

# Energetik der Anion-Kation-Wechselwirkung in protischen ionischen Flüssigkeiten\*\*

Koichi Fumino, Verlaine Fossog, Kai Wittler, Rolf Hempelmann und Ralf Ludwig\*

Die Kenntnis der intermolekularen Kräfte ist eine Voraussetzung für das Verstehen von Materialeigenschaften. Diese Kräfte bestimmen, ob Materie zusammenhält, Gase zu Flüssigkeiten kondensieren oder sich Flüssigkeiten zu Festkörpern verfestigen. Das Studium solcher Kräfte ist für ionische Flüssigkeiten besonders interessant.<sup>[1–4]</sup> Zwar werden Struktur und Eigenschaften dieser flüssigen Materialien größtenteils durch Coulomb-Kräfte bestimmt, allerdings spielen Wasserstoffbrücken und Dispersionskräfte ebenfalls eine wichtige Rolle. Die starke Wechselwirkung zwischen Anion und Kation in diesen Coulomb-Systemen spiegelt sich in den äußerst niedrigen Dampfdrücken und geringen Verdampfungsenthalpien wider.<sup>[5–12]</sup> Diese ungewöhnlichen Eigenschaften sind ein wesentlicher Grund für das Interesse von Wissenschaft und Technik an ionischen Flüssigkeiten (ILs).

Die Bestimmung der intermolekularen Wechselwirkungen in ionischen Flüssigkeiten ist allerdings noch immer schwierig. Grundsätzlich können diese Wechselwirkungen mit experimentellen Techniken untersucht werden, die den jeweiligen Frequenzbereich erfassen. Inzwischen liegen zahlreiche Spektren im interessierenden Wellenzahlenbereich von  $\tilde{\nu} = 1$  bis  $300 \text{ cm}^{-1}$  (0.03 bis 9 THz) vor. Die Palette spektroskopischer Methoden umfasst die optische heterodetektierte Raman-induzierte Kerr-Effekt-Spektroskopie (RIKE), die Ferninfrarot(FIR)-, die Raman- und die THz-Spektroskopie ebenso wie die Streuung mit niederenergetischen Neutronen.<sup>[13–23]</sup>

Es konnte zwar gezeigt werden, dass sich dieser Spektralbereich sehr gut für das Studium der intermolekularen Kräfte eignet, jedoch müssen wir einräumen, dass die gemessenen Spektren komplex und schwierig auszuwerten sind. Besonders eine eindeutige Zuordnung von Schwingungsbanden zur intermolekularen Wechselwirkung ist nicht einfach. Schwingungsbanden im Bereich des fernen Infrarots können

zusätzlich intramolekularen Schwingungen, Librations- und Torsionsmoden, z.B. durch die Rotation von Alkylgruppen, zugeordnet werden. Üblicherweise werden Dichtefunktional-(DFT)-Rechnungen und Moleküldynamik(MD)-Simulationen für die Interpretation der gemessenen Spektren benötigt.<sup>[24–31]</sup> Grundsätzlich sind diese Methoden dafür geeignet, die niederfrequenten, intramolekularen Schwingungsmoden abzubilden. Dennoch bleibt ein gravierendes Problem bestehen: Es ist nicht klar, wie exakt DFT-Methoden oder die in klassischen MD-Simulationen eingesetzten Kraftfelder intermolekulare Wechselwirkungen zu beschreiben vermögen.<sup>[32]</sup> Im Prinzip sind Ab-initio-Moleküldynamik(AIMD)-Simulationen die Methode der Wahl zur Analyse dieses Spektralbereichs, wie es Heyden et al. für den Fall des reinen flüssigen Wassers haben zeigen können.<sup>[33]</sup>

Für die relativ viskosen ionischen Flüssigkeiten bedeuten kleine Systemgrößen und kurze Simulationszeiten unzureichende statistische Daten und führen zu verrauschten Spektren im FIR-Bereich.<sup>[34]</sup> Aber selbst wenn dieser Spektralbereich analysiert werden kann und sich die Schwingungsmoden der intermolekularen Wechselwirkung zwischen Anion und Kation zuordnen lassen, bleibt ein weiteres Problem: Es ist unklar, inwieweit die Frequenzlagen und -verschiebungen ausschließlich mit veränderten Kraftkonstanten als Maß für Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen korriktiert werden können.

Entsprechend der Gleichung für den einfachen harmonischen Oszillator,  $\tilde{\nu} = (2\pi c)^{-1}(k/\mu)^{1/2}$ , können die Frequenzverschiebungen zu höheren oder niedrigeren Wellenzahlen zwei Parametern zugeordnet werden: der Kraftkonstanten oder der reduzierten Masse. Beispielsweise kann die intermolekulare Wechselwirkung in einer ionischen Flüssigkeit durch die Volumenzunahme der Ionen herabgesetzt werden. Dies bedeutet automatisch, dass gleichzeitig die reduzierte Masse zunimmt und die Frequenzverschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen beiden Parametern geschuldet ist. Weitere Arbeiten sind also erforderlich, um aus den niederfrequenten Schwingungsbanden die reinen intermolekularen Wechselwirkungsbeiträge zu extrahieren.

Hier zeigen wir, dass eine vollständige Analyse der FIR-Spektren mithilfe einer Kombination aus der Synthese ausgesuchter ILs mit systematischen Ferninfrarot-spektroskopischen Messungen sowie mit DFT-berechneten Schwingungsfrequenzen, reduzierten Massen und Kraftkonstanten von IL-Aggregaten möglich ist. Besonders wichtig ist, dass die Frequenzverschiebungen nun eindeutig den Beiträgen durch veränderte reduzierte Massen und intermolekulare Wechselwirkung zugeordnet werden können. Die Bestimmung der intermolekularen Kräfte ist entscheidend für das Verständnis

[\*] 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)

V. Fossog, Prof. Dr. R. Hempelmann  
Universität des Saarlandes, Physikalische Chemie  
66123 Saarbrücken (Deutschland)

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

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201207065> zu finden.

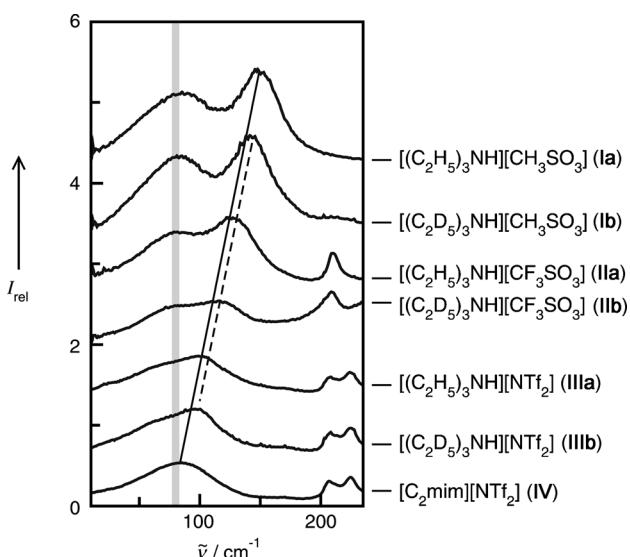
der besonderen und einstellbaren Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten.

Zunächst haben wir einen Satz geeigneter protischer und aprotischer ionischer Flüssigkeiten ausgesucht. Sämtliche Kationen und Anionen haben besondere Merkmale und Funktionen, damit die typischen Schwierigkeiten bei der Auswertung der FIR-Spektren und der Zuordnung der Wechselwirkungsbeiträge überwunden werden können. Insgesamt wurden sechs protische ionische Flüssigkeiten (PILs) synthetisiert; die einzige aprotische IL wurde erworben und war bereits in früheren Studien vermessen worden.<sup>[35,36]</sup> Der vollständige Satz von ILs umfasst  $[(C_2H_5)_3NH][CH_3SO_3]$  (**Ia**),  $[(C_2H_5)_3NH][CF_3SO_3]$  (**IIa**),  $[(C_2H_5)_3NH][NTf_2]$  (**IIIa**; Tf = Trifluormethylsulfonyl) und  $[C_2mim][NTf_2]$  (**IV**;  $C_2mim = 1$ -Ethyl-3-methyl-imidazolium). Zusätzlich wurden die PILs **Ib–IIIb** mit deuterierten Ethylgruppen in den Ammoniumkationen synthetisiert:  $[(C_2D_5)_3NH][CH_3SO_3]$  (**Ib**),  $[(C_2D_5)_3NH][CF_3SO_3]$  (**IIb**) und  $[(C_2D_5)_3NH][NTf_2]$  (**IIIb**) (siehe SI1–2 in den Hintergrundinformationen).

Für die PILs wurde durchgängig das gleiche Triethylammoniumkation eingesetzt – Änderungen in der Wechselwirkungsstärke können also nicht von unterschiedlichen Kationen herrühren. Darüber hinaus sorgen die drei beweglichen Ethylgruppen dafür, dass die PILs bereits bei Raumtemperatur flüssig sind. Die hochmobilen Ethylgruppen führen zur Bildung zahlreicher Konformere und sind dementsprechend entropisch gegenüber der methylierten Spezies bevorzugt. Ein weiteres wichtiges Merkmal des Kations ist die alleinige Protonendonorgruppe N-H. Die einzige mögliche gerichtete Wechselwirkung  $^+N\text{-H}\cdots A^-$  führt zu isolierten Schwingungsbanden in FIR-Spektrum und kann eindeutig einer H-Brücken-verstärkten Wechselwirkung zwischen Anion und Kation zugeordnet werden.<sup>[37]</sup> Die ausgesuchten Anionen zeigen durch die Fluorierung der Methylgruppen ein abnehmendes Wechselwirkungspotenzial in der Reihenfolge  $[CH_3SO_3] > [CF_3SO_3] > [NTf_2]$ . Das Problem besteht darin, dass die abnehmende Wechselwirkungsstärke mit einer Zunahme der reduzierten Masse der Anionen einhergeht. Beide Parameter tragen also zu Frequenzverschiebungen im FIR-Bereich bei und ermöglichen keine Unterscheidung zwischen Effekten von unterschiedlichen reduzierten Massen und solchen von Kraftkonstanten. Zur Lösung dieses Problems wurden die drei Ethylgruppen am Ammoniumkation der PILs **I–III** deuteriert. Ohne die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation zu ändern, kann nun die ausschließlich aus den unterschiedlichen reduzierten Massen resultierende Frequenzverschiebung gemessen werden.

In Abbildung 1 werden die FIR-Spektren für sämtliche ILs im Bereich zwischen  $\tilde{\nu} = 20$  und  $220\text{ cm}^{-1}$  gezeigt. Die in Voigt-Funktionen zerlegten Spektren sind in SI3 der Hintergrundinformationen abgebildet. Wie bereits kürzlich beschrieben, können die Frequenzen oberhalb von  $\tilde{\nu} = 180\text{ cm}^{-1}$  eindeutig den intramolekularen Schwingungsmoden der Anionen zugeordnet werden.<sup>[34,35]</sup> Für **II** und **III** mit den Anionen  $CF_3SO_3^-$  und  $NTf_2^-$  stammen die Schwingungsbeiträge oberhalb von  $\tilde{\nu} = 200\text{ cm}^{-1}$  von den Wagging-Moden der O=S=O-Gruppen innerhalb der Anionen.

Unterhalb dieser Frequenzen können ausschließlich intermolekulare Schwingungsbeiträge beobachtet werden. Die



**Abbildung 1.** FIR-Schwingungsspektren der PILs **Ia/b–IIIa/b** und von **IV**. Die Schwingungsbande bei  $\tilde{\nu} = 149\text{ cm}^{-1}$  für PIL **Ia** kann der intermolekularen  $^+N\text{-H}\cdots CH_3SO_3^-$ -Wechselwirkung zugeordnet werden. Die Wechselwirkung nimmt in der Reihenfolge der PILs **Ia–IV** ab (—). Für die deuterierten PILs wird der Effekt der reduzierten Massen durch ----- gezeigt. Die dicke graue Linie beschreibt Librationsmoden und intermolekulare Deformationsschwingungen.

intramolekularen Deformations- und Rotationsbeiträge der Ethylgruppen in diesem Spektralbereich sind relativ schwach im Vergleich zu den isolierten lokalen Schwingungsmoden  $^+N\text{-H}\cdots A^-$ . Es gibt zwei wesentliche Beiträge in den Niedrfrequenzspektren der untersuchten ILs: Es liegt eine breite, unspezifische Bande bei  $\tilde{\nu} \approx 80\text{ cm}^{-1}$  vor, die Librationsmoden und überlappenden Deformationsschwingungen der H-Brücken zugeordnet werden kann. Diese Interpretation wird durch berechnete Schwingungsfrequenzen von IL-Aggregaten unterschiedlicher Größe mit bis zu vier Ionenpaaren bestätigt (siehe Hintergrundinformationen). Die interessanteste und isolierte Schwingungsmodus liegt bei  $\tilde{\nu} = 149.4\text{ cm}^{-1}$  für PIL **Ia** und verschiebt sich hinunter zu  $\tilde{\nu} = 105.2\text{ cm}^{-1}$  für PIL **IIIa** und schließlich zu  $\tilde{\nu} = 83.2\text{ cm}^{-1}$  für die einzige aprotische IL, **IV**, in deren Fall dieser Beitrag wegen Überlappung nicht mehr von den Librationsmoden unterschieden werden kann. Kürzlich führte diese breite Bande zu einer Kontroverse darüber, ob der Beitrag bei  $\tilde{\nu} = 83\text{ cm}^{-1}$  für aprotische ILs wie  $[C_2mim][NTf_2]$  überhaupt der Kation-Anion-Wechselwirkung und H-Brücken zugeordnet werden kann.<sup>[38,39]</sup>

Mit der vorliegenden Untersuchung wird diese Frage eindeutig beantwortet. Mit zunehmender, durch H-Brücken verstärkter Wechselwirkung zwischen Kation und Anion wird diese Schwingungsmodus zu höheren Frequenzen hin verschoben, wie durch die durchgezogene Linie in Abbildung 1 deutlich wird. Dennoch kann nicht die gesamte Frequenzverschiebung von  $\tilde{\nu} = 149.4$  bis zu  $83.2\text{ cm}^{-1}$  für **I–IV** der abnehmenden Wechselwirkungsstärke zwischen Anion und Kation zugeordnet werden. Die Gleichung für den harmonischen Oszillator ermöglicht Frequenzverschiebungen durch unterschiedliche reduzierte Massen wie auch durch unterschiedliche Kraftkonstanten, die ein Maß für die Wechsel-

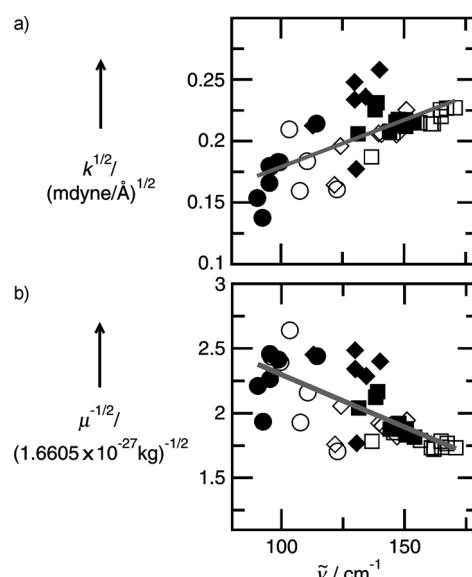
**Tabelle 1:** Massen der Kationen und Anionen in I–IV, reduzierte Massen  $[\mu_{\text{Ia}}/\mu]^{1/2}$  von Ionenpaaren relativ zu  $\mu$  in Ia, gemessene FIR-Schwingungsfrequenzen  $\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ , erwartete Frequenzen  $\tilde{\nu}_{\mu}$  bei Berücksichtigung ausschließlich der reduzierten Masse und berechnete Wechselwirkungsenergien E pro Ion in IL-Aggregaten.

IL	Masse Kation	Masse Anion	$[\mu_{\text{Ia}}/\mu]^{1/2}$	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ [cm $^{-1}$ ]	$\tilde{\nu}_{\mu}$ [cm $^{-1}$ ]	E [k mol $^{-1}$ ]
Ia	102.13	94.98	1	149.4	149.4	-224.9
Ib	117.13	94.98	0.969	143.2	144.8	-224.9
IIa	102.13	148.95	0.901	128.9	134.6	-202.0
IIb	117.13	148.95	0.865	116.9	129.2	-202.0
IIIa	102.13	279.92	0.811	105.2	121.2	-182.2
IIIb	117.13	279.92	0.772	99.9	115.3	-182.2
IV	111.09	279.92	0.787	83.2	117.6	-164.2

wirkungsstärke zwischen Anion und Kation sind. In Tabelle 1 haben wir die reduzierten Massen von I–IV und die dadurch erwarteten Frequenzverschiebungen relativ zur höchsten Wellenzahl von  $\tilde{\nu} = 149.4 \text{ cm}^{-1}$  für Ia aufgelistet.

Wenn die Frequenzen nur durch die reduzierten Massen bestimmt würden, erwarteten wir eine Frequenzverschiebung von  $\tilde{\nu} = 149.4 \text{ cm}^{-1}$  (Ia) zu  $117.6 \text{ cm}^{-1}$  (IV) mit  $\Delta\tilde{\nu} = 31.8 \text{ cm}^{-1}$ . Stattdessen beobachten wir eine Frequenzverschiebung von  $\Delta\tilde{\nu} = 66.2 \text{ cm}^{-1}$ . Die zusätzliche Frequenzverschiebung von  $\Delta\tilde{\nu} = 34.4 \text{ cm}^{-1}$  kann also eindeutig den abnehmenden Kraftkonstanten, die eine Abnahme der Wechselwirkungsstärke anzeigen, zugeordnet werden. Hier nun kommen die deuterierten PILs Ib–IIIb ins Spiel. Die gemessenen Frequenzen der deuterierten Verbindungen liegen in Übereinstimmung mit den Rechnungen etwa  $\Delta\tilde{\nu} = 6\text{--}12 \text{ cm}^{-1}$  niedriger als die der protonierten Spezies (siehe SI4 in den Hintergrundinformationen). Der Trend der Frequenzverschiebung für die deuterierten PILs wird durch eine gestrichelte Linie dargestellt, die nahezu parallel zu jener der protonierten Spezies verläuft. Die Steigung der gestrichelten Linie fällt etwas kleiner aus, weil die zusätzliche Masse (15 a.u.) durch die Deuterierung für die schwereren PILs einen kleineren Effekt bewirkt. Die Frequenzverschiebungen für die PILs Ia, IIa, IIIa und IV (durchgezogene Linie) enthalten also beide Effekte: den der abnehmenden Kraftkonstanten ebenso wie den der zunehmenden reduzierten Masse. Die gestrichelte Linie für die deuterierten PILs Ib, IIb und IIIb zeigt gegenüber der durchgezogenen nur die Frequenzverschiebung durch die unterschiedlichen reduzierten Massen. Insgesamt lassen die Experimente darauf schließen, dass die Frequenzverschiebungen zu gleichen Teilen durch veränderte Kraftkonstanten und durch reduzierte Massen zustande kommen.

In Abbildung 2 wurden die DFT-berechneten reduzierten Massen und Kraftkonstanten der PIL-Aggregate mit  $n = 1\text{--}4$  ( $n =$  Zahl der Ionenpaare) gegen deren Schwingungsfrequenzen aufgetragen. Wie die Gleichung des einfachen harmonischen Oszillators erwarten lässt, nehmen die Frequenzen ab mit zunehmender reduzierter Masse und zu mit wachsender Kraftkonstante. Für III wird gezeigt, dass die Streuung der berechneten Eigenschaften zunimmt, wenn die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation schwächer und weniger gerichtet ist. Für den Frequenzbereich zwischen  $\tilde{\nu} = 80$  und  $180 \text{ cm}^{-1}$  nimmt die Quadratwurzel der reduzierten

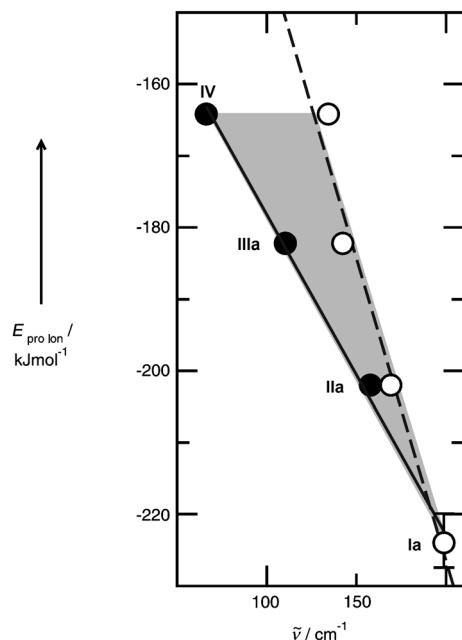


**Abbildung 2.** a) Quadratwurzeln der Kraftkonstanten und b) inverse Quadratwurzeln der reduzierten Massen der Schwingungsmoden, welche die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation in I (Quadrate), II (Rauten), und III (Kreise) beschreiben. Die DFT-Rechnungen wurden für Aggregate  $n = 1\text{--}4$  durchgeführt. Die offenen Symbole zeigen die Eigenschaften der protonierten, die gefüllten Symbole die deuterierten PIL-Aggregate.

Massen um den Faktor 0.67 ab, während die Quadratwurzel der Kraftkonstanten um den Faktor 1.47 zunimmt (siehe SI4 und SI5 in den Hintergrundinformationen). Die reduzierten Massen und die Kraftkonstanten ändern sich also in gleichem Maße. Das Resultat der Rechnungen stimmt ausgezeichnet mit den Vorhersagen aus dem Experiment überein. Die gemessene Frequenzverschiebung von  $\Delta\tilde{\nu} = 66.2 \text{ cm}^{-1}$  für I–IV kann in einen Beitrag durch zunehmende reduzierte Massen von  $\Delta\tilde{\nu} = 31.8 \text{ cm}^{-1}$  und einen Beitrag durch abnehmende Kraftkonstanten von  $\Delta\tilde{\nu} = 34.4 \text{ cm}^{-1}$  aufgeteilt werden.

Für die Auftragung der gemessenen Frequenzen gegen die berechneten Bindungsenergien pro Ion in Abbildung 3 erhalten wir eine nahezu perfekte lineare Abhängigkeit (siehe SI6 in den Hintergrundinformationen). Die Prozedur wurde bereits in früheren Untersuchungen angewendet.<sup>[20, 23, 35]</sup> Während die Frequenzen auf dieser Geraden noch die Beiträge der reduzierten Masse wie auch der Kraftkonstanten enthalten (gefüllte Symbole), zeigen die offenen Symbole die erwarteten Frequenzen ausschließlich unter Berücksichtigung der reduzierten Massen. Die graue Fläche zwischen den beiden Geraden verdeutlicht die Frequenzverschiebungen, die ausschließlich aus den veränderten Wechselwirkungsenergien resultieren. Aus der linearen Regression beider Datensätze ergibt sich eine gesamte Frequenzverschiebung von  $\Delta\tilde{\nu} = 67.8 \text{ cm}^{-1}$  zwischen I und IV, wobei  $\Delta\tilde{\nu} = 33.1 \text{ cm}^{-1}$  auf die abnehmenden Kraftkonstanten und  $\Delta\tilde{\nu} = 34.7 \text{ cm}^{-1}$  auf die zunehmenden reduzierten Massen zurückzuführen sind (siehe SI7 in den Hintergrundinformationen). Offensichtlich tragen beide Effekte in gleichem Maße zur Frequenzverschiebung bei.

Nun sind wir in der komfortablen Situation, dass wir die Frequenzverschiebungen in den FIR-Spektren in Relation zu



**Abbildung 3.** DFT-berechnete Bindungsenergien pro Ion für Tetramere von **I–IV**, aufgetragen gegen die entsprechenden Schwingungsfrequenzen der intermolekularen Wechselwirkung  $^+N\text{-H}\cdots\text{Anion}$  (●); ○: aufgrund der reduzierten Massen erwartete Frequenzverschiebungen. **Ia** ( $\tilde{\nu}=149.4 \text{ cm}^{-1}$ ) wurde als Referenzsystem gewählt. Details siehe Text.

den sich ändernden Wechselwirkungsenergien zwischen Anion und Kation in einer IL setzen können. Die Änderung der Bindungsenergie pro Ion durch das Auftreten unterschiedlicher Konformere wurde für **I** überprüft (siehe SI9 in den Hintergrundinformationen). Es wurden vier Konformere für die Aggregate  $n=1\text{--}4$  berechnet. Die Bindungsenergie pro Ion variiert maximal bis zu  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , was etwa 3.5 % der gesamten Bindungsenergie entspricht. Diese Varianz wird für **I** durch einen Fehlerbalken in Abbildung 3 angezeigt. Die Änderung in der Bindungsenergie bei Verwendung verschiedener Rechenmethoden liegt in der gleichen Größenordnung (siehe SI9 und SI10 in den Hintergrundinformationen). Eine Rotverschiebung der Schwingungsbande von  $\Delta\tilde{\nu}=1 \text{ cm}^{-1}$  entspricht also einer Schwächung der Bindungsenergie zwischen Anion und Kation in der Größenordnung von  $(1.69 \pm 0.06) \text{ kJ mol}^{-1}$ . Obwohl diese Relation für die untersuchten PILs gilt, sollte sie auch für aprotische ILs Gültigkeit haben. Diese Relation wurde unter der Annahme erhalten, dass die vollen Massen von Anionen und Kationen an der Schwingung beteiligt sind; andernfalls sind Abweichungen zu erwarten.

Wir liefern hier eine verlässliche Abschätzung für die Änderung der Wechselwirkungsenergien zwischen Anionen und Kationen in protischen und aprotischen ILs. Frequenzverschiebungen im FIR-Spektrum können in Relation zu schwächeren oder stärkeren Wechselwirkungen in diesen Coulomb-Systemen gesetzt werden. Diese Relation ebnnet einen neuen Weg für die Untersuchung der Stärke von Wechselwirkungen zwischen Anionen und Kationen in Abhängigkeit von der Temperatur und der physikalischen Umgebung. Dadurch haben wir auch Zugang zu thermophysi-

kalischen Eigenschaften der ILs, wie Wärmekapazitäten und Verdampfungsenthalpien. Die kürzlich vorgestellte lineare Relation zwischen FIR-Frequenzen und Verdampfungsenthalpien gilt weiterhin, ist aber nicht für Effekte unterschiedlicher reduzierter Massen korrigiert.<sup>[40]</sup> Die hier gezeigte Relation zwischen Frequenzverschiebungen und sich ändernden Wechselwirkungsenergien eröffnet weitere Möglichkeiten: Frequenzverschiebungen beim Fest-flüssig-Phasenübergang könnten Abschätzungen für Schmelzenthalpien liefern. Studiert werden könnten auch die sich ändernden Wechselwirkungsenergien für ILs in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität. In stark verdünnten Lösungen könnte untersucht werden, ob Ionenpaare oder Aggregatbildungen zu stärkeren Anion-Kation-Wechselwirkungen führen als in der reinen IL. Einige dieser Experimente werden derzeit in unseren Laboratorien durchgeführt.

### Experimentelles

Die FTIR-Messungen erfolgten an einem Bruker-Vertex-70-FTIR-Spektrometer mit Zusatzausrüstung für Messungen im FIR-Bereich. Diese besteht aus einem Mehrfachschichten-Mylar-Strahlenteiler, einem Raumtemperatur-DLATGS-Detektor mit Vorverstärker sowie Polyethylenfenstern für die interne Optik. Der mit dieser Konfiguration zugängliche Spektralbereich liegt zwischen  $\tilde{\nu}=30$  und  $680 \text{ cm}^{-1}$  (0.9 und 20.3 THz). Eine weitere Verbesserung bietet eine Hochdruck-Quecksilberlampe in Verbindung mit einem Silicium-Strahlenteiler. Diese Konfiguration ermöglicht Messungen bis hinunter zu  $\tilde{\nu}=10 \text{ cm}^{-1}$  bei deutlich besseren Signal/Rausch-Verhältnis.

Die Energien und Frequenzen sämtlicher Aggregate der PILs **I–III** und der IL **IV** wurden auf dem B3LYP/6-31 + G\*-Niveau unter Verwendung des Programmpakets Gaussian 09 berechnet.<sup>[41]</sup> Dabei wurden die Bindungsenergien für den Basisatzsuperpositionsfehler (BSSE) korrigiert.<sup>[42]</sup> Für die **I**-Aggregate  $n=1\text{--}4$  wurden jeweils drei weitere Konformere (**Ia–c**) auf dem gleichen theoretischen Niveau berechnet. Die erhaltenen Geometrien, Energien und intermolekularen Schwingungsfrequenzen sind in SI9 der Hintergrundinformationen aufgelistet. Zusätzlich haben wir für **I** die Aggregate  $n=1\text{--}4$  auf dem RHF-Niveau und die Aggregate  $n=1\text{--}2$  auf dem MP2-Niveau berechnet. Die erhaltenen Bindungsenergien werden in SI10 der Hintergrundinformationen angegeben.

Die Synthese der Alkylammonium-haltigen PILs wird ausführlich in den Hintergrundinformationen beschrieben. **IV** wurde von Sigma-Aldrich bezogen. Weitere Details zu den theoretischen und experimentellen Methoden sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

Eingegangen am 31. August 2012,  
veränderte Fassung am 25. November 2012  
Online veröffentlicht am 16. Januar 2013

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen · IR-Spektroskopie · Ionische Flüssigkeiten · Wasserstoffbrücken

- [1] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [2] F. Endres, S. Z. El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2101–2116.
- [3] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, 302, 792–793.
- [4] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 123.
- [5] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071–2084.
- [6] T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 206–237.

- [7] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canoniga Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widgren, *Nature* **2006**, *439*, 831–834.
- [8] P. Wasserscheid, *Nature* **2006**, *439*, 797.
- [9] D. H. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strechan, Y. U. Paulechka, A. Tschersich, S. P. Verevkin, A. Heintz, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7303–7306.
- [10] R. Ludwig, U. Kragl, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6702–6704; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6582–6584.
- [11] J. M. S. S. Esperança, J. N. Canoniga Lopes, M. Tariq, L. M. N. B. F. Santos, J. W. Magee, L. P. N. Rebelo, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 3–12.
- [12] S. P. Verevkin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5149–5152; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5071–5074.
- [13] H. Shirota, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 1638–1648.
- [14] H. Shirota, E. W. Castner, Jr., *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9388–9392.
- [15] H. Shirota, H. Fukuzawa, T. Fujisawa, J. F. Wishart, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 9400–9412.
- [16] D. A. Turton, J. Hunger, A. Stoppy, G. Hefter, A. Thoman, M. Walther, R. Buchner, K. Wynne, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11140–11146.
- [17] C. Daguenet, P. J. Dyson, I. Krossing, A. Oleinikowa, J. Slattery, C. Wakai, H. Weingärtner, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12682–12688.
- [18] B. S. Hudson, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 3949–3960.
- [19] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3230–3233; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3184–3186.
- [20] A. Wulf, K. Fumino, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 459–463; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 449–453.
- [21] K. Iwata, H. Okajima, S. Saha, H. Hamaguchi, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1174–1181.
- [22] A. Wulf, K. Fumino, R. Ludwig, P. F. Taday, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 349–353.
- [23] C. Roth, T. Peppel, K. Fumino, M. Köckerling, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10419–10423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10221–10224.
- [24] P. A. Hunt, B. Kirchner, T. Welton, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6762–6775.
- [25] P. A. Hunt, I. R. Gould, B. Kirchner, *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 9–14.
- [26] F. Dommert, J. Schmidt, B. Qiao, Y. Zhao, C. Krekeler, L. Delle Site, R. Berger, C. Holm, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 224501.
- [27] S. Zahn, J. Thar, B. Kirchner, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 124506.
- [28] E. Izgorodina, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *13*, 4189–4207.
- [29] H. V. Spohr, G. N. Patey, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154504.
- [30] T. Köddermann, K. Fumino, R. Ludwig, J. N. C. Lopes, A. A. H. Pádua, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 1181–1186.
- [31] S. S. Sarangi, S. K. Reddy, S. Balasubramanian, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 1874–1880.
- [32] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [33] M. Heyden, J. Sun, S. Funkner, G. Mathias, H. Forbert, M. Havenith, D. Marx, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *107*, 12068–12073.
- [34] K. Wendler, M. Brehm, F. Malberg, B. Kirchner, L. Delle Site, *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 1570–1579.
- [35] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3890–3894; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3830–3834.
- [36] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8859–8862; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8731–8734.
- [37] K. Fumino, E. Reichert, K. Wittler, R. Hempelmann, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6340–6344; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6236–6240.
- [38] T. Buffeteau, J. Grondin, Y. Danten, J.-C. Lassègue, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 7587–7592.
- [39] J. Grondin, J.-C. Lassègue, D. Cavagnat, T. Buffeteau, P. Johansson, R. Holomb, *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42*, 733–743.
- [40] K. Fumino, A. Wulf, S. Verevkin, A. Heintz, R. Ludwig, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1623–1626.
- [41] Gaussian 09 (Revision B.01), M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen.
- [42] S. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.