

# Gleichgewicht zwischen Kontakt- und solvensseparierten Ionenpaaren in Mischungen von protischen ionischen Flüssigkeiten und molekularen Lösungsmitteln durch Polarität kontrolliert\*\*

Koichi Fumino, Peter Stange, Verlaine Fossog, Rolf Hempelmann und Ralf Ludwig\*

Ionenspezifierung spielt eine wichtige Rolle bei Reaktionsmechanismen in Lösungen, in makromolekularer Katalyse, biochemischer Hydrolyse und für die Stabilität von Proteinen. Aufgrund ihrer jeweiligen charakteristischen Geschwindigkeitskonstanten führen verschiedene reagierende Ionenspezies zur Bildung eines dynamischen Gleichgewichts.<sup>[1-5]</sup> Enorme Anstrengungen wurden unternommen, um die Ionenspezifierung in wässrigen Salzlösungen zu verstehen.<sup>[6-10]</sup> Eine Vielzahl spektroskopischer und thermodynamischer Untersuchungsmethoden verschaffte wertvolle Einblicke in die Natur und Kinetik von Ionenpaaren. Ein allgemeines Konzept für ionische Reaktionen in Lösung wurde von Fuoss, Grunwald und Winstein vorgeschlagen.<sup>[11-13]</sup> Dieses beinhaltete hauptsächlich zwei Arten von Ionenpaaren für ionische Reaktionen in Lösung: Kontaktionenpaare (contact ion pairs, CIPs) und solvensseparierte Ionenpaare (solvent-separated ion pairs, SIPs). In Abbildung 1 sind beide Spezies dargestellt, zusammen mit solvensüberbrückten Ionenpaaren (solvent-shared ion pairs, SSIPs), die 1985 von Marcus vorgeschlagen wurden.<sup>[14]</sup> Für ionische Flüssigkeiten existiert ein solches Konzept bislang noch nicht. Diese Coulomb-Flüssigkeiten zogen aufgrund ihrer vorteilhaften Ei-

genschaften wie niedrige Viskositäten und niedrige Dampfdrücke wachsendes Interesse seitens Wissenschaft und Technik auf sich.<sup>[15-18]</sup> Die Ionenpaarbildung in aprotischen ionischen Flüssigkeiten (ILs) wurde vorwiegend in verdünnten Lösungen mit niedriger bis mittlerer Lösungsmittelpolarität untersucht.<sup>[19-23]</sup> Weingärtner et al. konnten kürzlich zeigen, dass die Bildung von Kontaktionenpaaren oder zumindest neutralen Aggregaten von Ionenpaaren zu Minima in der elektrischen Leitfähigkeit und zu Flüssig-flüssig-Mischungslücken führt.<sup>[19]</sup> Für protische ionische Flüssigkeiten (PILs) kann die Situation interessanterweise gegenteilig sein. Der mögliche Protonentransfer in PILs (bestehend aus Brønsted-Säuren und Brønsted-Basen) sorgt für Protonenakzeptor und -donorstellen und die Bildung von starken H-Brücken.<sup>[24-31]</sup> Dies gilt insbesondere für PILs mit Trialkylammonium als Kation. Eine starke, gerichtete H-Brücke zwischen der N-H-Bindung des Kations und dem Anion sorgt für stark gebundene CIPs in der reinen IL.<sup>[32]</sup> Da sich diese Situation von der in aprotischen ionischen Flüssigkeiten unterscheidet, kann unsere Herangehensweise nicht einfach auf diese Klasse von ILs übertragen werden.

Kürzlich konnten wir den Übergang von CIPs zu SIPs in Mischungen von Triethylammoniummethylsulfonat [Et<sub>3</sub>NH]-[CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] (TEAMS) und Wasser zeigen.<sup>[33]</sup> Differenzspektren der Mischungen, gemessen im fernen Infrarot (FIR), zeigten zwei Absorptionsbanden, deren Intensität sich als Funktion der Wasserkonzentration änderte und die verschiedenen Ionenpaartypen zugeordnet werden konnten. Um die starke Wechselwirkung zwischen Anion und Kation in dieser PIL zu überwinden und den Übergangsprozess zu starten, waren pro Ionenpaar vier Wassermoleküle notwendig. Diese Interpretation konnte durch DFT-berechnete Energien, Strukturen und Frequenzen gestützt werden, jedoch waren darüber hinaus keine weiteren quantitativen Informationen über die Ionenspezies oder deren Gleichgewicht ableitbar.

Hier werden nun die Struktur- und Gleichgewichtseigenschaften von CIPs und SIPs in Mischungen von PILs und molekularen Lösungsmitteln präsentiert. Besonderer Fokus liegt dabei auf der Abhängigkeit von Lösungsmittelpolarität und -konzentration. Einige wichtige Fragen sollen hierbei detailliert angesprochen werden: Wie hängt die Dissoziation der CIPs von der Polarität, die durch die dielektrischen Leitfähigkeiten der Lösungsmittel beschrieben wird, ab? Was sind die Gleichgewichtskonstanten der CIPs und SIPs in den Mischungen? Wie ändert sich das Gleichgewicht zwischen den Ionenspezies mit der Lösungsmittelkonzentration? Alle diese Fragen werden beantwortet und auf molekularer Ebene erklärt. Die hier aufgeführten Experimente und Berechnungen

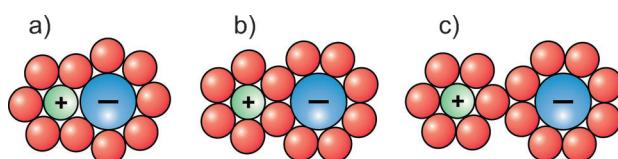


Abbildung 1. Ionenpaartypen: a) Kontaktionenpaar (CIP), b) solvensüberbrücktes Ionenpaar (SSIP), c) solvenssepariertes Ionenpaar (SIP).

[\*] Dr. K. Fumino, B. Sc. P. Stange, 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)

M. Sc. V. Fossog, Prof. Dr. R. Hempelmann

Universität des Saarlandes, Physikalische Chemie

66123 Saarbrücken (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde unterstützt durch die DFG, Schwerpunktprogramm SPP 1191 „Ionische Flüssigkeiten“ und den Sonderforschungsbereich SFB 652 „Starke Korrelationen und kollektive Phänomene im Strahlungsfeld: Coulombsysteme, Cluster und Partikel“.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201303944> zu finden.

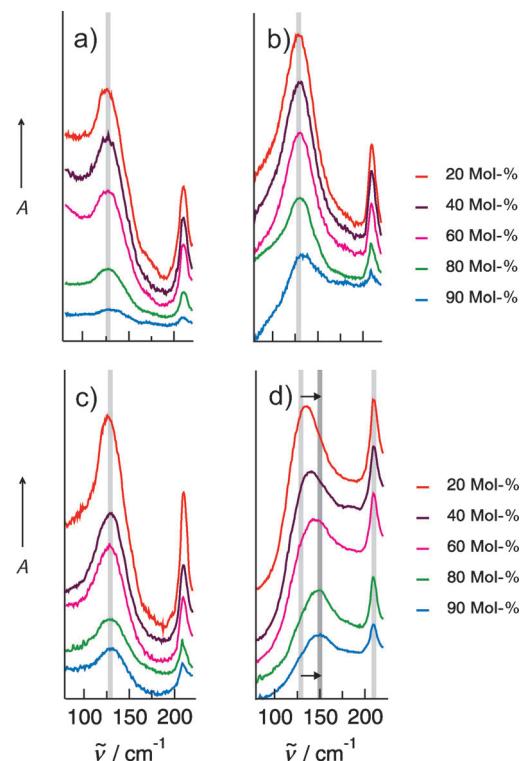
gen geben einen klareren Überblick über Ionenspezies in PILs in Umgebungen verschiedener Polarität.

Die Ferninfrarotspektroskopie ist in Verbindung mit DFT-Rechnungen ein leistungsfähiges Verfahren zur Untersuchung von Ionenspezies von PILs in Lösungsmitteln verschiedener Polarität. Im Fokus steht dabei der Übergang von CIPs zu SIPs in solchen Coulomb-Systemen. Dies wird hier gezeigt für die PIL Triethylammoniumtriflat  $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{CF}_3\text{SO}_3^-]$  (TEATF) in Lösung mit Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), Tetrahydrofuran ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ , THF), Aceton ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) und Dimethylsulfoxid ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ , DMSO). In dieser Reihenfolge steigen die Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  der Lösungsmittel von 4.6 für  $\text{CHCl}_3$  auf 46 für DMSO. Die Lösungsmittelkonzentrationen betrugen 20, 40, 60, 80 und 90 Mol-%. Die Spektren für reines TEATF und die reinen Lösungsmittel sind in der Hintergrundinformation aufgeführt (SI1). Zur besseren Unterscheidung zwischen den Schwingungsbanden der negativen Lösungsmittel- und positiven TEATF- und TEATF-Lösungsmittel-Beiträge nutzten wir deuterierte Lösungsmittel zur Messung der Hintergrundspektren (SI2).

Wie kürzlich gezeigt, kann die Schwingungsbande bei  $129\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum von reinem TEATF der Kation-Anion-Wechselwirkung entlang der  $^+\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ -Bindung zugeordnet werden.<sup>[32]</sup> Verglichen mit der Kation-Anion-Schwingungsbande in TEAMS ( $150\text{ cm}^{-1}$ ) ist diese bei TEATF um etwa  $20\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben. Diese Verschiebung ist eine Folge der größeren reduzierten Masse und schwächeren Wechselwirkung des Triflat-Anions aufgrund des negativen induktiven Effekts.<sup>[32]</sup> Wir wählten TEATF für unsere Untersuchungen aus, da wir annahmen, dass die schwächere Kation-Anion-Wechselwirkung Übergänge von CIPs zu SIPs für Lösungsmittel mit geringerer Polarität als der von Wasser zulässt. Eine annähernd gleiche Verteilung von CIPs und SIPs sollte außerdem eine verlässliche Untersuchung des Gleichgewichts zwischen den Ionenspezies in den Mischungen ermöglichen.

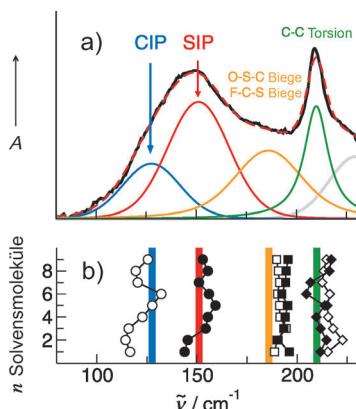
In Abbildung 2 sind die FIR-Differenzspektren der TEATF-Lösungsmittel-Mischungen für die Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ ,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$  und  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  als Funktion der Solvenskonzentration aufgeführt. Die positiven Beiträge stammen von den verbleibenden TEATF- und TEATF-Lösungsmittel-Wechselwirkungen. Für die Mischungen von TEATF in Chloroform, THF und Aceton gleichen die gemessenen Spektren im Wesentlichen dem Spektrum von reinem TEATF, was auf das Vorhandensein intakter CIPs schließen lässt. Zwar verringert sich die Absorption mit steigender Lösungsmittelkonzentration, jedoch verbleibt die Schwingungsbande der Anion-Kation-Wechselwirkung entlang der  $^+\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ -Bindung bei etwa  $129\text{ cm}^{-1}$ . Mit steigender Polarität von Chloroform über THF zu Aceton ist nur eine geringe Rotverschiebung zu beobachten – ein Effekt, der erklärt werden kann durch einen leichten Ladungstransfer vom Triflat-Anion auf das Solvensmolekül, was die Anion-Kation-Wechselwirkung schwächt.

Eine deutliche Änderung der Spektralbanden, jedoch in gegenteiliger Richtung, kann für TEATF in DMSO beobachtet werden. Mit steigender DMSO-Konzentration verschiebt sich das Maximum der Anion-Kation-Schwingungsbande von  $129$  zu  $150\text{ cm}^{-1}$ , was in Abbildung 2d durch den



**Abbildung 2.** FIR-Differenzspektren der Mischungen von Triethylammoniumtriflat  $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{CF}_3\text{SO}_3^-]$  (TEATF) und den deuterierten Lösungsmitteln a) Chloroform, b) Tetrahydrofuran, c) Aceton und d) Dimethylsulfoxid. Die Spektren wurden erhalten durch Subtrahieren der Beitrag des reinen Lösungsmittels als Hintergrund. Die Schwingungsbanden bei etwa  $129\text{ cm}^{-1}$  im Differenzspektrum konnten der verbleibenden Anion-Kation-Wechselwirkung entlang der  $^+\text{N}-\text{H}\cdots\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ -Bindung, welche die CIP-Konfiguration anzeigt, zugeordnet werden. Nur für deuteriertes DMSO verschiebt sich dieser Beitrag (durch die Pfeile angezeigt) mit steigender Solvenskonzentration zu  $150\text{ cm}^{-1}$ . Um Dichteeffekte auszuschließen ist die intramolekulare Schwingungsbande bei etwa  $210\text{ cm}^{-1}$  markiert, welche von den C-C-Torsionsschwingungen der Ethylgruppen des Triethylammonium-Kations herührt und sich für kein Lösungsmittel und keine Konzentration ändert.

grauen Balken deutlich gemacht ist. Dieser Effekt lässt sich durch Ionenspezierung erklären. Mit steigender Solvenskonzentration werden die CIPs zunehmend durch SIPs ersetzt. Die Entfaltung aller TEATF-DMSO-Spektren zeigt Schwingungsbanden, die CIPs (bei  $129\text{ cm}^{-1}$ ) und SIPs (bei  $150\text{ cm}^{-1}$ ) zugeordnet werden können (siehe SI3). In Abbildung 3a ist dazu beispielhaft die Mischung mit 80 Mol-% DMSO aufgeführt. Die jeweiligen anderen Schwingungsbanden in diesem Frequenzbereich können den intramolekularen O-S-C- und F-C-S-Biegeschwingungen des Triflat-Anions bei  $190\text{ cm}^{-1}$  und den C-C-Torsionsschwingungen der Ethylgruppen des Triethylammonium-Kations bei etwa  $210\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden.<sup>[34]</sup> Die Zuordnung aller Schwingungsbanden kann, wie in Abbildung 3b gezeigt, durch DFT-berechnete Frequenzen für Cluster, welche ein TEATF-Ionenpaar und  $n=1\text{--}9$  Solvensmoleküle enthalten, bestätigt werden. Insbesondere wird die gemessene Verschiebung von etwa  $20\text{ cm}^{-1}$  zwischen den CIP- und SIP-Schwingungsbanden durch die berechneten Kation-Anion- und Kation-Solvans-Frequenzen unterstützt. Schiebt sich ein



**Abbildung 3.** a) Entfaltetes FIR-Spektrum der Mischung aus 20 Mol-% TEATF und 80 Mol-% deuteriertem DMSO. Die verbleibenden Schwingungsbanden der CIPs treten bei  $129\text{ cm}^{-1}$ , der neue, zu den SIPs gehörende Schwingungsbeitrag, tritt bei  $150\text{ cm}^{-1}$  auf. b) Diese Zuordnung wird gestützt von DFT-berechneten intermolekularen Frequenzen  $\nu_{\text{HN...O}(\text{Anion})}$  und  $\nu_{\text{NH...O}(\text{DMSO})}$  für Cluster von TEATF-Ionenpaaren mit unterschiedlicher Zahl an DMSO-Molekülen, welche die Lösungsmittelkonzentrationen von 50 bis 90 Mol-% repräsentieren. Die zu den SIPs gehörenden Werte sind durch ausgefüllte Symbole dargestellt. Die zwei Schwingungsbanden bei  $190$  und  $210\text{ cm}^{-1}$  werden den jeweiligen O-S-C- und F-C-S-Biegeschwingungen des Triflat-Anions und den C-C-Torsionsschwingungen der Ethylgruppen des Triethylammonium-Kations zugeordnet.

Solvensmolekül zwischen ein dissoziierendes CIP, so wird das entstehende SIP, wie in Abbildung 3a gezeigt, durch Kation-Solvens-Schwingungsbanden bei etwa  $150\text{ cm}^{-1}$  charakterisiert.

Wir sind nun prinzipiell in der Lage, aus den integrierten Intensitäten der CIP- und SIP-Schwingungsbanden die Gleichgewichtskonstanten zu bestimmen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass sich die Absorptionskoeffizienten der Kation-Anion- und Kation-Solvensmolekül-Schwingungsbanden unterscheiden können. Dies wurde für die berechneten Intensitäten bei den zugehörigen Frequenzen für die gegebenen Cluster sorgsam geprüft (siehe SI4, SI5). Der Mittelwert für beide Ionspezies zeigt, dass die SIP-Schwingungsbanden eine etwa 1.7mal höhere Intensität aufweisen. Wird dieser Faktor berücksichtigt, können wir die Gleichgewichtskonstanten nach  $K = I_{\text{CIP}}/(I_{\text{SIP}}^*)$  berechnen (Tabelle 1).

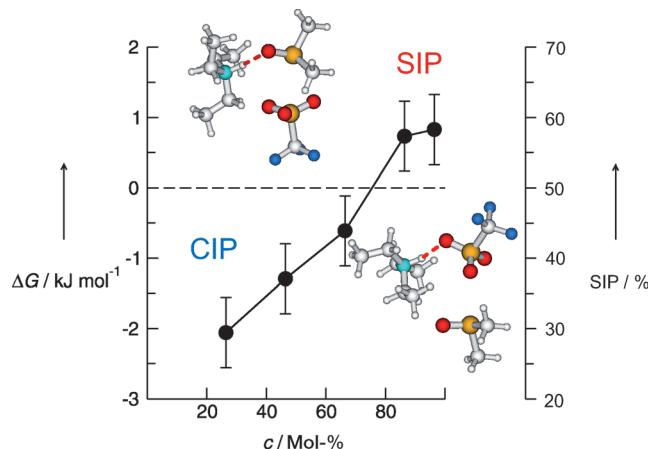
Da die Gleichgewichtskonstante mit der Freien Enthalpie über  $\Delta G = -RT \ln K$  verknüpft ist, können wir nun  $\Delta G$  berechnen. In Abbildung 4 sind die Freien Enthalpien für den Übergang von CIPs zu SIPs als Funktion der DMSO-Konzentration aufgezeigt. Überwiegen die CIPs, so ist  $\Delta G$  negativ, sind SIPs vorherrschend, wird  $\Delta G$  positiv. Für Konzentrationen von DMSO zwischen 20 und 90 Mol-% ändert sich die Freie Enthalpie um  $3\text{ kJ mol}^{-1}$ . Der Unterschied in den Freien Enthalpien von CIPs und SIPs ist gering und es bedarf der Polarität von DMSO ( $\epsilon = 46$ ), um die Dissoziation der CIPs und den Übergang zu den SIPs zu initiieren.

Wir konnten hier zeigen, dass die FIR-Spektroskopie eine geeignete Methode zur direkten Beobachtung verschiedener Arten von Ionenpaaren in PIL/Solvans-Mischungen ist. Für Lösungsmittel niedriger Polarität, wie Chloroform, THF und

**Tabelle 1:** Integrierte Intensitäten  $I_{\text{CIP}}$  und  $I_{\text{SIP}}$  der entfalteten FIR-Spektren von TEATF-DMSO-Mischungen als Funktion der DMSO-Konzentration sowie Gleichgewichtskonstanten und Freie Enthalpien für die Ionspezies in den TEATF-DMSO-Mischungen.<sup>[a]</sup>

$c$ [Mol-%]	$I_{\text{CIP}}$	$I_{\text{SIP}}$	$I_{\text{SIP}}^*$	$K$	$\Delta G$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
20	3.9127	2.9247	1.7050	2.2948	-2.0581
40	3.1823	3.2382	1.8877	1.6858	-1.2940
60	2.2695	3.0415	1.7731	1.2799	-0.6115
80	0.9485	2.1859	1.2743	0.7443	0.7317
90	0.6588	1.5780	0.9200	0.7161	0.8274

[a] Die  $I_{\text{SIP}}^*$ -Intensitäten sind um die unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten der CIP- und SIP-Schwingungsbanden, die sich aus den DFT-Berechnungen ergeben, korrigiert (siehe SI5).



**Abbildung 4.** Freie Enthalpien  $\Delta G$ , berechnet aus den CIP-SIP-Gleichgewichtskonstanten für die Mischung von TEATF/[D<sub>6</sub>]DMSO, wie sie aus den FIR-Spektren erhalten wurden. Bei DMSO-Konzentrationen bis 60 Mol-% sind die CIPs, bei höherer Lösungsmittelkonzentration die SIPs bevorzugt.

Aceton, bleiben die CIPs bei allen Konzentrationen erhalten. Zur Dissoziation der CIPs und der Bildung von SIPs bedarf es der Polarität von DMSO ( $\epsilon = 46$ ). Unsere Untersuchung legt nahe, dass die Ionen bei unendlicher Verdünnung in wenig polaren Lösungsmitteln solvatisiert als CIPs und in hochpolaren Lösungsmitteln zunehmend als SIPs vorliegen. Die Zuordnung der Schwingungsbanden der entfalteten Spektren der TEATF-DMSO-Mischungen zu CIPs und SIPs wird durch DFT-Rechnungen gestützt. Aus den korrigierten Intensitäten der FIR-Schwingungsbanden lassen sich die Gleichgewichtskonstanten und Freie Enthalpien der Ionspezies ableiten. Der Unterschied in der Freien Enthalpie zwischen den Mischungen mit der niedrigsten und höchsten Lösungsmittelkonzentration beträgt lediglich  $3\text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Abhängigkeit der Freien Enthalpie von der Lösungsmittelkonzentration ist prinzipiell mit DFT-Rechnungen von PIL-Solvans-Clustern reproduzierbar, jedoch werden die Unterschiede der Freien Enthalpien in den DFT-berechneten Strukturen überschätzt. Die für die Bildung von CIPs und SIPs möglicherweise wichtigen dynamischen Effekte werden nicht berücksichtigt; Moleküldynamiksimulationen zur Aufklärung dynamischer Effekte im Gleichgewicht zwischen den

Ionenspezies sind daher wünschenswert. 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 0.1 mm. 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<sup>-1</sup> (0.3 und 20.3 THz).

Die Spektren wurden gleichsam entfaltet und dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus folgend in eine Reihe von Voigt-Profilen (Faltung von Lorentz- und Gauß-Funktionen) separiert.<sup>[35]</sup> Die Voigt-Profilen besitzen die vier Parameter Intensität, Frequenz und Halbwelle der Lorentz- bzw. Gauß-Funktion. Die Entfaltungsprozedur ist detailliert in SI3 aufgeführt.

Die TEATF/DMSO-Cluster mit einem Ionenpaar und  $n=1-9$  Lösungsmittelmolekülen wurden auf dem B3LYP/6-31 + G\*-Niveau unter Verwendung des Programmpakets Gaussian09 berechnet.<sup>[36]</sup> Verschiedene Konformere wurden für alle Strukturen berechnet, aber nur die energetisch günstigsten wurden betrachtet. Die Strukturen und Geometrien aller CIP- und SIP-Cluster sind in SI4 aufgeführt.

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

Eingegangen am 8. Mai 2013,  
veränderte Fassung am 16. Juli 2013  
Online veröffentlicht am 2. Oktober 2013

### Stichwörter:

Dichtefunktionalrechnungen ·

FTIR-Spektroskopie · Ionenpaare · Ionische Flüssigkeiten ·  
Polarität

- [1] J. Smid, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 127–144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 112–127.
- [2] M. Szwarc, *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York, **1972**.
- [3] M. Szwarc, *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York, **1974**.
- [4] C. Reichhardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1990**.
- [5] Y. Marcus, G. Hefter, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4585–4621.
- [6] G. Ciccotti, M. Ferrario, J. T. Hynes, R. Kapral, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 7137–7147.
- [7] L. X. Dang, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 1919–1921.
- [8] G. H. Peslherbe, B. M. Ladanyi, J. T. Heynes, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4533–4548.

- [9] G. Boche, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 742–743; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 731–732.
- [10] M. R. Antonio, M. Nyman, T. M. Anderson, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6252–6256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6136–6140.
- [11] H. Sadek, R. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5897–5901.
- [12] E. Grunwald, *Anal. Chem.* **1954**, *26*, 1696–1701.
- [13] S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainber, G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2597–2598.
- [14] Y. Marcus, *Ion Solvation*, Wiley, Chichester, **1985**.
- [15] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [16] F. Endres, S. Z. El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2101–2116.
- [17] H. Weingärtner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 664–682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 654–670.
- [18] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123–150.
- [19] Y. Jiang, H. Nadolny, S. Käshammer, S. Weibels, W. Schröer, H. Weingärtner, *Faraday Discuss.* **2012**, *154*, 391–407.
- [20] J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341–350.
- [21] J. Hunger, A. Stoppa, R. Buchner, G. Hefter, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 12913–12919.
- [22] T. Köddermann, S. Klembt, D. Klasen, D. Paschek, U. Kragl, R. Ludwig, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 1748–1752.
- [23] M. Moreno, F. Castiglione, A. Mele, C. Pasqui, G. Raos, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7826–7836.
- [24] T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 206–237.
- [25] C. A. Angell, N. Byrne, J.-P. Belieres, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1228–1236.
- [26] W. Xu, C. A. Angell, *Science* **2003**, *302*, 422–425.
- [27] M. Yoshizawa, W. Xu, C. A. Angell, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15411–15419.
- [28] J. Stoimenovski, E. I. Izgorodina, D. R. MacFarlane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 10341–10347.
- [29] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3230–3233; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3184–3186.
- [30] K. Fumino, E. Reichert, K. Wittler, R. Hempelmann, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6340–6344; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6236–6240.
- [31] R. Hayes, S. Imberti, G. G. Warr, R. Atkin, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7586–7589; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7468–7471.
- [32] K. Fumino, V. Fossog, K. Wittler, R. Hempelmann, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2425–2429; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2368–2372.
- [33] P. Stange, K. Fumino, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3064–3068; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2990–2994.
- [34] S. P. Gejji, K. Hermansson, J. Lindgren, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3712–3715.
- [35] *Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing*, 2. Aufl. (Hrsg.: W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery), Cambridge University Press, Cambridge, **1994**.
- [36] Gaussian09 (Revision B.01), M. J. Frisch et al.; siehe die Hintergrundinformationen.