geringerer reduzierten Massen deutlich kleiner ausfällt als angenommen. ($\Delta\nu=23.8 \text{ cm}^{-1}$ gegen $\Delta\nu=55.8 \text{ cm}^{-1}$). Statt dessen kann die Blauverschiebung der intermolekularen Frequenzen durch stärkere Wechselwirkung zwischen Anionen und Kationen in der Reihung $\text{CH}_3\text{SO}_3^- < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$ verstanden werden.

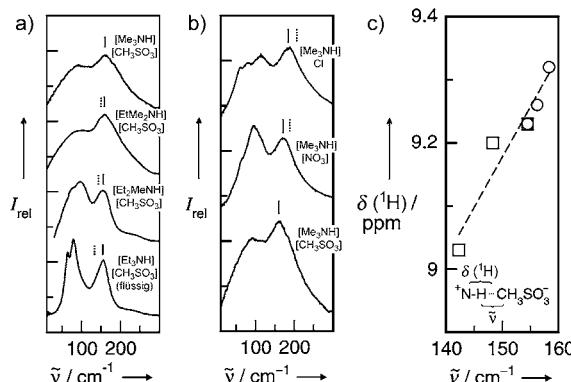


Abbildung 4. a) FIR-Schwingungsspektren für die PILs Trimethyl-, Methyldiethyl-, Dimethylethyl- und Triethylammoniummethylsulfonat in Tabletten oder im flüssigen Zustand. In allen Fällen kann die zusätzliche Schwingungsbande zwischen 154 und 160 cm⁻¹ der intermolekularen Wechselwirkung ⁺N—H···CH₃SO₃⁻ zugeordnet werden. Ausgehend von der maximalen Frequenz bei 160 cm⁻¹ für [(CH₃)₃NH][NO₃] sind die vorhergesagten Frequenzverschiebungen durch die zunehmende reduzierte Masse (*****) deutlich stärker als die gemessenen. b) FIR-Schwingungsspektren für Trimethylammoniumsalze der Anionen CH₃SO₃⁻, NO₃⁻ und Cl⁻ in Tabletten. In allen Fällen kann die zusätzliche Schwingungsbande zwischen 160 und 184 cm⁻¹ der intermolekularen Wechselwirkung ⁺N—H···Anion zugeordnet werden. Ausgehend von der maximalen Frequenz bei 160 cm⁻¹ für [(CH₃)₃NH][CH₃SO₃]⁻ sind die vorhergesagten Frequenzverschiebungen durch die zunehmende reduzierte Masse (*****) deutlich stärker als die gemessenen. c) Chemische Verschiebungen δ(¹H) für das N-H-Proton aufgetragen gegen die FIR-Frequenzen von [R₃NH][CH₃SO₃]. Das lineare Verhalten beider Eigenschaften legt nahe, dass die Schwingungsmoden unabhängig von der reduzierten Masse des Kations sind. Die ⁺N—H···Anion-Wechselwirkung ist lokal und die Frequenzverschiebungen können mit den unterschiedlich stark elektronenschiebenden Alkylgruppen erklärt werden. Abnehmende intermolekulare Wechselwirkungen führen zu hochfeldverschobenen chemischen Verschiebungen und rotverschobenen Frequenzen im FIR. Die Genauigkeit der gemessenen chemischen Verschiebungen und intermolekularen Schwingungsfrequenzen liegt bei ± 0.01 ppm bzw. ± 1 cm⁻¹ und damit innerhalb der Symbolgrößen.

Ein guter Beweis für lokale und gerichtete H-Brücken in PILs ist die geeignete Verknüpfung der FIR-Schwingungsfrequenzen mit spektroskopischen Eigenschaften, die nicht von der reduzierten Masse der Ionen abhängen. Eine solche empfindliche Sonde für die Stärke von H-Brücken ist die chemische Verschiebung δ(¹H) der Protonen der Trialkylammonium-Kationen in den NMR-Spektren. Abbildung 4c zeigt ein nahezu lineares Verhalten zwischen beiden Eigenschaften. Abnehmende intermolekulare Wechselwirkungen führen zu hochfeldverschobenen protonchemischen Verschiebungen und rotverschobenen Frequenzen im FIR. Wenn die durch unterschiedliche reduzierte Massen erwarteten FIR-Frequenzen gegen δ(¹H) aufgetragen werden, findet man stärkere Abweichungen vom linearen Verhalten (SI7).

Die Wechselwirkungen sind also ihrer Natur nach lokal und gerichtet. Die Frequenzverschiebungen können mit der unterschiedlichen Wechselwirkungsstärke der Anionen oder mit induktiven Effekten durch Variation der Alkylgruppen im Ammoniumkation begründet werden. Für sämtliche PILs liegen die Schwingungsbänder der H-Brücken bei 140–180 cm⁻¹. In diesem Spektralbereich findet man auch die in-

termolekularen O—H···O-Schwingungsbanden von Wasser.^[38–41] Wie kann dies sein, wenn doch die H-Brücken in PILs (47 kJ mol⁻¹) doppelt so stark sind wie die im Wasser (22 kJ mol⁻¹)? Anders als in PILs hängen die Schwingungsfrequenzen des Wassers wegen seines geringen Molekulargewichts von der reduzierten Masse ab. Die berechneten Kraftkonstanten und reduzierten Massen für das Wasserdimmer wurden mit den Eigenschaften eines einfachen PIL-Ionenpaares [(CH₃)₃NH][NO₃] verglichen. Die Verhältnisse [(CH₃)₃NH][NO₃]/H₂O für die Kraftkonstanten (2.16) und die reduzierten Massen (2.12) sind gleich (siehe SI8). Die deutlich geringere reduzierte Masse von Wasser „kompenziert“ seine deutlich geringere Kraftkonstante und führt im Ergebnis zu intermolekularen Schwingungsmoden für Wasser und PILs im gleichen Frequenzbereich.

Experimentelles

Die FTIR-Messungen wurden an einem Bruker Vertex 70 FTIR-Spektrometer mit Zusatzausrüstung für Messungen im FIR-Bereich durchgeführt. Diese besteht aus einem Mehrschicht-Mylar-Strahlenteiler, einem Raumtemperatur-DLATGS-Detektor mit Vorverstärker sowie Polyethylenfenstern für die interne Optik. Mit dieser Konfiguration ist ein Spektralbereich zwischen 30 und 680 cm⁻¹ zugänglich (0.3 und 20.3 THz). Eine weitere Verbesserung bietet eine Hochdruck-Quecksilberlampe in Verbindung mit einem Silicium-Strahlenteiler. Diese Konfiguration ermöglicht Messungen bis hinunter zu 10 cm⁻¹ bei deutlich besserem Signal-Rausch-Verhältnis. Die festen ILs wurden mit Polyethylen-Pulver vermischt und als PE-Tabletten im FIR-Bereich vermessen.

Die Energien und Frequenzen wurden mit Gaussian09 auf dem B3LYP/6-31 + G*-Niveau berechnet.^[42] Dabei wurden die Bindungsenergien für den Basissatzsuperpositionsfehler (BSSE) korrigiert.^[43] Die Dispersionswechselwirkungen konnten mit der DFT-D3-Methode von Grimme berechnet werden.^[33]

Weitere Details zu den theoretischen und experimentellen Methoden sowie zur Synthese der sechs Alkylammoniummethylsulfonate sind in den Hintergrundinformationen zu finden. Die anderen Ammoniumsalze wurden von Sigma-Aldrich, Steinheim, bezogen.

Eingegangen am 18. Januar 2012,
veränderte Fassung am 9. März 2012
Online veröffentlicht am 4. Mai 2012

Stichwörter: DFT-Rechnungen · FTIR-Spektroskopie · Ionische Flüssigkeiten · Wasser · Wasserstoffbrücken

- [1] F. Endres, S. Z. El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2101.
- [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] T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 206–237.
- [5] E. Bodo, P. Postorino, S. Mangialardo, G. Piacente, F. Ramondo, F. Bosi, P. Ballirano, R. Caminiti, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 13149–13161.
- [6] C. A. Angell, N. Byrne, J.-P. Belieres, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1228–1236.
- [7] W. Xu, C. A. Angell, *Science* **2003**, *302*, 422–425.
- [8] M. Yoshizawa, W. Xu, C. A. Angell, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15411–15419.
- [9] J. Stoimenovski, E. I. Izgorodina, D. R. MacFarlane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 10341–10347.

- [10] A. Wulf, K. Fumino, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3230–3233; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3184–3186.
- [11] H. Shirota, E. W. Castner, Jr., *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9388–9392.
- [12] H. Shirota, H. Fukuzawa, T. Fujisawa, J. F. Wishart, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 9400–9412.
- [13] D. A. Turton, J. Hunger, A. Stoppy, G. Heftner, A. Thoman, M. Walther, R. Buchner, K. Wynne, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11140–11146.
- [14] C. Daguenet, P. J. Dyson, I. Krossing, A. Oleinikowa, J. Slattery, C. Wakai, H. Weingärtner, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12682–12688.
- [15] B. S. Hudson, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 3949–3960.
- [16] C. Roth, T. Peppel, K. Fumino, M. Köckerling, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10419–10423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10221–10224.
- [17] K. Iwata, H. Okajima, S. Saha, H. Hamaguchi, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1174–1181.
- [18] R. Ludwig, A. Wulf, K. Fumino, P. F. Taday, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 349–353.
- [19] A. Wulf, K. Fumino, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 459–463; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 449–453.
- [20] P. A. Hunt, B. Kirchner, T. Welton, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6762–6775.
- [21] F. Dommert, J. Schmidt, B. Qiao, Y. Zhao, C. Krekeler, L. Delle Site, R. Berger, C. Holm, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 224501.
- [22] P. A. Hunt, I. R. Gould, B. Kirchner, *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 9–14.
- [23] S. Zahn, J. Thar, B. Kirchner, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 124506.
- [24] E. I. Izgorodina, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *13*, 4189–41207.
- [25] H. V. Spohr, G. N. Patey, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154504.
- [26] T. Köddermann, K. Fumino, R. Ludwig, J. N. C. Lopes, A. A. H. Pádua, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 1181–1186.
- [27] S. S. Sarangi, S. K. Reddy, S. Balasubramanian, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 1874–1880.
- [28] T. Buffeteau, J. Grondin, Y. Danten, J.-C. Lassègue, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 7587–7592.
- [29] J. Grondin, J.-C. Lassègue, D. Cavagnat, T. Buffeteau, P. Johansson, R. Holomb, *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42*, 733–743.
- [30] M. Mylrajan, T. K. K. Srinivasan, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 1634–1641.
- [31] M. Mylrajan, T. K. K. Srinivasan, *J. Phys. C* **1988**, *21*, 1673–1690.
- [32] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76.
- [33] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [34] W. J. Hurley, I. D. Kuntz, Jr., G. E. Leroi, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3199–3202.
- [35] R. F. Lake, H. W. Thompson, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1966**, *291*, 469–477.
- [36] E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [37] F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, **2005**.
- [38] V. I. Gaiduk, J. K. Vij, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5173–5181.
- [39] N. Miura, T. Kitagawa, K. I. Nishikawa, A. Moon, *Joint 30th International Conference in Infrared and Millimeter Waves and 13th International Conference on Terahertz Electronics*, **2005**.
- [40] V. I. Gaiduk, D. S. F. Crothers, *J. Mol. Liq.* **2006**, *128*, 145–160.
- [41] J.-B. Brubach, A. Mermet, A. Filabozzi, A. Gerschel, P. Roy, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 184509.
- [42] Gaussian09 (Revision B.01), M. J. Frisch, et al., siehe die Hintergrundinformationen.
- [43] S. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.