

Dispersion und Wasserstoffbrücken bestimmend – Warum die Verdampfungsenthalpien von aprotischen größer als die von protischen ionischen Flüssigkeiten sind

Dzmitry H. Zaitsau, Vladimir N. Emel'yanenko, Peter Stange, Christoph Schick, Sergey P. Verevkin* und Ralf Ludwig*

Abstract: Dispersionskräfte sind dominant bei der molekularen Assoziation in Kohlenwasserstoffen. In Lösung können diese schwachen Wechselwirkungskräfte nur schwer abgeschätzt werden. Die Analyse der Wechselwirkungsenergien und die quantitative Bestimmung der Dispersionskräfte sind besonders für polare Substanzen wie die ionischen Flüssigkeiten (ILs) eine Herausforderung. Dabei herrscht in ILs eine subtile Balance zwischen Coulomb-Wechselwirkung, Wasserstoffbrücken und Dispersionskräften. Anhand von Verdampfungsenthalpien, Ferninfrarot-Spektroskopie und quantenchemischen Berechnungen wurden die Wechselwirkungsenergien zwischen Kationen und Anionen in aprotischen (AILs) und protischen (PILs) ionischen Flüssigkeiten analysiert. Die stärkere Wechselwirkungsenergie in PILs wird durch die starken und gerichteten Wasserstoffbrücken zwischen Kationen und Anionen bestimmt, während die höheren Verdampfungsenthalpien der AILs auf die zunehmenden Dispersionswechselwirkungen zwischen den Ionenpaaren zurückzuführen sind.

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind vielversprechende Materialien für Wissenschaft und Technik.^[1–3] ILs bestehen ausschließlich aus Ionen und zeigen außergewöhnliche physikalische Eigenschaften. Sie werden eingeteilt in aprotische (AILs) und protische (PILs) ionische Flüssigkeiten. PILs sind eine Unterklasse der ILs, die durch eine stöchiometrische Neutralisationsreaktion von bestimmten Brønsted-Säuren und Brønsted-Basen hergestellt werden. Ein besonderes Merkmal von PILs ist das Proton am Kation, das die Bildung einer starken H-Brücke zum Anion ermöglicht.^[4] Auf den ersten Blick sollten die Verdampfungsenthalpien von PILs größer als die von AILs sein. Dies scheint offensichtlich, denn neben den für beide IL-Klassen charakteristischen starken

Coulomb-Wechselwirkungen sollten die H-Brücken in PILs eine besondere Rolle spielen. Sie können bis zu 50 % der Wechselwirkungsenergien in diesen Coulomb-Systemen ausmachen.^[5–7] Es ist aber auch bekannt, dass die Wechselwirkungen in ILs durch eine subtile Balance zwischen Coulomb-Kräften, Wasserstoffbrücken und Dispersionswechselwirkungen geprägt werden.^[8,9] Die verschiedenen Arten der Wechselwirkung haben ihre speziellen Eigenschaften. Sie können stark und langreichweitig, moderat und gerichtet oder schwach und kurz- bis langreichweitig sein. In molekularen Flüssigkeiten wie Alkoholen werden die Verdampfungsenthalpien durch H-Brückennetzwerke und zunehmende Dispersionswechselwirkung mit wachsender Kettenlänge der Alkylgruppen bestimmt.^[10] Durch den Vergleich mit Alkanen können die Verdampfungsenthalpien der Alkohole einfach in diese beiden Beiträge aufgetrennt werden, vorausgesetzt, die Gasphase wird durch monomere Spezies bestimmt. In *n*-Alkoholen und *n*-Alkanen können wir die Differenzbeiträge den H-Brücken in den *n*-Alkoholen und den Dispersionswechselwirkungen mit zunehmender Alkylkettenlängen zuordnen.^[10–12] In ILs ist die Situation etwas komplexer. Inzwischen sind für die wenig volatilen AILs verlässliche Dampfdrücke und Verdampfungsenthalpien verfügbar.^[13–23] Die meisten Ergebnisse weisen darauf hin, dass die AILs als neutrale Ionenpaare oder Ionenpaaraggregate in die Gasphase gehen. Die gemessenen Verdampfungsenthalpien für AILs rangieren zwischen 122 und 163 kJ mol^{−1}. Es müssen also beachtliche Wechselwirkungsenergien überwunden werden, um das Ionenpaar zu verdampfen. Für PILs hingegen sind nur wenige Verdampfungsenthalpien in der Literatur bekannt, so die von Methylimidazoliumnitrat^[14] und Ethylammoniumnitrat.^[24]

Um das subtile Gleichgewicht zwischen den Wechselwirkungsenergien in ILs zu verstehen, haben wir einen geeigneten Satz von AILs und PILs mit einer Kombination aus experimentellen und theoretischen Methoden untersucht. Dazu gehörten Imidazolium-basierte AILs mit dem 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation: 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid [C₂mim][NTf₂] (**I**), 1-Ethyl-3-methylimidazolium-trifluormethylsulfonat [C₂mim][CF₃SO₃] (**II**), und 1-Ethyl-3-methylimidazolium-methylsulfonat [C₂mim][CH₃SO₃] (**III**), sowie Ammonium-basierte PILs mit dem Triethylammonium-Kation: Triethylammonium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid [(C₂H₅)₃NH][NTf₂] (**IV**), Triethylammonium-trifluormethylsulfonat [(C₂H₅)₃NH][CF₃SO₃] (**V**), und Triethylammonium-methylsulfonat [(C₂H₅)₃NH][CH₃SO₃] (**VI**). Die Anionen sind für beide IL-Klassen gleich,

[*] Dr. D. H. Zaitsau, Dr. V. N. Emel'yanenko, M. Sc. P. Stange, Prof. Dr. S. P. Verevkin, Prof. Dr. R. Ludwig
Universität Rostock, Institut für Chemie
Abteilung für Physikalische Chemie
Dr.-Lorenz-Weg 1, 18059 Rostock (Deutschland)
E-Mail: sergey.verevkin@uni-rostock.de
ralf.ludwig@uni-rostock.de

Prof. Dr. C. Schick
Universität Rostock, Institut für Physik, Polymerphysik
Albert-Einstein-Straße 23–24, 18051 Rostock (Deutschland)
Prof. Dr. R. Ludwig
Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock e.V.
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201605633> zu finden.

unterscheiden sich aber in ihrer Wechselwirkungsstärke. Die beiden Kationen weisen ein ungefähr gleiches Volumen auf.

Für diese Sätze von ILs haben wir die Verdampfungsenthalpien gemessen, die Ferninfrarotspektren aufgenommen und Aggregate von bis zu zehn Ionenpaaren quantenchemisch berechnet. Die Messung von Verdampfungsenthalpien von nur wenig volatilen Verbindungen wie ILs bleibt eine Herausforderung. Die meisten ILs zeigen bei niedrigen Temperaturen keine messbaren Dampfdrücke und bei höheren Temperaturen bereits Zersetzung. In den letzten zehn Jahren haben wir deshalb systematisch an der Entwicklung geeigneter Methoden zur Bestimmung von Verdampfungsenthalpien gearbeitet.^[18–23] Dabei hat sich herausgestellt, dass sich die Quarzkristall-Mikrowaage („quartz-crystal microbalance“, QCM)^[18,19] am besten für die thermisch stabilen AILs eignet sind. Für die aprotischen ILs (**I–III**) haben wir die Primärdaten aus einer früheren Arbeit genutzt,^[20] die Resultate aber auf die Referenztemperatur $T = 298$ K angepasst (Tabelle 1). Die mithilfe der QCM-Methode bestimmten Dampfdrücke für PILs konnten jedoch nicht reproduzierbar gemessen werden. Die kürzlich in unserem Labor entwickelte Methode der schnellen dynamischen Differenzkalorimetrie („differential fast scanning calorimetry“, DFSC)^[22] hingegen lieferte zuverlässige Resultate für die thermisch instabilen PILs (**IV–VI**). Die entscheidenden Vorteile der DFSC-Methode liegen in den extrem hohen Heiz- und Abkühlraten der Nanoproben sowie in der hohen Empfindlichkeit der Methode.^[22] Mit DFSC können Verdampfungsenthalpien von PILs gemessen werden, die im Vergleich zu AILs als thermodynamisch deutlich weniger stabil gelten.^[24] Wir haben deshalb die Verdampfungsenthalpien von PILs (**IV–VI**) mit zwei unterschiedlichen Methoden gemessen: mit der thermogravimetrischen Analyse (TGA) und DFSC (siehe die Hintergrundinformationen, SI 1). Die erhaltenen Verdampfungsenthalpien sind in Tabelle 1 aufgelistet. Für einen größeren Überblick ist es sinnvoll, auch die Verdampfungsenthalpien für andere AILs ähnlichen Typs $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Anion}]$ aus früheren Arbeiten zu berücksichtigen,^[20] die für die aktuelle Untersuchung neu ausgewertet wurden (Tabelle 1).

Wie erwartet, nehmen die Verdampfungsenthalpien der ILs mit zunehmendem Wechselwirkungspotenzial der Anionen in der Reihenfolge von **I** nach **III** und von **IV** nach **VI** zu. Der überraschende Befund ist jedoch, dass trotz vergleichbarer Größe der Kationen und identischer Anionen die Verdampfungsenthalpien der AILs zwischen 28 und 34 kJ mol^{-1} größer sind als die der vergleichbaren PILs. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zum Verhalten molekularer Flüssigkeiten, für die H-Brückennetzwerke (wie in den Alkoholen) immer zu höheren Verdampfungsenthalpien führen. Der Grund dafür könnte in den spezifischen Kation-Anion-Wechselwirkungen zu finden sein. Um dies zu prüfen, haben wir Ferninfrarot(FIR)-Spektren aufgenommen und quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Wir konnten kürzlich zeigen, dass sich die Verdampfungsenthalpien gut mit solchen Frequenzen von Schwingungsbanden korrelieren lassen, die eine charakteristische Kation-Anion-Wechselwirkung beschreiben.^[25] In Abbildung 1 ist zu sehen, dass diese Korrelation für AILs eindeutig war (siehe auch SI 2). Die

Tabelle 1: Verdampfungsenthalpien $\Delta_f^g H_m^\circ$ (298 K) und Frequenzen ν_o für Imidazolium-basierte ILs mit ethylsubstituiertem Kation und Ammonium-basierten PILs mit ethylsubstituiertem Kation.

	T_{av}	$\Delta_f^g H_m^\circ (T_{av})^{[b]}$	$\Delta_f^g H_m^\circ (298 \text{ K})^{[a]}$	ν_o
AILs				
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$	442	135.2 ± 1.0	143.3	105.3
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{SCN}]$	413	142.2 ± 1.0	148.7	116.3
$[\text{C}_2\text{mim}][(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PO}_2]$	393	136.6 ± 1.0	141.9	108.0
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{B}(\text{CN})_4]$	404	125.0 ± 2.2	130.9	84.2
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{C}(\text{CN})_3]$	423	126.0 ± 1.0	133.0 ^[b]	97.5
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{C}(\text{CN})_3]$	298	$138.8 \pm 7.0^{[3]}$	138.8 ^[b]	97.5
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{FAP}]$	373	118.3 ± 1.0	122.5	72.4
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NO}_3]$	298	–	163.7 ^[34]	118.9
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$	298	–	156.4 ^[34]	113.9
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$	378	118.6 ± 1.0	132.7	84.8
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$	413	126.4 ± 1.0	132.8	89.5
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$	422	133.0 ± 1.0	140.0	105.1
PILs				
$[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3][\text{NTf}_2]$	298	–	$104.8 \pm 0.9^{[c]}$	78.1 ^[c]
$[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]$	298	–	$104.9 \pm 1.3^{[c]}$	80.5 ^[c]
$[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3][\text{CH}_3\text{SO}_3]$	298	–	$106.4 \pm 1.3^{[c]}$	82.5 ^[c]

[a] Korrigiert für $T = 298$ K mit der Wärmekapazitätsdifferenz $\Delta_f^g C_{p,m} = -56 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ für alle AILs. [b] Für die Korrelation wurde der Mittelwert $\Delta_f^g H_m^\circ (298 \text{ K}) = 135.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ eingesetzt. [c] Daten aus Tabelle S11.

stärkere unspezifische Kation-Anion-Wechselwirkung korreliert mit einer höheren Verdampfungsenthalpie. Allerdings können im FIR-Spektrum die Banden für die H-Brücken und die unspezifische Wechselwirkung zwischen Kation und Anion nicht unterschieden werden, da beide im gleichen Frequenzbereich liegen. Dies ist anders für PILs, für die eine spezifische und lineare H-Brücke $\text{N-H}\cdots\text{O}$ zwischen Kation und Anion zu einer getrennten Schwingungsbande bei signifikant höheren Frequenzen führt.^[26] Für die Korrelation mit den Verdampfungsenthalpien müssen wir also die Frequenzen der Schwingungsbanden für die unspezifische Kation-Anion-Wechselwirkung und nicht die der gerichteten Wech-

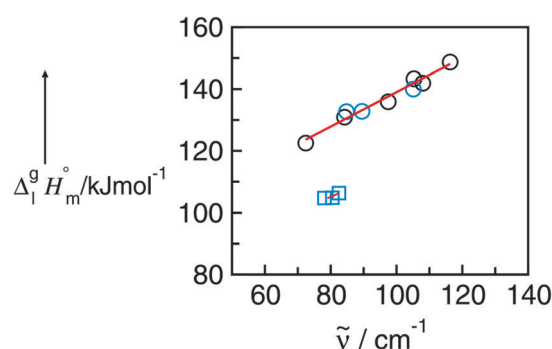


Abbildung 1. Die gemessenen Verdampfungsenthalpien, $\Delta_f^g H_m^\circ$, der AILs **I–III** (Kreise) und PILs **IV–VI** (Quadrate) aufgetragen gegen die Frequenzen der Bandenmaxima in den FIR-Spektren, die eine unspezifische Kation-Anion-Wechselwirkung beschreiben. Dabei wurden lineare Abhängigkeiten erhalten. Wir haben den Datensatz der AILs um das 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation (schwarze Kreise) mit verschiedenen Anionen ergänzt, wie in Tabelle 1 und Abbildung 2 gezeigt.

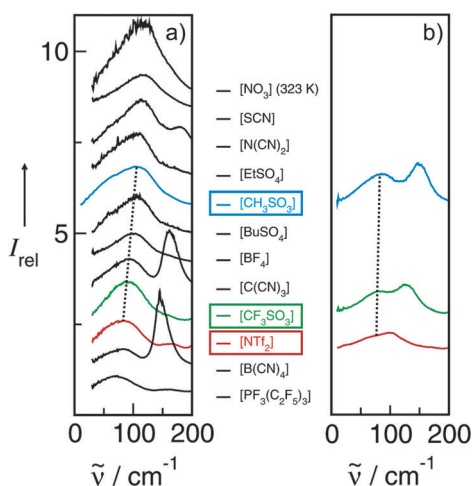


Abbildung 2. Ferninfrarot(FIR)-Spektren von a) AILs I–III und b) PILs IV–VI (Spektren in rot, blau und grün). Zusätzlich werden die früher gemessenen FIR-Spektren von AILs mit dem 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation $[C_2mim]^+$ und den Anionen Ethylsulfat $[EtSO_4]^-$, Dicyanamid $[N(CN)_2]^-$, Tricyanmethid $[C(CN)_3]^-$, Tetracyanborat $[B(CN)_4]^-$, Butylsulfat $[BuSO_4]^-$, Nitrat $[NO_3]^-$, Tetrafluorborat $[BF_4]^-$, Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat $[(C_2F_5)_3P_3]^-$, FAP oder Thiocyanat $[SCN]^-$ gezeigt.

selwirkung heranziehen, die auch in der Gasphase gegenwärtig ist (Abbildung 2). Für beide IL-Typen finden wir ein vergleichbares Verhalten mit dem sich ändernden Wechselwirkungspotenzial der Anionen. Die Verdampfungsenthalpien der AIL (I–III) rangieren von 132 bis 140 kJ mol^{-1} und sind mit Frequenzen zwischen 85 und 105 cm^{-1} verknüpft. Die Werte für die PILs (IV–VI) liegen zwischen 105 und 107 kJ mol^{-1} und können Frequenzen zwischen 78 und 82 cm^{-1} zugeordnet werden. Obwohl die Effekte der unterschiedlichen reduzierten Massen durch die verschiedenen Anionen nicht berücksichtigt wurden, finden wir, dass größere Verdampfungsenthalpien eindeutig mit höheren Frequenzen aufgrund einer stärkeren Kation-Anion-Wechselwirkung verknüpft sind. Die Frage, warum die Verdampfungsenthalpien der AILs zwischen 28 und 34 kJ mol^{-1} größer sind als die der PILs, kann damit allerdings nicht beantwortet werden.

Um dieses unerwartete Verhalten zu verstehen, haben wir Cluster von ILs mit bis zu zehn Ionenpaaren ($n = 10$) mit der B3LYP-Methode, einem 6-31+G*-Basissatz und Grimmes D3-Dispersionkorrektur berechnet (siehe SI 3–5).^[27–30] Wir konnten bereits früher zeigen, dass eine solche Clustergröße ausreichend ist, um Flüssigkeitseigenschaften zu beschreiben.^[31–33] Absolute Genauigkeit ist hier nicht erforderlich, da wir Strukturen der Flüssigkeit und der Gasphase beziehungsweise AIL- und PIL-Cluster gleicher Größe miteinander vergleichen. Die berechneten Gesamtwechselwirkungsenergien für AIL III und PIL VI sind in Abbildung 3a aufgetragen. Wir haben diese ILs ausgesucht, weil sie das kleinste Anion (Methylsulfonat) enthalten und damit der Rechenaufwand deutlich reduziert wird. Die kooperativen Effekte mit zunehmender Clustergröße sind bei $n = 8$ nahezu gesättigt. Wie erwartet, sind die Gesamtwechselwirkungsenergien der PIL-Cluster durch die H-Brücken-verstärkte

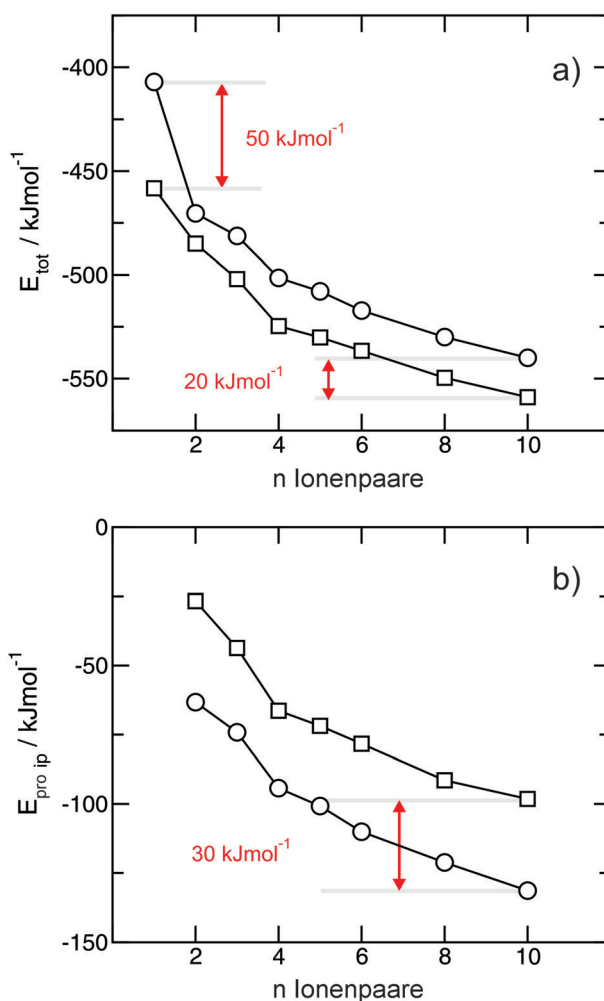


Abbildung 3. B3LYP-D3/6-31+G* berechnete a) Gesamtenergien und b) Energien pro Ionenpaar von Clustern der AIL III (Kreise) und PIL VI (Quadrate) mit $n = 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10$ Ionenpaaren.

Wechselwirkung zwischen Kation und Anion größer als die der AIL-Cluster. Die Differenz beträgt etwa 20 kJ mol^{-1} pro Ionenpaar. Die größte Energiedifferenz finden wir für die einfachen Ionenpaare. Offensichtlich liegt der Gesamtenergieunterschied in den Ionenpaaren selbst begründet. Im nächsten Schritt berechneten wir die Gesamtwechselwirkungsenergien relativ zur Energie isolierter Ionenpaare. Dabei erhielten wir für die Energien eine umgekehrte Reihenfolge (Abbildung 3b). Die AIL-Cluster weisen pro Ionenpaar eine um 30 kJ mol^{-1} geringere Energie auf. Die Frequenzen und thermischen Enthalpien konnten nur für Cluster bis $n = 6$ berechnet werden. Aus diesem Grund haben wir die berechneten Energiedifferenzen für die unterschiedlich großen Cluster mit den gemessenen Verdampfungsenthalpien verglichen. Für beide ILs konvergieren die Werte für die größeren Cluster gegen die jeweils gemessenen Verdampfungsenthalpien von 106 kJ mol^{-1} für PIL VI, und von 140 kJ mol^{-1} für AIL III. Die berechnete Differenz der Verdampfungsenthalpien von AIL III und PIL VI beträgt etwa 30 kJ mol^{-1} , was in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten ist (Abbildung 4). Wenn wir die Cluster ohne Dispersionskorrektur berechnen, fallen die Verdampfungs-

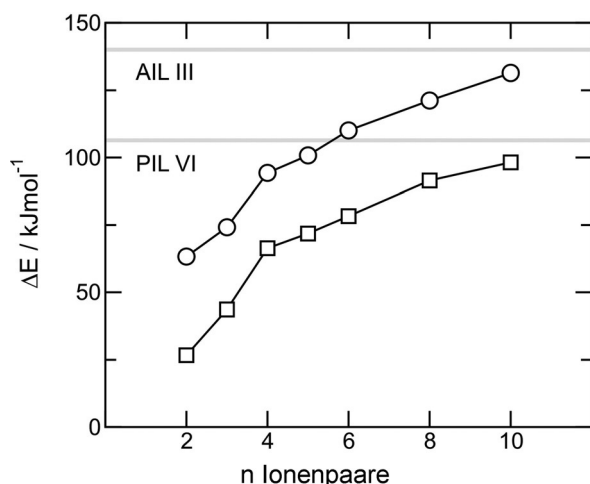


Abbildung 4. Berechnete Verdampfungsenthalpien von Clustern der AIL $[(C_2mim)[CH_3SO_3]]_n$ (Kreise) und der PIL $[(Et_3NH)[CH_3SO_3]]_n$ (Quadrat) mit $n = 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10$ Ionenpaaren bei 298 K. Die Berechnungen basieren auf der Annahme, dass in der Gasphase isolierte Ionenpaare $[(Kation)[CH_3SO_3]]_1$ vorliegen. Die gemessenen $\Delta^E H_m^\circ$ für die AIL und PIL werden durch die grauen horizontalen Linien angezeigt und liegen bei 140 kJ mol^{-1} und $105.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

enthalpien für beide IL-Typen deutlich geringer aus. Für den Vergleich mit den gemessenen Verdampfungsenthalpien ist eine Dispersionskorrektur unverzichtbar. Ungeachtet dieser Korrektur bleibt jedoch der Energieunterschied zwischen AIL- und PIL-Clustern fast unverändert (siehe SI 6, Abbildung SI2). Aber warum sind dann die Verdampfungsenthalpien von AILs größer als die von PILs? Die Antwort liegt in der Wechselwirkungsstärke innerhalb der Ionenpaare. Die Berechnungen von Ionenpaaren und isolierten Kationen für beide IL-Typen legen nahe, dass ein PIL-Ionenpaar nicht nur aufgrund der starken und gerichteten H-Brücke (N-H...O) bevorzugt wird, sondern auch wegen der Dispersionswechselwirkungen zwischen den Ethylgruppen innerhalb des $[(CH_3CH_2)_3NH]^+$ -Kations (siehe SI 7, SI Tabelle 2).^[7–9] Wenn die isolierten Kationen, $[(CH_3CH_2)_3NH]^+$ und $[C_2mim]^+$, ohne und mit D3-Korrektur berechnet werden, dann wird das PIL-Kation im Vergleich zum AIL-Kation durch die Berücksichtigung der Dispersionswechselwirkung um 18 kJ mol^{-1} stabiler. Wesentliche Energiebeiträge durch H-Brücken und Dispersion stecken also in der Gasphasenstruktur und tragen deshalb nicht zur Verdampfungsenthalpie bei. Umgekehrt verhält es sich bei den AILs. Hier muss mehr Wechselwirkungsenergie zwischen den Ionenpaaren überwunden werden, was zu deutlich höheren Verdampfungsenthalpien führt.

Mit einer Kombination aus experimentellen und theoretischen Methoden konnten wir akkurate Verdampfungsenthalpien ermitteln und die unterschiedliche Bedeutung von Dispersionswechselwirkungen für AILs und PILs herausstellen. Mit komplementären Methoden, der schnellen dynamische Differenzkalorimetrie und der TGA, wurden insbesondere für die thermodynamisch instabilen PILs (IV–VI) konsistente und verlässliche Verdampfungsenthalpien bestimmt. Die überraschend größeren Verdampfungsenthalpien für AILs spiegeln sich auch in den höheren Frequenzen der

FIR-Spektren dieser ILs wider. Die DFT-Berechnungen der größeren Cluster ohne und mit Berücksichtigung der Dispersionskorrektur ermöglichen eine detaillierte Analyse der Wechselwirkungsenergien. Dass die Verdampfungsenthalpien der PILs geringer als die der AILs sind, beruht auf den H-Brücken innerhalb eines Ionenpaares und den Dispersionskräften zwischen den Ethylgruppen des Ammoniumkations. Auf diese Weise wird substantiell Wechselwirkungsenergie in die Gasphase getragen, was die überraschend niedrigeren Verdampfungsenthalpien der PILs erklärt.

Insgesamt liefern wir einen Beweis für den subtilen Wettbewerb zwischen H-Brücken und Dispersionskräften in diesem interessanten flüssigen Material. Mit Unterstützung der quantenchemischen Berechnungen können die Wechselwirkungsbeiträge analysiert und quantifiziert werden. Unsere Auswertung setzt voraus, dass die Gasphase von ILs im Wesentlichen aus Ionenpaaren besteht. Diese Annahme konnte bisher für AILs^[18–23] und für die PIL Ethylammoniumnitrat^[24] bestätigt werden. Die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Verdampfungsenthalpien für AILs und PILs rechtfertigt diese Annahme auch für Ammonium-basierte PILs, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden.

Danksagung

Diese Arbeit wurde gefördert durch das DFG-Schwerpunktprogramm SPP 1807 „Control of London dispersion interaction in molecular chemistry“.

Stichwörter: Dispersionskräfte · Ferninfrarot-Spektroskopie · Ionische Flüssigkeiten · Verdampfungsenthalpien · Wasserstoffbrücken

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11682–11686
Angew. Chem. **2016**, 128, 11856–11860

- [1] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 123–150.
- [2] H. Weingärtner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 654–670; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 664–682.
- [3] R. Hayes, G. Warr, R. Atkin, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 6357–6426.
- [4] T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 206–237.
- [5] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 8790–8794.
- [6] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3184–3186; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3230–3233.
- [7] K. Fumino, E. Reichert, K. Wittler, R. Hempelmann, R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6236–6240; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 6340–6344.
- [8] K. Fumino, R. Ludwig, *J. Mol. Liq.* **2014**, 192, 94–102.
- [9] K. Fumino, S. Reimann, R. Ludwig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 21903–21929.
- [10] J. S. Chickos, W. E. Acree, Jr., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2003**, 32, 1–361; J. S. Chickos, W. Hanshaw, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, 49, 620–630; D. Matulis, *Biophys. Chem.* **2001**, 93, 67–82; D. Kulikov, S. P. Verevkin, A. Heintz, *Fluid Phase Equilib.* **2001**, 192, 187–207.
- [11] T. Köddermann, D. Paschek, R. Ludwig, *ChemPhysChem* **2008**, 9, 549–555.

- [12] T. Köddermann, D. Reith, R. Ludwig, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 3368–3374.
- [13] V. N. Emel'yanenko, D. H. Zaitsau, S. P. Verevkin, A. Heintz, K. Voß, A. Schulz, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 11712–11717.
- [14] J. Vitorino, C. E. S. Bernardes, M. E. Minas da Piedade, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 4440–4446.
- [15] R. Ludwig, U. Kragl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6582–6584; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6702–6704.
- [16] J. M. S. S. Esperança, J. N. Canongia Lopes, M. Tariq, L. M. N. B. F. Santos, J. W. Magee, L. P. N. Rebelo, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 3–12.
- [17] S. P. Verevkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5071–5074; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5149–5152.
- [18] S. P. Verevkin, D. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko, A. Heintz, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 12889–12895.
- [19] S. P. Verevkin, D. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko, A. V. Yermalaye, C. Schick, H. Liu, E. J. Maginn, S. Bulut, I. Krossing, R. Kalb, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 6473–6486.
- [20] D. H. Zaitsau, K. Fumino, V. N. Emel'yanenko, A. V. Yermalaeu, R. Ludwig, S. P. Verevkin, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 1868–1876.
- [21] S. P. Verevkin, D. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko, R. V. Ralys, C. Schick, *Thermochim. Acta* **2012**, *538*, 55–62.
- [22] M. Ahrenberg, M. Brinckmann, J. W. P. Schmelzer, M. Beck, C. Schmidt, O. Keßler, U. Kragl, S. P. Verevkin, C. Schick, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 2971–2980.
- [23] S. P. Verevkin, D. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko, C. Schick, S. Jayaraman, E. J. Maginn, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6915–6917.
- [24] V. N. Emel'yanenko, G. Boeck, S. P. Verevkin, R. Ludwig, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11640–11645.
- [25] K. Fumino, A. Wulf, S. P. Verevkin, A. Heintz, R. Ludwig, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1623–1626.
- [26] K. Fumino, V. Fossog, K. Wittler, R. Hempelmann, R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2368–2372; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2425–2429.
- [27] Gaussian09 (Revision B.01), M. J. Frisch et al.; siehe die Hintergrundinformationen.
- [28] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [29] S. Ehrlich, J. Moellmann, W. Reckien, T. Bredow, S. Grimme, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 3414–3420.
- [30] S. Grimme, A. Hansen, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5105–5154.
- [31] K. Fumino, T. Peppel, M. Geppert-Rybczyńska, D. H. Zaitsau, J. K. Lehmann, S. P. Verevkin, M. Köckerling, R. Ludwig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14064–14075.
- [32] R. Ludwig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4333–4339.
- [33] K. Dong, L. Zhao, Q. Wang, Y. Song, S. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 6034–6040.
- [34] S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, D. H. Zaitsau, A. Heintz, C. D. Muzny, M. L. Frenkel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 14994–15000.

Eingegangen am 10. Juni 2016

Online veröffentlicht am 9. August 2016