

Ionenspezies in Mischungen aus protischen ionischen Flüssigkeiten und Wasser: Übergang von Kontakt- zu solvensseparierten Ionenpaaren**

Peter Stange, Koichi Fumino und Ralf Ludwig*

Ionische Flüssigkeiten (ILs) gewinnen aufgrund ihrer Anwendungsmöglichkeiten in der Synthese, als Elektrolyt, in photochemischen Zellen, bei Trennprozessen und in der Katalyse zunehmend an Bedeutung.^[1–4] Eine der Besonderheiten von ILs und wesentlich für deren Eigenschaften ist die Bildung von Ionenpaaren. Ionenpaarbildung ist das Ergebnis der Wechselwirkungsbilanz zwischen Ionen und Solvensmolekül beziehungsweise Kation und Anion.^[5–9] Dies gilt in besonderer Weise für ionische Flüssigkeiten, da die durch eine Mischung aus Coulomb-Kräften, Wasserstoffbrücken (H-Brücken) und Dispersionskräften bestimmte Anion-Kation-Wechselwirkung für die besonderen Eigenschaften der Coulomb-Flüssigkeiten verantwortlich sind.^[10–12] Ist die Anion-Kation-Wechselwirkung stark, so dominieren Kontaktionenpaare (CIPs, „contact ion pairs“). Sind die Wechselwirkungen zwischen Ionen und Solvensmolekül stärker, so herrschen solvensseparierte Ionenpaare (SIPs, „solvent-separated ion pairs“) vor.^[5]

Für aprotische ionische Flüssigkeiten (APILs) ist bekannt, dass die Zugabe von hydrophoben organischen Lösungsmitteln wie Chloroform oder Benzol zum Zerreißen des Coulomb-Netzwerks führen.^[3,13] In hoch verdünnten Systemen bilden sich neutrale Aggregate und CIPs, die eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit zur Folge haben.^[13] Berichtet wurde auch über APILs $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ in Mischungen mit Wasser. Ein besonderer Akzent wurde dabei auf den wasserarmen Bereich gelegt.^[14–16] Beobachtet wurden starke Wechselwirkungen zwischen Anionen und Wassermolekülen, während die intermolekulare Wechselwirkung zwischen Anion und Kation nahezu unverändert bleibt.^[14,15] Die Situation für protische ionische Flüssigkeiten (PILs) kann ganz anders aussehen. Ein besonderes Merkmal von PILs ist der mögliche Protonentransfer von der Brønsted-Säure zur Brønsted-Base, was zur Bildung von Protondonor- und Protonakzeptorstellen sowie H-Brücken führt.^[17–24] Die üblichen

Definitionen zur Unterscheidung von Ionenpaaren oder Komplexen sind hier nicht mehr gültig. CIPs in PILs werden durch langreichweitige nichtgerichtete elektrostatische Kräfte ebenso zusammengehalten wie durch kurzreichweitige und räumlich gerichtete Wechselwirkungen des Donor-Akzeptor-Typs.^[5] CIPs können also bereits in der reinen PIL vorliegen. Dies gilt besonders für PILs mit Trialkylammonium als Kation. Neben Coulomb-Wechselwirkungen führen hier starke und gerichtete H-Brücken zwischen der N-H-Bindung des Kations und dem Sauerstoffatom der Anionen zu CIPs in der reinen Flüssigkeit.^[23] Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen haben gezeigt, dass die Wechselwirkungsenergie in Abhängigkeit von der spezifischen Natur von Anion und Kation zwischen 300 und 500 kJ mol^{−1} groß sind.^[25–31] Kürzlich konnten wir zeigen, dass die Anion-Kation-Wechselwirkung mithilfe der Ferninfrarot(FIR)-Spektroskopie untersucht werden kann.^[32–37] Niederfrequente Schwingungsmoden zwischen 100 und 180 cm^{−1} konnten eindeutig der Anion-Kation-Wechselwirkung oder induktiven Effekten aufgrund unterschiedlich langer Alkylketten am Kation zugeschrieben werden.^[23] Für die Untersuchung des Übergangs von CIPs zu SIPs wird ein polares Lösungsmittel wie Wasser benötigt, damit die starken Anion-Kation-Wechselwirkungen aufgebrochen werden können. Anders als die APIL $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ weisen PILs mit Trialkylammonium als Kation ausgeprägte Schwingungsmoden im Niederfrequenzbereich auf, die als empfindliche Sonden für die Änderung der Anion-Kation-Wechselwirkung durch die Verdünnung mit Wasser eingesetzt werden können.^[15,23]

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung ist die Beantwortung folgender Fragen: Wie viele Wassermoleküle werden benötigt, um die stark gebundenen Kontaktionenpaare zu zerreißen? Und wie erfolgt der Übergang von einem Kontakt- zu einem solvensseparierten Ionenpaar? Diese wichtigen Fragen können mit einem ausgesuchten Satz von PILs, gemessenen Differenzspektren im FIR-Bereich sowie DFT-berechneten Energien und Frequenzen von PIL-Wasser-Aggregaten adressiert werden. Für die hier untersuchten PILs lautet die „magische Zahl“ der für den Übergang von einem CIP zu einem SIP benötigten Wassermoleküle vier. Der Übergang kann aufgrund der starken Wechselwirkung der Wassermoleküle mit dem Anion und substanziellen kooperativen Effekten zwischen den Wassermolekülen selbst im Wesentlichen enthalpisch begründet werden. Die hier vorgestellten Experimente und Berechnungen werfen ein neues Licht auf die Speziesbestimmung von PILs in Wasser und liefern eine Erklärung auf molekularer Ebene.

Die FIR-Spektroskopie ist in Verbindung mit DFT-Rechnungen ein leistungsfähiges Verfahren zur Untersuchung der Speziesbestimmung von PILs in wässrigen Lösun-

[*] P. Stange, Dr. K. Fumino, 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)

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt durch das DFG Schwerpunktprogramm 1191 „Ionische Flüssigkeiten“ und den Sonderforschungsbereich SFB 652. Wir bedanken uns bei Verlaïne Fossog (Physikalische Chemie, Universität des Saarlandes) für die Bereitstellung der protischen ionischen Flüssigkeit TEAMS.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209609> zu finden.

gen. Im Fokus steht dabei der Übergang von CIPs zu SIPs in solchen Coulomb-Systemen. Dies wird gezeigt für die PIL Triethylammoniummethysulfonat $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ (TEAMS) bei Wasserkonzentrationen von 50, 70, 80 und 90 Mol-%. Die Spektren des reinen TEAMS und des reinen Wassers (siehe die Hintergrundinformationen, SI1) werden als Hintergrundspektren eingesetzt, um die Beiträge der reinen ionischen und molekularen Flüssigkeiten zu subtrahieren. Wie kürzlich gezeigt, können die Schwingungsbanden bei 150 cm^{-1} im PIL-Spektrum den Anion-Kation-Wechselwirkungen entlang der $^+\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ -Bindung zugeordnet werden.^[23] Der wesentliche Beitrag im Wasserspektrum ist eine breite Schwingungsbande bei etwa 200 cm^{-1} , die gewöhnlich den intermolekularen Wechselwirkungen im ausgedehnten H-Brücken-Netzwerk des Wassers zugeschrieben wird.^[38–42] Gezeigt werden die Differenzspektren der TEAMS-Wasser-Mischungen gegen reines TEAMS und reines Wasser in Abbildung 1. Diese Differenzspektren konnten nur aufgrund einer sehr kleinen optischen Weglänge von $6\text{ }\mu\text{m}$ gemessen werden. Der Kerngedanke dieser Messungen wird beispielhaft für die Differenzspektren der 50 Mol-%igen PIL-Wasser-Mischung erläutert. Wird das reine Wasserspektrum vom Spektrum der Mischung abgezogen, dann verbleiben positive Beiträge für die Schwingungsmoden der TEAMS- und der TEAMS-Wasser-Wechselwirkung. Negative Intensitäten können den fehlenden Wasserbeiträgen zugeordnet werden. Wird umgekehrt das Spektrum für das reine TEAMS abgezogen, dann stammen positive Beiträge von Wasser-Wasser- oder TEAMS-Wasser-Wechselwirkungen. Negative Intensitäten kommen aufgrund geringerer TEAMS-Konzentrationen zustande.

Beide Differenzspektren der 50 Mol-%igen Mischung lassen den Schluss zu, dass die CIPs in vollem Umfang erhalten bleiben. Dies wird durch die nahezu gleich intensiven positiven wie negativen Schwingungsbanden deutlich, die typisch für das reine TEAMS sind. Offensichtlich treten die TEAMS-Wasser-Schwingungsbanden in einem ähnlichen Frequenzbereich auf wie die des reinen Wassers. Wenn wir nun kontinuierlich die Wasserkonzentration von 50 auf 90 Mol-% erhöhen, ändern sich die Differenzspektren charakteristisch. Im Differenzspektrum, das gegen das reine Wasser gemessen wurde, ist nun die typische Schwingungsmoden für die Anion-Kation-Wechselwirkung (150 cm^{-1}) verschwunden. Gleichzeitig zeigt sich ein neues Maximum bei etwa 180 cm^{-1} . Im zweiten Differenzspektrum sind die negativen Banden des reinen TEAMS nun ausgeprägter. Offensichtlich verringert sich in den Mischungen mit zunehmender Wasserkonzentration die Zahl der CIPs deutlich. Gleichzeitig wächst die Intensität der TEAMS-Wasser-Banden stark an. Der Kreuzungspunkt der Differenzspektren liegt bei 180 cm^{-1} . Hier nimmt die Intensität mit der Wasserkonzentration deutlich zu. Dieser Beitrag kann nicht der Anion-Wasser-Wechselwirkung zugeordnet werden, die bei etwa 200 cm^{-1} liegt. Zudem sind bei dieser Konzentration sämtliche Protonenakzeptorstellen des Methylsulfonatanions besetzt. Daraus schließen wir, dass durch den Übergang von CIPs zu SIPs oberhalb von 80 Mol-% Wasser eine Kation-Wasser-Wechselwirkung über $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}(\text{Wasser})$ möglich ist und zum Differenzspektrum beiträgt. Diese Interpretation

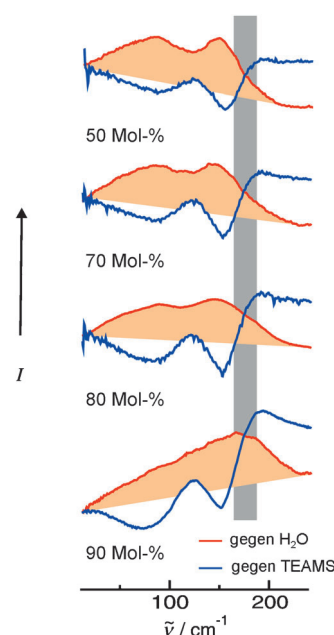


Abbildung 1. Ferninfrarot (FIR)-Differenzspektren der Mischungen von Triethylammoniummethysulfonat $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ (TEAMS) mit Wasser. Die Differenzspektren erhält man durch Subtraktion der Spektren von reinem Wasser (rote Linie) und reinem TEAMS (blaue Linie). Die Schwingungsbanden bei 150 cm^{-1} können in beiden Differenzspektren den verbliebenen oder fehlenden Beiträge durch die intermolekulare $^+\text{N}-\text{H}\cdots\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ -Wechselwirkung zugeordnet werden. Mit steigender Wasserkonzentration verschwindet dieser Beitrag; er wird ab 80 Mol-% Wasserkonzentration durch ein neues Bandenmaximum bei 180 cm^{-1} ersetzt (grauer Balken).

der Differenzspektren wird durch DFT-Rechnungen an isolierten CIPs, hydratisierten CIPs und SIPs von TEAMS gestützt (siehe Abbildung 2 und SI2).

Die entsprechenden strukturellen und energetischen Eigenschaften dieser Konfigurationen werden in Abbildung 3 und Abbildung 4 gezeigt. Die 50 Mol-%ige PIL-Wasser-Mischung wird durch die Struktur CIP + 1W dargestellt. Das Wassermolekül wechselwirkt mit einem CIP über eine freie Protonenakzeptorstelle des Methylsulfonatanions. Dies ist aus Untersuchungen im mittleren Infrarotbereich für kleine Wasserkonzentrationen in APILs bekannt. Typischerweise bildet ein Wassermolekül in 1:2-Komplexen zwei H-Brücken zu zwei Anionen aus.^[43–46] In Struktur CIP + 1W ist zwar das CIP intakt, dennoch wird die abgeschwächte Wechselwirkung durch eine Verkürzung der N-H-Bindung und eine Aufweitung der intermolekularen N-H \cdots O(Anion)-Bindung angezeigt (Abbildung 3). Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den Verschiebungen zu höheren Frequenzen $\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ für die intramolekulare Schwingung der N-H-Bindung des Kations und zu geringeren Frequenzen $\tilde{\nu}_{\text{NH}\cdots\text{O}(\text{Anion})}$ für die intermolekulare Anion-Kation-Wechselwirkung wider.

Die Addition eines zweiten Wassermoleküls bildet eine 66 Mol-%ige Wasser-TEAMS-Mischung ab. Auch dieses Wassermolekül bevorzugt eine Wechselwirkung mit dem Anion über eine zweite verfügbare Bindungsstelle am Sauerstoff. Das CIP ist immer noch stabil, aber zusätzlich geschwächt, wie aus den berechneten strukturellen und

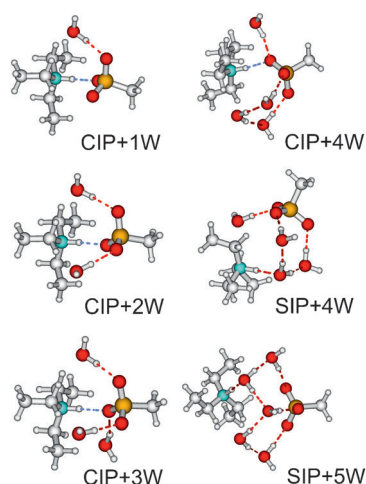


Abbildung 2. DFT-berechnete Aggregate aus TEAMS-Ionenpaaren und einer unterschiedlichen Zahl von Wassermolekülen n , die Wasserkonzentrationen von 50, 66, 75, 80 und 83 Mol-% entsprechen. Beginnend mit den Konfigurationen, die vier Wassermolekülen (4W) enthalten, sind die SIPs gegenüber den CIPs enthalpisch bevorzugt. Die intermolekulare Wechselwirkung zwischen Anion und Kation ($^+N-H \cdots Anion$, gestrichelte blaue Linie) wird durch die intermolekulare Wechselwirkung zwischen Kation und Wasser ($^+N-H \cdots Wasser$, gestrichelte rote Linie) ersetzt. In diesen SIP-Konfigurationen (z. B. SIP + 5W) liegt aufgrund des Koordinationsvermögens der Wassermoleküle eine weitere stabilisierende H-Brücke vor.

Schwingungseigenschaften hervorgeht (siehe Abbildung 3). Das Anion schiebt über seine freien Elektronenpaare nun mehr Ladung in die antibindenden O-H-Orbitale der beiden Wassermoleküle und damit weniger Ladung in das antibindende Orbital der N-H-Bindung des Kations, wodurch die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation deutlich geschwächt wird (siehe SI3 und SI4).^[47,48] Fügen wir nun ein drittes Wassermolekül hinzu, dann konkurriert es mit dem Kation um eine der Akzeptorstellen eines der Sauerstoffatome des Anions wie für die Konfiguration CIP + 3W gezeigt. Das immer noch intakte CIP ist nun aber wie in den strukturellen und Schwingungssignaturen zu erkennen deutlich geschwächt (Abbildung 3). Konfiguration mit drei Wassermolekülen, wobei sich ein „geteiltes“ Wassermolekül zwischen Anion und Kationen (SIP) befindet, ist in den DFT-Rechnungen nicht stabil. Diese Situation ändert sich, wenn ein viertes Wassermolekül hinzugefügt wird. In einer quasi 80 Mol-%igen Wasser/TEAMS Mischung werden nun die SIP-Konfigurationen energetisch bevorzugt.

In Abbildung 4 sind die Gesamtbindungsenergien sämtlicher Konfigurationen aufgetragen. Für die Konfigurationen mit vier und mehr Wassermolekülen werden die SIPs gegenüber den CIPs energetisch bevorzugt. Der Grund liegt auf der Hand: Die SIP-Konfigurationen bieten mehr Möglichkeiten für die Bildung von H-Brücken. Mehr O-H-Protonendonoren des Wassers können in H-Brücken gebundene Struktur motive eingebaut werden. Die enthalpische Bevorzugung liegt zwischen 20 und 30 kJ mol^{-1} und gilt für sämtliche Konfigurationen mit vier oder mehr Wassermolekülen. (Abbildung 4). Wie passen nun die berechneten Resultate für die Energien und Strukturen der Konfigurationen zu unserem

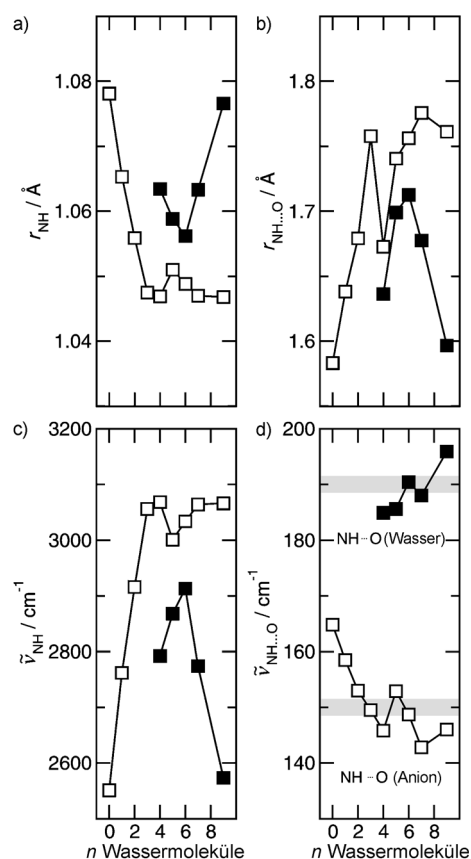


Abbildung 3. DFT-berechnete (a) intramolekulare Bindungen r_{NH} , (b) intermolekulare Bindungen $r_{N-H \cdots O(Anion)}$ und $r_{N-H \cdots O(Wasser)}$, (c) intramolekulare Schwingungsfrequenzen $\tilde{\nu}_{NH}$ und (d) intermolekulare Schwingungsfrequenzen $\tilde{\nu}_{N-H \cdots O(Anion)}$ und $\tilde{\nu}_{N-H \cdots O(Wasser)}$ für Aggregate aus TEAMS-Ionenpaaren und einer unterschiedlichen Zahl von Wassermolekülen, die Konzentrationen zwischen 50 und 90 Mol-% abbilden. Die Eigenschaften der SIPs werden durch die vollen Symbole gekennzeichnet.

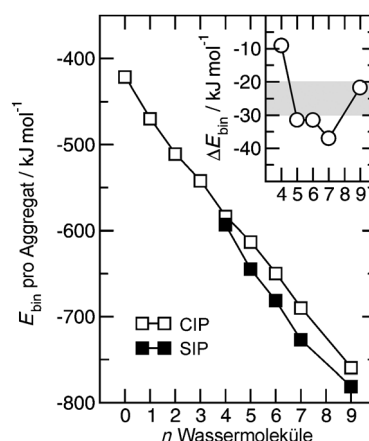


Abbildung 4. Gesamtbindungsenergien für Aggregate aus TEAMS-Ionenpaaren und einer unterschiedlichen Zahl von Wassermolekülen, die Wasserkonzentrationen zwischen 50 und 90 Mol-% entsprechen. Ab dem vierten Wassermolekül sind die SIPs (volle Symbole) gegenüber den CIPs energetisch bevorzugt. Die Energien sind zwischen 20–30 kJ mol^{-1} geringer aufgrund der Bildung einer weiteren H-Brücke in den SIPs (siehe Einschub).

experimentellen Befund aus den FIR-Differenzspektren? Die DFT-berechneten niederfrequenten Schwingungen unterstützen unsere Interpretation des Übergangs von CIPs zu SIPs mit zunehmender Wasserkonzentration. Die berechneten intermolekularen Schwingungsfrequenzen der Anion-Kation-Wechselwirkung in CIPs treten in Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren bei 150 cm^{-1} auf (Abbildung 3d).^[23] Die Wasser-Anion-Wechselwirkung wird durch Schwingungsbeiträge oberhalb von 200 cm^{-1} wiedergegeben. Diese Moden ersetzen in den Spektren die Wasser-Wasser-Beiträge und können bei Addition weiterer Wassermoleküle nicht anwachsen, da bei 80 Mol-% sämtliche Protonenakzeptorpositionen des Methylsulfonatanions besetzt sind.

Die für die Kation-Wasser-Wechselwirkung $\text{N-H}\cdots\text{O}$ (Wasser) charakteristischen Frequenzen können nur für SIPs beobachtet werden. Die berechneten Frequenzen liegen zwischen 180 und 190 cm^{-1} und damit genau dort, wo für die 90 Mol-%-Mischung eine deutliche Intensitätszunahme im gemessenen Differenzspektrum beobachtet werden kann. Dass die Schwingungsmoden der Kation-Wasser-Wechselwirkung bei höheren Frequenzen liegt als die der Anion-Kation-Wechselwirkung liegt an der deutlich geringeren reduzierten Masse und nicht an einer stärkeren Wechselwirkungsenergie.

Hier konnten wir zeigen, dass die FIR-Spektroskopie ein leistungsfähiges Verfahren zur Untersuchung von intermolekularen Wechselwirkungen in der kondensierten Phase sein kann. Für die Speziesbestimmung wurden PIL-Wasser-Mischungen als Modellsystem gewählt. Die charakteristischen Schwingungsbanden für die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation können von den Beiträgen durch die Wechselwirkung zwischen Anion und Wasser oder Kation und Wasser unterschieden werden. Veränderungen in den Differenzspektren zeigen den Übergang von CIPs zu SIPs mit steigender Wasserkonzentration. Für diesen Transferprozess werden mindestens vier Wassermoleküle benötigt. SIPs sind gegenüber CIPs aufgrund zunehmender Möglichkeiten zur Ausbildung von H-Brücken sowie kooperativen Effekten enthalpisch bevorzugt. Diese Interpretation wird durch berechnete Strukturen, Energien und Frequenzen von hydratisierten PIL-Ionenpaaren bestätigt. Natürlich hängt der Übergang von CIPs zu SIPs von der Wechselwirkungsstärke des Anions in der PIL ab. Der Ersatz des Anions CH_3SO_3^- durch CF_3SO_3^- würde zur Schwächung der Anion-Kation-Wechselwirkung führen. Damit sollte der Transferprozess bereits bei geringeren Wasserkonzentrationen von stattdessen gehen. Diese Untersuchungen werden momentan in unseren Laboratorien durchgeführt.

Experimentelles

Die FTIR-Messungen wurden an einem Bruker Vertex 70 FTIR-Spektrometer mit Zusatzausrüstung für Messungen im FIR-Bereich durchgeführt. Diese besteht aus einem Mehrfachschichten-Mylar-Strahlenteiler, einem Raumtemperatur-DLATGS-Detektor mit Vorverstärker sowie Polyethylenfensterpaaren mit einer optischen Weglänge von $6\text{ }\mu\text{m}$. Eine weitere Verbesserung bietet eine Hochdruck-Quecksilberlampe in Verbindung mit einem Silicium-Strahlenteiler. Der mit dieser Konfiguration zugängliche Spektralbereich liegt zwischen 10 und 680 cm^{-1} (0.3 und 20.3 THz).

Die Energien und Frequenzen sämtlicher Konfigurationen wurden auf dem B3LYP/6-31 + G*-Niveau unter Verwendung des Programmpakets Gaussian09 berechnet.^[49] Dabei wurden die Bindungsenergien für den Basissatzsuperpositionsfehler (BSSE) korrigiert.^[50] Aus unterschiedlichen Konformeren wurden jeweils die mit der geringsten Energie ausgewählt.

Weitere Details zu den eingesetzten theoretischen und experimentellen Methoden sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

Eingegangen am 30. November 2012

Online veröffentlicht am 10. Februar 2013

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Ionische Flüssigkeiten · IR-Spektroskopie · 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] H. Weingärtner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 664–682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 654–670.
- [4] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123–150.
- [5] Y. Marcus, G. Hefter, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4585–4621.
- [6] J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341–350.
- [7] M.-M. Huang, K. Schneiders, P. S. Schulz, P. Wasserscheid, H. Weingärtner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 4126–4131.
- [8] J. Hunger, A. Stoppa, R. Buchner, G. Hefter, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 12913–12919.
- [9] Y. Jiang, H. Nadolny, S. Käshammer, S. Weibels, W. Schröer, H. Weingärtner, *Faraday Discuss.* **2012**, *154*, 391–407.
- [10] K. Fumino, T. Peppel, M. Geppert-Rybczynska, D. H. Zaitsau, J. K. Lehmann, S. P. Verevkin, M. Köckerling, R. Ludwig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14064–14075.
- [11] T. Peppel, C. Roth, K. Fumino, D. Paschek, M. Köckerling, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6791–6795; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6661–6665.
- [12] Y. Zhang, E. J. Maginn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 12157–12164.
- [13] T. Köddermann, S. Klembt, D. Klasen, D. Paschek, U. Kragl, R. Ludwig, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 1748–1752.
- [14] M. Moreno, F. Castiglione, A. Mele, C. Pasqui, G. Raos, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7826–7836.
- [15] H. Shirota, R. Biswas, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 13765–13773.
- [16] S. Feng, G. A. Voth, *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *294*, 148–156.
- [17] T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 206–237.
- [18] C. A. Angell, N. Byrne, J.-P. Belieres, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1228–1236.
- [19] W. Xu, C. A. Angell, *Science* **2003**, *302*, 422–425.
- [20] M. Yoshizawa, W. Xu, C. A. Angell, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15411–15419.
- [21] J. Stoimenovski, E. I. Izgorodina, D. R. MacFarlane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 10341–10347.
- [22] A. Wulf, K. Fumino, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 459–463; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 449–453.
- [23] K. Fumino, E. Reichert, K. Wittler, R. Hempelmann, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6340–6344; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6236–6240.
- [24] R. Hayes, S. Imberti, G. G. Warr, R. Atkin, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7586–7589; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7468–7471.
- [25] Z. Meng, A. Dölle, W. R. Carper, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2002**, *585*, 119–128.
- [26] E. A. Turner, C. C. Pye, R. D. Singer, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2277–2288.

- [27] Y. U. Paulechka, G. J. Kabo, A. V. Blokhin, O. A. Vydrov, J. W. Magee, M. Frenkel, *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 457–462.
- [28] S. A. Katsyuba, P. J. Dyson, E. E. Vandyukova, E. E. Chernova, A. Vids, *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 2556–2565.
- [29] N. E. Heimer, R. E. Del Sesto, W. R. Carper, *Magn. Reson. Chem.* **2004**, *42*, 71–75.
- [30] Z. Liu, S. Huang, W. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12978–12989.
- [31] S. Tsuzuki, H. Tokuda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16474–16481.
- [32] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3890–3894; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3830–3834.
- [33] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8859–8862; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8731–8734.
- [34] C. Roth, T. Peppel, K. Fumino, M. Köckerling, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10419–10423; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10221–10224.
- [35] R. Ludwig, A. Wulf, K. Fumino, P. F. Taday, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 349–353.
- [36] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3230–3233; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3184–3186.
- [37] K. Fumino, A. Wulf, S. Verevkin, A. Heintz, R. Ludwig, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1623–1626.
- [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 Int. Conf. in Infrared and Millimeter Waves and 13th Int. Conf. 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] A. Dominguez-Vidal, N. Kaun, M. J. Ayora-Cañada, B. Lendl, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4446–4452.
- [43] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5192–5200.
- [44] T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3780–3785; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3697–3702.
- [45] A. Wulf, T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, R. Ludwig, *Z. Phys. Chem.* **2006**, *220*, 1361–3776.
- [46] C. Roth, A. Rose, R. Ludwig, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 3102–3105.
- [47] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [48] F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, **2005**.
- [49] Gaussian09 (Revision B.01), M. J. Frisch et al.; siehe die Hintergrundinformationen.
- [50] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.