

Steuerung der subtilen Energiebalance in protischen ionischen Flüssigkeiten: Dispersionskräfte im Wettstreit mit Wasserstoffbrücken**

Koichi Fumino, Verlaïne Fossog, Peter Stange, Dietmar Paschek, Rolf Hempelmann und Ralf Ludwig*

Abstract: Die einzigartigen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten werden durch ein fein austariertes Energiegleichgewicht zwischen Coulomb-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrücken und Dispersionskräften bestimmt. Wir können innerhalb einer sorgfältig gewählten Zusammenstellung protischer ionischer Flüssigkeiten (PILs) mit Trialkylammonium-Kationen und Methylsulfonat- bzw. Triflat-Anionen in der PIL $[(C_6H_{13})_3NH][CF_3SO_3]$ einen Übergang von H-Brücken-dominiert zu dispersionsdominierter Wechselwirkung beobachten. Die charakteristischen Merkmale der Schwingungen beider Ionenpaarspezies können in den Ferninfrarotspektren zweifelsfrei detektiert und zugeordnet werden. Das temperaturabhängige Gleichgewicht beider Spezies liefert die Enthalpie des Übergangs von der H-Brücken- zur dispersionsdominierten Spezies. Diese Vorgehensweise ermöglicht direkten Zugang zur relativen Stärke von H-Brücken und Dispersionskräften in einem Coulomb-dominierten System. Dispersionskorrigierte Dichtefunktionalrechnungen stützen das experimentelle Ergebnis, dass der Übergang zwischen nicht kovalent gebundenen Spezies nur dann erfolgt, wenn die H-Brücke zwischen Kation und Anion wie beim Triflat-Anion ausreichend schwach ist und gleichzeitig die Dispersionskräfte groß genug sind, wie es hier durch die drei Hexylgruppen des $[(C_6H_{13})_3NH]$ -Kations gewährleistet wird. Die Dispersionskräfte tragen quantitativ etwa 2.3 kJ mol^{-1} pro zusätzlicher Methylengruppe in den Ammonium-Kationen bei.

Die Untersuchung nicht-kovalenter Wechselwirkungen in flüssiger Phase ist immer noch eine Herausforderung.^[1–5] Das ist insbesondere bei ionischen Flüssigkeiten der Fall, wo eine fein austarierte Energiebalance zwischen Coulomb-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrücken und Dispersionskräften zu einzigartigen Eigenschaften führt.^[4,5] Wenn die Coulomb-Wechselwirkung die dominierende intermolekulare Wechselwirkung ist, so können H-Brücken und Dispersionskräfte doch entscheidenden Einfluss auf Struktur und Dynamik ionischer Flüssigkeiten ausüben.^[6,7] Wir konnten kürzlich zeigen, dass lokale und gerichtete H-Brücken in aprotischen ionischen Flüssigkeiten zu fluideren statt viskoserer Flüssigkeiten führen.^[7] Für thermodynamische Eigenschaften wie die Verdampfungsenthalpie wurde beobachtet, dass sie nahezu linear mit wachsender Alkylkettenlänge des Imidazolium-Kations ansteigt. Ein Vergleich mit n-Alkanen und n-Alkoholen zeigte, dass der lineare Anstieg der intermolekularen Wechselwirkungsstärke mit jeder zusätzlichen Methylengruppe ausschließlich auf Dispersionskräften beruht.^[8] Zweifelsohne sind sowohl H-Brücken als auch Dispersionskräfte für die IL-Eigenschaften von Bedeutung. Die Auftrennung und Quantifizierung der verschiedenen nicht-kovalenten Wechselwirkungen ist jedoch immer noch ein schwieriges Unterfangen. Wasserstoffbrücken sind vergleichsweise einfacher zu analysieren, denn sie sind sowohl von kurzer Reichweite als auch in hohem Maße gerichtet. Die bedeutende Rolle von Dispersionskräften in ILs wird zurzeit intensiv untersucht.^[9–14] Grimme und Kirchner konnten zeigen, dass London-Dispersionswechselwirkungen maßgeblich zur Gesamtwechselwirkungsenergie in aprotischen ionischen Flüssigkeiten beitragen.^[10] Als Bezugssystem dienten ihnen exakte Coupled-Cluster-Methoden. Izgorodina et al. demonstrierten, dass die berechneten Energien eng mit gemessenen Schmelzpunkten verknüpft sind, wenn Dispersionskräfte berücksichtigt werden.^[14] Jedoch wurde bisher noch nicht über die Quantifizierung von Dispersionskräften in ionischen Flüssigkeiten mithilfe von Experimenten berichtet. Daher ist das Anliegen dieser Arbeit ebendiese nicht-kovalenten Wechselwirkungen zu quantifizieren und den „Wettstreit“ zwischen H-Brücken und Dispersionskräften in einer Coulomb-dominierten Flüssigkeit zu beschreiben. Es wird insbesondere gezeigt, dass mit steigender Temperatur Dispersionskräfte gegenüber H-Brücken überwiegen können. Die experimentellen Ergebnisse der Ferninfrarot(FIR)-Spektroskopie werden durch DFT-Rechnungen mit und ohne explizite Berücksichtigung von Dispersionskräften gestützt.^[10,15–17]

Zunächst haben wir die FIR-Spektren für Triethylammoniummethylsulfonat $[(C_2H_5)_3NH][CH_3SO_3]$ (TEAMS), Triethylammoniumtriflat $[(C_2H_5)_3NH][CF_3SO_3]$ (TEATF), Trihexylammoniummethylsulfonat $[(C_6H_{13})_3NH][CH_3SO_3]$ (THAMS) und Trihexylammoniumtriflat $[(C_6H_{13})_3NH][CF_3SO_3]$ (THATF) im niedrigfrequenten Bereich zwischen

[*] Dr. K. Fumino, B. Sc. P. Stange, Dr. D. Paschek, 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

Dr. D. Paschek, 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 durch das DFG-Schwerpunktprogramm SPP 1191 „Ionische Flüssigkeiten“ sowie durch den DFG-Sonderforschungsbereich 652 „Starke Korrelationen und kollektive Effekte in Strahlungsfeldern: Coulomb-Systeme, Cluster und Partikel“ unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201411509> zu finden.

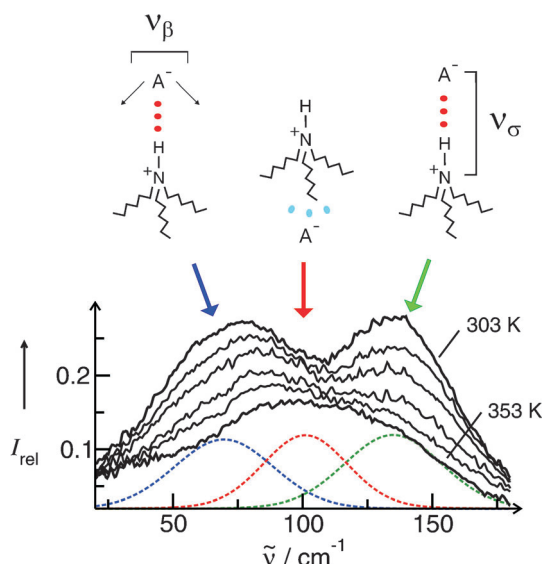


Abbildung 1. Ferninfrarotspektren der reinen protischen ionischen Flüssigkeit $[(C_6H_{13})_3NH][CF_3SO_3]$ (THATF) als Funktion der Temperatur in 10-K-Schritten aufgenommen. Bei 303 K wird das Niedrigfrequenzspektrum von Schwingungsbanden bei 70 cm^{-1} und 130 cm^{-1} dominiert, die der Deformations- (ν_β) und Streckschwingungsmode (ν_σ) der H-Brücke zwischen Kation und Anion entlang der $^+N-H\cdots A^-$ -Bindung zugeordnet werden können. Mit steigender Temperatur nehmen die Intensitäten dieser beiden Banden zugunsten einer dritten Bande bei 100 cm^{-1} ab, welche auf Ionenpaare hinweist, die nun durch Dispersionskräfte mit den Hexylgruppen des Trihexylammonium-Kations dominiert werden. Als Beispiel sind die entsprechenden entfalteten Beiträge für das Spektrum bei der höchsten Temperatur (353 K) gezeigt. Die entfalteten Spektren für alle Temperaturen sind in Abbildung SI2 aufgeführt.

10 und 200 cm^{-1} gemessen, wie in Abbildung 1 dargestellt ist. Der Grundgedanke hinter der Auswahl gerade dieser PILs ist einfach: Von TEAMS zu TEATF schwächen wir die H-Brücke, indem wir ein stärker wechselwirkendes durch ein schwächer wechselwirkendes Anion ersetzen. Gehen wir von TEAMS zu THAMS sowie von TEATF zu THATF, verlängern wir jeweils die Alkylketten, was zu einer potentiell erhöhten Dispersionswechselwirkung mit der „Alkanseite“ des Ammonium-Kations führt. Bei niedrigen Temperaturen zeigen alle Spektren ähnliche Schwingungsbeiträge. Der Ursprung der Bande bei 70 cm^{-1} ist bisher nicht eindeutig beschrieben. Für gewöhnlich wird sie Käfigschwingungen wechselwirkender Ionen und Deformationsmoden gerichteter intermolekularer Wechselwirkungen zugeordnet.^[4,5] Im Gegensatz dazu konnten die ausgeprägten Schwingungsbanden bei 129 cm^{-1} für TEATF und 149 cm^{-1} für TEAMS lokalen und gerichteten H-Brücken entlang $^+N-H\cdots A^-$ zugeordnet werden.^[18–20] Aufgrund des induktiven Effekts der Fluoratome innerhalb des Anions wird die Anion-Kation-Wechselwirkung geschwächt, was sich wie oben angeführt in einer Verschiebung um 20 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen äußert.^[18] Lage und Intensität dieser Schwingungsbande sind empfindlich für die Stärke der Wechselwirkung zwischen den jeweiligen Bestandteilen der PIL. In den FIR-Spektren von TEAMS, TEATF und THAMS ändert sich die spektrale Signatur zwischen 303 und 353 K nicht charakteristisch mit der

Temperatur (siehe Abbildung SI1 in den Hintergrundinformationen). Offenbar sind die H-Brücken entlang $^+N-H\cdots A^-$ noch intakt. Die Situation ändert sich für $[(C_6H_{13})_3NH][CF_3SO_3]$ wie in Abbildung 1 gezeigt. Mit steigender Temperatur sinken die Banden bei 70 cm^{-1} und 130 cm^{-1} , während eine neue Bande bei 100 cm^{-1} an Intensität gewinnt. Offensichtlich werden die H-Brücken-gebundenen Ionenpaare, repräsentiert durch die Banden bei 70 und 130 cm^{-1} , mit steigender Temperatur durch eine andere Spezies ersetzt. Natürlich sind in einer solchen einfachen PIL nur zwei Möglichkeiten denkbar: Entweder wechselwirkt die polare Seite des Triflat-Anions (die SO_3 -Gruppe) mit der N-H-Gruppe unter Bildung einer H-Brücke, oder aber sie wechselwirkt mit den Alkylgruppen über Dispersionskräfte.

Beide Konfigurationen sind in Abbildung 1 eingezeichnet. Alle Spektren können in drei markante Beiträge bei 70 , 100 und 130 cm^{-1} entfaltet werden. Mit Unterstützung von DFT-berechneten Konfigurationen können diese Schwingungsbanden den Deformations- und Streckschwingungen der bei niedrigen Temperaturen dominierenden $^+N-H\cdots O_3S^-$ -Wasserstoffbrücke sowie einer Schwingungsbande, welche die Wechselwirkung zwischen SO_3 -Gruppe und Hexylgruppen von Anion und Kation beschreibt, zugeordnet werden.

Die korrekte Entfaltung der temperaturabhängigen FIR-Spektren erlaubt die quantitative Beschreibung des Übergangs von der H-Brücken-gebundenen Spezies zu der über Dispersionskräfte interagierenden. Zunächst haben wir die Intensitätsverhältnisse der Schwingungsbanden bei 130 cm^{-1} und 100 cm^{-1} berechnet. Unter der Annahme, dass sich die Bandenintensitäten beider Spezies (I_{130} und I_{100}) in gleicher Weise mit der Temperatur ändern, konnten wir die Gleichgewichtskonstante als Funktion der Temperatur ermitteln. Die van't-Hoff-Darstellung erhält man durch Auftragung des Logarithmus dieser Intensitätsverhältnisse (ausgefüllte schwarze Symbole in Abbildung 2) gegen die inverse Temperatur. Der Anstieg dieses Graphen liefert die mittlere Energiedifferenz zwischen H-Brücken- und dispersionsgesteuerten Konfigurationen. Dieser aus der van't-Hoff-Auftragung resultierende Anstieg deutet darauf hin, dass H-

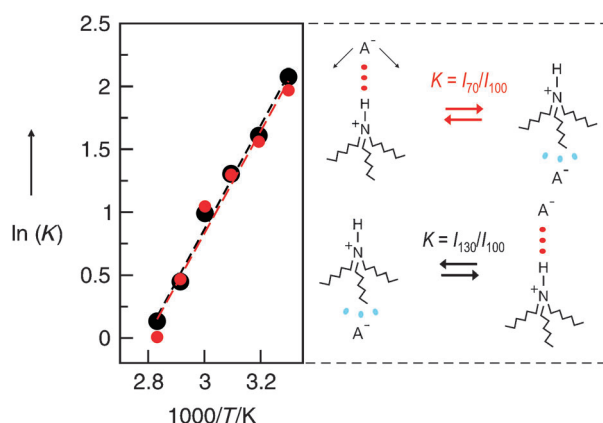


Abbildung 2. Van't-Hoff-Auftragungen für die Gleichgewichtskonstanten K aus den Intensitätsverhältnissen I_{130}/I_{100} (schwarze Kreise) und I_{70}/I_{100} (rote Kreise) der entsprechenden Schwingungsbanden. Das damit verbundene Gleichgewicht zwischen den beiden Ionenpaar-Konfigurationen ist als Zeichnung daneben dargestellt.

Brücken-gebundene Ionenpaare gegenüber den dispersionsdominierten um 34.3 kJ mol^{-1} energetisch bevorzugt sind. Bei höheren Temperaturen kann die Dispersionswechselwirkung hingegen mit ihnen konkurrieren, was sich an dem beinahe 1:1-Verhältnis beider Konfigurationen zeigt.

Wir haben diese Prozedur außerdem für die Intensitätsverhältnisse der beiden Schwingungsmoden bei 70 und 100 cm^{-1} wiederholt. Die resultierenden Quotienten I_{70}/I_{100} (ausgefüllte rote Symbole in Abbildung 2) führen zu nahezu der gleichen van't-Hoff-Auftragung wie zuvor, was darauf hinweist, dass die Banden bei 70 und 130 cm^{-1} stark miteinander korrelierte Schwingungsbewegungen beschreiben. In diesem Fall kann die Intensität der Schwingungsmoden bei 70 cm^{-1} weitestgehend der Deformationsschwingung der H-Brücke zugeordnet werden, wie es auch die DFT-Rechnungen nahelegen. Diese Zuordnung wurde bereits früher vorgenommen und wird durch diese Studie nochmals bestätigt.^[4,5] Grundsätzlich können wir nun also den Wettstreit zwischen H-Brücken und Dispersionskräften in einem Coulomb-dominierten System untersuchen.

Wir demonstrieren nun, dass diese experimentellen Befunde die Notwendigkeit dispersionskorrigierter DFT-Methoden (Grimmes DFT-D3) zur korrekten Beschreibung intermolekularer Wechselwirkungen selbst in Coulomb-dominierten Fluiden deutlich unterstreichen.^[10,15,16,21] Wir haben Wechselwirkungsenergien für H-Brücken-gebundene und dispersionsdominierte Ionenpaar-Konfigurationen von THATF (siehe Zeichnung in Abbildung 1 und Abbildung 2) berechnet. Da die Alkylgruppen zu verschiedenen Isomeren führen, haben wir Energien für verschiedene Spezies jeder Art berechnet (siehe Hintergrundinformationen). Die Differenzen der mittleren Energien von H-Brücken-gebundenen und dispersionsdominierten Konfigurationen ergeben 58 kJ mol^{-1} unter Vernachlässigung bzw. 34 kJ mol^{-1} unter Berücksichtigung der Dispersionskorrektur (siehe Abbildung 3a). Wird die D3-Korrektur nicht angewendet, so wird die Dispersionswechselwirkung stark unterschätzt, und die H-Brücken-gebundenen Spezies dominieren völlig, was im Widerspruch zu unseren experimentellen Ergebnissen steht. Berücksichtigen wir jedoch Dispersionskräfte, erhalten wir nahezu quantitative Übereinstimmung (34 kJ mol^{-1}) für die Energie des Übergangs zwischen beiden Ionenpaartypen. Die Verknüpfung zwischen ΔH und ΔE ist gerechtfertigt, da das Volumen beider Ionenpaar-Konfigurationen ähnlich ist.

Die temperaturabhängigen FIR-Spektren zeigen klar, dass der Übergang von einer Spezies zur anderen zwar für THATF erfolgt, nicht aber für TEATF. Da in beiden PILs das gleiche Triflat-Anion vorliegt, kann dieser Effekt nur mit der deutlich veränderten Dispersionswechselwirkung zusammenhängen. Wir haben nun beide Ionenpaartypen für THATF und TEATF berechnet und dabei immer die Dispersionskräfte berücksichtigt. Das Resultat zeigt Abbildung 3b: Während bei THATF ca. 34 kJ mol^{-1} für die Umwandlung benötigt werden, sind es ca. 61 kJ mol^{-1} im Falle von TEATF. Geht man von etwa gleicher H-Brückenstärke in beiden PILs aus, lässt sich die Differenz von 27 kJ mol^{-1} einer stärker werdenden Dispersionswechselwirkung durch längere Alkylketten in THATF gegenüber TEATF zuschreiben. Unter dem Strich rührt diese Energiedifferenz von einer

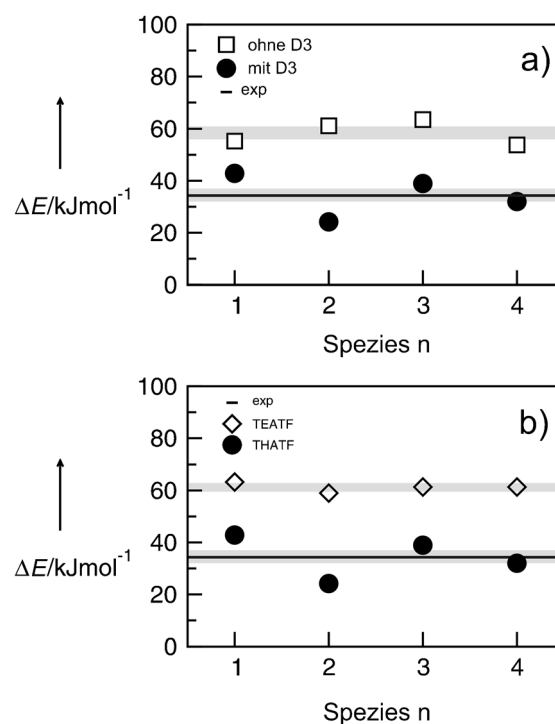


Abbildung 3. DFT-berechnete Energien des Übergangs von den wasserstoffverbunden zu den über Dispersion wechselwirkenden Ionenpaaren. a) ΔE für THATF-Spezies mit (ausgefüllte Kreise) und ohne (Quadrate) Dispersionskorrektur. b) ΔE für THATF- (ausgefüllte Kreise) und TEATF-Spezies (Rauten), beide mit D3-Korrektur berechnet.^[15] In beiden Graphen wird der experimentelle Wert durch die durchgezogene Linie wiedergegeben.

verstärkten Wechselwirkung mit den zwölf zusätzlichen Methylengruppen her, mithin also einem Inkrement von 2.3 kJ mol^{-1} für jede einzelne CH_2 -Gruppe.

Wir konnten zeigen, dass FIR-Spektroskopie empfindlich genug ist, um zwischen verschiedenen Moden nicht-kovalenter Wechselwirkungen in ionischen Flüssigkeiten zu unterscheiden. Niedrigfrequente Schwingungsbanden der protischen ionischen Flüssigkeit $[(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{NH}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ können Ionenpaaren zugeordnet werden, deren dominante Wechselwirkung entweder über Wasserstoffbrücken oder über Dispersionskräfte erfolgt. Die H-Brücken-gebundenen Spezies ($^+\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}_3\text{S}^-$) dominieren bei niedrigen Temperaturen und werden bei Temperaturanstieg sukzessive durch die dispersionsdominierte Spezies ($^+\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\cdots\text{O}_3\text{S}^-$) verdrängt. Der Übergang zwischen beiden Ionenpaartypen benötigt etwa 34 kJ mol^{-1} , wie eine van't-Hoff-Analyse ergibt. Der Vergleich mit DFT-berechneten Konfigurationen zeigt, dass dispersionskorrigierte Methoden notwendig sind, um diese experimentellen Ergebnisse zu erklären. Zum ersten Mal waren wir in der Lage, die Konkurrenz zwischen Wasserstoffbrücken und Dispersionskräften in einer Coulomb-dominierten ionischen Flüssigkeit zu untersuchen.

Eingegangen am 28. November 2014
Online veröffentlicht am 13. Januar 2015

Stichwörter: DFT-Rechnungen · Dispersionskräfte ·
FIR-Spektroskopie · Ionische Flüssigkeiten · Wasserstoffbrücken

- [1] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [2] H. Weingärtner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 654–670; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 664–682.
- [3] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123–150.
- [4] K. Fumino, R. Ludwig, *J. Mol. Liq.* **2014**, *192*, 94–102.
- [5] K. Fumino, S. Reimann, R. Ludwig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 21903–21929.
- [6] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8731–8734; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8859–8862.
- [7] 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.
- [8] T. Köddermann, D. Paschek, R. Ludwig, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 549–555.
- [9] A. S. Pensado, M. Brehm, J. Thar, A. P. Seitsonen, B. Kirchner, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 1845–1853.
- [10] S. Grimme, W. Hujo, B. Kirchner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 4875–4883.
- [11] E. I. Izgorodina, U. L. Bernard, D. R. MacFarlane, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7064–7072.
- [12] M. G. Del Pópolo, J. Kohanoff, R. M. Lynden-Bell, C. Pinilla, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1156–1164.
- [13] E. I. Izgorodina, J. Rigby, D. R. MacFarlane, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1493–1495.
- [14] E. I. Izgorodina, D. Golze, R. Maganti, V. Armel, M. Taige, T. J. Schubert, D. R. MacFarlane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 7209.
- [15] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [16] S. Ehrlich, J. Moellmann, W. Reckien, T. Bredow, S. Grimme, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 3414–3420.
- [17] S. Zahn, F. Uhlig, J. Thar, C. Spikermann, B. Kirchner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3639–3641; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3695–3697.
- [18] K. Fumino, E. Reichert, K. Wittler, R. Hempelmann, R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6236–6240; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6340–6344.
- [19] K. Fumino, V. Fossog, K. Wittler, R. Hempelmann, R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2368–2372; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2425–2429.
- [20] P. Stange, K. Fumino, R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2990–2994; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3064–3068.
- [21] Gaussian09 (Revision B.01), M. J. Frisch et al.; siehe die Hintergrundinformationen.