

Struktur und Wechselwirkungen in
ionischen Flüssigkeiten und
deren Mischungen mit
unterschiedlichen Lösungsmitteln

DISSERTATION

zur

Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer.nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

vorgelegt von

Dipl. Chem. Christian Roth,
geb. am 14.12.1983 in Greifswald

Rostock, September 2012

1. Gutachter: Prof. Dr. Ralf Ludwig, Universität Rostock
2. Gutachter: Prof. Dr. Roland Winter, Technische Universität Dortmund

Datum der Verteidigung: 18. Dezember 2012

Danksagung

Zuerst möchte ich Herrn Prof. Dr. Ralf Ludwig für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Themenstellung sowie für die Betreuung und hilfreichen Beratungen während meiner Promotion danken. Die ständige Bereitschaft zum Gespräch und die schnelle Klärung von offenen Fragen waren sehr hilfreich.

Ein besonderer Dank gilt allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die gute Arbeitsatmosphäre, die Hilfsbereitschaft und Diskussionsfreudigkeit. Alexander Wulf, Julian Riemenschneider und Koichi Fumino möchte ich insbesondere für die Hilfe bei den Messmethoden und der Beantwortung meiner Fragen danken. Kai Wittler gilt mein besonderer Dank für das Einarbeiten in das Sachgebiet der quantenchemischen Rechnungen. Außerdem gebührt ihm der Dank, genauso wie Daniela Kerlé, Jörg Holzmann, Eliane Schmidt, Niels Jobst, Dietmar Paschek und Andreas Appelhagen für das Bereitstellen von Rechnern und Auswerteprogrammen, die mir sehr nützlich waren. Ein besonders großes Dankeschön gebührt Anika Rose und Dagmar Klasen für die Unterstützung bei den vielen alltäglichen Aufgaben, die es zu bewältigen, seien es Karl-Fischer-Titrationsen, Schmelzpunktbestimmungen, Bestellungen oder organisatorische Arbeiten, sie waren immer mit ihrer helfenden Hand zur Stelle. Kira Ludwig möchte ich besonders für die kulinarischen Köstlichkeiten bei den Arbeitsgruppenessen danken.

Ich möchte mich auch für die finanzielle Unterstützung durch ein Stipendium bei der Interdisziplinären Fakultät in Rostock bedanken. Desweiteren bin ich sehr dankbar, dass an dieser Fakultät mit Anja Gloede und Susanne Beyer zwei so engagierte Mitarbeiter zur Verfügung standen, die unter anderem viele organisatorische Dinge stark vereinfachten.

Ein besonders großer Dank gilt meiner Familie, die mir immer ein großer Rückhalt sind und waren. Meinen Eltern bin ich überaus für die große Unterstützung finanziell, aber vor allem Dingen moralisch während meines Studiums dankbar. Ihr gebt mir Ratschläge und Hinweise für alle Lebenslagen auf eine liebevolle und motivierende Weise. Herzlichen Dank dafür. Meiner Schwester Sabine Baarsch, ihrem Mann Andreas und ihren Kindern Lara-Marie und Jonas möchte ich besonders für die Urlaubsbesuche in Rostock danken, die ich mit ihnen alljährlich verbringen durfte und die ich sehr genossen habe. Ein besonderes Dankeschön möchte ich auch an meine Großeltern richten, die immer für mich da waren und von denen ich viel lernen darf beziehungsweise durfte. Besonders dankbar bin ich auch für die Familie Spies meiner Frau, die vor allem durch ihre vielen Kinder immer für Freude und Abwechslung sorgen und bei denen ich mich von Anfang an wohl aufgenommen wusste.

Besonders wichtig sind mir die Freunde die ich während meines Studiums kennen lernen durfte

und für die ich sehr dankbar bin. Ihr habt für mich das Studium abwechslungsreicher, interessanter und lustiger gemacht. Im Besonderen denke ich dabei an Anne und Thomas Fahrenwaldt, Sebastian Reimann, Gerrit Wienhöfer, Christin Friedrich, Martin Kunze, Susann Heichel, Bernhard Borchert, Greta und Burkhard Borchert, Friedrich Erben, Ruth Eibich, Anna und Christian Seewald, Anja und Peter Ehlers, Roland Heuer, Alina Bunescu, Silke Erfle, Laura und Fabian Heinermann.

Ein ganz spezieller Dank gilt meiner Frau Madlen, die mich in jeder Lebenslage unterstützt, motiviert und begleitet. Mit dir Zeit zu verbringen ist ein sehr großer Gewinn für mich. Danke schön!

Erklärung

Ich gebe hiermit folgende Erklärung ab:

1. Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsverfahren ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.
2. Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.
3. Ich habe ein Verfahren zur Erlangung des Doktorgrades bisher weder an der Universität Rostock noch an einer anderen wissenschaftlichen Einrichtung beantragt. Die vorliegende Dissertation wurde bisher weder im Ausland noch im Inland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Rostock, den 21.09.2012

Christian Roth

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR)	5
2.1.1. Instrumentierung	9
2.1.2. ATR-Spektroskopie	10
2.2. THz-Spektroskopie	12
2.3. Raman-Spektroskopie	14
2.4. Kohärente Anti-Stokes-Raman-Spektroskopie (CARS)	17
2.5. DFT-Frequenzrechnungen	19
2.6. Probenpräparation	22
2.7. Bearbeitung und Entfaltung der Spektren	22
3. Charakterisierung von Ionischen Flüssigkeiten (ILs)	25
3.1. ILs als Lösemittel für Cellulose	29
4. Ergebnisse und Diskussion	33
4.1. Strukturkorrelationsbeziehungen in reinen imidazolium-basierten ILs, untersucht mit verschiedenen Raman-Techniken	33
4.1.1. Vergleich von Raman- mit CARS-Experimenten von $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ -Salzen	34
4.2. Untersuchung der Wechselwirkung von ILs mit Wasser mittels MIR-Transmissions-Messungen	43
4.2.1. Geringe Konzentrationen von H_2O und D_2O als Hydrophobizitätsmaß in ILs	43
4.2.2. Korrelation zur Wassersättigungskonzentration in den ILs	50
4.3. MIR-Transmissions-Messungen von $[C_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ in Methanol und deren Vergleich mit molekulardynamischen Simulationen	52
4.3.1. Temperaturabhängiges Verhalten der OD-Streckschwingungsbande in Mischungen von $[C_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ in Methanol	60
4.4. Wechselwirkung von verschiedenen ILs in Alkoholen studiert mittels MIR-Spektroskopie	62
4.4.1. Abhängigkeit der Alkylketten des Alkohols in Mischungen mit ILs	64

4.5.	Untersuchung des Löseverhaltens von Polyolen in ILs mittels ATR-MIR-Messungen	67
4.5.1.	Pentaerythritol als Modellsubstanz für das Löseverhalten	67
4.5.2.	Vergleich des Löseverhaltens von Pentaerythritol in ILs und traditionellen Cellulose-Lösungsmitteln	70
4.6.	Beschreibung der Anion-Kation Wechselwirkung in ILs mittels FIR- und THz- Untersuchungen	76
4.6.1.	Auswirkung gezielter Modifikation am Imidazoliumring	76
4.6.2.	Einfluss von Modifikationen auf die Struktur der ILs	80
4.6.3.	Einfluss von Modifikationen auf die Schmelzpunkte der ILs	82
5.	Zusammenfassung	87
A.	Anhang	91
A.1.	Messparameter	91
A.2.	Physikalische Eigenschaften verwendeter ILs	93
A.3.	Entfaltete FTIR-Spektren	96
A.4.	Temperaturabhängige FTIR-Spektren	101
A.5.	Konzentrationsabhängige FTIR-Spektren von MeOD in ILs	103
A.6.	Abhängigkeit der Alkylketten des Alkohols in Mischungen mit ILs	104
A.7.	Konzentrationsabhängige FTIR-Spektren von Pentaerythritol	105
	Literaturverzeichnis	108

Abkürzungsverzeichnis

Da in der Literatur kein verbindliches System zur Benennung der Kurzformen für IL-Kationen und -Anionen existiert, sondern zum Teil eine Vielzahl verschiedener Bezeichnungen, werden die Abkürzungen so gewählt, dass innerhalb der Arbeit eine möglichst konsistente Nomenklatur gewahrt wird.

IL-Kationen:

$[\text{C}_1\text{mim}]^+$	1,3-Dimethylimidazolium
$[\text{C}_2\text{mim}]^+$	1-Ethyl-3-methylimidazolium
$[\text{C}_4\text{mim}]^+$	1-Butyl-3-methylimidazolium
$[\text{C}_8\text{mim}]^+$	1-Methyl-3-octylimidazolium
$[\text{1-mim}]^+$	1-Methylimidazolium
$[\text{1,2-Dimim}]^+$	1,2-Dimethylimidazolium
$[\text{1,3-Dimim}]^+$	1,3-Dimethylimidazolium
$[\text{1,2,3-Trimim}]^+$	1,2,3-Trimethylimidazolium
$[\text{Pemim}]^+$	1,2,3,4,5-Pentamethylimidazolium

IL-Anionen:

$[\text{NTf}_2]^-$	Bis(trifluormethansulfonyl)imid
$[\text{EtSO}_4]^-$	Ethylsulfat
$[\text{Et}_2\text{PO}_4]^-$	Diethylphosphat
$[\text{N}(\text{CN})_2]^-$	Dicyanamid
$[\text{SCN}]^-$	Thiocyanat
$[\text{C}(\text{CN})_3]^-$	Tricyanomethanid
$[\text{B}(\text{CN})_4]^-$	Tetracyanoborat
$[\text{BF}_4]^-$	Tetrafluoroborat
$[\text{OAc}]^-$	Acetat
$[\text{PF}_6]^-$	Hexafluorophosphat
$[\text{FAP}]^-$	Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat

Lösungsmittel:

H ₂ O	Wasser
D ₂ O	deuteriertes Wasser
MeOD	deuteriertes Methanol
EtOD	deuteriertes Ethanol
tBuOD	deuteriertes tertiäres Butanol
CCl ₄	Tetrachlorkohlenstoff
CHCl ₃	Chloroform
DMA	Dimethylacetamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
NMMO	N-Methylmorpholin-N-oxid

gelöste Substanzen:

LiCl	Lithiumchlorid
PET	Pentaerythritol
TBABr	Tetrabutylammoniumbromid
TBACl	Tetrabutylammoniumchlorid
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBAI	Tetrabutylammoniumiodid
TMAF	Tetramethylammoniumfluorid

Sonstige Abkürzungen:

3-21G, 6-31+G*	split-valence-Basissätze
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
B3LYP	Becke-3-Term-Lee-Yang-Parr Dichtefunktional
CARS	Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DTGS	Deuteriertes Triglycinsulfat
Fa.	Firma
FIR	fernes Infrarot
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

IL	ionic liquid
IP	Ionenpaar
IRE	internes Reflexionselement
MCT	Mercury-Cadmium-Telluride
MD	Molekulardynamik
MIR	mittleres Infrarot
NBO	natural bond orbital
Nd:YAG	Neodym-dotiert Yttrium-Aluminium-Granat
NIR	nahes Infrarot
NMR	nuclear magnetic resonance
OKE	optischer Kerr-Effekt
PE	Polyethylen
RHF	restricted Hartree-Fock
RTIL	room temperature ionic liquid
SiC	Siliciumcarbid
THz	Terahertz
THz-TDS	Terahertz time-domain spectroscopy

Physikalische Größen:

α	Polarisierbarkeit
δ^1H	protonen-chemische Verschiebung
ϵ_r	relative dielektrische Konstante
θ	Einfallwinkel
λ	Wellenlänge
μ	reduzierte Masse
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ν_1, ν_3	symmetrische und asymmetrische Streckschwingung
ψ	Wellenfunktion
ω	Kreisfrequenz
E	Energie
\hat{H}	Hamilton-Operator
h	Plancksches Wirkungsquantum
I	Intensität

k_B	Boltzmann-Konstante
N	Teilchenzahl
Q_m	Schwingungskordinate
T	thermodynamische Temperatur
T_m	Schmelztemperatur
T_2	transversale Relaxationszeit
$V(x)$	potentielle Energie
v	Schwingungsquantenzahl
x_{sat}	Molenbruch für die Sättigung
x_{up}	Molenbruch für die Aufnahme

Abbildungsverzeichnis

2.1. Modell des harmonischen Oszillators	6
2.2. Schematische Darstellung eines FTIR-Spektrometers	9
2.3. Schematische Darstellung eines THz-Spektrometers	13
2.4. Darstellung von Streuungen in der Raman-Spektroskopie	15
2.5. Energieschema und schematischer Versuchsaufbau für CARS	18
2.6. Versuchsaufbau für CARS	19
2.7. Energieniveauschema für die Donor-Akzeptor Wechselwirkung einer H-Brücke . .	21
2.8. LORENTZ-, GAUSS- und VOIGT-Profile mit gleicher integraler Fläche	24
4.1. Interpretation der CH-Streckschwingungen in imidazolium-basierten ILs	34
4.2. Nomenklatur für $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$	35
4.3. FTIR-Spektren von $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$	36
4.4. Raman-Spektren von $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$	36
4.5. CARS-Spektren von $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$	37
4.6. Cluster eines Tetramers von $[C_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ geometrieoptimiert	39
4.7. Normalschwingungen und harmonische Frequenzen zur Interpretation des CH-Streckschwingungsbereichs	41
4.8. Infrarotspektren im OH- und OD-Streckschwingungsbereich von H_2O und D_2O gelöst in verschiedenen ILs	45
4.9. Infrarotspektren im OH- und OD-Streckschwingungsbereich von H_2O und D_2O gelöst in verschiedenen organischen Lösungsmitteln	45
4.10. Gemessene OH- und OD- symmetrische und asymmetrische Streckschwingungen von H_2O und D_2O gelöst in verschiedenen ILs und organischen Lösungsmitteln gegen DFT-berechnete Werte von Wassermolekülen in der jeweiligen Lösungsumgebung aufgetragen	47
4.11. B3LYP/6-31+G* berechnete NBO-Delokalisierungsenergien von einzelnen Wassermolekülen gegen die OH- und OD-Streckschwingungen von H_2O und D_2O . . .	48
4.12. Chemische Verschiebung der Protonen $\delta^1\text{H}$ von den C(2)H Protonen in den imidazolium-basierten ILs $[C_n\text{mim}][\text{Anion}]$ aufgetragen gegen die gemessenen OH-Streckschwingungsfrequenzen von Wassermolekülen gelöst in den ILs	49
4.13. Erhaltene Werte für die Wasseraufnahme und die maximale Wasserkonzentrationen aus der Literatur und von eigenen Experimenten	51

4.14. FTIR-Spektren von [C ₂ mim][NTf ₂] in Mischungen mit deuteriertem Methanol in dem CH-Streckschwingungsbereich als Funktion der IL-Konzentration	53
4.15. FTIR-Spektren von Methanol in Mischungen mit [C ₂ mim][NTf ₂] in dem OD-Streckschwingungsbereich als Funktion der Methanolkonzentration	54
4.16. Molare Konzentration von Methanoldonormolekülen in Mischungen mit [C ₂ mim]-[NTf ₂] als Funktion der Methanolkonzentration	56
4.17. Clusterverteilungen von Methanoldonormolekülen in Mischungen mit [C ₂ mim][NTf ₂] aus den MD-Simulationen als Funktion der Methanolkonzentration	57
4.18. Strukturen von Pentameren aus Trajektorien der MD-Simulation sowie geometrieoptimiert aus quantenchemischen Rechnungen mittels DFT-Methoden.	58
4.19. B3LYP/6-31+G* berechnete OD-Streckschwingungen für MeOD mit n=1-5L von dem Kation und Anion der IL [C ₂ mim][NTf ₂] umgeben	59
4.20. FTIR-Spektrum im OD-Streckschwingungsbereich für x _{MeOD} =0,5 in [C ₂ mim][NTf ₂] in drei Auftragungen	60
4.21. Temperaturabhängiges Verhalten für den OD-Streckschwingungsbereich für verschiedene Mischungen von MeOD in [C ₂ mim][NTf ₂]	61
4.22. OD-Streckschwingungen von MeOD mit den Molenbrüchen von x _{MeOD} =0,5 (a) und x _{MeOD} =0,05 (b) in verschiedenen ILs	63
4.23. OD-Streckschwingungen von MeOD, EtOD und tBuOD mit dem Molenbruch von x _{IL} =0,5 in [C ₂ mim][NTf ₂] und [C ₂ mim][FAP]	65
4.24. OD-Streckschwingungen von MeOD, EtOD und tBuOD mit dem Molenbruch von x _{IL} =0,95 in [C ₂ mim][NTf ₂] und [C ₂ mim][FAP]	65
4.25. H-Brückegebundene Strukturen für Cellulose und einem Tetramer von Pentaerythritol	67
4.26. ATR-Infrarotspektrum von Pentaerythritol im OH-Streckschwingungsbereich als Funktion der Temperatur	68
4.27. ATR-IR-Spektrum im OH-Streckschwingungsbereich von 0,3 mol/l Pentaerythritol gelöst in verschiedenen ILs	69
4.28. ATR-IR-Spektrum im OH-Streckschwingungsbereich von 0,3 mol/l Pentaerythritol gelöst in DMSO, DMSO/ TBAF·3H ₂ O und getrockneten DMSO/TBAF·3H ₂ O	71
4.29. Schema für die drei verschiedenen Wechselwirkungsmöglichkeiten von dem Lösemittel DMSO/TBAF·3H ₂ O mit Pentaerythritol	71
4.30. ATR-Infrarotspektrum im OH-Streckschwingungsbereich von 0,2 mol/l Pentaerythritol gelöst in DMSO, Lösungsmittelsysteme aus Tetrabutylammoniumhalegoniden mit DMSO sowie DMSO/TMAF	72
4.31. Schema für die Wechselwirkungen von unterschiedlich großen Ionen mit Pentaerythritol	73
4.32. ATR-IR-Spektrum im OH-Streckschwingungsbereich von 0,3 mol/l Pentaerythritol gelöst in traditionellen Celluloselösmittelsystemen und in verschiedenen ILs	74

4.33. Schema für die Kationen der imidazolium-basierten Salze	76
4.34. Spektren von [Pemim][NTf ₂] im THz-Bereich: FIR-Transmission-Spektrum, THz-Transmission-Spektrum und THz-ATR-Spektrum (Oben)	77
4.35. THz-ATR-Spektrum von [Pemim][NTf ₂] im Vergleich zu DFT-berechneten Spektren des Monomers und eines trimeren Ionenpaaraggregats	78
4.36. Mittlere Bindungsenergien E_{bin} pro Ionenpaar in Tetrameren der ILs aufgetragen gegen die gemessenen Frequenzen für die ($+C \cdots A^-$) Wechselwirkung	79
4.37. Die molekulare Struktur von [Pemim][NTf ₂] mit schematischer Bezeichnung der Atome	80
4.38. Die Ansicht des Inhalts der Elementarzelle von [Pemim][NTf ₂]	81
4.39. Die imidazolium-basierten Kationen der untersuchten NTf ₂ ⁻ -Salze	82
4.40. Die imidazolium-basierten Kationen der NTf ₂ ⁻ -Salze rechts mit T_m als Funktion des Volumens ($A^- + C^+$) für die ILs mit den verschiedenen Imidazolium-Kationen	84
4.41. T_m -Werte, aufgetragen gegen berechnete Wechselwirkungsenergien pro Ionenpaar der ILs I-VIII und die gleiche Wechselwirkungsenergie aufgetragen gegen die Anzahl der Wechselwirkungszentren der jeweiligen Imidazolium-Kationen	85
A.1. Entfaltungen des OH-Streckschwingungsbereichs für 0,5 Gewichtsprozent H ₂ O in verschiedenen hydrophoben ILs	96
A.2. Entfaltungen des OD-Streckschwingungsbereichs für 0,5 Gewichtsprozent D ₂ O in verschiedenen hydrophoben ILs	97
A.3. Entfaltungen des OD-Streckschwingungsbereichs für Mischungen von MeOD in [C ₂ mim][NTf ₂]	98
A.4. Entfaltungen des OD-Streckschwingungsbereichs für Mischungen von MeOD in [C ₂ mim][NTf ₂]	99
A.5. Temperaturabhängiges Verhalten für den OD-Streckschwingungsbereich für MeOD und verschiedene Mischungen von MeOD in [C ₂ mim][NTf ₂]	101
A.6. Temperaturabhängiges Verhalten für den OD-Streckschwingungsbereich für verschiedene Mischungen von MeOD in [C ₂ mim][NTf ₂]	102
A.7. Konzentrationsabhängige Spektren von MeOD in den ILs [C ₂ mim][SCN] und [C ₂ mim]-[EtSO ₄]	103
A.8. Konzentrationsabhängige Spektren von MeOD in den ILs [C ₂ mim][BF ₄] und [C ₂ mim]-[PF ₆]	103
A.9. Konzentrationsabhängige Spektren von MeOD in [C ₂ mim][FAP]	104
A.10. OD-Streckschwingungen von MeOD, EtOD und tBuOD mit dem Molenbruch von $x_{\text{IL}}=0,95$ in [C ₂ mim][BF ₄] und [C ₄ mim][PF ₆]	104
A.11. OD-Streckschwingungen von MeOD, EtOD und tBuOD in [C ₂ mim][EtSO ₄] mit dem Molenbruch von $x_{\text{IL}}=0,5$ und $x_{\text{IL}}=0,95$	105

A.12.Konzentrationsabhängige Spektren von Pentaerythritol gelöst in DMA und DMA/- LiCl	105
A.13.Konzentrationsabhängige Spektren von Pentaerythritol gelöst in DMSO und DMSO/- TBAF·3H ₂ O	106
A.14.Konzentrationsabhängige Spektren von Pentaerythritol gelöst in DMSO/TBACl und DMSO/TBABr	106
A.15.Konzentrationsabhängige Spektren von Pentaerythritol gelöst in DMSO/TBAI und DMSO/TMAF	107
A.16.Konzentrationsabhängige Spektren von Pentaerythritol gelöst in den ILs [C ₂ mim]- [OAc] und [C ₂ mim][Et ₂ PO ₄]	107
A.17.Konzentrationsabhängige Spektren von Pentaerythritol gelöst in den ILs [C ₂ mim]- [SCN] und [C ₂ mim][EtSO ₄], die Cellulose gut lösen	108

Tabellenverzeichnis

4.1. Zusammenstellung der harmonischen und anharmonischen Frequenzen mit den Intensitäten	42
4.2. Bandenmaxima von gemessenen OH- und OD-Streckschwingungen von H ₂ O und D ₂ O in organischen Lösungsmitteln und imidazolium-basierten ILs	46
4.3. Sättigungswasserkonzentration ($x_{\text{sat}}(\text{H}_2\text{O})$) und Wasseraufnahme ($x_{\text{up}}(\text{H}_2\text{O})$) in Molprozent in imidazolium-basierten ILs und organischen Lösungsmitteln	50
4.4. Flächen der entfalteten Spektren für verschiedene Banden, Prozent der Donormoleküle und Konzentration der Donor- und Nicht-Donormoleküle von deuteriertem Methanol in [C ₂ mim][NTf ₂]	55
4.5. Vergleich der Löslichkeiten von Pentaerythritol und Cellulose und Lage der OH-Streckschwingungsbande von Pentaerythritol in verschiedenen Lösemitteln	75
4.6. Gemessene Schwingungsfrequenzen mittels FIR- und THz-Spektroskopie, die die Wechselwirkung zwischen Kation und Anion beschreiben.	78
4.7. Schmelzpunkte T_m der ILs I-VIII in °C	83
4.8. Ab-initio-berechnete Gesamtenergien (in Hartrees) für Tetramere E ₄ und Monomere E ₁ von Ionenpaaren der NTf ₂ ⁻ -Salze	85
A.1. Geräteparameter des RAM II und VECTOR 22 für die Messungen der ILs	91
A.2. Geräteparameter des VECTOR 22 und VERTEX 70 für die Messungen der ILs	92
A.3. Physikalische Eigenschaften (M, T_m , ρ) verwendeter ILs	93
A.4. Bezugsquelle, Reinheitsgrad und mittels Karl-Fischer-Titration bestimmter Wassergehalt verwendeter ILs	94

1. Einleitung

Ionische Flüssigkeiten (ILs) bestehen aus organischen Kationen und zumeist voluminösen anorganischen Anionen. Durch eine spezielle Auswahl der beteiligten Kationen und Anionen, bei denen die Ladungsdelokalisierung auf beiden Ionen möglichst groß ist, resultieren sehr niedrige Schmelzpunkte von unter 100 °C für diese Salze. [1] Eine weitere Ursache für die Herabsetzung der Wechselwirkung zwischen den Ionen und damit des Schmelzpunktes liegt in der Asymmetrie des Kations. Durch Kombination unterschiedlicher Kationen und Anionen können ILs mit variierenden Eigenschaften synthetisiert werden. Besonderes Interesse gilt den ILs, die schon bei Raumtemperatur flüssig sind. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von RTILs (room temperature ionic liquids). [1]

Ionische Flüssigkeiten sind, wenn auch nicht unter diesem Namen, schon seit langer Zeit bekannt. Die Darstellung der ersten schon bei Raumtemperatur flüssigen IL, dem Ethylammoniumnitrat, gelang P. Walden im Jahre 1914. [2] Lange Zeit wurden Verbindungen dieser Art keine größere Bedeutung beigemessen, bis für den Einsatz in thermischen Batterien niedrigschmelzende Salze gesucht wurden. Dafür wurden von Osteryoung et al. organische Chloroaluminat wie 1-Butylpyridiniumchlorid AlCl_3 mit einem Schmelzpunkt von 40 °C untersucht. [3] Die Anzahl dieser Verbindungen ist in der Folgezeit unter anderem von Hussey und Wilkes durch Nutzung verschiedenster Kationen erheblich ausgeweitet worden. [4, 5]

Allen Chloroaluminaten ist gemein, dass sie extrem hygroskopisch sind, was einen Umgang mit diesen in inerter Atmosphäre erfordert. Dies schließt eine Anwendung dieser Verbindungen in Industrie und Technik meist aus. Zu Beginn der 90er Jahre berichteten wiederum Wilkes et al. über die ersten ionischen Flüssigkeiten, die sowohl gegenüber Luftsauerstoff als auch gegenüber Feuchtigkeit und Wasser stabil waren. [6] Es handelte sich dabei um imidazolium-basierte ILs mit dem 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation ($[\text{C}_2\text{mim}]^+$) und verschiedenen Anionen wie zum Beispiel BF_4^- , PF_6^- oder NO_3^- .

Um die Jahrtausendwende standen zunächst, aufgrund der sehr niedrigen Dampfdrücke und thermischer Stabilität von ILs, mannigfaltige Anwendungen als neue Lösungsmittel in Synthese und Katalyse im Vordergrund. [7, 8] Diese wurden zumeist nur in relativ kleinen Mengen im Labor benötigt. Trotzdem haben ILs den Durchbruch zum Einsatz in industriellen Prozessen im großtechnischen Maßstab geschafft. Das erste Verfahren, dessen Etablierung explizit auf den Vorteilen einer ionischen Flüssigkeit aufbaute, war die

Entwicklung des BASILTM-Prozess bei BASF im Jahre 2002. [9] Eine Übersicht weiterer industrieller Anwendungen bietet. [10]

In den letzten Jahren ist die hauptsächliche Nutzung von ILs als neue Lösungsmittel zugunsten anderer Anwendungen in den Hintergrund getreten. Einige ionische Flüssigkeiten haben sich bereits als geeignete Betriebsflüssigkeiten für Pumpen und Kompressoren erwiesen. [11, 12] Die elektrische Leitfähigkeit und die hohe elektrochemische Stabilität machen Kristalle von ILs zu hervorragenden Elektrolyten für die Anwendung in Solarzellen [13], Brennstoffzellen [14], sowie den Einsatz in Batterien. [15, 16] Zusätzlich werden ILs für Einsatzgebiete als Lösungsmittel für die enantioselektive Katalyse [1, 17], in analytischen Verfahren [18], in Trennprozessen [19, 20] oder als Lösungsmittel für Cellulose [21, 22] erprobt. Neue Anwendungen bauen dabei auf den Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Additive, wodurch auch Mischungen von ILs mit molekularen Flüssigkeiten in den Fokus der Forschung rücken.

Eine vollständige Charakterisierung dieser Substanzklasse ist aufgrund der großen Anzahl der möglichen synthetisierbaren ILs nicht durchführbar. Allerdings könnten umfangreichere Kenntnisse der physikalischen und chemischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten die Möglichkeit eröffnen, geeignete Kation-Anion-Kombinationen zur Synthese von ILs mit bestimmten physikochemischen Eigenschaften vorauszusagen. Ziel ist es dabei durch chemische Modifikation und Funktionalisierung der Ionen die Flüssigkeitseigenschaften einzustellen, die für bestimmte Anwendungen benötigt werden. Dazu ist es erforderlich, das bisherige Verständnis der grundlegenden Wechselwirkungen, auf denen die gewöhnlichen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten basieren, zu erweitern. Insbesondere die vielfältigen Solvatationseigenschaften der ILs sind für deren Anwendung in Industrie und Forschung von entscheidender Bedeutung.

Eine Möglichkeit zur Vertiefung des Verständnisses stellen schwingungsspektroskopische Untersuchungen von reinen ILs und deren Mischungen mit konventionellen organischen Lösungsmitteln dar. Im Rahmen dieser Arbeiten wurden zunächst Experimente mithilfe verschiedener Raman-Techniken durchgeführt. Dabei wurden die Strukturkorrelationen in reinen imidazolium-basierten ILs untersucht und mithilfe von Computersimulationen genau analysiert. Eine andere Möglichkeit die physikalisch-chemischen Eigenschaften der ILs zu steuern, kann durch Mischen von ILs mit anderen molekularen Lösungsmitteln erfolgen. Diese Arbeit setzt sich zum Ziel, den Einfluss von molekularen Lösungsmitteln auf das Coulombnetzwerk der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten besser zu verstehen. Ein weiteres interessantes Gebiet ist das Auflösen von Cellulose in ILs. Das Ziel der durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen ist es, diesen Löseprozess besser zu verstehen.

Abschließend werden vor allem die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen dem

Anion und dem Kation von imidazolium-basierten ILs mittels Ferninfrarot- und Terahertz-Spektroskopie untersucht. Dafür werden gezielte Modifikationen am Imidazolium-Kation vorgenommen und somit die Wasserstoffbrückenmöglichkeiten im Ionenpaar variiert. Untersucht wird die Existenz und gegebenenfalls der Einfluss von Wasserstoffbrücken in der IL auf die Struktur und ausgewählte Eigenschaften der ILs.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR)

Die Infrarot-Spektroskopie basiert auf dem Prinzip der Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischer Strahlung. Bestrahlt man Moleküle mit Licht geeigneter Wellenlänge λ , dann nehmen Moleküle Energie aus dem Licht auf. Die Frequenz der absorbierten Strahlung entspricht dabei der Molekülschwingungsfrequenz. Stimmt die Strahlungsfrequenz genau mit einer natürlichen Schwingungsfrequenz des Moleküls überein, findet eine Absorption der Gesamtenergie statt. Licht des Spektralbereichs für IR-Absorption hat eine Wellenlänge von $1 \mu\text{m}$ bis $1000 \mu\text{m}$, das entspricht Frequenzen von $3 \cdot 10^{14}$ Hz bis $3 \cdot 10^{11}$ Hz. Mit der IR-Spektroskopie untersucht man Änderungen von Schwingungs- und Rotationszuständen in Molekülen. Innerhalb der IR-Spektroskopie kann zwischen drei Bereichen unterschieden werden. Die energiereichste Strahlung wird in der Nahinfrarot-Spektroskopie benötigt. In dem Wellenzahlbereich von 12800 cm^{-1} bis 4500 cm^{-1} werden hauptsächlich Oberschwingungen im Molekül angeregt. Daran schließt sich das mittlere Infrarot im Wellenzahlbereich zwischen 4500 cm^{-1} und 650 cm^{-1} an, in dem größtenteils intramolekulare Schwingungen im Molekül angeregt werden. Energieärmere Strahlung wird benötigt, um schwache inter- sowie intramolekulare Schwingungen im Ferninfrarotbereich zwischen 650 cm^{-1} und 30 cm^{-1} anzuregen.

Im einfachsten Fall eines zweiatomigen heteronuklearen Moleküls dient das Modell des harmonischen Oszillators zur theoretischen Beschreibung von Schwingungen. [23] Die Atome werden hierbei als Punktmassen, die durch eine gewichtslose elastische Feder verbunden sind, betrachtet (siehe Abbildung 2.1).

Durch diese Annahmen wird es möglich, die Schwingung eines zweiatomigen Moleküls als Oszillation eines Körpers mit der reduzierten Masse μ an einer solchen Feder zu beschreiben.

Für die Rückstellkraft F der Feder gilt das HOOKEsche Gesetz:

$$F(x) = -\frac{dV(x)}{dx} = -kx \quad (2.1)$$

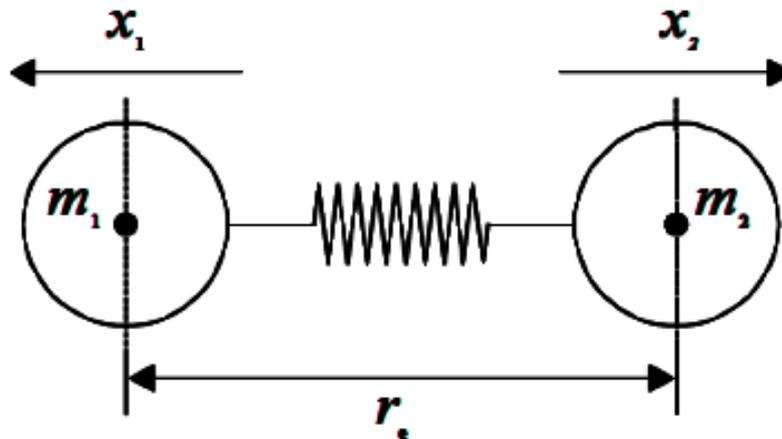


Abbildung 2.1.: Modell des harmonischen Oszillators

Dabei ist $V(x)$ die potentielle Energie und k die Kraftkonstante, die für Moleküle ein Maß für die Bindungsstärke darstellt. Die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage entlang der Molekülverbindungsachse wird mit x bezeichnet. Durch Integration von Gleichung 2.1 erhält man eine Parabel der Form:

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.2)$$

Die klassische Schwingungsfrequenz ν für diesen Oszillator lautet:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.3)$$

Die reduzierte Masse μ resultiert daraus, dass sich beide Massen m_1 und m_2 gegeneinander um den Schwerpunkt bewegen.

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.4)$$

Die Gesamtenergie eines harmonischen Oszillators setzt sich aus seiner potentiellen Energie $V(x)$ und seiner kinetischen Energie $T(x)$ zusammen. An der Stelle maximaler Auslenkung besitzt er nur potentielle, bei Durchlaufen der Gleichgewichtslage nur kinetische Energie. Die Energie der schwingenden Massen steigt mit dem Quadrat der Auslenkung an. Für den atomaren Schwingungsprozess muss berücksichtigt werden, dass

die Schwingungszustände gequantelt sind. Dies bedeutet, dass immer nur ganz bestimmte Auslenkungen möglich sind. Die Quantelung erlaubt nur Energiebeträge von $h \cdot \nu$ oder deren Vielfaches. Ausgehend von der zeitunabhängigen Schrödinger Gleichung:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.5)$$

Hierin ist \hat{H} der Hamilton Operator, ψ sind Wellenfunktionen und E beschreibt die Zustände mit den Energieeigenwerten. Daraus ergeben sich als Lösung der Gleichung 2.5 die Energieeigenwerte der Schwingungszustände für einen eindimensionalen, harmonischen Oszillator wie folgt:

$$E = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) = hc\tilde{\nu} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.6)$$

Die Schwingungsquantenzahl v ist eine nicht negative ganze Zahl. Damit sind die möglichen Schwingungsniveaus äquidistant. Auch im tiefstmöglichen Zustand, wenn $v = 0$ ist, erfolgt eine Schwingung um die Ruhelage, beschrieben durch die sogenannte Nullpunktsschwingungsenergie. Setzt man nun die Moleküle einer Probe einer Quelle von Infrarotstrahlung aus, so absorbieren diese einen Energiebetrag, der der Differenz zwischen zwei Energieniveaus entspricht. Diese Energiedifferenz wird im IR-Spektrum zumeist als Wellenzahl $\tilde{\nu}$ auf der x-Achse abgebildet.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.7)$$

Bei der quantenmechanischen Betrachtung des harmonischen Oszillators sind die Potentialränder für ein Teilchen im sogenannten Potentialtopf unüberwindbar. Das bedeutet, dass die Anziehungskräfte zwischen den Atomen, beziehungsweise deren potentielle Energie, mit wachsendem Abstand unbegrenzt zunehmen würde. [24] Realistisch ist jedoch, dass zwischen zwei Atomen bei genügend großem Abstand zwischen diesen die Anziehungskräfte gleich null werden. Für die potentielle Energie ist ein Grenzwert erreicht, bei dem die Atome im Molekül voneinander dissoziieren. Wird dem Molekül diese Dissoziationsenergie zugeführt, bricht die Bindung zwischen den betrachteten Atomen im Molekül. Die tatsächliche Potentialkurve stellt daher keine Parabel dar. Eine Funktion für die potentielle Energie, die die Anharmonizität der Schwingung berücksichtigt, spiegelt die Realität somit eher wider. [25] Die Potentialkurve $V(x)$ beim anharmonischen Oszillator nähert sich für große x asymptotisch einem Maximum. Desweiteren nimmt der Abstand zwischen den einzelnen Energieniveaus mit zunehmender Entfernung von der Gleichgewichtslage der Atome ab, wie es durch Gleichung 2.9 beschrieben wird. Als Folge der Anharmonizität sind auch höhere Schwingungsübergänge $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ erlaubt.

Solche Art von Schwingungen werden auch Oberschwingungen genannt. Die potentielle Energie wird annähernd durch das empirisch gefundene Morse-Potential beschrieben.

$$E = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\nu x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (2.8)$$

$$\Delta E = h\nu - 2(v+1)h\nu x_e \quad (2.9)$$

Mit x_e wird der Gleichgewichtsbindungsabstand im Potentialminimum gekennzeichnet.

Wichtig ist, dass nur dann ein Signal bei der IR-Messung zu detektieren ist, wenn eine Gesamtänderung des Dipolmomentes vorliegt. Man spricht in diesem Fall auch von IR-aktiven Schwingungen. So ist beispielsweise bei homonuklearen zweiatomigen Molekülen kein Signal im Spektrum sichtbar, weil diese unabhängig vom Abstand der Atome kein elektrisches Dipolmoment besitzen. [25]

$$\vec{\mu} = \int \psi'^* \hat{\mu} \psi'' dx \neq 0 \quad (2.10)$$

ψ' und ψ'' bezeichnen die Wellenfunktionen des unteren beziehungsweise oberen Schwingungszustandes, während $\hat{\mu}$ für den elektrischen Dipolmomentoperator steht. Die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade (Z) und damit der maximalen Anzahl der Schwingungsbänder, die detektiert werden können, ergibt sich für ein Molekül aus N -Atomen wie folgt:

$$Z = 3N - 6 \quad (2.11)$$

Dazu wird die Überlegung angestellt, dass jedes Atom drei Bewegungsrichtungen im Raum besitzt. Dies führt zu $3N$ Freiheitsgraden für die Bewegung des Moleküls. Davon sind jedoch je drei Freiheitsgrade für die Translation und Rotation um die drei Raumachsen zu subtrahieren. Lineare Moleküle besitzen nur zwei Rotationsfreiheitsgrade. Somit ergeben sich für diese folgende Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade (Z):

$$Z = 3N - 5 \quad (2.12)$$

Die Arten von Normalschwingungen eines beliebigen Moleküls lassen sich anhand seiner Symmetrieelemente und Punktgruppen aus gruppentheoretischen Betrachtungen ableiten.

2.1.1. Instrumentierung

Die für die Messungen verwendeten FTIR-Spektrometer von Bruker (VECTOR 22 und VERTEX 70) basieren auf folgendem Grundprinzip. Als Quelle dient für die Mittelinfrarotmessungen ein Siliciumcarbid (SiC)-Stift, der auch Globar genannt wird. Für die Ferninfrarotexperimente wird eine Hg-Hochdrucklampe (wassergekühlt) als Quelle verwendet. Von der Emissionsquelle wird der Strahl in einer optischen Einheit moduliert. Die FTIR-Spektrometer nutzen im Allgemeinen ein Michelson-Interferometer, um die Frequenz der Strahlung zu variieren. Im Michelson-Interferometer trifft die ankommende IR-Strahlung auf eine halbdurchlässige Platte, die als Strahlteiler fungiert. Eine Hälfte der Strahlung wird auf einen fest angebrachten Spiegel abgelenkt, während die andere Hälfte auf einen beweglichen Spiegel auftrifft. An den Spiegeln wird die Strahlung zum Strahlenteiler reflektiert und es tritt je nach Spiegelposition konstruktive oder destruktive Interferenz auf. Anschließend wird die modulierte Strahlung beim Durchgang durch die Probe abgeschwächt. In einem Detektor, wahlweise DTGS (deutiertes Triglycinsulfat) oder den stickstoffgekühlten MCT (Mercury-Cadmium-Telluride), wird die ankommende Reststrahlung als Interferogramm registriert und elektronisch in ein Spektrum umgewandelt (siehe Abbildung 2.2). Der MCT-Detektor weist eine höhere Empfindlichkeit gegenüber dem DTGS-Detektor auf, ist jedoch verglichen mit dem DTGS-Detektor nur in einem kleineren Spektralbereich einsetzbar.

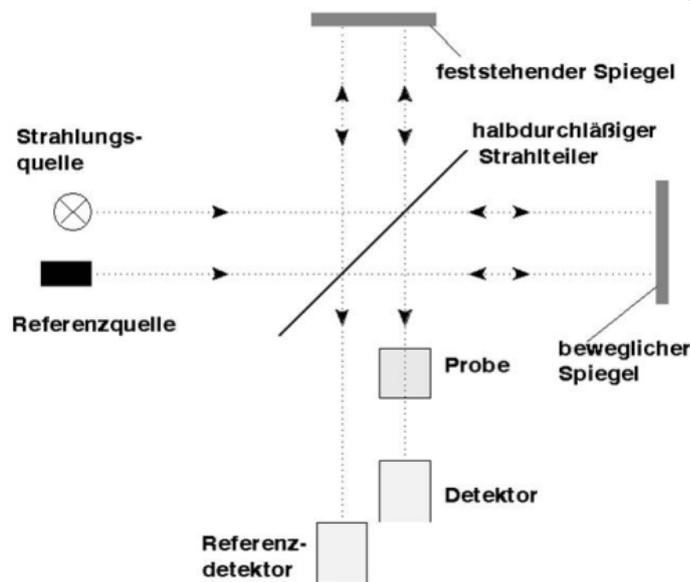


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung von einem FTIR-Spektrometer mit einem Standard Michelson-Interferometer [26]

Die Probenmessungen mit den FTIR-Spektrometern in Transmission erfolgten in externen temperierbaren Flüssigkeitsküvetten der Firma (Fa.) Specac Ltd.. Größtenteils wurden dabei zerlegbare Zellen für die MIR- und FIR-Messungen verwendet mit jeweils unterschiedlichen Spacern von $6\mu\text{m}$ bis 10 mm. Darüber hinaus stehen mit gleichen Schichtdicken auch vakuumdichte Küvetten für die MIR-Messungen zur Verfügung. Problematisch ist es allerdings, diese Küvetten von schwerflüchtigen Substanzen wie den ILs zu reinigen, deshalb finden sie für die Messungen von ILs und deren Mischungen keine Verwendung. Die verwendeten Fenstermaterialien waren aus CaF_2 für die MIR- und aus weißen Polyethylenplatten (PE-Platten) für die FIR-Messungen.

Die Temperierung der Küvette erfolgte im Messraum mit einem Metall-Heizmantel, der an einen Thermostaten (HAAKE: DC30/DL30) angeschlossen war. Die Temperatur im Probenraum in der Flüssigkeitsküvette wurde durch ein NiCrNi-Thermoelement überwacht, welches durch eine dafür vorgesehene Bohrung in die Zelle eingebracht wurde. Die Temperaturkonstanz beträgt $\pm 0,1$ K. Desweiteren wird die gesamte optische Bank des Spektrometers mit getrockneter Druckluft aus einem Adsorptionstrockner der Firma Zander, Typ ecodyr KMA 5 gespült, was die Luftfeuchtigkeit auf ein Minimum reduziert. Eine Möglichkeit, das Spektrometer mit Stickstoff zu spülen, was aufgrund der besseren Verdrängung der Luftfeuchtigkeit und Minimierung des CO_2 -Gehaltes wünschenswert gewesen wäre, war in dem Labor nicht möglich, da es dort keine Möglichkeit zum Anschluss an einen Stickstoffgenerator gibt.

2.1.2. ATR-Spektroskopie

Bei der FTIR-ATR-Spektroskopie ist der Spektrometeraufbau der gleiche wie in Abbildung 2.2 beschrieben. Der Unterschied besteht darin, dass eine ATR-Einheit in das Spektrometer statt einer Zelle gesetzt wird. Der IR-Strahl aus dem Interferometer passiert anschließend das Spiegel- und Linsensystem der ATR-Einheit.

Das Grundprinzip der ATR-Messtechnik beruht auf der Messung der Veränderung des internen Reflexionsstrahls, wenn er in Kontakt mit der Probe kommt. Dabei wird die Reflexion abgeschwächt. Ein kleiner Teil der Welle, die evaneszente Welle, durchdringt die Grenzfläche der Probe und wechselwirkt mit dieser. Dieses evaneszente elektrische Feld kann bei jeder Wellenlänge beobachtet werden. Damit die evaneszente Welle zu beobachten ist, hat einer der beiden aneinandergrenzenden Bereiche einen hohen und der andere einen niedrigen Brechungsindex. Der IR-Strahl verliert ein wenig seiner Energie, was aus der Wechselwirkung mit der Probe resultiert und anschließend detektiert wird.

Oft besteht der ATR-Kristall aus Diamant. Ein Vorteil ist, dass der hohe Brechungsindex des Diamanten es möglich macht, gute Spektren zu erhalten. Dabei wird der IR-Strahl beim verwendeten ATR-Equipment mit einem Einfallswinkel von 45° auf die Probe einge-

strahlt. Dies hat eine Eindringtiefe von ungefähr $2 \mu\text{m}$ des Infrarotstrahls in die Probe zur Folge. Ein weiterer Vorteil des Diamantkristalls ist, dass er für Strahlung vom sichtbaren UV-Bereich bis in den Ferninfrarotbereich durchlässig ist. Aufgrund der hohen thermischen Leitfähigkeit des Diamants sind temperaturabhängige Messungen begünstigt.

Vorteile der ATR-Messtechnik sind unter anderem, dass eine einfache Probenmessung für Flüssigkeiten und Festkörper ohne weitere Probenpräparation vorgenommen werden kann. So ist es beispielsweise möglich, Feststoffe in reiner Form zu untersuchen, wohingegen in den Transmissionsexperimenten die Probe in einer Probenmatrix wie KBr für Mittelinfrarot oder Polyethylen für Ferninfrarotmessungen überführt wird und somit auch Wechselwirkungen mit der Matrix im Spektrum registriert werden können. Weiterhin können mit der ATR-Spektroskopie stark absorbierende Substanzen wie zum Beispiel Wasser und deren Salzlösungen vermessen werden, da diese in Transmissionsexperimenten nur mit sehr dünnen Spacern von $6 \mu\text{m}$ aufgrund der Signalsättigung vermessen werden können. [27–29] Berechnungen von Venyaminov et al. geben aufgrund des großen molaren Absorbtionskoeffizienten für die OH-Streckschwingungsregion von Wasser eine optische Weglänge von $0,8 \mu\text{m}$ an. [30] In Flüssigkeitszellen mit dünnen Spacern können Einflüsse der Oberfläche von den Fenstern nicht mehr vernachlässigt werden. Auch die Befüllung der Zellen ohne Lufteinschluss gestaltet sich bei so dünnen Spacern sehr schwierig. Desweiteren sind die Messungen einfach zu wiederholen und gut zu reproduzieren. [27, 31] Auch Spektren von hochviskosen Lösungen (wie beispielsweise die, in der vorliegenden Arbeit untersuchten gelösten Feststoffe in Ionischen Flüssigkeiten), die nur sehr schwer in die Transmissionszellen einzufüllen sind, sind mit der ATR-Spektroskopie deutlich einfacher zugänglich.

Nachteile der ATR-Spektroskopie sind einerseits die Wellenlängenabhängigkeit der Signalintensität des Spektrums und andererseits die anomale Dispersion. Wie aus Gleichung 2.13 hervorgeht ist die Eindringtiefe d_p von der Wellenlänge des Strahls in der Weise abhängig, dass mit höherer Wellenlänge sich die Eindringtiefe und damit die Signalintensität erhöht. [29, 32] Die anderen wichtigen Größen der Gleichung sind n_1 , welche für den Brechungsindex des ATR-Kristalls steht, n_{21} steht für das Verhältnis der Brechungsindizes von Probe und Kristall und θ symbolisiert den Einfallswinkel des Strahls.

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 (\sin^2 \theta - n_{21}^2)} \quad (2.13)$$

Die Wellenlängenabhängigkeit wird mithilfe der Opus Software [33] korrigiert und wurde in den durchgeführten Messungen berücksichtigt, um gegebenenfalls ATR-Messungen mit Transmissionsmessungen zu vergleichen. Im Fall der anomalen Dispersion wird in der Optik die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Wellenlänge diskutiert. Normale Dispersion, liegt vor, wenn der Brechungsindex n mit abnehmender Wellenlänge ansteigt.

Hingegen handelt es sich bei der anomalen Dispersion um das Phänomen, dass der Brechungsindex mit steigender Wellenlänge zunimmt, wie in Gleichung 2.14 beschrieben ist.

$$\frac{dn}{d\lambda} > 0 \quad (2.14)$$

Anomale Dispersion kann Bandenposition und Intensität verändern, jedoch entstehen keine neuen Banden. [27, 29] Das Auftreten von anomaler Dispersion kann eine Verschiebung von bis zu 70 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verursachen. [27]. Besonders für analytische Zwecke ist es wichtig, die genaue anomale Dispersion zu kennen. In den durchgeführten Untersuchungen sind analytische Fragestellungen nur von sehr geringer Bedeutung, da die Effekte der anomalen Dispersion keinen signifikanten Einfluss auf die Schlussfolgerung aus den aufgenommenen ATR-Spektren haben, wie auch schon andere Arbeitsgruppen berichteten. [28, 31, 34] Im Experiment kann es nicht vollkommen ausgeschlossen werden, dass die Probe mit Luft aus der Umgebung in Kontakt kommt, und dass somit Teile der Probe verdampfen.

Die ATR-Messungen im mittleren Infrarot Bereich wurden mit einem VECTOR 22 FTIR-Spektrometer von Bruker mit einem DTGS-Detektor aufgenommen. Die Messungen wurden mit einem Golden GateTM Diamant ATR-System durchgeführt. Um Verdampfungen der Probe zu minimieren, wurde ein $12 \mu\text{m}$ Spacer mit einem CaF_2 Fenster über die flüssige Probe gelegt. In die Messplatte aus Wolframcarbid wurde in einem 45° Winkel horizontalen zur Platte ein Diamant als internes Reflexionselement (IRE) eingepasst. Die Temperatur der Platte wurde elektrisch über einen 4000 SeriesTM Temperaturkontroller eingestellt. Das Spektrometer und die ATR-Einheit wurden mit getrockneter Luft aus einem Adsorptionstrockner der Firma Zander, Typ ecodry KMA 5 gespült.

2.2. THz-Spektroskopie

Die THz-Strahlung ist eine vergleichsweise energiearme Strahlung, die in dem elektromagnetischen Spektrum zwischen Mikrowellen- und Infrarotstrahlung liegt. Die Terahertz-Region liegt zwischen $0,1 \text{ THz}$ bis 10 THz , was einer Wellenzahl von $3,3 \text{ cm}^{-1}$ bis 330 cm^{-1} entspricht. Lange Zeit war dieser Bereich aufgrund fehlender Technologie für die Wissenschaft nicht zugänglich, weshalb auch heute noch häufig von der THz-Lücke gesprochen wird. Dank neuer Entwicklungen zur Erzeugung eines ultrakurzen Strahlungspulses im FIR-Bereich ist dieser Bereich jetzt zugänglich. Diese Methode wird als Terahertz-Time-Domain-Spektroskopie, kurz THz-TDS, bezeichnet und findet in vielen Bereichen Anwendung. Beispielsweise wird die Methode zur Untersuchung von Ladungsträgerdynamik in Halbleitern oder Phononen in der Festkörperphysik angewendet. [35] In der Plasmaphysik kann die Formung von Partikeln in staubigen Plasmen untersucht werden. [36, 37]

Weiterhin wird die THz-Spektroskopie für Hydrathüllen-Untersuchung in Lösungen wie Wasser eingesetzt. Desweiteren können auch die Netzwerke in Protein- und Aminosäurekristallen mittels THz-Spektroskopie untersucht werden. [38–40] Dabei kann man unter anderem auch Aussagen über das Vorhandensein und die Stärke von Wasserstoffbrücken und Strukturen in den Molekülen treffen, die auch für unsere Untersuchung von ILs oder Wirkstoffen sehr von Interesse sind. [41–45]

Das verwendete THz-Spektrometer TPS Spectra 3000 nutzt zur Erzeugung eines ultrakurzen Strahlungspulses eine bereits etablierte Technik (siehe Abbildung 2.3. [46]) Ein Ti:Saphir-Laser sendet Pulse von weniger als 90 fs Dauer auf eine photoleitende GaAs-Halbleiterantenne. Die Pulse erzeugen Elektron-Loch-Paare, die durch Anlegen einer Spannung am Halbleiter-Element beschleunigt werden. Durch die Bewegung der Ladungsträger entsteht ein breitbandiger Puls an THz-Strahlung zwischen 2 cm^{-1} und 120 cm^{-1} . Die gepulste Strahlung wird über ein mit Gold beschichtetes Linsensystem durch die Probe geführt und gelangt an den Detektor, welcher ebenfalls eine Halbleiter-Antenne ist. Das Zeitsignal des Pulses an der Quelle wird mit dem Detektor synchronisiert, sodass im Halbleiter zur Auswertung direkt die elektrische Feldstärke gemessen werden kann. Das Messsignal ist wie oben beschrieben somit ein gepulstes zeitabhängiges Signal und kann daher als kohärente Emission und Detektion von gepulster Strahlung im Terahertz-Bereich aufgefasst werden.

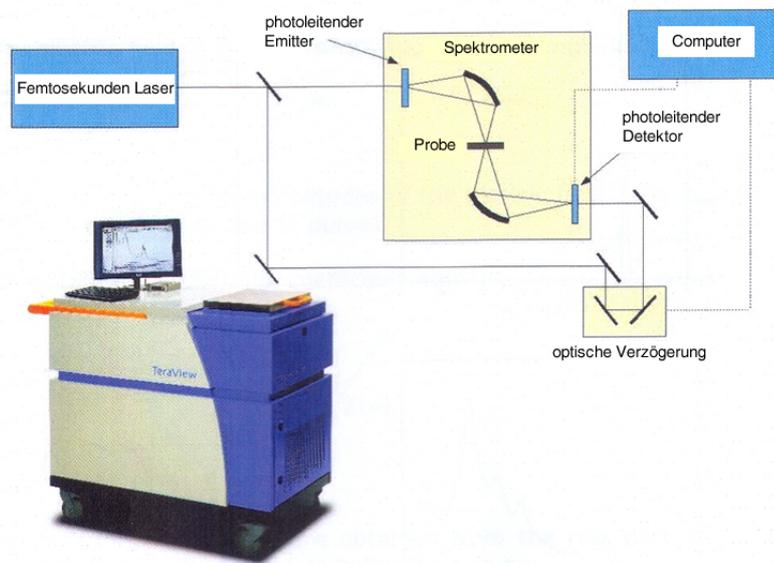


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung des verwendeten THz-Spektrometers TPS Spectra 3000 [47]

Verglichen mit der IR-Spektroskopie lässt sich feststellen, dass die THz- wie die IR-Strahlung nicht ionisierend und nicht invasiv sind und damit ungefährlich für den Menschen. Beide Methoden zählen zu den zerstörungsfreien Methoden und können somit unter anderem in der Werkstoffprüfung eingesetzt werden. Desweiteren vereint die THz-Spektroskopie die Vorteile der Mikrowellen- und IR-Spektroskopie wie hohe Eindringtiefe, geringe Streueffekte und gute räumliche Auflösung.

Unterschiede beider Spektroskopiearten bestehen darin, dass bei der THz-Spektroskopie das elektrische Feld gemessen wird und über die Amplitude und Phase auswertbare Signale erhalten werden, wohingegen in der IR-Spektroskopie ein Intensitätssignal in Abhängigkeit von der Absorption der Probe erhalten wird. Einer der Vorteile der THz-Spektroskopie im Bereich unter 120 cm^{-1} ist ein im Vergleich zur Ferninfrarotspektroskopie deutlich verbessertes Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Außerdem kann eine hohe Anzahl von Scans in geringer Zeit realisiert werden (etwa 1800 Scans pro Minute). Proben, die im FIR-Spektrum Totalabsorption zeigen, zum Beispiel wässrige Lösungen, sind mit der THz-Spektroskopie ohne weiteres in Transmission messbar. Desweiteren erfordern Messungen zwischen 2 cm^{-1} und 120 cm^{-1} keinerlei Einsatz von Kryostoffen, was bei einem Bolometer-Detektor nötig wäre. Ebenfalls führt die hohe Reichweite der THz-Strahlung zu einer kompakten Bauweise des Spektrometers. Bei der THz-Spektroskopie steht ein kleinerer Wellenzahlbereich zwischen 2 cm^{-1} bis 120 cm^{-1} zur Verfügung gegenüber einen von 10 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} bei den FIR-Messungen.

Die THz-Spektren werden entweder in einer Flüssigkeitsküvette der Fa. Specac mit z-geschnittenen Quarzfenstern und einem Spacer der Schichtdicke 0,3 mm oder über eine ATR-Einheit direkt auf dem Kristall gemessen. Der Probenraum wird zur Vermeidung von Wasserdampfabsorption mit Stickstoff gespült.

2.3. Raman-Spektroskopie

Der indische Physiker C.V. Raman entdeckte 1928, dass sich die Wellenlänge eines kleinen Teils, der von bestimmten Molekülen ausgehenden Streustrahlung von der des einfallenden Strahls unterscheidet. [48] Raman-Spektren erhält man, wenn eine Probe mit monochromatischer Strahlung im sichtbaren oder im IR-Bereich mittels starker Laser angeregt wird. Während der Bestrahlung wird das Spektrum der Streustrahlung mit einem geeigneten Spektrometer in einem bestimmten Winkel (meist 90°) gemessen. Die auftretenden Verschiebungen der Wellenzahlen sind von der Struktur der bestrahlten Moleküle abhängig. [49]

Die Energie, mit der das Molekül angeregt wird, kann in Abhängigkeit von der Strahlungsfrequenz der Laserquelle jeden beliebigen Wert oder Zustand zwischen dem Grund-

zustand und dem ersten angeregten Zustand annehmen. Man unterteilt die Streustrahlung in drei Bereiche: die Rayleigh-Streuung, die Stokes- und die Anti-Stokes Strahlung (siehe Abbildung 2.4).

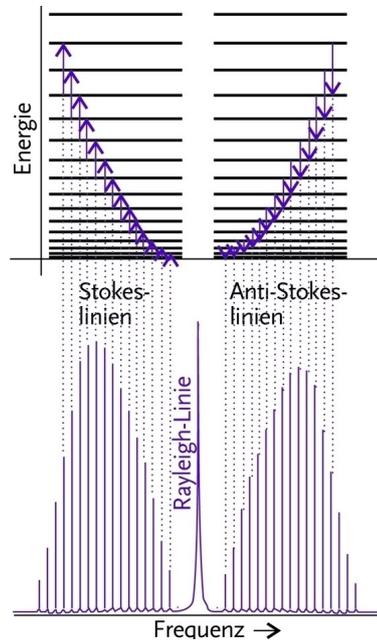


Abbildung 2.4.: Darstellung der verschiedenen Streuungen in der Raman-Spektroskopie; Gezeigt ist außerdem ein Raman-Rotationsspektrum (unten). [50]

Bei der Rayleigh-Streuung entspricht die Frequenz der Streustrahlung exakt der der einfallenden Strahlung. Es geht keine Energie verloren. Daher bezeichnet man diese Kollision zwischen Photon und Molekül auch als elastischen Stoß. Bei der Raman-Streuung, die die Stokes- und Anti-Stokes-Emissionen beschreibt, treten hingegen Frequenzverschiebungen in Bezug auf die einfallende Strahlung auf. Die Wahrscheinlichkeit für die Rayleigh-Streuung ist wesentlich höher als die für die Raman-Streuung.

Wie in der Abbildung 2.4 zu sehen ist, lässt sich der Raman-Effekt als Zwei-Photonen-Prozess darstellen. Die Verschiebungen zu niedrigeren Wellenzahlen, bei dem das emittierte Photon eine geringere Energie als das angeregte aufweist, bezeichnet man als Stokes-Verschiebungen, die Veränderungen zu höherer Energie als Anti-Stokes-Verschiebungen. Generell ist die Intensität der Anti-Stokes-Linien geringer als die der korrespondierenden Stokes-Linien. Aus diesem Grund wird meist nur der Teil der Spektren betrachtet, der die Stokes-Linien enthält. [49] Allerdings können fluoreszierende Proben störend auf die Stokes-Verschiebungen wirken, jedoch nicht auf die Anti-Stokes-Verschiebungen. Das Verhältnis der Intensitäten nimmt von anti-Stokes- zu Stokes-Linien mit steigender Tem-

peratur zu, weil sich unter diesen Umständen ein höherer Anteil der Moleküle im ersten Schwingungsenergieniveau befindet. Die resultierenden Besetzungszahlen für die einzelnen Schwingungsenergieniveaus ergeben sich nach der Boltzmann-Verteilung.

Für Signale in Raman-Spektren muss sich die Polarisierbarkeit im Molekül ändern (siehe Gleichung 2.15).

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_m}\right) \neq 0 \quad (2.15)$$

Q_m beschreibt dabei die möglichen verschiedenen Schwingungskordinaten und α die Polarisierbarkeit. Eine Streuung tritt bei einer Änderung der Elektronendichte der um die Bindungsachse verteilten Elektronen auf. Durch die Verschiebung der Bindungselektronen wird das Molekül kurzzeitig polarisiert, das heißt es bildet für einen Augenblick einen induzierten Dipol, der mit Relaxation und Wiederabstrahlung verschwindet. Die Strahlungsemission wird detektiert, wenn die Bindung in ihren Grundzustand zurückkehrt. Die Intensität I der beobachteten Banden ist ebenfalls eine Funktion der Polarisierbarkeit.

$$I \propto \nu_0^4 I_0 N f(\alpha^2) \quad (2.16)$$

I_0 beziehungsweise ν_0 sind die Intensität respektive Frequenz des einfallenden Laserlichtes und N die Zahl der streuenden Moleküle in einem gegebenen Zustand.

Vergleichend zur IR-Spektroskopie lässt sich feststellen, dass es sich bei der Raman-Spektroskopie nicht um ein Absorptions- sondern um ein Streuexperiment handelt. Die Anregung erfolgt mit monochromatischer Strahlung gegenüber einem Planckschen Strahler bei der IR-Spektroskopie. Damit eine Schwingung Raman-aktiv ist, muss sich die Polarisierbarkeit ändern, wohingegen sich bei einer IR-aktiven Schwingung das Dipolmoment während der Schwingung verändert.

Die Raman-Spektren in dieser Arbeit werden mit einem Bruker RAM II FT-Raman-Modul gemessen, welches kein separates Raman-Spektrometer darstellt, sondern an das zuvor beschriebene VERTEX 70 FTIR-Spektrometer gekoppelt ist und für die Fourier-Transformation dessen Interferometer nutzt. In diesem befindet sich für die Raman-Messungen ein mit Silicium beschichteter CaF_2 -Strahlenteiler. Die Anregung erfolgt mit einem Nd:YAG-Laser der Wellenlänge $\lambda = 1064$ nm und einer maximalen Leistung von 2000 mW, wovon höchstens 1500 mW an die Probe gelangen. Da dieser Laser im nahen Infrarot arbeitet, werden Fluoreszenzerscheinungen in den Proben vermieden, die das Raman-Signal mit ihrer um Größenordnungen höheren Intensität überlagern würden. [51] Die Probe befindet sich im Probenraum und streut in einer 180° -Geometrie. Das von der Probe gestreute Licht gelangt mithilfe einer Sammellinse über die optische Bank ins Interferometer des VERTEX 70, wird dort transformiert und zurück ins RAM II zum

dort befindlichen Detektor geführt. Bei diesem handelt es sich um eine mit flüssigem N₂ gekühlte Ge-Diode.

Als Probengefäß für die zu vermessenden ILs und deren Mischungen dient eine temperierbare Flüssigkeitsküvette der Firma Hellma Analytics aus Quarzglas SUPRASIL mit einer Weglänge von 10 mm. Eine Verspiegelung der Rückseite führt zu einer Erhöhung der Signalintensität. Der Probenbereich der Küvette ist von einem äußeren Temperiermantel umgeben, in dem die Temperierung der Küvette mithilfe des Thermostaten (HAAKE: DC30/DL30) erfolgt. Die verwendete Flüssigkeitsküvette besitzt eine Bohrung zur direkten Temperaturmessung mit einem NiCrNi-Thermoelement.

2.4. Kohärente Anti-Stokes-Raman-Spektroskopie (CARS)

Die CARS-Spektroskopie gehört zu der zeitaufgelösten Laser-Spektroskopie. Bei dieser Methode handelt es sich um induzierte Anti-stokes Streuung. Dabei werden selektiv nur bestimmte Vibrationsmoden angeregt. Die Methode basiert auf zwei Lasern, einen Pump- und einen Stokes-Laser, die unabhängig mit unterschiedlichen Frequenzen ω_1 und ω_2 auf eine Probe gerichtet werden. Der Pump-Laser strahlt dabei mit konstanter Frequenz ω_1 auf die Probe, wobei der Stokes-Laser mit einstellbarer Frequenz ω_2 betrieben wird. Die Differenz von beiden Frequenzen entspricht einer spezifischen Schwingungsfrequenz, ω_{vib} im anzuregendem Molekül.

$$\omega_1 - \omega_2 = \omega_{vib} \quad (2.17)$$

Das bedeutet, dass die Frequenz des Pump-Lasers größer ist als die des Stokes-Lasers. Beide Laserstrahlen werden durch die Probe geführt und an ihr gestreut. Das gestreute Licht mit der Frequenz ω_{CARS} ist laserstrahlähnlich und kohärent. Die Schritte der Energieübergänge sind in Abbildung 2.5 aufgeführt. Man spricht auch bei dieser Art von Anregung von einem 3-Photonen-Prozess. Daraus wird ersichtlich, dass der Pump-Laser die Moleküle von dem Grundzustand (0) in einen virtuellen Zustand anregt. Ein Photon des Stokes-Lasers bewirkt von diesem Niveau aus den Übergang zum angeregten Schwingungszustand (1). Anschließend treten Moleküle auf dem angeregten Schwingungszustand mit einem zweiten Photon des Pump-Lasers in Wechselwirkung, um einen weiteren virtuellen Zustand zu besetzen. Von diesem virtuellen Zustand fallen die Moleküle auf den Schwingungsgrundzustand zurück und geben dabei die Streustrahlung ω_{CARS} ab, welche bei höheren Frequenzen als die des Stokes-Lasers liegt. Aus der Energiebilanz folgt für die Schwingungsfrequenz ω_{CARS} :

$$\omega_{CARS} = 2\omega_1 - \omega_2 \quad (2.18)$$

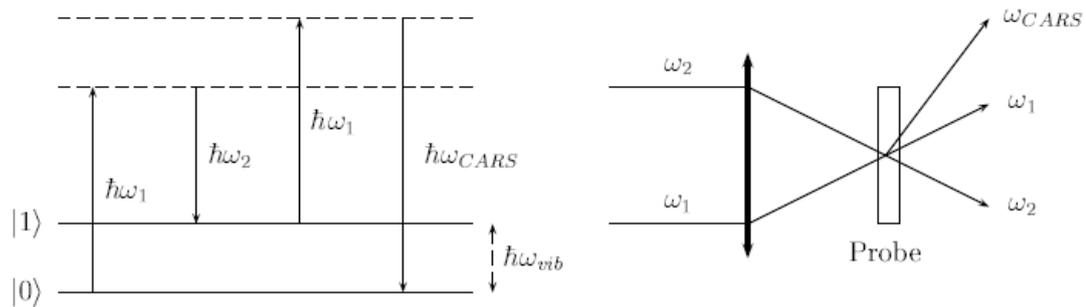


Abbildung 2.5.: Energieschema und schematischer Versuchsaufbau für CARS [52]

Da es sich bei der CARS-Spektroskopie um eine zeitaufgelöste Spektroskopie handelt, ist es möglich, auch Relaxationsprozesse direkt zeitaufgelöst zu betrachten. Diese Prozesse sind zu beobachten, wenn das elektrische Feld vom Laserstrahl entfernt wird und damit die Oszillation (Schwingung) ihre Kohärenz verliert und anschließend, verursacht durch die umgebenden Moleküle, mit unterschiedlichen Frequenzen und Phasen schwingt. Bei solchen Prozessen spricht man auch von Phasenrelaxation mit der zugehörigen Dephasierungszeit oder auch transversalen Relaxationszeit T_2 . [52] Diese Zeit lässt sich unter anderem über den exponentiellen Zerfall des CARS-Signals bestimmen. [53] Erste Experimente zur Phasenrelaxation, die durchgeführt wurden, müssen noch evaluiert werden und wurden somit in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Beruhend auf früheren Experimenten zu Vibrationsrelaxation ist CARS auch eine geeignete Methode zur Dynamikuntersuchung in Flüssigkeiten. [54–57]

Gegenüber den linearen Raman-Messungen weist die CARS-Spektroskopie einige Vorteile auf. Beispielsweise stören keine Fluoreszenz Erscheinungen in den aufgenommenen Spektren und auch die Raman-Signale sind deutlich intensiver als beim klassischen Raman Effekt. Dadurch, dass die Auswahlregeln von CARS- bezüglich Raman-Messungen verschieden sind, können auch manche Raman-inaktive oder IR-inaktive Schwingungen angeregt werden. Weiterhin zeichnet die CARS-Experimente einerseits eine untergrundfreie Detektion und andererseits eine hohe räumliche Auflösung aus, die es ermöglichen, eine bessere Zuordnung von verschiedenen Spezies oder Konformeren zu treffen. Allerdings ist zu erwähnen, dass CARS-Experimente komplexe Messungen sind, die einen hohen experimentellen Aufwand erfordern. Desweiteren sind auch die einzelnen spektroskopischen Teile zum Aufbau der Apparatur sehr kostenintensiv.

Die beschriebenen CARS-Experimente wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Herrn Professor Lochbrunner in Rostock durchgeführt. Dafür wurden bereits mit herkömmlichen spektroskopischen Mitteln gut untersuchte ILs verwendet. Ziel war es, detail-

liertere Strukturinformationen der ILs mittels der besser aufgelösten CARS-Spektroskopie zu erhalten. Dafür wurde ein CARS-Setup verwendet, das von den Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Professor Lochbrunner aufgebaut wurde. Der genaue Aufbau ist von Lütgens et al. 2012 veröffentlicht (siehe Abbildung 2.6). [58]

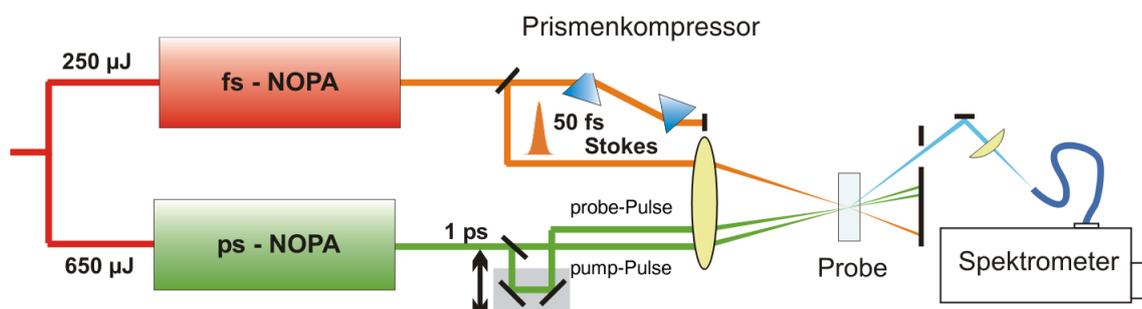


Abbildung 2.6.: Versuchsaufbau für CARS von der Arbeitsgruppe von Professor Lochbrunner [58]

Der Aufbau basiert auf einem Femtosekunden nichtkollinearen optischen parametrischen Verstärker (NOPA) unter 50 Femtosekunden generierenden Stokespuls und einem modifizierten Pikosekunden NOPA, der den Raman Pump- und Probepuls verstärkt und eine Bandbreite von 20 cm^{-1} besitzt. Der breitbandige Stokespuls hat eine Zentralwellenlänge von 604 nm und der Pump- und Probepuls liegt bei 510 nm . Der Stokes- und Pump-puls regen kohärente Raman-aktive Schwingungen in dem CH-Streckschwingungsbereich der IL an. Die Probe befindet sich in einer 2 mm dicken Quarzküvette bei Raumtemperatur. Das Signal wird in einer Glasfaser fokussiert und durch einen Arraydetektor aufgenommen.

2.5. DFT-Frequenzrechnungen

Für die genaue Zuordnung einzelner Banden zu konkreten Schwingungsbeiträgen im Spektrum wurden quantenchemische Rechnungen für die jeweiligen Strukturen durchgeführt. Für die ILs, Wirkstoff- sowie Lösungsmittelmoleküle wurden dazu Monomerstrukturen sowie auch größere Aggregate in der Gasphase berechnet. Aggregate bei den ILs bestehen aus mehreren Kationen und Anionen. Größere Cluster von Verbindungen spiegeln eher die Flüssigkeits- beziehungsweise Festkörperstruktur der Substanzen aus den Gasphasenrechnungen wieder. Bei den berechneten Festkörpern wurden, wenn vorhanden, die Röntgeneinkristallstrukturdaten für die Generierung des Ausgangsclusters für die Rechnungen berücksichtigt. Weiterhin wurde die Wechselwirkung von Lösungsmitteln in ausgewählten ILs untersucht und dazu auch verschiedene Cluster berechnet, bei denen ein Ionenpaar der IL von den jeweiligen Lösungsmitteln wie Wasser und Methanol umgeben wurde.

Bei der Größe der Ausgangsstrukturen ist die Rechenkapazität der vorhandenen Ressourcen zu beachten. Die Anzahl der IL-Aggregate umfasste beispielsweise Strukturen bis zu Hexameren, die aus je sechs Anionen und Kationen zusammengesetzt sind.

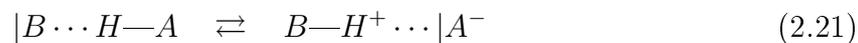
Die quantenchemischen Rechnungen werden mit dem Programmpaket Gaussian 03 durchgeführt. [59] Dabei kommen die Methoden restricted-Hartree-Fock (RHF) und das Dichtefunktional B3LYP in Verbindung mit den split-Valence-Basissätzen 3-21G und 6-31+G* zur Anwendung. Zunächst werden die jeweiligen Aggregate geometrieoptimiert. Anschließend wird auf dem gleichen theoretischen Level eine Frequenzanalyse durchgeführt. Das Vorliegen einer Minimumstruktur wird durch Abwesenheit jeglicher negativer Schwingungsfrequenzen bestätigt. Die Berechnung der Schwingungsfrequenzen erfolgt in harmonischer Näherung. Anschließend werden diese mit den üblichen Korrekturfaktoren von 0,89 für RHF/3-21G beziehungsweise 0,96 für B3LYP/6-31+G* skaliert. Neben der Interpretation der experimentellen Spektren mittels berechneter Schwingungsfrequenzen werden auch weitere Größen berechnet. So werden auch Bindungsenergien bestimmt und NBO-Analysen mit dem von der Arbeitsgruppe von Professor Weinhold entwickelten Programm für bestimmte Fragestellungen durchgeführt. [60–62] Die Bindungsenergien werden für verschiedene IL-Cluster berechnet, um den Einfluss unterschiedlicher Kationen und Anionen zu zeigen und desweiteren die erhaltenen Bindungsenergien mit weiteren physikalischen Größen zu korrelieren, um gewisse Trends im Verhalten der ILs zu erkennen. Dabei ist zu beachten, dass bei der Berechnung der Bindungsenergie diese wegen des Basissatzsuperpositionsfehlers mithilfe der Counterpoise-Prozedur zu korrigieren ist. [63] Die Bindungsenergie pro Ion $E_{\text{bin,ion}}$ beziehungsweise pro Ionenpaar $E_{\text{bin,IP}}$ erhält man durch n -fache Subtraktion der Monomerenergien von Kation und Anion und anschließende Division durch deren Zahl.

$$E_{\text{bin,ion}} = \frac{E^{\text{CP}} - n(E_{\text{C}^+}^1 + E_{\text{A}^-}^1)}{2n} \quad (2.19)$$

$$E_{\text{bin,IP}} = \frac{E^{\text{CP}} - n(E_{\text{C}^+}^1 + E_{\text{A}^-}^1)}{n} \quad (2.20)$$

Der Beitrag von H-Brücken zur Bindungsenergie der IL-Aggregate, wird mit einer NBO-Analyse gewonnen. [62] Desweiteren kann auch die Wechselwirkungsenergie zwischen Anionen der IL und Lösungsmittelmolekülen wie zum Beispiel Wasser untersucht werden. Mithilfe des Konzepts der natürlichen Bindungsorbitale (NBOs) kann eine Wasserstoffbrücke als eine intermolekulare Zwei-Elektronen Donor-Akzeptor Wechselwirkung aufgefasst werden. [61] Zentral bei diesem Konzept ist die Annahme, dass es bei der Wechselwirkung zu einer Delokalisierung der Elektronendichte aus dem Orbital des frei-

en Elektronenpaars n_B der Lewis-Base in das unbesetzte antibindende Orbital σ_{AH}^* der Lewis-Säure kommt.



Die intermolekulare Delokalisierung und die partiell stattfindende Orbitalüberlappung von der Lewis-Base zur Lewis-Säure führt zu einem Energiegewinn, wie im folgenden Energieniveauschema skizziert.

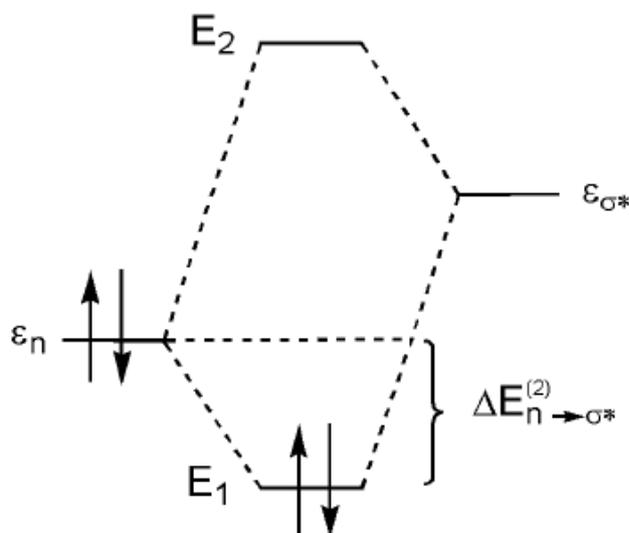


Abbildung 2.7.: Energieniveauschema für die Donor-Akzeptor Wechselwirkung einer H-Brücke

Die resultierende Stabilisierungsenergie wird im NBO-Konzept als entscheidender Beitrag zur Ausbildung von H-Brücken aufgefasst, da intermolekulare Delokalisierung von Ladungen den jeweiligen Lewis-basischen beziehungsweise Lewis-sauren Charakter stärkt. Sie ist mit der kooperativen Stärkung und Verkürzung von H-Brücken in Clustern verknüpft und kann als Beitrag von H-Brücken zur Bindungsenergie interpretiert werden.

2.6. Probenpräparation

Die Ionischen Flüssigkeiten werden größtenteils von der Firma iolitec GmbH. Ausnahme sind die ILs [C₂mim] [FAP] und [C₄mim] [FAP] mit dem Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat-([FAP]⁻)-Anion, die aufgrund patentrechtlicher Bestimmungen von der Firma Merck KGaA erworben werden. Zusätzlich wurden nicht kommerziell verfügbare ILs in der Arbeitsgruppe von Professor Martin Köckerling hergestellt und für ausgewählte Messungen zur Verfügung gestellt.

Alle kommerziell verfügbaren ILs besitzen einen durch Analysenzertifikat bestätigten Reinheitsgrad von mindestens >97%, meist 99%. Die bei Raumtemperatur flüssigen ILs wurden vor der Messung mindestens 24 h unter Hochvakuum an einem Öldiffusionspumpstand AX 65/PK 4 Dp der Firma ilmvac getrocknet. Anschließend werden die ILs unter Luftausschluss in Schlenkgefäße gefüllt und unter Argon aufbewahrt. Die Wassergehalte wurden mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt. Die für die spektroskopischen Untersuchungen verwendeten Chemikalien, deren Bezugsquellen und Reinheitsgrade sowie die Wassergehalte der Ionischen Flüssigkeiten, sind im Anhang aufgelistet. Die sorgfältige Entfernung von Wasser ist insbesondere für ILs mit den Anionen PF₆⁻ und BF₄⁻ wichtig, da diese bei längerer Lagerung Hydrolyseprodukte bilden, welche schon beim Eintrag von Wasserspuren aus der Laboratmosphäre entstehen können. [64] Geringe Restspuren, die sich in den ILs befinden können, sind nicht signifikant für IR-Spektroskopische Untersuchungen, da bei der IR-Spektroskopie Verunreinigungen unter 1% nicht sensitiv sind. [24]

Die Lösungsmittel werden bei Sigma Aldrich im hohen Reinheitsgrad von >99,9% erworben und größtenteils über Molsieben gelagert. Deuterierte Lösungsmittel, wie die deuterierten Alkohole oder D₂O werden mit einer Isotopenreinheit von > 99% verwendet und sind teilweise mit einer Polymermembran gegen den Austausch mit der Luft verschlossen. Die Mischungen in den unterschiedlichen Konzentrationen wurden mittels einer Laborwaage vom Typ Sartorius CP324S durch gravimetrisches Einwiegen bei Raumtemperatur hergestellt.

2.7. Bearbeitung und Entfaltung der Spektren

Bei den durchgeführten Infrarot- und Raman-Messungen an den Spektrometern der Firma Bruker, VERTEX 70 und VECTOR 22, wurde die OPUS Software zum Nachbearbeiten der Spektren benutzt. [33] Das Nachbearbeiten umfasste unter anderem die Glättung spektraler Artefakte, das Ausschneiden des interessanten Spektralbereichs und eine Grundlinienkorrektur. Dabei ist darauf zu achten, dass bei der Bearbeitung die Form des Spektrums nicht verfälscht wird. Anschließend wird das Spektrum in Form einer Datentabellenspeicherung im *.csv* Format gespeichert.

Die aufgenommenen THz-Spektren wurden mit der Software TPS-Spectra der Firma Teraview am Messrechner bearbeitet. Dabei wurden spektrale Artefakte mit einer Näherungsfunktion wie zum Beispiel Blackman-Harris 3-Term bearbeitet und das jeweilige Absorption beziehungsweise Transmission Spektrum im *.csv* Format gespeichert.

In den durchgeführten spektroskopischen Messungen von Flüssigkeiten und Festkörpern treten für vereinzelte Schwingungsbanden erhebliche Linienbreiten auf. Ursachen solcher Linienverbreiterung sind Effekte wie die natürliche Linienverbreiterung, Dopplerverbreiterung und Druckverbreiterung. [23] Besonders im Ferninfrarotbereich, in dem schwächere Wechselwirkungen angeregt werden, kommt es durch gehinderte Bewegungen wie Rotation der Teilchen auch zur Linienverbreiterung. Um strukturelle Aussagen über die untersuchten Systeme treffen zu können, ist es notwendig, die Einzelbeiträge der Schwingungsbanden zu identifizieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dies mit einem von M. Huelsekopf entwickelten Programm erreicht. [65]

Das zu interpretierende Spektrum wird als Summe einzelner symmetrischer Banden angesehen und dementsprechend angepasst. Eine Faltung aus LORENTZ- und GAUSS-Kurven, ergibt ein so genanntes VOIGT-Profil. Ein analytischer Ausdruck für das VOIGT-Profil ist nicht möglich. [66] Die beiden Einzelbeiträge des VOIGT-Profils können wie folgt formuliert werden:

$$\text{Lorentz-Profil: } y_l = \frac{y_0}{1 + \left(\frac{x-x_0}{h_l}\right)^2} \quad (2.23)$$

$$\text{Gauss-Profil: } y_g = y_0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{x - x_0}{h_g} \right)^2 \right] \quad (2.24)$$

Die Form der verschiedenen Banden ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Man erkennt die Zwischenstellung der VOIGT-Funktion zwischen der schmalen GAUSS- und der breiteren LORENTZ-Funktion. Jedes für die Anpassung verwendete VOIGT-Profil kann durch vier charakteristische Parameter beschrieben werden, die Halbwertsbreite der GAUSS- (h_g) und LORENTZ-Funktion (h_l), die Intensität im Maximum (y_0) und die jeweilige Frequenz im Maximum (x_0).

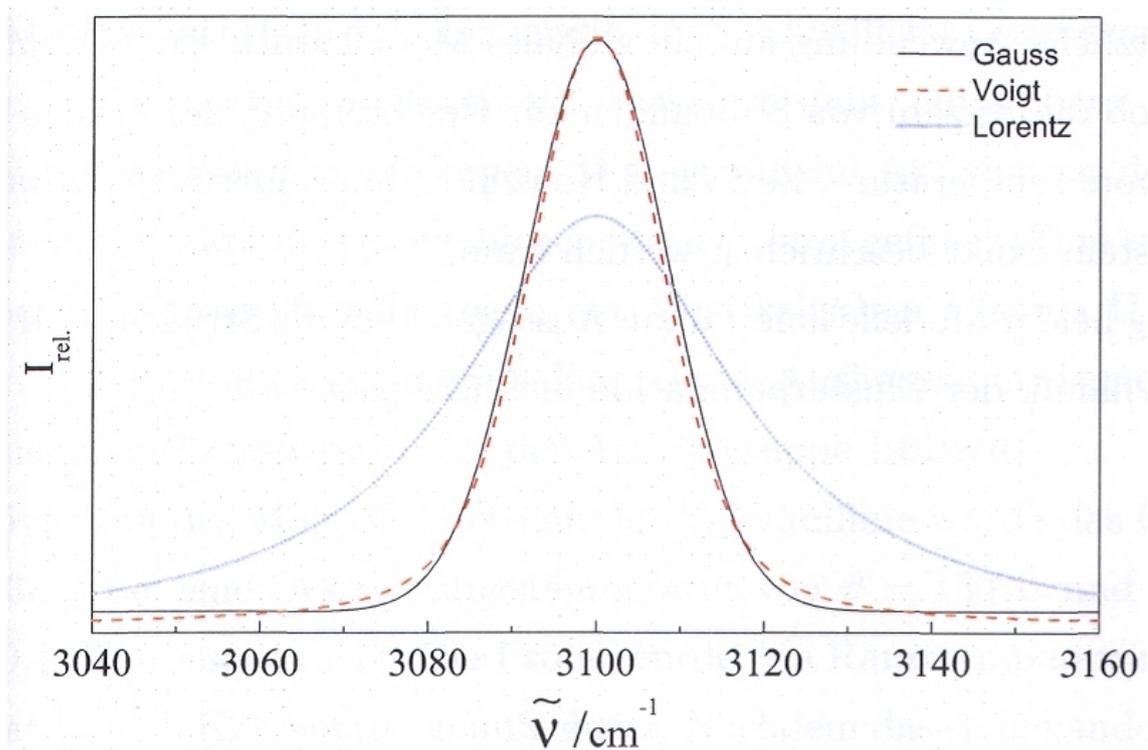


Abbildung 2.8.: LORENTZ-, GAUSS- und VOIGT-Profile mit gleicher integraler Fläche [65]

Grundlage für das Entfalten des experimentellen Spektrums ist der LEVENBERG-MARQUARD Algorithmus. [67] Die Implementierung des Algorithmus in die verwendeten Programme ist in folgender Literatur beschrieben: [65,68,69]. Die Anpassung ist beendet, wenn das Fehlerquadrat zwischen dem experimentellem Spektrum und der Summe der Beiträge der berechneten einzelnen Banden ein Minimum erreicht hat.

Mit dem Programm zur Entfaltung der Spektren besitzt man ein wichtiges Hilfsmittel, um die Struktur der Spektren und deren Änderung als Funktion der Temperatur, der Konzentration oder der Zeit zu interpretieren. [65] Der Anwender dieses mathematischen Verfahrens sollte wissen, dass das Ergebnis eines numerisch konvergierten Fits nicht unbedingt einen physikalischen Sinn ergibt. Weiterhin führen nicht berücksichtigte Banden oder zu viel angenommene Beiträge häufig dazu, dass der Algorithmus nicht konvergiert.

3. Charakterisierung von Ionischen Flüssigkeiten (ILs)

Wie bereits erwähnt werden ILs durch Ladungsdelokalisierung an den Ionen, die eine Herabsetzung der Wechselwirkungskräfte und damit einhergehende Schmelzpunktniedrigung, erhalten. Je nach Kombination der Anionen und Kationen sind unterschiedliche physikalische Eigenschaften zu erwarten und damit auch andere potentielle Anwendung für die IL. [70]

Ziel der angewendeten Methoden in der physikalischen Chemie ist es, ein molekulares Bild von Struktur und Wechselwirkungen in ILs zu schaffen, mit dessen Hilfe die Eigenschaften dieser Flüssigkeiten zunächst verstanden und danach gezielt modifiziert werden können. Die Wechselwirkungen zwischen den Ionen resultieren vor allem aus ihrer Geometrie und Ladungsverteilung. Während bei einfachen Salzen über große Abstände Coulomb-Kräfte zwischen den Nettoladungen der Ionen dominieren, führt das große Volumen und die asymmetrische Ladungsverteilung molekularer Ionen in den ILs zur Abschwächung dieser Coulomb-Kräfte und zu richtungsabhängigen Kräften kürzerer Reichweite. [71] Die Kenntnis der Struktur ist bedeutsam, um deren speziellen Eigenschaften zu erklären. [72] Zur Strukturuntersuchung in der flüssigen Phase wurden Neutronen- und Röntgenstreuexperimenten an 1-Alkyl-3-Dimethylimidazoliumsalzen durchgeführt. [73–75] Durch solche Messungen erhält man räumliche Dichtefunktionen für Anion und Kation in der IL. Als Ergebnis der Streuexperimente erhält man Paarverteilungsfunktionen der Kationen und Anionen, welche den Nachweis für langreichweitige ladungsgeordnete Strukturen erbringen. Dabei ist darauf zu verweisen, dass der Nutzen solcher Experimente aufgrund der breiten Abstandverteilung in ILs zur Bestimmung der Flüssigkeitsstruktur eingeschränkt ist. Desweiteren bekommt man auch durch MD-Simulationen und den daraus erhaltenen Paarverteilungsfunktionen Hinweise auf die Struktur der IL, wie die Arbeiten von Schröder et al. zeigen. [76, 77]

Es ist naheliegend, die Flüssigkeitsstruktur aus der Kristallstruktur abzuleiten. Kombinierte Röntgen- und Neutronenstreuexperimente an kristallinen, glasförmigen und flüssigen Phasen von $[C_4mim][PF_6]$ zeigen, dass die globalen Strukturmerkmale der flüssigen und festen Phasen einander ähneln. [78] Die lokalen Ionenkonfigurationen weisen allerdings Unterschiede auf. Desweiteren können Konformere zu Strukturen im festen und flüssigen

Zustand führen, die keinen Bezug zueinander aufweisen. [73] Auch Heterogenitäten in der Struktur spielen eine wichtige Rolle. So können beispielsweise Aggregation zwischen Alkylketten zu geordneten lokalen Umgebungen führen, wie in einigen MD-Simulationen gezeigt werden konnte. [79–81] Diese Aussage wird auch von den Röntgeneinkristallstrukturuntersuchungen der Arbeitsgruppe von Triolo und Mitarbeitern bestätigt. [82, 83]

Desweiteren wird in der Literatur kontrovers über das Vorhandensein von Ionenpaaren in der flüssigen Phase der ILs diskutiert. Die Gruppe von Tokuda et al. liefert durch Ergebnisse aus elektrischen Leitfähigkeitsmessungen einen Hinweis darauf, dass elektrisch neutrale Ionenpaare in Lösung existieren. Die gemessenen Leitfähigkeiten lassen schlussfolgern, dass die ILs nicht vollständig dissoziiert vorliegen. Eine auf elektrischen Leitfähigkeiten basierende Ionizitätsskala ist mit Rechnungen zur Stabilität isolierter Paare konsistent. [84] Hinweise auf Ionenpaare liefern auch FTIR-Spektren. So können C-H Schwingungen von [C₂mim] [NTf₂] Ionenpaaren zugeordnet werden. [85] Die Lebensdauer solcher Konfiguration scheint aber weniger als eine Pikosekunde zu betragen. In spektroskopischen Experimenten, wie bei der Anwendung der Dielektrischen-Spektroskopie [86–89] und der NMR-Spektroskopie [90, 91], die eine Zeitskala von Pikosekunden bis Millisekunden umfassen, werden keine Signale für Ionenpaare registriert.

Ein großes Interesse besteht an der Korrelation von aus physikalischen Methoden erhaltenen Informationen über die Struktur und Wechselwirkungen in ILs zu physikalischen Eigenschaften der ILs. Eine Möglichkeit der Vorhersage von Eigenschaften bietet unter anderem die Korrelation verschiedener physikalischer Größen, deren theoretischer Hintergrund aus Untersuchung von molekularen Flüssigkeiten bereits bekannt ist. Beispiele dafür sind Gruppenbeitragsmethoden, welche Seddon et al. nutzen, um aus Dichten von ILs deren Oberflächenspannung hervorzusagen. [92] Desweiteren zeigen Arbeiten von Krossing et al., dass Transportgrößen von ILs wie Viskositäten und elektrische Leitfähigkeit unmittelbar mit ihrem Molvolumen, welches aus Röntgenkristallstrukturdaten erhalten wird, verknüpft sind. [93]

Weiterhin werden theoretische Methoden verwendet, um physikalische Eigenschaften von ILs vorherzusagen. Beispielsweise können ab-initio-berechnete Wechselwirkungsenergien von Ionenpaaren mit den Schmelzpunkten der ILs korreliert werden. [94] Auch molekuldynamische Simulationen helfen, Aussagen über physikalische Größen zu treffen. Maginn et al. berechnen die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}$ von Imidazolium-ILs mit dem NTf₂⁻-Anion. [95] In einer weiteren Arbeit wurden die Beiträge verschiedener Kohäsionsenergien zur Verdampfungsenthalpie mithilfe von MD-Simulationen bestimmt. [96]

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass alle empirischen Korrelationsmethoden differenziert betrachtet werden müssen, da sie auf experimentelle Daten aus der Literatur zurückgreifen, die zum Teil erheblich variieren. Um die Wechselwirkungen der Teilchen in den ILs direkt intra- wie auch intermolekular zu studieren, sind unter anderem spek-

roskopische Methoden sehr hilfreich. Solche Methoden vermitteln ein Bild auf molekularer Ebene, welches im besten Fall ermöglicht, allgemeingültige Aussagen zu treffen. Rein strukturelle Fragestellungen können unter anderem mit FTIR- und Raman- Spektroskopie beantwortet werden. Dabei werden in verschiedenen Arbeiten die gemessenen Spektren mit ab-initio- oder Dichtefunktionalrechnungen kombiniert, um diese besser interpretieren zu können. [97, 98] Die spektroskopischen Untersuchungen in der Arbeitsgruppe Ludwig werden ebenfalls mittels quantenchemischer Rechnungen analysiert. [99, 100]

In vielen IR- und Ramanstudien werden intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation erwähnt [101], wobei in diesem Zusammenhang auch oft von Wasserstoffbrücken zwischen den Ionen gesprochen wird. [102, 103] Spektroskopische Studien von vielen ILs zeigen, dass Ionen über einen großen Temperaturbereich in Arrays angeordnet sind. [104] Für verschiedene ionische Flüssigkeiten wurde über die Anwesenheit von H-Brücken in den ILs berichtet, wie zum Beispiel bei Methylimidazolium-basierten ILs mit verschiedenen Anionen. So wird in einer früheren Arbeit bereits von Wasserstoffbrücken zwischen Methylimidazolium-Kation und Cl^- berichtet. [105] Auch in anderen ILs mit BF_4^- , [98] PF_6^- [106] und NTf_2^- -Anion [107] werden Wasserstoffbrücken zwischen Anion und Kation diskutiert. Aus einigen molekulardynamischen Simulationen lässt sich ebenfalls die Existenz von H-Brücken in ILs ableiten, wenn geeignete Kraftfelder genutzt werden, die die spezifische Wechselwirkung mit berücksichtigen. [96, 108, 109] In einer Arbeit von de Andrade et al. [110] wird mithilfe der aus MD-Simulationen gewonnenen radialen Paarverteilungsfunktionen auf die Tatsache hingewiesen, dass Wasserstoffbrücken über das C(2)-Atom am Imidazoliumring stärker ausgeprägt sind als über das C(4)- beziehungsweise C(5)-Atom.

Desweiteren sind auch Arbeiten veröffentlicht, die zu der Schlussfolgerung kommen, dass H-Brücken keine signifikante Rolle in den ILs einnehmen. So argumentieren Tsuzuki et al. auf der Grundlage von ab-initio-Berechnungen, dass die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation von ionischen Beiträgen dominiert wird und H-Brücken eine untergeordnete Rolle spielen. [111, 112] Insbesondere für Raman- und IR-Spektren findet man in der Literatur auch Interpretationen, die elektrostatische Wechselwirkungen bevorzugen [113–115], oder ganz ohne die Betrachtung von H-Brücken auskommen. [116] Auch in IL-Lösungen mit wenig Wasser weist Danten et al. darauf hin, dass die H-Brücke keine entscheidende Rolle in den untersuchten ILs einnimmt. [117]

Intermolekulare Wechselwirkung zwischen Anion und Kation in der IL wurden unter anderem im niedrigfrequenten Raman- [118–120], im THz- [41, 121, 122] und im fernen Infrarot-Bereich studiert. [123, 124] Signifikant bei diesen Methoden ist, dass die Schwingungen von H-Brücken in diesem Spektralbereich direkt angeregt werden. Spektren in dem Spektralbereich, die durch Auswertung der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion der Trajektorien aus MD-Simulationen erhalten werden, lassen weitere Rückschlüsse

über die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation zu. [125]

In vorangegangenen Arbeiten in der Arbeitsgruppe Ludwig konnten durch komplementäre Messungen aller drei Methoden, die die intermolekulare Wechselwirkung zwischen Anion und Kation der ILs beschreiben, neue Erkenntnisse gewonnen werden. Ein Ergebnis der Arbeiten ergab, dass die Stärke der Interaktion zwischen den Ionen maßgeblich vom Anion der Flüssigkeit abhängt. [126] Die gefundenen Frequenzen der intermolekularen Schwingungen imidazolium-basierter ILs mit unterschiedlichen Anionen können sowohl mit berechneten Bindungsenergien als auch mit intramolekularen Schwingungen von Sondenmolekülen korreliert werden. Damit dient die FIR-Spektroskopie als direkte „Sonde“ für die Stärke der Wechselwirkungsenergie zwischen Anion und Kation der ILs. Andere schwingungsspektroskopische Methoden, namentlich Raman- und THz-Spektroskopie, liefern wichtige Komplementärinformationen. [127] Weitere Arbeiten in der Arbeitsgruppe beschäftigten sich mit der Identifizierung und Bestimmung der H-Brücke im Ionenpaar in der IL. Dazu wurde das Imidazolium-Kation gezielt modifiziert, so dass Wassertoffatome am Ring gegen CH_3 -Gruppen ausgetauscht wurden. Dabei wurden in den Spektren trotz gleicher oder ähnlicher reduzierter Masse unterschiedliche intermolekulare Schwingungsfrequenzen erhalten, anhand derer der energetische Beitrag der jeweiligen H-Brücke zur Gesamtwechselwirkungsenergie quantifiziert werden kann. [128] In der Arbeit wird desweiteren auf die potentielle Bedeutung der gezielten Einführung von Wasserstoffbrücken an definierten Positionen des Kations und deren Stärkung durch elektronische Substituenteneffekte für die Synthese neuer, niedrigviskoser ILs verwiesen. Weiterhin wurden im Zuge dieser Arbeiten eine Beziehung zwischen der durch H-Brücken vermittelte Flüssigkeitsstruktur und physikalischen Eigenschaften am Beispiel der Verdampfungsenthalpie aufgestellt. Dabei konnten Messwerte für die Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\text{vap}}H$ aus der Literatur mit intermolekularen Schwingungsfrequenzen korreliert werden, da letztere die Wechselwirkungsenergien widerspiegeln. [129] Auf Grundlage dieser Informationen konnten die Arbeiten auf diesem Gebiet fortgesetzt werden, wie im Verlauf der Arbeit aufgezeigt wird.

Zum Verständnis der Struktur und Dynamik in ILs ist es essenziell, das Verhalten der ILs in verschiedenen Lösungsmitteln zu kennen. In der potentiellen Anwendung von ILs ist unter anderem das Lösungsverhalten von Wasser und ILs von zentraler Bedeutung. Beispielsweise können imidazolium-basierte ILs mit hydrophoben Anionen wie NTf_2^- mit geringer Wasserlöslichkeit eingesetzt werden, um organische Produkte aus der wässrigen Phase zu extrahieren. [1, 21]. Dafür ist das Verstehen der Wechselwirkung der IL mit Wasser für industrielle Anwendungen von großem Interesse. Weiterhin ist die Wechselwirkung der IL mit Wasser auch wichtig zum Verständnis biokatalytischer Prozesse mit ILs. [130] Zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen ILs und Lösungsmittelmolekülen ist es von besonderer Bedeutung, die Wasserstoffbrücken im System zu untersuchen, um die Veränderung der Eigenschaften und Struktur in den IL-Mischungen zu erklären. [131]

Cammarata et al. konnten zeigen, dass Wassermoleküle, die an imidazolium-basierten ILS von der Luft absorbiert werden hauptsächlich mit den Anionen wechselwirken. Durch Infrarotuntersuchungen konnte eine Einstufung der Stärke von Wassertoffbrücken zwischen verschiedenen Anionen und Wasser vorgenommen werden. [132]

Eine direkte Untersuchung der Wechselwirkung zwischen IL und Wasser erfolgte von Lendl et al. mithilfe der Ferninfrarot Spektroskopie, bei der verschiedene Konzentrationen von Wasser in alkyimidazolium-basierten ILS mit den Anionen Tetrafluoroborat (BF_4^-) und Hexafluorophosphat (PF_6^-) untersucht wurden. [123] Desweiteren wurden die IL-Wasser Mischungen bezüglich der Dynamik und Struktur mittels Optischer Kerr-Effekt (OKE) Messungen untersucht. [133] Ebenfalls können Mischungen der IL mit Wasser dazu genutzt werden, um Aussagen über physikalische Größen und Eigenschaften wie Dielektrizitätskonstanten und Polaritäten in den ILS zu treffen. [99] Zusätzlich hat die Verdünnung von ILS mit Lösungsmitteln Bedeutung für die Herabsetzung der im Allgemeinen hohen Viskositäten der ILS. [134–136] In diesem Zusammenhang wurde bereits gezeigt, dass geringe Mengen von Wasser in ILS einen signifikanten Effekt auf die Viskosität und Leitfähigkeit hat. [137]

Die Wasserstoffbrücken wurden ebenso in Mischungen von ILS mit anderen organischen Lösungsmitteln mittels ATR-IR-, ^1H -NMR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen wie zum Beispiel mit Methanol in $[\text{Bmim}][\text{CF}_3\text{CO}_2]$ untersucht. Als Ergebnis wurde eine stärkere H-Brücke zwischen Methanol und der IL registriert als in Mischungen der IL mit Wasser durch den positiven induktiven Effekt der Methylgruppe im Methanol. [138] Theoretische Methoden zur Untersuchung der Wechselwirkung in Mischungen von ILS mit Alkohol werden ebenfalls angewendet wie molekulardynamische Simulationen [139, 140] und auch DFT-Rechnungen. [141] Weitere Studien umfassen die Aufnahme von Diagrammen zum Flüssigphasenverhaltens binärer Mischungen verschiedener ILS mit Alkoholen. [142–144]

3.1. ILS als Lösemittel für Cellulose

Ein weitere charakteristische Eigenschaft einiger ILS ist, dass sie sich zum Auflösen von Cellulose eignen [21] und deren Extraktion aus nachwachsenden Rohstoffen wie Holz mithilfe von ILS möglich ist. [145] Dieses Feld ist auch aufgrund der großen Verfügbarkeit von Cellulose in der Biomasse [146] und die weitere Verwendung von Cellulose nach deren Extraktion von großem Interesse. Beispiele sind die Gewinnung von Biokraftstoffen aus der Gärung von Einfachzuckern, die aus der Hydrolyse von Cellulose gewonnen wurden [147] oder der Einsatz von Celluloseverbindungen in der Medizintechnik. [148, 149] Das Polymer Cellulose ist aus 1,4 β -D-Glucopyranose Einheiten aufgebaut, [150] die über inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken vernetzt sind. [151, 152] Beim Lösen von

Cellulose sind diese H-Brücken zu brechen. Lösemittel für Cellulose sollten in der Lage sein, mit dem 3-dimensionalen H-Brückennetzwerk zwischen den Polymerketten in Cellulose zu konkurrieren, um diese erfolgreich zu spalten und das Biopolymer somit zu lösen. [153,154] Weitere wichtige Eigenschaften für ein Lösemittel für Cellulose sind geringe Viskosität und Toxizität, leicht recyclebar, niedrige Schmelztemperatur und hohe thermische Stabilität. [155]

Traditionelle Lösungsmittel für Cellulose wurden in den letzten Jahrzehnten erforscht. Sie können in derivatisierende und nicht derivatisierende Lösungsmittelsysteme eingeteilt werden. [155] Lösungsmittelsysteme, die Cellulose in der natürlichen Form ohne Derivatisierung lösen können, bestehen beispielsweise aus wässrigen anorganischen Übergangsmetallmetallkomplexen, wässrigen Basen, Mineralsäuren, Mischungen von organischen Flüssigkeiten mit anorganischen Salzen, Mischungen von organischen Lösungsmitteln mit Aminen und Schwefeldioxid oder Mischungen von Ammoniak und Ammoniumsalzen. [156] Einige der Systeme sind nur in der Lage, Cellulose mit kurzen Kettenlängen zu lösen, oder die Struktur von Cellulose beim Auflösen zu verändern. Dies geschieht zum Beispiel über die Deprotonierung der Hydroxyl-Gruppe. [156–159] Traditionelle Lösemittel, die Cellulose in reiner Form lösen ohne chemische Bindungen zu brechen, sind N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) [160] und die Lösungsmittelsysteme N,N-Dimethylacetamid mit Lithiumchlorid (DMA + LiCl) [161] und Dimethylsulfoxid mit Tetrabutylammoniumfluorid (DMSO + TBAF). [162–164] Das am erfolgreichsten verwendete traditionelle Celluloselösungsmittel ist NMMO. Aufgrund der geringen Toxizität und der hohen Bioabbaubarkeit, welche für Industrieprozesse bei >99% liegt, sowie die Möglichkeit Cellulose gut zu lösen machen es für die industrielle Anwendung sehr interessant. [165] Nachteil ist allerdings, dass das Benutzen von NMMO in Verfahren in der Textilindustrie zu Nebenreaktionen führt, die auf die Wiederverwendbarkeit sowie die Toxizität erheblichen Einfluss haben. [165]

Bei der Suche nach alternativen Celluloselösungsmitteln besitzen einige ionische Flüssigkeiten besonders gute Voraussetzungen, um Cellulose zu lösen. [21] Verschiedene ILs wurden hinsichtlich ihrer Fähigkeit Cellulose zu lösen getestet. [155,166,167] Dabei stellten sich vor allem ILs mit Imidazolium- oder Pyridinium-Kation als gut geeignete Lösemittel heraus. [167] Dazu besitzen Anionen wie Chlorid [21,152], Acetat [168,169], Formiate [170] und Dialkylphosphate [22] ein großes Potential zum Lösen von Cellulose. Eigen ist diesen Anionen, dass sie alle sehr gute Wasserstoffbrückenakzeptoren sind. [170–172] Faktoren, die auf das Löseverhalten der Cellulose einen bedeutenden Einfluss haben, sind die Viskosität des Lösemittels sowie der Wassergehalt. Steigender Wassergehalt wie auch steigende Viskosität des Lösemittels wirken sich negativ auf die Lösungsprozess von Cellulose aus. [21,173,174]

Eine chemische Modifikation der Cellulose begünstigt häufig eine technische Anwendung von Cellulose. Beispielsweise finden Cellulosederivate in der Membranen, Beschich-

tungen, optischen Filmen oder in der Nahrungsmittelindustrie wie auch in der Medizin Anwendung. [150, 175] Die möglichen Derivate von Cellulose sind vielfältig. Derivate, die von Cellulose in ILS hergestellt werden, sind unter anderem Acetate [156, 169, 176, 177], Tosylate [178] und Carbanilate. [179] Desweiteren ist in speziell fluorierten ILS die Möglichkeit der Hydrolyse von Cellulose in Zucker gegeben. [180]

Für die Entwicklung neuer Reaktionsmedien, um Cellulose zu lösen und zu derivatisieren, ist es essenziell, die physikalisch chemischen Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten und deren Celluloselösungen genau zu kennen. Das Ziel folgender Untersuchung ist es, diesen Löseprozess besser zu verstehen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Strukturkorrelationsbeziehungen in reinen imidazolium-basierten ILs, untersucht mit verschiedenen Raman-Techniken

Zur Klärung der Frage zur Existenz und Stärke von Wasserstoffbrücken in imidazolium-basierten ILs ist der Bereich der CH-Streckschwingungen im mittleren Infrarotbereich von Bedeutung. Allerdings erfolgt die Interpretation dieser Schwingungen in der Literatur sehr kontrovers. Während die IR-Spektren im Bereich zwischen 2800 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} eindeutig den CH-Streckschwingungen der CH_2 - und CH_3 -Gruppe der Alkylseitenketten am Stickstoff im Imidazoliumring zugeordnet werden [181, 182], gibt es für den Frequenzbereich zwischen 3100 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} zwei verschiedene Interpretationsmöglichkeiten.

Einerseits wird der Schwingungsbeitrag bei $3160 \pm 15\text{ cm}^{-1}$ allen CH-Streckschwingungen des Imidazoliumringes zugeordnet, wohingegen die Absorption bei $3120 \pm 15\text{ cm}^{-1}$ von Obertönen (2 R1, 2 R2) und Kombinationstönen (R1 + R2) laut Grondin et al. bestimmt wird, wie in Abbildung 4.1 dargestellt. [183] Dabei wird davon ausgegangen, dass zwei planare (in-plane) Ringschwingungen R1 und R2 mit den CH-Streckschwingungen Fermi-Resonanz verursachen.

Andererseits behaupten Ludwig et al., dass eine Schwingungsbande nicht ausreicht für die drei möglichen Streckschwingungen C(2)-H, C(4)-H und C(5)-H. Die Bande bei $3160 \pm 15\text{ cm}^{-1}$ wird den Streckschwingungen von C(4)-H und C(5)-H zugeordnet, wohingegen die C(2)-H Schwingung aufgrund des stärker acideren Charakters um etwa 40 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist [85, 100, 184]. In den Untersuchungen wurden unter anderem imidazolium-basierte ILs mit dem Kation $[\text{C}_2\text{mim}]$ und verschiedenen Anionen wie Thiocyanat $[\text{SCN}]^-$, Dicyanamid $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, Tetracyanomethanid $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ und Tetracyanoborat $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ im MIR-Bereich vermessen und mithilfe von quantenchemischen Rechnungen eine Zuordnung der Banden getroffen. [100] In den Rechnungen verschiedener Clustergrößen der ILs konnte gezeigt werden, dass die Banden für die C(2)-H Streckschwingung gegenüber denen von C(4)-H und C(5)-H rotverschoben sind. Sowohl aus bereits durchgeführten ab-initio-Rechnungen, als auch aus MD-Simulationen ist bekannt, dass sich Anionen einer IL bevorzugt um das C(2)-H aufhalten. [185–187] So wird

auch die Tieffeldverschiebung des C(2)-H Protons gegenüber C(4)-H und C(5)-H in NMR Spektren erklärt. [188]

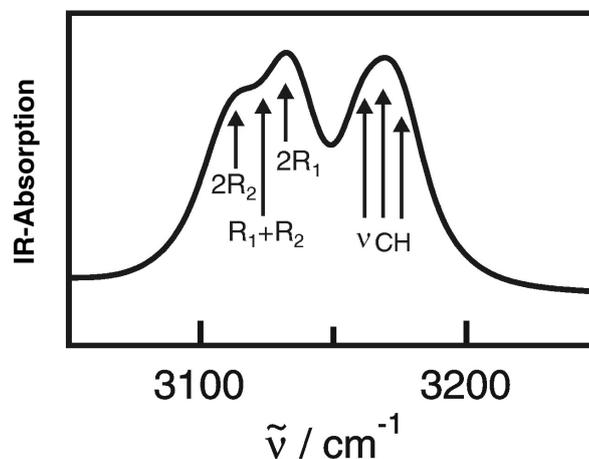
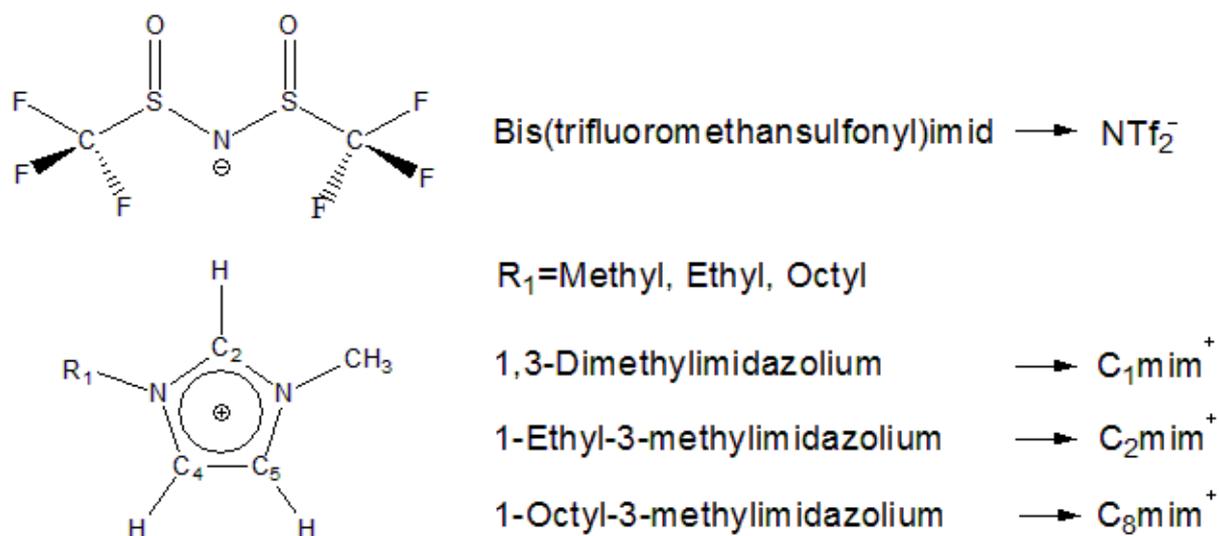


Abbildung 4.1.: Interpretation der CH-Streckschwingungen in imidazolium-basierten ILs vorgeschlagen von Grondin et al. [183]

In den Arbeiten von Ludwig et al. wurde deutlich wie schwierig es ist, die Streck-schwingungen von C(2)-H von den Kombinations- und Obertönen der Ringschwingung zu separieren. [100] Somit besitzt der Frequenzbereich zwischen 3100 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} für imidazolium-basierte ILs eine komplizierte Bandenstruktur, bei der die Zuordnung der einzelnen Beiträge äußerst schwierig erscheint. Zur besseren Interpretation und Zuordnung in diesem Bereich wurden eine Vielfalt von spektroskopischen Methoden angewendet und deren Ergebnisse mit anharmonischen Berechnungen der Schwingungen verglichen. Neben der linearen FTIR- und FT-Raman-Spektroskopie wurden weiterhin kohärente Anti-Stokes Raman (CARS) Experimente durchgeführt. Diese Methode gibt aufgrund ihrer Nichtlinearität und hohen Sensitivität gegenüber Schwingungskohärenzen einen weiteren Einblick, der eine bessere Interpretation der Schwingungsbeiträge in der CH-Streckschwingungsregion und ein genaueres molekulares Verständnis der Wechselwirkung des Coulomb Systems der IL möglich macht.

4.1.1. Vergleich von Raman- mit CARS-Experimenten von $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ -Salzen

Untersucht werden ILs der Form [1-Alkyl-3-methylimidazolium] [Bis(trifluoromethansulfonyl)imid] ($[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$) mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen $n=1, 2$ und 8 an der 1 Position im Imidazoliumring, wie in Abbildung 4.2 dargestellt ist.

Abbildung 4.2.: Nomenklatur für $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$

Für die Strukturkorrelationen in den imidazolium-basierten ILs sind zwei spektrale Bereiche von besonderem Interesse, wie in Abbildung 4.3 dargestellt. Einerseits umfasst dies den Bereich zwischen 1500 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} , der die Ringschwingungen in der Ebene am Imidazolium-Kation umfasst und andererseits der Bereich zwischen 3050 cm^{-1} und 3250 cm^{-1} , in dem die Kombinations- und Obertöne der Ringschwingung in der Ebene sowie die CH-Streckschwingungen am Imidazolium-Kation angeregt werden.

In den Raman-Spektren der drei untersuchten ILs werden analog zu den IR-Messungen die gleichen Spektralbereiche untersucht. Wie in Abbildung 4.4 dargestellt, ähneln sie größtenteils den IR-Spektren, aber es gibt auch interessante Unterschiede. Bei $1575 \pm 15\text{ cm}^{-1}$ kann nur eine Bande detektiert werden, die der Ringschwingung in der Ebene zuzuordnen ist. Desweiteren erhält man bei 3120 cm^{-1} einen breiten Beitrag, der aus zwei Banden zu bestehen scheint. In allen drei ILs ist eine weitere Bande bei $3180 \pm 15\text{ cm}^{-1}$ detektierbar, während ein zusätzlicher Peak bei $3160 \pm 15\text{ cm}^{-1}$ nur klar für die ILs $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ identifiziert werden kann. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die beim Vergleich der Intensitäten der Raman-Banden mit denen der IR-Banden im Bereich über 3080 cm^{-1} auftretenden Unterschiede daher resultieren, dass der Bereich der CH-Streckschwingungen der Alkylgruppen nahtlos an den Bereich anschließt und in den Raman-Spektren deutlich intensiver ist und somit auch stärkere Raman Banden aufweist. Die Ränder dieser Schwingungsbeiträge erhöhen den Untergrund des interessierenden Spektralbereiches zwischen 3050 cm^{-1} und 3250 cm^{-1} .

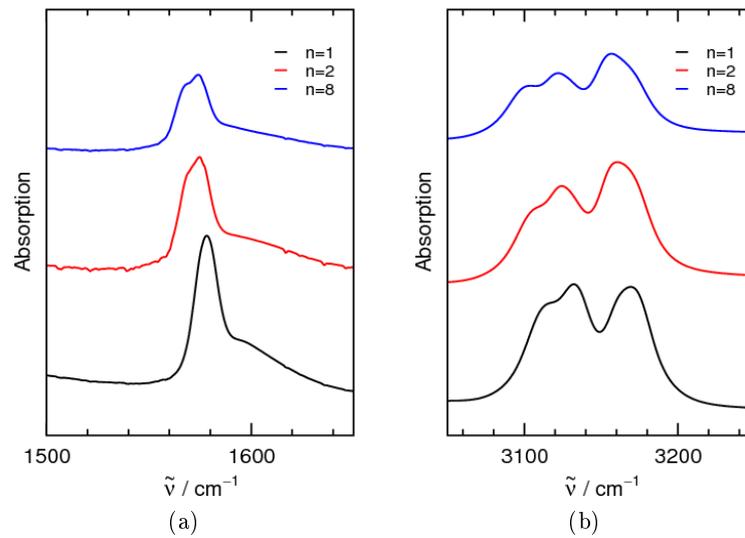


Abbildung 4.3.: FTIR-Spektren von $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ILs mit $n=1, 2, 8$ (a): Die Ringschwingungen in der Ebene am Imidazolium-Kation (b): Kombinations- und Obertöne der Ringschwingung in der Ebene sowie die CH-Streckschwingungen am Imidazolium-Kation

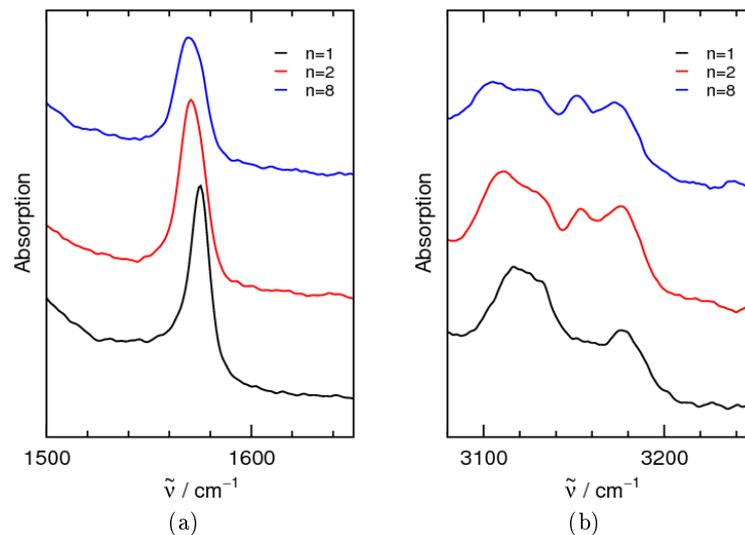


Abbildung 4.4.: Raman-Spektren von $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ mit $n=1, 2, 8$ (a): Die Ringschwingungen in der Ebene am Imidazolium-Kation (b): Kombinations- und Obertöne der Ringschwingung in der Ebene sowie die CH-Streckschwingungen am Imidazolium-Kation

Zusätzliche Untersuchungen an den ILs wurden mittels CARS-Spektroskopie in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Professor Lochbrunner von M. Lütgens und S. Chatzipapadopoulos durchgeführt. Als Vergleich wurden die CARS-Spektren der drei untersuchten ILs nach einer Verzögerungszeit von 1,4 ps aufgenommen. Dies ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Der Schwingungsbeitrag bei $3180 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ ist vorherrschend im gezeigten Spektralbereich und stimmt gut mit dem erhaltenen Beitrag aus den Raman-Spektren überein. Für $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ kann weiterhin eine schwache Bande bei etwas kleineren Wellenzahlen detektiert werden, welche im Fall von $[\text{C}_1\text{mim}][\text{NTf}_2]$ fehlt. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen aus den Raman-Messungen. Weiter rotverschoben erscheinen zwei schwächere Banden im CARS-Spektrum, welche im Spektrum von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ gut voneinander getrennt sind. Bei $[\text{C}_1\text{mim}][\text{NTf}_2]$ sind diese Schwingungsbeiträge größer, näher zusammen und überlappen. Auch hier liefern die Raman-Spektren analoge Ergebnisse. Vergleichend lässt sich feststellen, dass CARS- gegenüber Raman-Spektren geeigneter sind, um relevante Schwingungsbeiträge zu identifizieren. Dies ist durch das Ausblenden von sehr schwachen Beiträgen und des störenden Hintergrundes in den CARS-Spektren möglich.

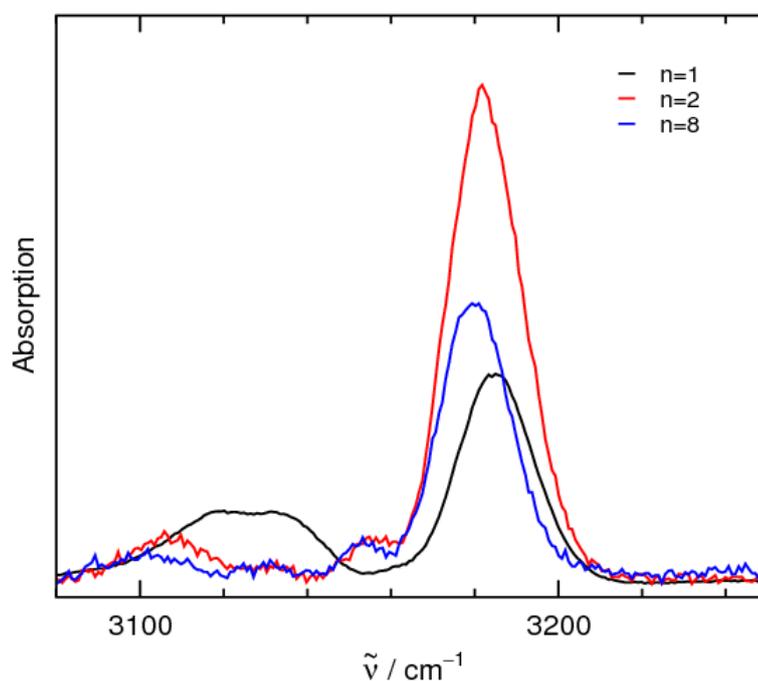


Abbildung 4.5.: CARS-Spektren von $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ mit $n=1, 2, 8$ im CH-Streckschwingungsbereich von 3080 cm^{-1} und 3250 cm^{-1} für eine Verzögerungszeit von 1,4 ps

Betrachtet man die erhaltenen CARS- und Raman-Spektren in dem Schwingungsbereich bei $3160 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ genauer, so fällt auf, dass bei den ILs $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ die Bande aus zwei Schwingungen besteht, wobei die Schwächere zu längeren Wellenlängen verschoben ist. In den entsprechenden IR-Spektren weist die Bande bei 3160 cm^{-1} ebenfalls zwei Beiträge auf, allerdings mit umgekehrten Verhältnis, so dass die Bande bei höheren Wellenzahlen hier die dominierende ist. Im Fall von $[\text{C}_1\text{mim}][\text{NTf}_2]$ zeigen alle Spektren nur eine Bande bei $3180 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$, wie es besonders aus dem CARS-Spektrum ersichtlich ist. Im Vergleich zu den IR-Spektren ist die Bande bei $3160 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ um $10\text{-}20 \text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen in entsprechenden Raman- und CARS-Spektren verschoben.

Die Unterschiede im betrachteten Spektralbereich zwischen $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_1\text{mim}][\text{NTf}_2]$ resultieren aus der unterschiedlichen Symmetrie der Kationen und den damit verschiedenen Auswahlregeln für die untersuchten Raman- und IR-Übergänge. Das Kation von $[\text{C}_1\text{mim}][\text{NTf}_2]$ hat zwei Methylgruppen am Imidazoliumring und besitzt somit eine Spiegelsymmetrie. Bei $[\text{C}_1\text{mim}][\text{NTf}_2]$ sind die C(4)-H und C(5)-H Streckschwingungen äquivalent. Die dazugehörigen Normalschwingungen sollten daher symmetrische und antisymmetrische Kombinationen von C(4)-H und C(5)-H Streckschwingungen sein. Die Erstere sollte Raman-aktiv und die Letztere IR-aktiv sein. Aus diesem Grund wird die Schwingung, die für die Raman-Bande verantwortlich ist, bei $3180 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ mit der symmetrischen Streckschwingung identifiziert. Die IR-Schwingungsbände bei $3160 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ wird der antisymmetrischen Streckschwingung zugeordnet. Durch die Verlängerung der Alkylkette an einer Seite des Imidazoliumrings in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ wird die Spiegelsymmetrie gebrochen und beide Schwingungen zeigen sowohl Raman- als auch IR-Intensität. Dies ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen der Raman- und CARS-Spektren von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$, bei denen eine schwache Bande leicht rotverschoben bezüglich der starken Bande bei $3180 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ auftritt. In dem Spektrum von $[\text{C}_1\text{mim}][\text{NTf}_2]$ fehlt diese. In dem dazugehörigen IR-Spektrum ist eine Schulter zu höheren Wellenzahlen verschoben in der Bande bei $3160 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ bei $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ zu sehen, die ebenfalls bei $[\text{C}_1\text{mim}][\text{NTf}_2]$ nicht detektiert wird.

Eine andere Situation ergibt sich für die Bande bei $3120 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$, welche für jede untersuchte IL aus zwei Beiträgen besteht, unabhängig von der verwendeten spektroskopischen Methode. Die Beiträge können nicht einfach den C(2)-H Streckschwingungen zugeschrieben werden, wie es in früheren Arbeiten veröffentlicht wurde. [85] Es ist zu berücksichtigen, dass die IR- und Raman-Spektren intensive Beiträge bei $1575 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$, die den Ringschwingungen in der Ebene zugeordnet werden, aufweisen. Ausgehend von diesen werden bei etwa 3120 cm^{-1} Obertöne dieser Schwingungen erwartet. Diese sollten aber nur geringe Intensität aufweisen, die nicht mit der Stärke C(2)-H Streckschwingung

konkurrieren kann. Allerdings können sich die Obertöne mit der C(2)-H Streckschwingung mischen, was zu einer Fermi-Resonanz führt, wenn der Unterschied der jeweiligen Schwingungsfrequenzen klein genug ist. Letztendlich wird somit geschlussfolgert, dass die Doppelbandenstruktur bei $3120 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ von einer Fermi-Resonanz der C(2)-H Streckschwingung mit den Obertönen der Ringschwingungen in der Ebene stammt. Daraus resultiert gleichzeitig, dass die C(2)-H Streckschwingung gegenüber den C(4)-H und C(5)-H Streckschwingungen mehr rotverschoben ist, was ein Beweis dafür ist, dass die C(2)-H Gruppe in eine stärkere H-Brücke mit dem Anion in der IL eingebunden ist als die C(4)-H und C(5)-H Gruppen.

Zur besseren Interpretation der Spektren wurden die Resultate mit diesbezüglichen durchgeführten Berechnungen eines anharmonischen Schwingungsspektrum für einen Cluster von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ mit vier Ionenpaaren verglichen. Dafür wurden zunächst quantenchemische Rechnungen zur Geometrieoptimierung mit dem Basissatz B3LYP/6-31+G(d) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in Abbildung 4.6 dargestellt.

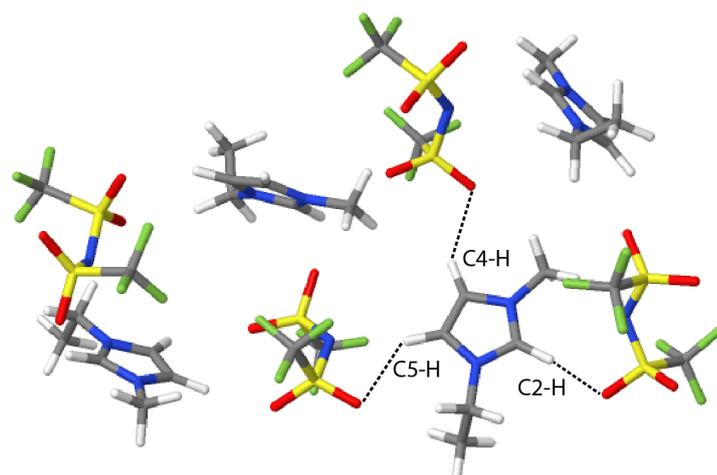


Abbildung 4.6.: Clustermodell von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (Geometrie an einem stationären Punkt der Geometrieoptimierung mittels Gaussian mit dem Basissatz B3LYP/6-31+G(d))

Die markierten H-Brücken haben folgende Bindungslängen zwischen Anion und Kation in der IL: C(2)-H...O=203 pm, C(4)-H...O=247 pm, C(5)-H...O=275 pm. Die H-Brückenstärke wird als schwach bis moderat in der Literatur für diese Bindungslängen beschrieben. [189]

Von Professor Kühn wurde mithilfe der optimierten Gleichgewichtsstrukturen eine Potentialhyperfläche entwickelt und aus dieser anharmonische Schwingungsspektren erzeugt. [190] Für diese Berechnungen wird eine Beschreibung der Schwingungsauslen-

kung der relevanten Normalschwingungen untersucht. Einerseits beinhaltet diese Analyse die Schwingungen für die Ringschwingungen in der Ebene, welche mit Q_1 und Q_2 benannt werden und den Schwingungen, die bereits mit R_1 und R_2 benannt wurden, entsprechen. Andererseits wurden die jeweiligen möglichen CH-Streckschwingungen am Imidazolium-Kation analysiert, die mit Q_3 - Q_5 in Abbildung 4.7 bezeichnet sind. Betrachtet man die Rechnungen so fällt auf, dass es zwei Effekte gibt, die das IR-Spektrum im CH-Streckschwingungsbereich bestimmen. Erstens die diagonale Anharmonizität, welche teilweise durch die H-Brücken begünstigt wird. Zweitens die Fermi-Resonanz Wechselwirkung von den CH-Streckschwingungen mit den Obertönen der Ringschwingungen in der Ebene. Für die Ringschwingungen Q_1 und Q_2 resultiert ein ausgesprochen harmonischer Charakter. So ist der berechnete Übergang für Q_1 bei 1611 cm^{-1} , was gut mit dem harmonischen Wert von 1606 cm^{-1} übereinstimmt. Für Q_2 ist der berechnete Wert bei 1621 cm^{-1} gegenüber einem Wert von 1616 cm^{-1} für die harmonische Schwingung. Vergleicht man diese Werte mit dem experimentellen Spektrum im Bereich für die Ringschwingung in der Ebene, so beobachtet man eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen für die berechneten Schwingungen (vergleiche Abbildung 4.3). Die berechneten Werte für Q_1 und Q_2 wurden skaliert. Da Q_1 und Q_2 ein Verhältnis der anharmonischen IR-Intensitäten von 0,75 haben, wurde eine Skalierung von Q_2 zu der niedrigeren Wellenzahl von 1569 cm^{-1} und von Q_1 zu dem Bandenmaximum der höheren Frequenz bei 1574 cm^{-1} vorgenommen. Die Skalierungsfaktoren sind in der Größenordnung derer, die gewöhnlich für die Skalierung der DFT- berechneten harmonischen Frequenzen angewendet werden.

Für die C(2)-H Streckschwingung Q_3 wird eine verstärkte Anharmonizität als Konsequenz der H-Brücke zum Sauerstoffatom des nächsten NTf_2^- -Anions beobachtet. Dies hat eine Rotverschiebung der harmonischen Übergangsfrequenz von 3216 cm^{-1} zu 3093 cm^{-1} zur Folge. Geringere Verschiebungen zu niedrigeren Wellenzahlen werden für die CH-Streckschwingungen für C(4)-H und C(5)-H aufgrund schwächerer H-Brücken gefunden.

Die Resultate der anharmonischen Berechnungen sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt. Dabei stellen ν_i die jeweiligen Quantenzahlen der Schwingungen Q_i dar. Es lässt sich feststellen, dass die Obertöne der Ringschwingung in der Ebene bei 3150 cm^{-1} und 3140 cm^{-1} für Q_1 und Q_2 in Bezug auf die diagonale Anharmonizität (mechanisch und elektronisch) einen vernachlässigbar kleinen Effekt haben. Dies kann man aus den sehr geringen Intensitäten der Obertonübergänge schlussfolgern.

Betrachtet man den Einfluss der Fermi-Resonanz basierend auf dem untersuchten Wechselwirkungsbereich der Potential- und Dipolmomenthyperfläche, ergeben die Rechnungen signifikante Beiträge. Der Fokus wird dabei auf die Schwingungskombinationen gelegt, bei denen ein Anstieg der Intensität der Obertöne der Ringschwingungen in der Ebene zu verzeichnen ist, wie bei der Wechselwirkung der Schwingungen (Q_1, Q_3) , (Q_1, Q_4) , (Q_2, Q_3) .

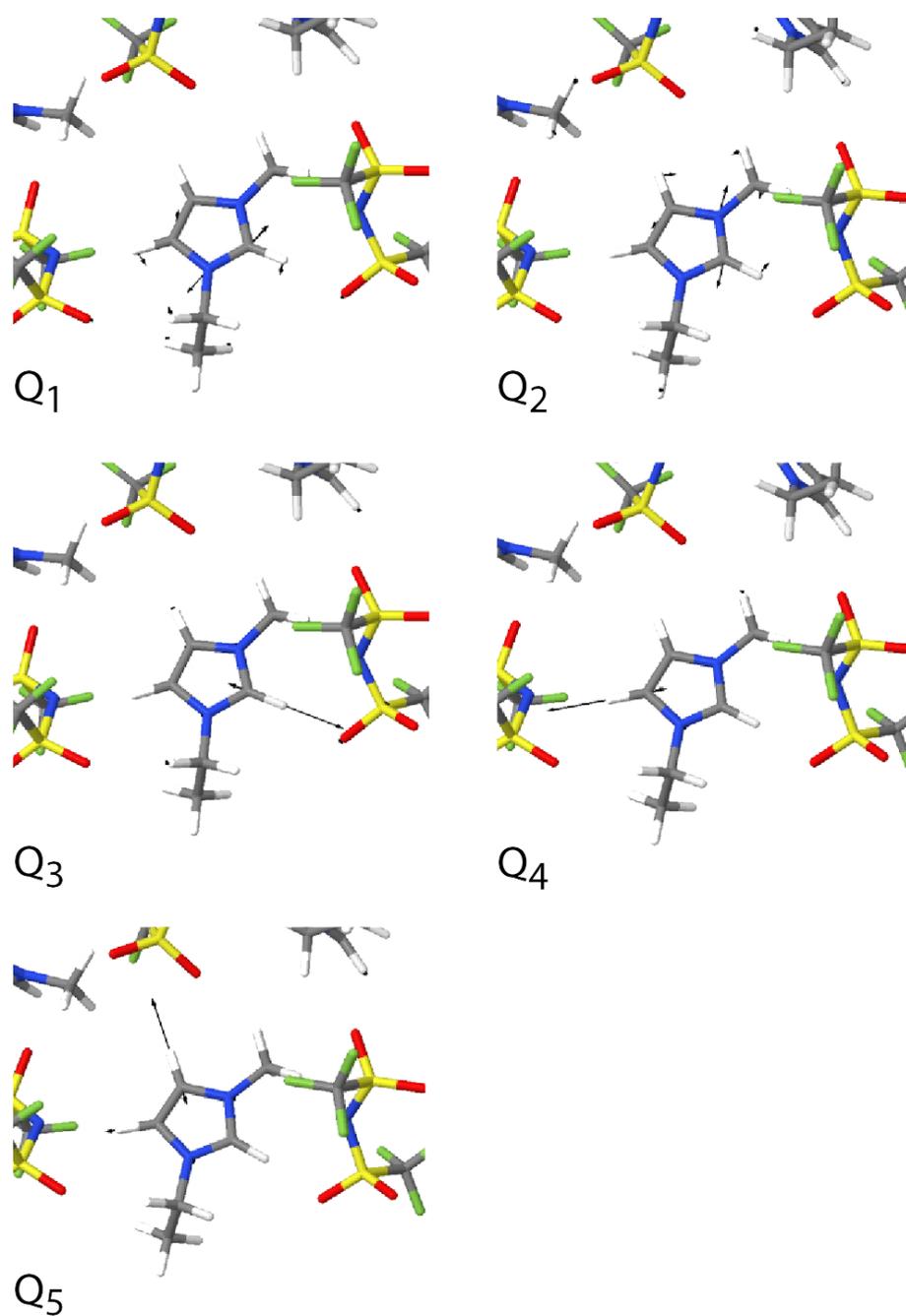


Abbildung 4.7.: Auslenkung der Normalschwingungsvektoren und harmonische Frequenzen der Koordinaten, die das fünf-dimensionale Modell beinhalten, welches für den CH-Streckschwingungsbereich des IR-Spektrums von $[C_2mim][NTf_2]$ genutzt wird.

$\nu_1, \nu_2, \nu_3,$ ν_4, ν_5	harmonisch	$V^{(1)}(Q_i)$	$V^{(2)}(Q_1, Q_3)$	$V^{(2)}(Q_1, Q_4)$	$V^{(2)}(Q_2, Q_3)$
(0,0,0,0,1)	3311 (0,11)	3224 (0,03)	-	-	-
(0,0,0,1,0)	3277 (0,37)	3189 (0,31)	-	3201 (1,00)	-
(2,0,0,0,0)	3148 (0,00)	3150 (0,00)	3148 (0,05)	3138 (0,06)	-
(0,2,0,0,0)	3138 (0,00)	3140 (0,00)	-	-	3141 (0,12)
(0,0,1,0,0)	3216 (1,00)	3093 (1,00)	3090 (1,00)	-	3087 (1,00)

Tabelle 4.1.: Gezeigt sind die harmonischen und anharmonischen Frequenzen in cm^{-1} mit den normalisierten Intensitäten (in Klammern). Dargestellt sind die berechneten Übergänge bei denen nur die diagonalen Anharmonizitäten betrachtet werden ($V^{(1)}(Q_i)$) als auch verschiedene Querschnitte durch das 2D Potential ($V^{(2)}(Q_i, Q_j)$). Die harmonischen und 1D anharmonischen Übergänge für die Übergänge der Ringschwingungen in der Ebene berücksichtigen die Skalierung. Es sind nur Schwingungen angegeben, die eine größere Intensität als 0,01 aufweisen.

Aus den erhaltenen Werten, die in der Tabelle 4.1 aufgeführt sind, lässt sich feststellen, dass die Fermi-Resonanz Wechselwirkung zwischen den C(2)-H und den C(4)-H und C(5)-H Streckschwingungen mit den Schwingungsübergängen der Obertöne der beiden Ringschwingungen in der Ebene in beträchtlicher Weise das Absorptionsspektrum beeinflusst.

Die Rechnungen konnten damit in Übereinstimmung zum Experiment darlegen, dass sowohl eine unterschiedliche H-Brückenstärke von C(2)-H gegenüber C(4)-H und C(5)-H als auch die Fermi-Resonanz bei der Interpretation der Spektren im CH-Streckschwingungsbereich eine wichtige Rolle spielen.

4.2. Untersuchung der Wechselwirkung von ILS mit Wasser mittels MIR-Transmissions-Messungen

Eine andere Möglichkeit, die physikalisch-chemischen Eigenschaften der ILS zu steuern, kann durch Mischen von ILS mit anderen molekularen Lösungsmitteln erfolgen. Dabei ist das Herstellen von Mischungen oft einfacher als die strukturelle Gestaltung spezieller reiner neuen ILS. [191] Desweiteren ist es bedeutend die Eigenschaften dieser interessanten Substanzklasse in Lösungen mit Wasser und organischen Lösungsmitteln zu kennen. Gerade IL-Wasser Mischungen weisen Eigenschaften auf, die in den reinen ILS nicht beobachtet werden. Die Wechselwirkung der IL mit dem Wasser findet über Ion-Dipol Wechselwirkungen statt. Die Stärke der Wechselwirkung zwischen Wasser und ILS wurde bereits mit einigen Methoden wie zum Beispiel IR- [132,192] und ^1H -NMR-Messungen [193], Röntgenbeugungsexperimente [194, 195] und verschiedene Berechnungen [196, 197] von IL-Wasser Mischungen bestimmt. In den IR-Messungen der IL-Wasser Mischungen werden die OH-Streckschwingungen als Maß für die Stärke der Wasserstoffbrücke zwischen dem Anion der IL und dem Wassermolekül gebraucht. [132, 192] Die Stärke dieser Wasserstoffbrücke kann verwendet werden, um eine Abschätzung der Hydrophobizität der IL vorzunehmen, welche dann anschließend in Beziehung zu der Wechselwirkungsenergie zwischen IL und Wasser gesetzt werden kann. [198]

4.2.1. Geringe Konzentrationen von H_2O und D_2O als Hydrophobizitätsmaß in ILS

Der Term hydrophob wird allgemein für Substanzen verwendet, die sich mit Wasser nicht mischen. Ob ein Lösemittel hydrophob ist oder nicht, hängt von dem Gleichgewicht zwischen anziehenden Lösemittel-Wasser- und der favorisierten Wasser-Wasser Wechselwirkung über H-Brückenbindungen ab. [199, 200] Je schwächer die Wasser-Lösungsmittel Wechselwirkung ist, desto mehr ist die Oberfläche des Lösungsmittels hydrophob. So werden beispielsweise aufgrund ihrer schwachen Wechselwirkung mit Wasser die organischen Lösungsmittel Tetrachlormethan (CCl_4) oder Benzen (C_6H_6) als hydrophob eingestuft. Dabei wirkt die Anziehung der Wassermoleküle untereinander so stark, dass es bei Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser zu einer Phasentrennung und damit zu einer Entmischung kommt.

Durch den ionischen Charakter der ILS wird so ein Verhalten im Allgemeinen nicht erwartet. Erhöht man allerdings das Volumen der Ionen in den ILS und setzt somit die Ladungsdichte der Ionen herab, kann man die Hydrophobizität in den ILS erhöhen. Eine weitere Möglichkeit ist auch die Fluorierung des Anions der IL. [1, 201–204] Die Tatsache, dass Wasser eine Sonde für die Hydrophobizität ist, kann auch in Mischungen von

ILs mit geringen Mengen Wasser genutzt werden, um den Grad der Hydrophobizität der ILs abzuschätzen. Die Wechselwirkungsstärke zwischen IL und Wasser kann durch die Frequenzverschiebung der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungsbereiche von H_2O beziehungsweise D_2O im MIR-Spektrum beobachtet werden. Dazu wurden Schwingungsspektren von H_2O im OH-Streckschwingungsbereich zwischen 3000 cm^{-1} und 3800 cm^{-1} und diesbezüglich von D_2O im OD-Streckschwingungsbereich zwischen 2200 cm^{-1} und 2800 cm^{-1} aufgenommen. Diese Frequenzbereiche sind aus früheren Untersuchungen bereits dafür bekannt, empfindlich für intermolekulare Wechselwirkungen von Wasser mit seiner Lösungsumgebung zu sein. [205–207] Desweiteren wurde von Cammarata et al. mittels ATR-Spektroskopie gezeigt, dass die Wechselwirkung der ILs mit dem absorbierten Wasser aus der Atmosphäre vorzugsweise über das Anion in 1:2 Komplexen stattfindet. [132] Diese Behauptung konnte durch vorangegangene Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe bestätigt werden. Desweiteren konnte in diesen Arbeiten gezeigt werden, dass die gemessenen Wellenzahlen der Streckschwingungen der Wassermoleküle in hoher Verdünnung in den ILs als Sonde für die Polarität der ILs dienen können. [99, 208] Dazu werden die Streckschwingungen von in einfachen organischen Lösungsmitteln gelösten Wassermolekülen gegen bekannte relative dielektrische Konstanten ϵ_r aufgetragen. Es ergibt sich eine lineare Beziehung zwischen den ϵ_r -Werten der organischen Lösungsmittel und den Streckschwingungen der Wassermoleküle. Durch das Eintragen der gemessenen Wellenzahlen der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung von verdünnten IL-Wasser-Mischungen mit einem Gewichtsprozent Wasser gelöst, lassen sich die dielektrischen Konstanten der untersuchten IL abschätzen. Dies wurde anhand eines Vergleiches mit den durch dielektrische Mikrowellenspektroskopie von Weingärtner et al. für experimentelle Werte für die Dielektrizitätskonstanten noch gefestigt. [209]

Folgende Untersuchungen vergleichen die Wechselwirkungsstärke von Wasser mit organischen Lösungsmitteln wie CCl_4 , Chloroform (CHCl_3), Benzen und 1,2-Dichlorethan und der von imidazolium-basierten ILs mit dem gleichen 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation und fluorierten Anionen ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$, $[\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6]$, $[\text{C}_2\text{mim}][\text{FAP}]$). Die Wasserlöslichkeit in den ausgewählten ILs ist verhältnismäßig niedrig. Weiterhin wurde die Wasserkonzentration mit einem Gewichtsprozent so gewählt, dass die Spektren keinem Einfluss von Temperatur und Konzentration unterliegen. Die kleinen Wasserkonzentrationen lassen es zu, nur Schwingungen einzelner Wassermoleküle in dem umgebenden Lösungsmolekülen zu detektieren, da keine Wasseraggregate unter diesen Bedingungen existent sind.

In der Abbildung 4.8 sind die FTIR-Spektren für H_2O und D_2O in verschiedenen ILs in dem OH- und OD-Streckschwingungsbereich gezeigt. In Abbildung 4.9 sind entsprechende Mischungen von Wasser in organischen Lösungsmitteln dargestellt.

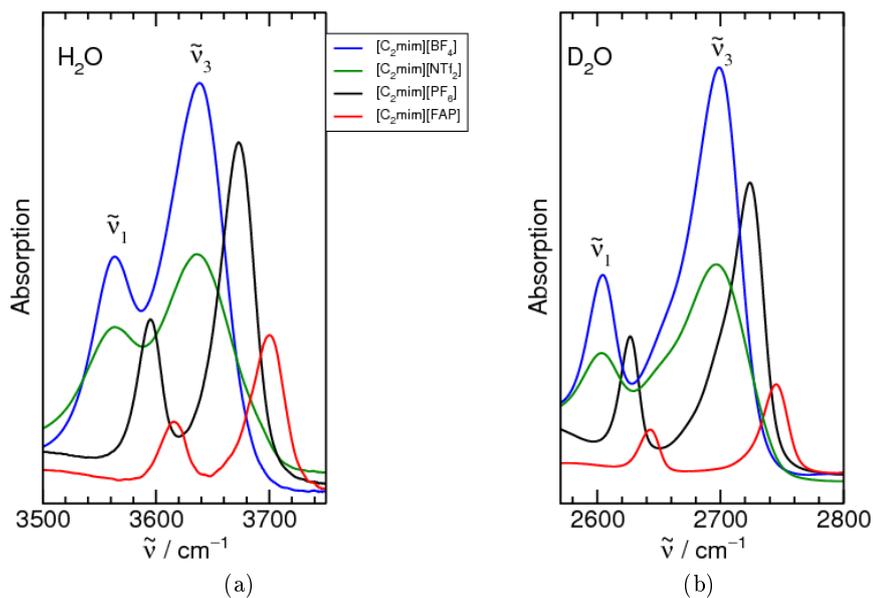


Abbildung 4.8.: Infrarotspektren im OH-(a) und OD-(b) Streckschwingungsbereich von H₂O und D₂O gelöst in verschiedenen ILS

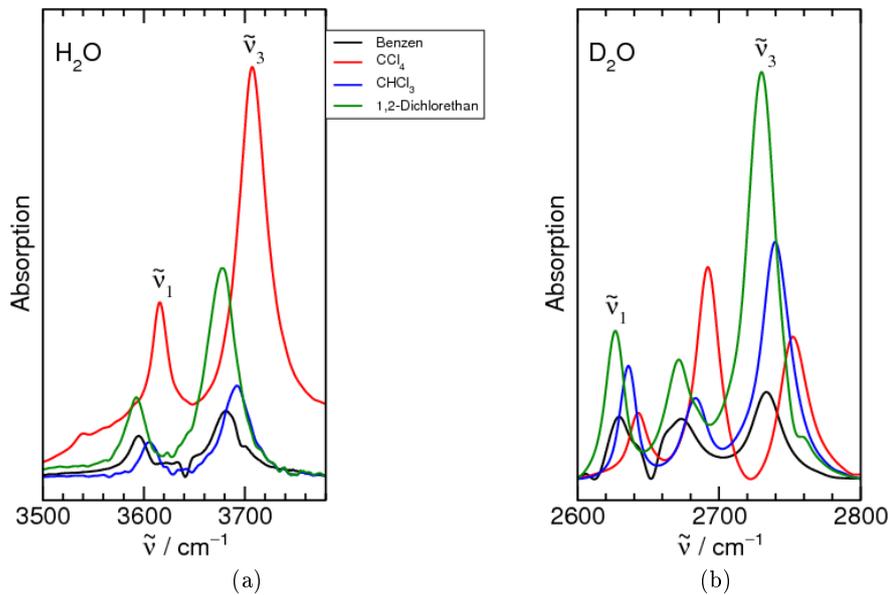


Abbildung 4.9.: Infrarotspektren im OH-(a) und OD-(b) Streckschwingungsbereich von H₂O und D₂O gelöst in verschiedenen organischen Lösungsmitteln

	H ₂ O	H ₂ O	D ₂ O	D ₂ O
Substanz	$\tilde{\nu}_3$	$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}_3$	$\tilde{\nu}_1$
Gasförmig	3756	3657	2788	2671
CCl ₄	3707	3616	2752	2643
CHCl ₃	3692	3605	2740	2636
Benzen	3687	3598	2733	2629
1,2-Dichlorethan	3671	3593	2730	2627
[C ₂ mim][FAP]	3703	3615	2745	2643
[C ₂ mim][PF ₆]	3674	3594	2724	2627
[C ₂ mim][BF ₄]	3641	3563	2699	2604
[C ₂ mim][NTf ₂]	3635	3561	2697	2603

Tabelle 4.2.: Bandenmaxima von gemessenen OH- und OD-Streckschwingungen von $\tilde{\nu}_3$ und $\tilde{\nu}_1$ H₂O und D₂O in organischen Lösungsmitteln und imidazolium-basierten ILs

Die zwei zentralen und intensiven Schwingungsbanden können der asymmetrischen- und symmetrischen Streckschwingung eines einzelnen Wassermoleküls zugeordnet werden, welche auch als ν_3 und ν_1 bezeichnet werden. In früheren Arbeiten wurde bereits gezeigt, dass die Schwingungsbanden Wassermolekülen zugeordnet werden können, die zwei H-Brückenbindungen zu den Anionen der IL eingehen. [99, 132, 208] Desweiteren lässt sich insgesamt sagen, dass die D₂O-Spektren besser aufgelöst sind. Dies liegt an den schwereren Isotopen. [99, 208] Die Bandenmaxima für die Streckschwingungen $\tilde{\nu}_3$ und $\tilde{\nu}_1$ sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Für die ILs ergibt sich daraus, dass $\tilde{\nu}_3$ und $\tilde{\nu}_1$ zu höheren Wellenzahlen in folgender Anionenabhängigkeit verschoben sind: $[\text{NTf}_2]^- \approx [\text{BF}_4]^- < [\text{PF}_6]^- < [\text{FAP}]^-$. In dieser Reihenfolge ist auch von einer ansteigenden Hydrophobizität auszugehen. Im Besonderen ist darauf zu verweisen, dass die begünstigte H-Brückenbindung zu den S=O Akzeptoren im $[\text{NTf}_2]^-$ Anion relativ niedrige Streckschwingungen für Wasser in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ zur Folge hat. [99, 208] Diese lokalen Wechselwirkungszentren stehen in den anderen Anionen nicht zur Verfügung. Die Frequenzverschiebung für die Streck-schwingungsbande $\tilde{\nu}_3$ von $[\text{NTf}_2]^-$ zu $[\text{FAP}]^-$ ist mit 68 cm^{-1} für H₂O und 48 cm^{-1} für D₂O sehr moderat und weist somit auf eine schwache Wasser-IL Wechselwirkung in diesen Systemen hin. Im Vergleich dazu ist die Verschiebung von $[\text{NTf}_2]^-$ zu dem polaren Anionen $[\text{EtSO}_4]^-$ etwa 200 cm^{-1} für H₂O respektive 150 cm^{-1} für D₂O. [132] Ein weiterer Unterschied besteht in der Mischbarkeit. Während $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$ vollständig mit Wasser mischbar ist, weisen die hier untersuchten hydrophoben ILs keine höhere Wasserkonzentration als zwei Gewichtsprozent auf. [132]

Interessanterweise sind die Werte für die Schwingungsfrequenzen $\tilde{\nu}_3$ und $\tilde{\nu}_1$ für Wasser in den untersuchten ILs bei ähnlichen Wellenzahlen wie in den angegebenen hydrophoben

organischen Lösungsmitteln. Die Wassermoleküle wechselwirken mit $[\text{C}_2\text{mim}][\text{FAP}]$ nur etwas stärker als mit CCl_4 , aber schwächer als mit Benzen. Insgesamt lässt sich folgende Einteilung bezüglich ansteigender Hydrophobizität anhand der beobachteten Bandenmaxima für die symmetrischen- und asymmetrischen Streckschwingungen von Wasser treffen:

$$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2] \approx [\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4] < 1,2\text{-Dichlorethan} \approx [\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6] < \text{Benzen} < \text{Chloroform} < [\text{C}_2\text{mim}][\text{FAP}] \approx \text{CCl}_4$$

Die gleiche Reihenfolge liefern auch die Maxima aus den D_2O -Spektren. Die Ergebnisse werden mit aus DFT-Berechnungen erhaltenen Frequenzen unterstützt. Dazu werden Wassermoleküle in der IL-Umgebung von zwei Ionenpaaren so angeordnet, dass das Wassermolekül seine OH-Bindung in Richtung der Anionen der ILs ausrichtet und die freien Elektronenpaare zu den Kationen zeigen. Diese Doppeldonorstruktur blieb während der Geometrieoptimierung erhalten, wobei die Kationen in Abhängigkeit von der Hydrophobizität zu den Anionen wandern. Wie in Abbildung 4.10 dargestellt, stimmen die kalkulierten Frequenzen völlig mit der bereits angegebenen Reihenfolge aus den gemessenen Bandenlagen überein.

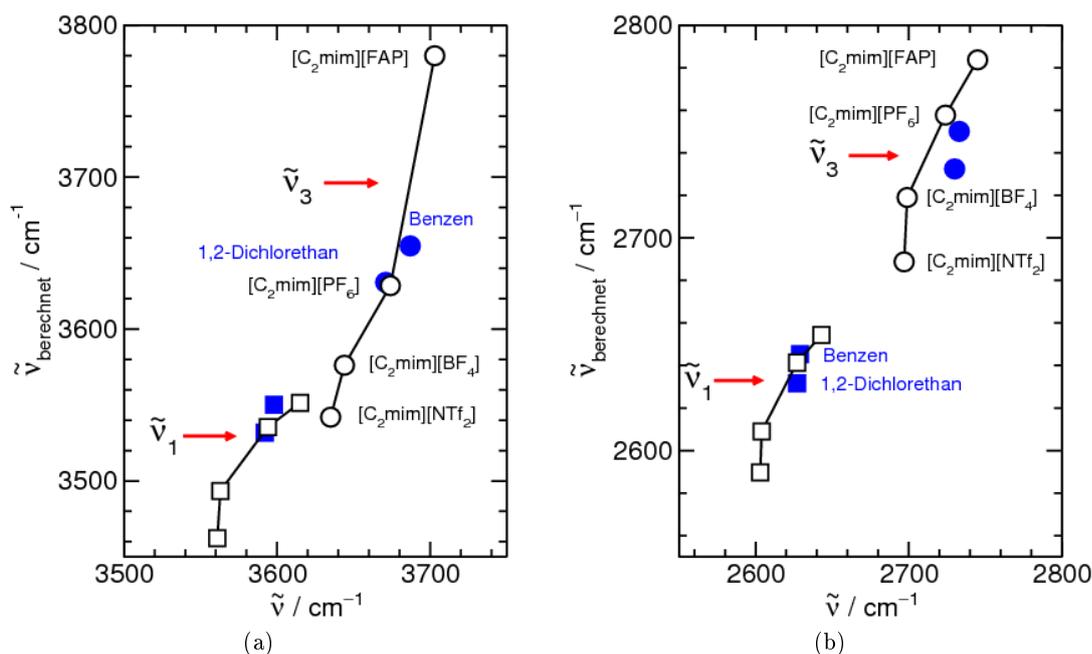


Abbildung 4.10.: Gemessene OH- (a) und OD- (b) symmetrische und asymmetrische Streckschwingungen von H_2O und D_2O gelöst in verschiedenen ILS und organischen Lösungsmitteln gegen die DFT-berechneten Werte aufgetragen

Die Frequenzen der Streckschwingungen in Wasser konnten ebenfalls für zwei organische Lösungsmittel, Benzen und 1,2-Dichlorethan durchgeführt werden. Letztendlich lässt sich feststellen, dass die Frequenzverschiebung von den kalkulierten Strukturen in der Gasphase stärker ist, als aus den Frequenzen der gemessenen Flüssigkeitsphase erwartet. Die Frequenzverschiebungen aufgrund der Wasser-Lösungsmittel Wechselwirkung können auch in Beziehung zu den berechneten NBO-Energien gesetzt werden. [60–62] Dabei zeigen Weinholds NBO-Analysen, dass die $n \rightarrow \sigma_{\text{NH}}^*$ Donor-Akzeptor Wechselwirkungsenergien mit der Gesamtwechselwirkungsstärke, die in diesem Fall durch die Bandenlagen von $\tilde{\nu}_3$ und $\tilde{\nu}_1$ der Wassermoleküle beschrieben wird, verglichen werden kann (siehe Abbildung 4.11). Je stärker die Wasser-Anion Wechselwirkung ist, desto stärker ist der Charge-Transfer Übergang von den Fluor- oder Sauerstoff-Ionenpaaren der Protonenakzeptore in das antibindende Orbital der Protonendonatoren. Ein Anstieg der Elektronendichte in diesen Orbitalen führt zu einer Schwächung der OH-Bindung, was eine Verlängerung der Bindung und eine rotverschobene OH-Streckschwingungsbande zur Folge hat. [210, 211] Dieser Trend lässt sich auch gut aus den ermittelten Delokalisierungsenergien $\Delta E^{(2)}_{n \rightarrow \sigma^*}$ für die betrachteten ILs feststellen.

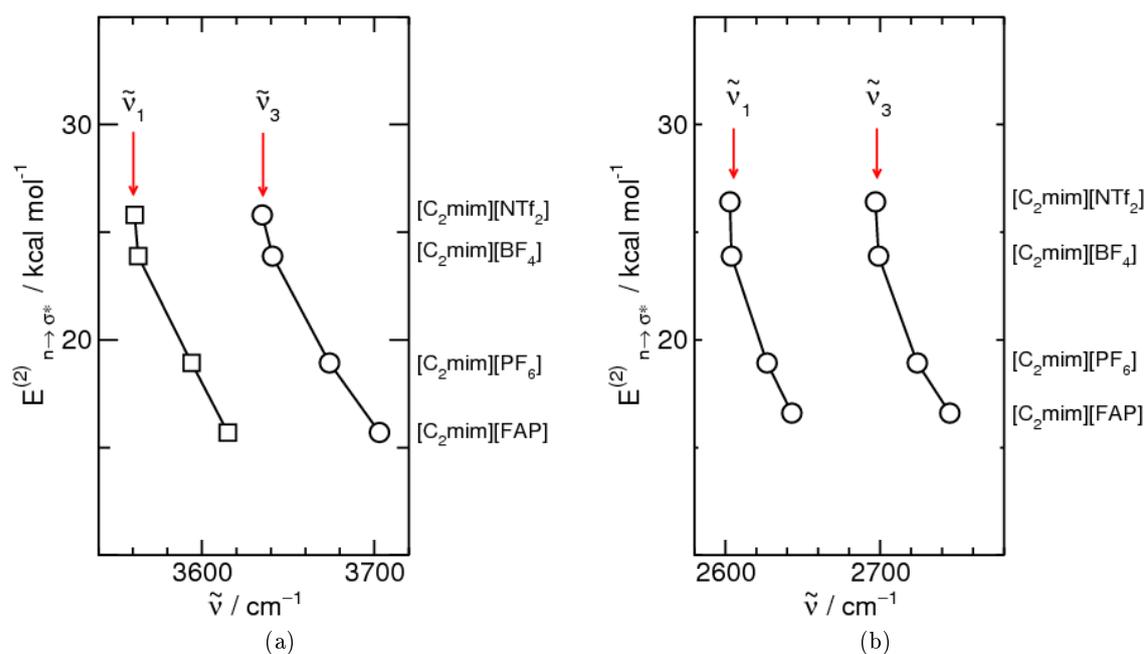


Abbildung 4.11.: B3LYP/6-31+G* berechnete NBO-Delokalisierungsenergien $\Delta E^{(2)}_{n \rightarrow \sigma^*}$ von einzelnen Wassermolekülen eingeschlossen in die Umgebung von zwei Kationen und zwei Anionen der ILs aufgetragen gegen die OH- (a) und OD- (b) Streckschwingungen von H_2O und D_2O

In den ILS wechselwirken die Wassermoleküle wie auch die Kationen hauptsächlich mit dem Anion. Deshalb ist davon auszugehen, dass es eine Beziehung zwischen den Wasser-schwingungsbanden in den ILS mit den ^1H -NMR chemischen Verschiebungen der C(2)-H Protonen des Imidazoliumrings gibt. Um diesen Sachverhalt zu unterlegen, wurden die gemessenen $\tilde{\nu}_3$ -Werte gegen die aus der Literatur bekannten chemischen Verschiebungen der ^1H -Protonen in Abbildung 4.12 aufgetragen. Da keine komplette Reihe von NMR-Messungen für die vier untersuchten ILS mit den $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ Kationen zur Verfügung stand, wurden für die $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ -Salze von Tokuda et al. [84] und für die $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ -Salze von Cremer et al. [212] die NMR-Daten für die Gegenionen $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ und $[\text{FAP}]^-$ zusammengetragen. Es konnte bereits gezeigt werden, dass für die beiden Eigenschaften, die hier in Beziehung gesetzt werden, keine signifikante Änderung durch Variation der Alkylkettenlänge gibt. Aus der Abbildung 4.12 zeigte sich eine annähernde lineare Korrelation der chemischen Verschiebung der Protonen im ^1H -NMR-Spektrum in Bezug auf die gemessenen Wellenzahlen im OH-Streckschwingungsbereich. Dies deutet daraufhin, dass die IL-Kationen wie auch die Wassermoleküle um die Wechselwirkung mit dem Anion konkurrieren. In der IL mit dem $[\text{FAP}]^-$ -Anion kann aus diesen Ergebnissen geschlossen werden, dass sowohl die Wassermoleküle als auch die Kationen nur sehr schwach mit dem Anion der IL wechselwirken.

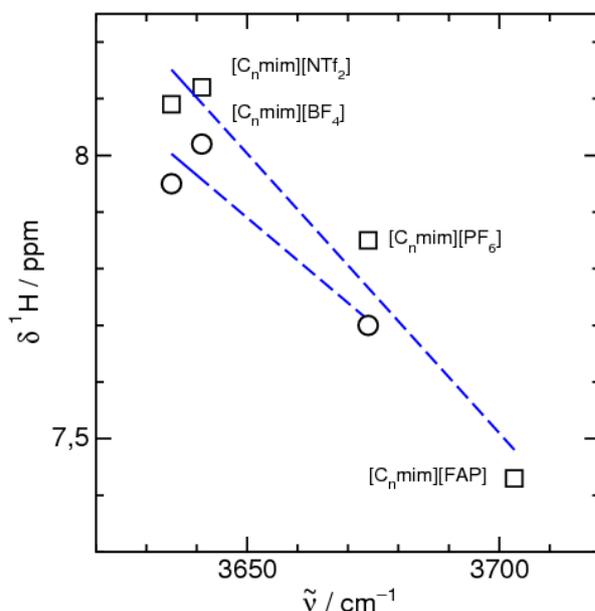


Abbildung 4.12.: Chemische Verschiebung der Protonen $\delta^1\text{H}$ von den C(2)H Protonen in den imidazolium-basierten ILS $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Anion}]$ ($\circ = [\text{C}_4\text{mim}]$ [84]; $\square = [\text{C}_2\text{mim}]$ [212]) aufgetragen gegen die gemessenen OH-Streckschwingungsfrequenzen von Wassermolekülen gelöst in den ILS

4.2.2. Korrelation zur Wassersättigungskonzentration in den ILs

Ausgehend davon, dass die OH-Streckschwingungen von Wassermolekülen empfindliche Proben für das Hydrophobizitätsmaß in ILs sind, wird nach einer Beziehung zu den Wasserlöslichkeiten in den ILs gesucht. Aus den bereits existierenden Literaturwerten sind unterschiedliche Werte für die maximale Wasserlöslichkeit ($x_{\text{sat}}(\text{H}_2\text{O})$) und die Wasseraufnahme ($x_{\text{up}}(\text{H}_2\text{O})$) in den ILs bekannt. [203, 204, 213] Einige Arbeiten berichten von der Wasseraufnahme über eine gewisse Zeit, andere veröffentlichen Daten betreffend dem Gleichgewichtszustand zwischen Wasser und Lösungsmittel. Üblicherweise werden dazu weder Trocknungen durchgeführt noch inerte Umgebungen geschaffen, um solche Daten zu messen. Deshalb wurden bei den durchgeführten Untersuchungen zunächst die Proben getrocknet und anschließend die Wasseraufnahme nach 16 Stunden bestimmt und nach 48 Stunden die Sättigungswasserkonzentration in dem jeweiligen Lösungsmittel mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt. Die Werte wurden in der Tabelle 4.3 zusammengefasst. Die Auftragung der Werte in Abbildung 4.13 gegen die gemessenen OH-Streckschwingungswellenzahlen $\tilde{\nu}_3$ für die unterschiedlichen Lösungsmittel ergibt einen nahezu linearen Trend. Daraus kann geschlossen werden, dass die Schwingungsbänder von Wasser in den ILs sich sowohl eignen, um Aussagen über die Hydrophobizität als auch um Voraussagen zum Lösungsverhalten von H_2O in ILs zu treffen. Eine Abweichung von der Linearität ist bei $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ zu verzeichnen, weil das Anion in diesem Fall in der Lage ist, spezifische Wasserstoffbrücken über die S=O Gruppen des Anions auszubilden. Resultat davon ist, dass die Frequenzen mehr rotverschoben sind, als durch die Wasseraufnahme beziehungsweise die ermittelte Wassersättigungskonzentration erwartet.

Substanz	$x_{\text{sat}}(\text{H}_2\text{O})$	$x_{\text{up}}(\text{H}_2\text{O})$	Referenz/Messung
CCl_4	0,058	-	[213]
CHCl_3	0,608	-	[213]
1,2-Dichlorethan	0,701	-	[213]
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{FAP}]$	0,069	0,022	Karl-Fischer
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$	0,283	0,050	Karl-Fischer
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6]$	0,236	0,031	Karl-Fischer
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$	mischbar	0,115	Karl-Fischer

Tabelle 4.3.: Sättigungswasserkonzentration ($x_{\text{sat}}(\text{H}_2\text{O})$) nach 48 Stunden und Wasseraufnahme ($x_{\text{up}}(\text{H}_2\text{O})$) nach 16 Stunden in Molprozent, bestimmt mit Karl-Fischer-Titration in imidazolium-basierten ILs und organischen Lösungsmitteln

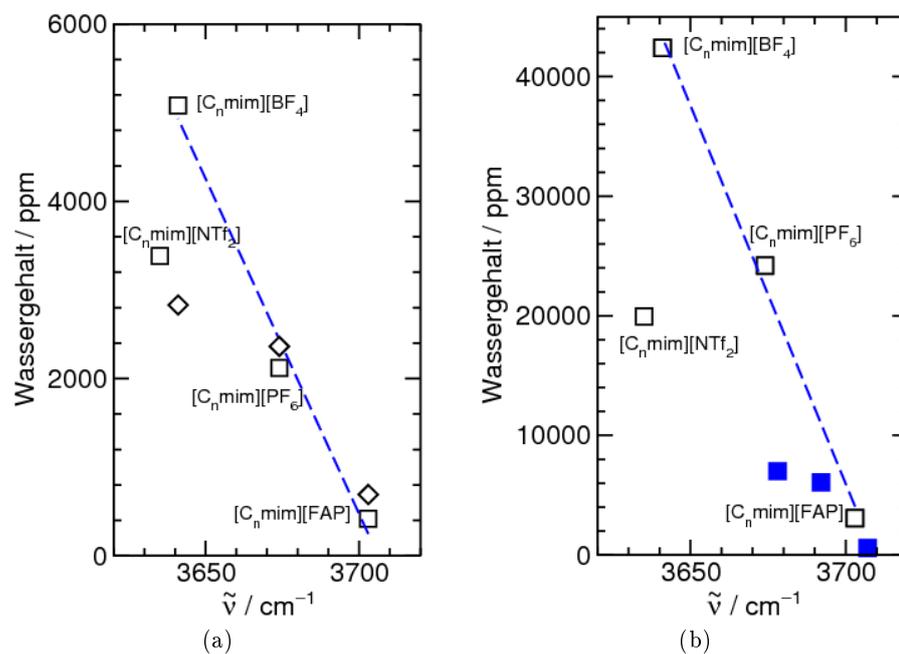


Abbildung 4.13.: Erhaltene Werte für die Wasseraufnahme (a) und die maximale Wasserkonzentrationen (nach der Sättigung) (b) aus der Literatur (\square [203,204] und von eigenen Experimenten (\diamond); Zusätzlich sind die maximalen Wasserkonzentration für die organischen Lösungsmittel in der Reihenfolge $\text{CCl}_4 < \text{CHCl}_3 < 1,2\text{-Dichlorethan}$ als gefüllte Symbole eingetragen. [213]

4.3. MIR-Transmissions-Messungen von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ in Methanol und deren Vergleich mit molekulardynamischen Simulationen

Eine weitere Möglichkeit das molekulare Verständnis der IL zu erweitern, sind spektroskopische Untersuchungen von ILs in konventionellen organischen Lösungsmitteln. Im Folgenden wird von Arbeiten berichtet, bei denen ILs in Mischungen mit Alkoholen untersucht werden. Untersuchungen des flüssig-flüssig Gleichgewichts von IL-Alkohol Mischungen zeigen eine bedeutende Alkylängenabhängigkeit des Imidazolium-Kations von der oberen kritischen Mischungstemperatur. [142,214] Weitere Untersuchungen wurden von Takamuku et al. in Mischungen von Methanol und den ILs $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$ und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ mithilfe von Kleinwinkelneutronenstreuungs-Experimenten durchgeführt. [215] Die Gruppe von Shimomura untersuchte die Alkylkettenlängenabhängigkeit in ILs der Form $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ in Mischungen mit Methanol. [216] Untersuchungen mittels Kleinwinkelneutronenstreuung, ATR-IR- und NMR-Spektroskopie ergaben als Resultat, dass ein Maximum für eine heterogene Mischung bei den Methanolumolenbrüchen $x_{\text{MeOH}} = 0,8-0,995$ zu finden ist. Dabei ist keine signifikante Alkylängenabhängigkeit für das Imidazolium-Kation zu beobachten. Oberhalb von $x_{\text{MeOH}} = 0,8$ registrierten Shimomura et al. eine ansteigende Konzentration von wasserstoffbrückegebundenen Methanolaggregaten.

Zunächst werden Mischungen von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ in Methanol spektroskopisch untersucht. Mit zusätzlich durchgeführten DFT- und MD-Berechnungen wurden die Ergebnisse der Messungen anschließend interpretiert. Das Ziel dieser Arbeiten ist es, die Veränderungen im IL-Netzwerk, die durch die Mischungen mit den Lösungsmitteln zustande kommen, zu untersuchen. Nicht weniger wichtig ist dabei auch die Bildung von Methanol-Clustern in der IL-Matrix. Ein Vorteil bei dem betrachteten System ist es, dass Methanol mit $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ über den gesamten Mischungsbereich mischbar ist, wohingegen dies mit anderen Lösungsmitteln wie Chloroform und Wasser nicht der Fall ist. Der Grund dafür ist wahrscheinlich der amphiphile Charakter des Methanols. Die Bildung der Methanol-Aggregate wurde im OD-Streckschwingungsbereich zwischen 2300 cm^{-1} und 2800 cm^{-1} untersucht. Die Deuterierung des Methanols begünstigt die Interpretation der Spektren, da so eine Überlagerung des OH-Streckschwingungsbereichs des Methanols mit dem CH-Streckschwingungsbereich der untersuchten ILs ausgeschlossen wird. Die Clusterverteilung von Methanol lässt sich aus molekulardynamischen Simulationen der Mischungen ableiten. Die Spektren werden ausgehend von Methanolclustern, die von den Ionen der ILs umschlossen sind, mit DFT-Rechnungen kalkuliert. Anschließend erfolgt eine Gewichtung der IR-Frequenzen mithilfe der erhaltenen Clusterverteilungen aus den MD-Simulationen.

In Abbildung 4.14 ist zunächst der Frequenzbereich zwischen 2800 cm^{-1} und 3250

cm^{-1} der CH-Streckschwingungen der Alkylketten und des Rings dargestellt. Bei Betrachtung der Mischungen ist erkennbar, dass sich die Bandenlage und die Struktur der Banden im Spektralbereich für die CH-Streckschwingungen für die unterschiedlichen Konzentrationen von $[C_2mim][NTf_2]$ in MeOD nicht signifikant ändern. Das Lösungsmittel Methanol hat deshalb keinen bedeutenden Einfluss auf die Schwingungen im CH-Streckschwingungsbereich. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass MeOD nicht oder nur geringfügig mit $[C_2mim][NTf_2]$ über Deuteriumbrücken wechselwirkt. Die Ionenpaarstruktur und Netzstruktur in der IL bleibt weitestgehend erhalten. Eine Aufweitung der Bindungen, der über Wasserstoffbrücken gebundenen IL-Ionenpaare beziehungsweise IL-Netzwerke, hätte sonst eine Wellenzahlverschiebung in diesem Spektralbereich zur Folge.

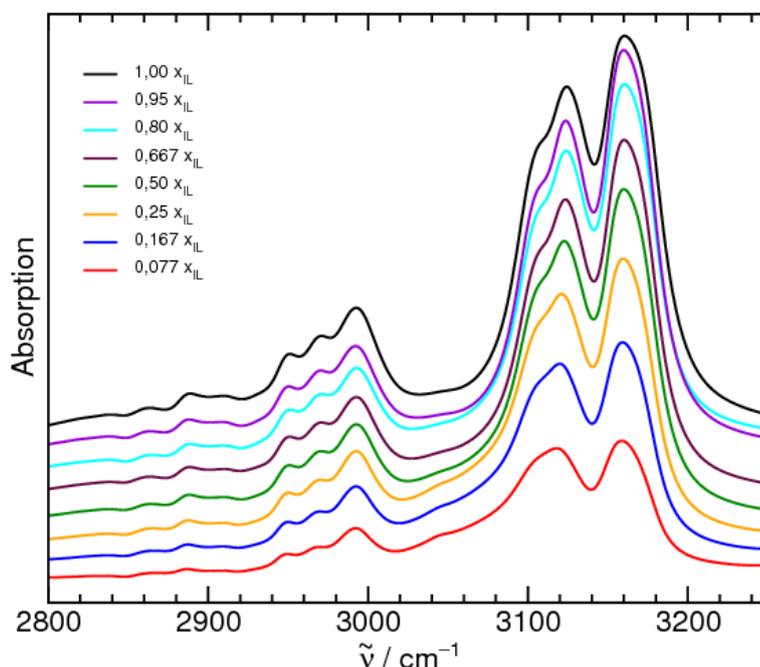


Abbildung 4.14.: FTIR-Spektren von $[C_2mim][NTf_2]$ in Mischungen mit deuteriertem Methanol (MeOD) in dem CH-Streckschwingungsbereich als Funktion der IL-Konzentration bei 303 K

Größere Unterschiede lassen sich im OD-Streckschwingungsbereich von Methanol zwischen 2300 cm^{-1} und 2800 cm^{-1} in Abbildung 4.15 beobachten. Auffällig ist, dass mit abnehmender MeOD-Konzentration die Intensität der Maxima bei etwa 2500 cm^{-1} der OD-Streck-schwingungsbande sinkt. Bei einer IL-Konzentration von 80 Molprozent ist die Schwingung, die der OD-Streckschwingung der Methanolaggregate zugeordnet wird, fast vollständig verschwunden. Desweiteren lässt sich feststellen, dass sich mit der Erhöhung der $[C_2mim][NTf_2]$ -Konzentration in der Lösung das Maximum zu höheren Wellenzah-

len verschiebt. Die Schwächung der Deuteriumbrücken in den Methanolclustern mit geringerer Lösungsmittelmenge verursacht diese Verschiebung von etwa 30 cm^{-1} von dem reinen MeOD zu der höchsten IL-Konzentration. Aufgrund der Aufweitung der Deuteriumbrücken und die dadurch auftretende Ladungsverschiebung wird die OD-Bindung des Deuteriumdonators und damit auch deren Kraftkonstante k erhöht und die Schwingungsbande zu höheren Wellenzahlen verschoben.

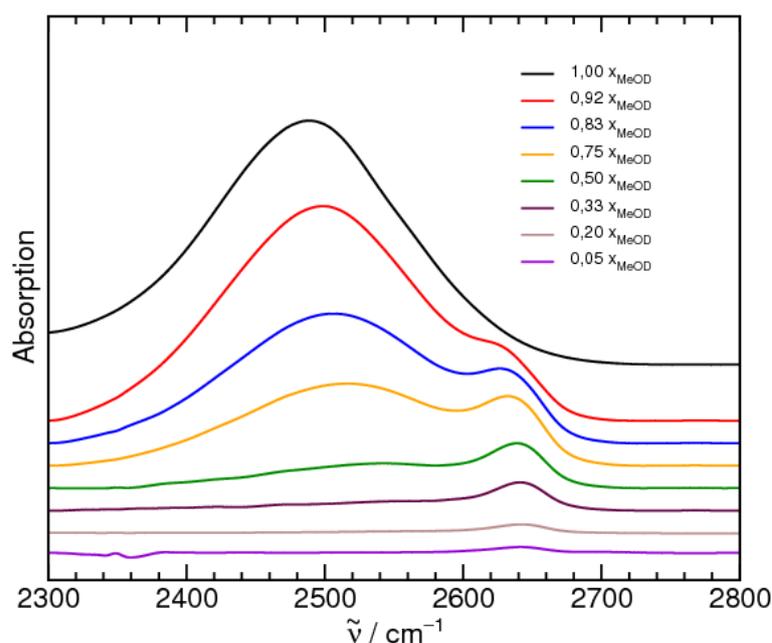


Abbildung 4.15.: FTIR-Spektren von mit Methanol (MeOD) in Mischungen $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ in dem OD-Streckschwingungsbereich als Funktion der Methanolkonzentration bei 303 K

In den IL-reichen Mischungen erscheint die Hauptschwingung für Methanol bei 2650 cm^{-1} . Dieser Schwingungsbeitrag ist weder in reinem Methanol zu sehen, noch kann er einer quasi freien OD-Schwingung wie in Mischungen von Methanol in hydrophoben organischen Lösungsmitteln zugeordnet werden. [217] Diese neue Bande, welche relativ zu der Streckschwingungsbande der Methanolaggregate mit abnehmender Methanolkonzentration durch Verkleinerung der Anteile der deuteriumgebundenen Cluster zunimmt, wird mithilfe von DFT-Frequenzrechnungen einer OD-Streckschwingung der Methanoldonormoleküle zugeordnet, die lediglich mit dem Anion $[\text{NTf}_2]^-$ der IL wechselwirken. Aus den Bandenmaxima der jeweiligen Schwingung lässt sich feststellen, dass die Methanolmoleküle untereinander wesentlich stärker wechselwirken als Methanol mit dem Anion der IL. Dieses Resultat bestätigt den hydrophoben Charakter des $[\text{NTf}_2]^-$ -Anion, von dem in

weiteren Arbeiten berichtet wurde. [214, 218]

Nach dem Verfahren von Shimomura et al. [216] können die Konzentrationen für die H-brückengebundenen Methanolcluster wie auch die für die Methanolmoleküle, die mit dem Anion der IL wechselwirken, abgeschätzt werden. Dazu wurden zunächst die gemessenen Spektren in Voigt-Funktionen, wie in der Literatur bereits aufgezeigt wurde, zerlegt. [126, 219] Anschließend wird der molare Absorptionskoeffizient für die Methanol-Anion Schwingungsbande von dem Spektrum der Mischung $x_{MeOD} = 0,02$ erhalten, welche hauptsächlich die Methanolspezies enthält, die mit dem Anion der IL wechselwirken und fast keine Methanol-Methanol-Aggregate aufweisen. Die Konzentration der Methanolmoleküle, die an dem IL-Anion gebunden sind, wurde über die Fläche der Schwingungsbande für diese Schwingung im entfalteten Spektrum für den gesamten Mischungsbereich abgeschätzt. Die Konzentration für die Methanolmoleküle, die untereinander wechselwirken, ergibt sich aus der Subtraktion dieser Konzentration von der Gesamtkonzentration der Methanolmoleküle. Die ermittelten Werte dafür sind in Tabelle 4.4 zusammengestellt.

x_{MeOD}	Fläche MeOD- IL-Anion	Fläche MeOD- Aggregate	Prozent der Donor- moleküle	c_{Donor} in mol/l	$c_{Nicht-Donor}$ in mol/l
0,02	0,47	0,11	81,5	0,064	0,015
0,05	1,21	0,30	79,9	0,165	0,038
0,20	6,18	6,30	49,5	0,846	0,088
0,33	9,50	17,39	35,3	1,301	0,475
0,50	14,92	39,95	27,2	2,043	1,315
0,75	19,59	137,85	12,4	2,683	5,246
0,83	19,13	210,83	8,3	2,620	8,261
0,923	15,77	334,45	4,5	2,160	14,070

Tabelle 4.4.: Flächen der entfalteten Spektren für verschieden Banden, Prozent der Donormoleküle und Konzentration der Donor- und Nicht-Donormoleküle von MeOD in $[C_2mim][NTf_2]$

In der Darstellung 4.16 werden die Konzentration beider Methanolspezies als Funktion von x_{MeOD} gezeigt. Dabei wird ein ähnliches Konzentrationsverhalten, wie von Shimomura et al. für die ILs $[C_nmim][NTf_2]$ mit $n=4, 6, 8, 10, 12$ diskutiert, erhalten. [216] Allerdings gibt es auch einige Unterschiede beim Vergleich mit dieser Arbeit. Während die Konzentrationen der Methanol-Anion Spezies auf 2,0 mol/l bei einem Molenbruch von $x_{MeOD}=0,8$ ansteigen und anschließend stark abfallen, konnte in den hier diskutierten Untersuchungen gezeigt werden, dass zwar ein ähnliches Mischungsverhalten besteht, jedoch mit einer deutlich höheren Donorkonzentration von nahezu 2,5 mol/l. Diese höhere Konzentration

für die Methanolmoleküle, die mit dem Anion der IL wechselwirken, kann nicht an der kürzeren Alkylkettenlänge des IL-Kations liegen, da von Shimomura et al. bereits gezeigt wurde, dass die Methanoldonorkonzentration nahezu unabhängig von der Alkylkettenlänge ist. [216] Vorteil der hier durchgeführten Arbeiten gegenüber den vorher angeführten ist, dass durch die Verwendung von deuteriertem Methanol keine Überlagerungen zwischen dem Methanol und IL-Schwingungen existieren. Desweiteren sind die Spektren für deuteriertes Methanol besser aufgelöst als die für das protonierte Lösungsmittel und somit ist eine bessere Trennung der beiden diskutierten Methanol-Spezies möglich.

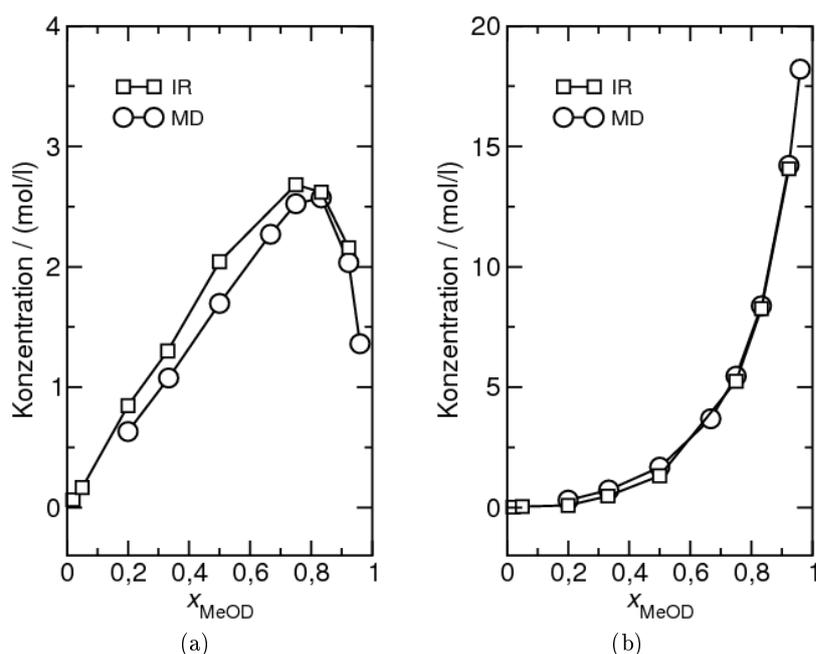


Abbildung 4.16.: Molare Konzentration von Methanoldonormolekülen (a) und Konzentration der Methanolmoleküle, die nur untereinander wechselwirken (b), von Methanol in Mischungen von MeOD in $[C_2mim][NTf_2]$ als Funktion der Methanolkonzentration ermittelt von der IR-Spektroskopie und den MD-Simulationen

Eine Erklärung für das Maximum der Methanol-Anion H-brückengebundenen Spezies kann dadurch gegeben werden, dass das $[NTf_2]^-$ -Anion vier S=O Gruppen, mit der Möglichkeit H-Brücken einzugehen, besitzt. Nachdem eine Position größtenteils durch die C(2)-H Bindung und die übrigen drei durch höhere Methanolkonzentration auch durch H-Brücken mit Methanol gesättigt sind, ist die Bildung von Methanol-Methanol-Clustern stark begünstigt. Bei höheren Methanolkonzentrationen als beim Maximum im Kurvenverlauf bei $x_{MeOD}=0,8$ dominiert die Methanol-Methanol Wechselwirkung. Wie in den aufgeführten Diagrammen für die Konzentrationen dargestellt, lassen sich die ermittelten

Konzentrationen aus den Bandenflächen sehr gut mit den aus den berechneten Werten aus MD-Simulationen, die von Niels Jobst und Andreas Appelhagen in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt wurden, für die gleichen Mischungsverhältnisse von Methanol in der IL in Übereinstimmung bringen. So können mithilfe der Simulationen Informationen auf molekularer Ebene für die Methanol-IL Wechselwirkungsstärke sowie für die Methanolclusterbildung gewonnen werden.

Die folgend angeführten Simulationen für die Mischungen wurden für einen konstanten Druck von 1 bar und bei 303 K von Niels Jobst und Andreas Appelhagen in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt. Daraus folgt, dass die Rechnungen in dem NPT-Ensemble unter Nutzung des Berendsen-Thermostats und Berendsen-Barostats erfolgten. [220] Die MD-Simulationen wurden mit dem Gromacs 3.2 Simulationsprogramm ausgeführt. [221] Weiterhin wurde für die imidazolium-basierte IL das von Köddermann et al. parametrisierte Kraftfeld [108] und für Methanol das von Chen et al. [222] verwendet. Von den Trajektorien der MD-Simulationen der Mischungen von Methanol in $[C_2mim][NTf_2]$ lassen sich mithilfe von geometrischen Kriterien, Clusterverteilungen bestimmen. Dafür sind die Abstände zwischen den Methanolmolekülen sowie die zwischen den Ionen und Methanolmolekülen wichtig. Wenn die gemessenen intermolekularen Abstände zwischen den Methanolmolekülen $R(O \cdots O)$ und $R(O \cdots H)$ kleiner als 335 pm beziehungsweise 255 pm und der Winkel $\angle(H-O \cdots O)$ kleiner als 30° ist, wird eine Wasserstoffbrücke zwischen den Methanolmolekülen angenommen.

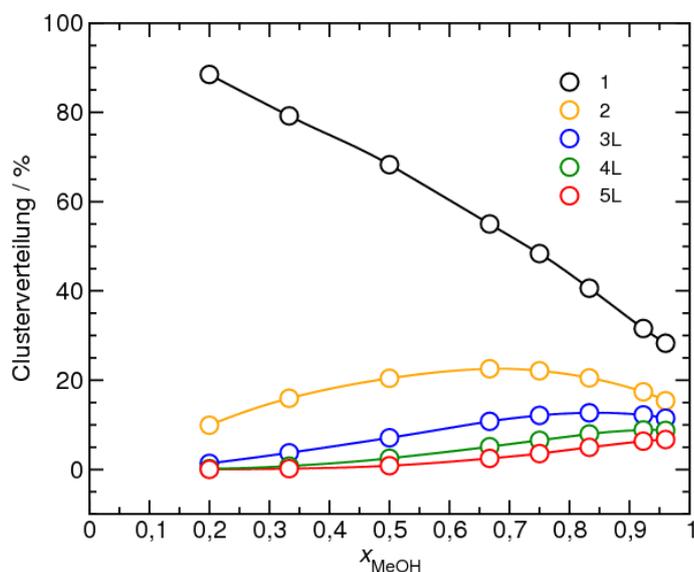


Abbildung 4.17.: Clusterverteilungen von Methanolmolekülen in Mischungen von MeOD in $[C_2mim][NTf_2]$ aus den MD-Simulationen als Funktion der Methanolkonzentration bei 303 K

Die korrespondierenden Kriterien, die die Kation-Methanol und die Methanol-Anion Wechselwirkung beschreiben, lauten wie folgt: $R(C(2)\cdots O)=365$ pm und $R(C(2)-H\cdots O=S)=310$ pm; $R(O\cdots O=S)=345$ pm und $R(S=O\cdots H)=285$ pm. Die Clusterpopulationen sind in Abhängigkeit des Molenbruches für Methanol x_{MeOH} in der Abbildung 4.17 dargestellt. Aus den Verteilungen erkennt man, dass mit kleinerer Methanolkonzentration in der Mischung der Anteil der Methanolmonomere (schwarz) zunimmt und bei 20 Molprozent Methanoldmischung in $[C_2mim][NTf_2]$ etwa 90 Molprozent beträgt. Dimere sind nur zu einem Anteil von etwa zehn Prozent in dieser Mischung. Noch größere Methanolcluster befinden sich nur zu sehr geringen Anteilen in der Mischung. Mit höherer Methanolkonzentration in den Mischungen steigt auch der Anteil der größeren Methanolcluster. Bei einem Methanoldmolenbruch von $x_{MeOH}=0,5$ und höher, sind Clustergrößen von bis zu fünf Methanoldmolekülen von Bedeutung. Beispiele für lineare Pentamere der Methanoldmoleküle wie sie sich aus den MD-Simulationen und den DFT-Berechnungen ergeben, sind in der Abbildung 4.18 gezeigt. Der einzige Unterschied zwischen den dargestellten Strukturen aus MD-Simulationen im Vergleich zu quantenchemischen Rechnungen ist, dass das Anion der IL bei den Gasphasenberechnungen nicht mit dem endständigen Methanol, sondern mit dem dritten Methanoldmolekül des Pentamers wechselwirkt. Damit kann das Kation der IL noch zusätzlich mit dem $[NTf_2]^-$ -Anion wechselwirken.

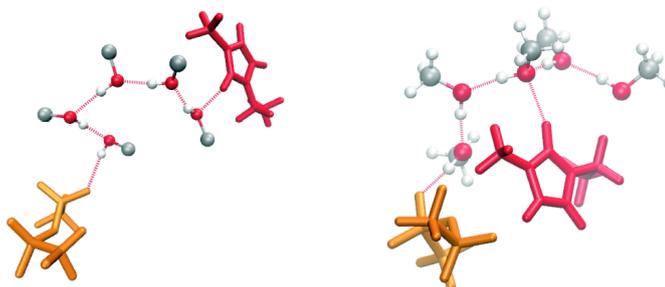


Abbildung 4.18.: Strukturen von Pentameren aus Trajektorien der MD-Simulation sowie geometrieoptimiert aus quantenchemischen Rechnungen mittels DFT-Methoden
Links: Ein typisches Pentamer von Methanol von einer Trajektorie aus einer MD-Simulation für $x_{MeOH}=0,5$ in $[C_2mim][NTf_2]$ Rechts: geometrieoptimierte berechnete Struktur aus DFT-Methoden

Die OD-Streckschwingungen der Clusterspezies von $(MeOD)_n$ wurden mit DFT-Methoden kalkuliert. Aus früheren Arbeiten ist bereits bekannt, dass der hier verwendete Basisatz von B3LYP/6-31+G* für das Beschreiben der OH-Streckschwingungen von Wasser und Alkohol geeignet ist. [223, 224] Die kalkulierten Frequenzen für die relevanten linearen Methanolcluster $n=1-5L$ sind in der Abbildung 4.19 dargestellt. Verglichen mit der

freien OD-Streckschwingungsfrequenz von einem isolierten Methanol-Monomer sind die Frequenzen für die Monomerspezies, die in die IL-Umgebung eingebunden sind, nur um 50 cm^{-1} verschoben. Stattdessen sind die OH-Streckschwingungen für die Methanolcluster $n=2-5L$ aufgrund der starken kooperativen Effekte rotverschoben. Sogar die Frequenzen für das endständige Methanolmolekül, bei dem die OD-Gruppen in Richtung des $[NTf_2]^-$ -Anion zeigen, sind verglichen zum Methanolmonomer in der IL-Umgebung um 80 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Desweiteren kann mithilfe der berechneten Frequenzen gezeigt werden, dass der kooperative Effekt für das lineare Methanolpentamer nahezu gesättigt ist, da hier keine weitere Rotverschiebung der Banden im berechneten Spektrum zu erkennen ist.

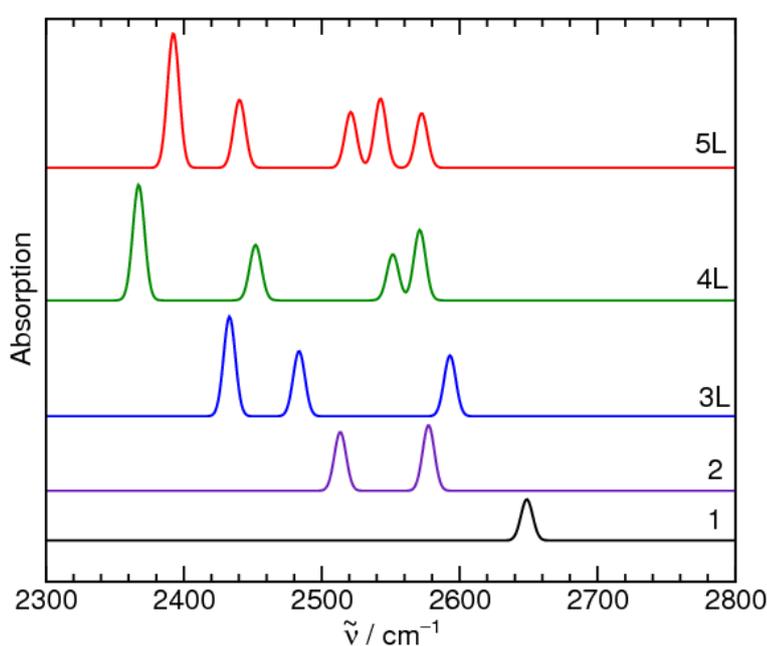


Abbildung 4.19.: B3LYP/6-31+G* berechnete OD-Streckschwingungsfrequenzen für MeOD mit $n=1-5L$ von dem Kation und Anion der IL $[C_2mim][NTf_2]$ umgeben

Aus den quantenchemischen kalkulierten Frequenzen und den Clusterpopulationen lassen sich die einzelnen Banden für die Methanolcluster gewichten und bei guter Genauigkeit der Ergebnisse die experimentellen Spektren reproduzieren. In Abbildung 4.20 sind die aus den Clusterverteilungen berechneten Spektren gegen das gemessene für eine 50 Molprozentige IL-Methanol Mischung aufgetragen. Dabei ist einerseits das berechnete DFT-Spektrum für alle Methanolaggregate mit einer Linienbreite von 10 cm^{-1} und andererseits das DFT-Spektrum aller Methanolspezies mit einer Linienbreite von 46 cm^{-1} für die Donormoleküle und 75 cm^{-1} für die D-gebundenen Moleküle gegen das gemessene

OD-Streckschwingungsspektrum der Mischung aufgetragen. Es kann durch diese Vorgehensweise das gemessene IR-Spektrum in guter Übereinstimmung reproduziert werden. Alle dominanten Schwingungsbeiträge werden auch in den berechneten Spektren gut wiedergegeben. Sowohl der Beitrag für das Methanolmonomer bei 2650 cm^{-1} als auch die D-brückengebundenen Beiträge für die Methanolaggregate $n=2-5L$, deren Intensität mit stärker rotverschobenen Banden abnimmt, entsprechen der Bandenstruktur des experimentellen Spektrums. Damit konnte auch gezeigt werden, dass die Kraftfelder für die IL und Methanol nicht nur zur Beschreibung der reinen Flüssigkeiten, sondern auch für die der Mischungen von der IL mit Methanol geeignet sind.

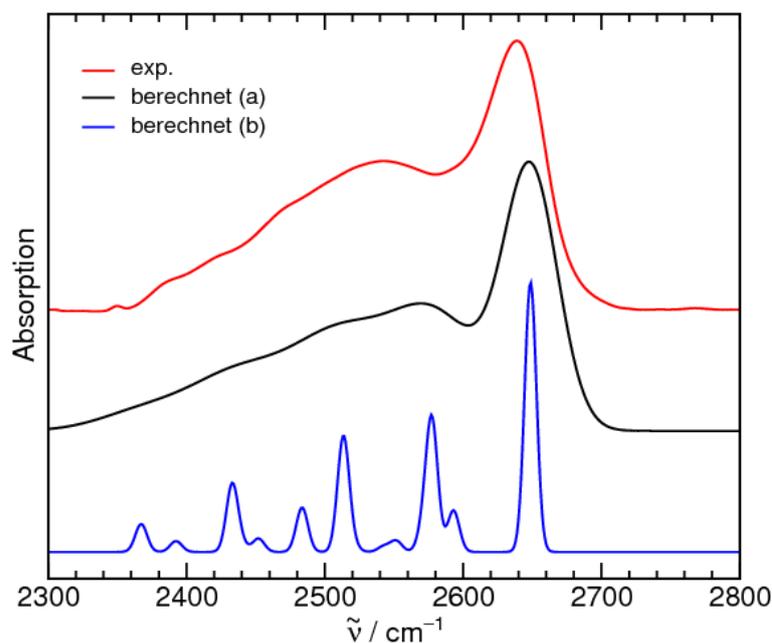


Abbildung 4.20.: Gegenüberstellung von einem gemessenem und berechneten FTIR-Spektrum im OD-Streckschwingungsbereich für $x_{\text{MeOD}}=0,5$ in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$: a) Gemessenes Spektrum (rotes Spektrum); b) DFT-Spektrum mit einer Linienbreite von 46 cm^{-1} für die Donormoleküle und 75 cm^{-1} für die D-brückengebundenen Moleküle; c) DFT-Spektrum für alle Methanolaggregate mit einer Linienbreite von 10 cm^{-1}

4.3.1. Temperaturabhängiges Verhalten der OD-Streckschwingungsbande in Mischungen von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ in Methanol

Die Messungen wurden für die verschiedenen Konzentrationen von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ in MeOD temperaturabhängig im Intervall von $0\text{ }^\circ\text{C}$ bis $40\text{ }^\circ\text{C}$ in $10\text{ }^\circ\text{C}$ Temperaturschritten durchgeführt. Exemplarisch wird im Folgenden für eine niedrige und für eine hohe Konzen-

tration an IL in MeOD das Temperaturverhalten der OD-Streckschwingungsbanden in den Mischungen diskutiert. Die Temperaturabhängigkeiten des OH-Streckschwingungsbereichs für die Mischungen von $x_{MeOD}=0,83$ und $x_{MeOD}=0,05$ in der IL sind in Abbildung 4.21 dargestellt.

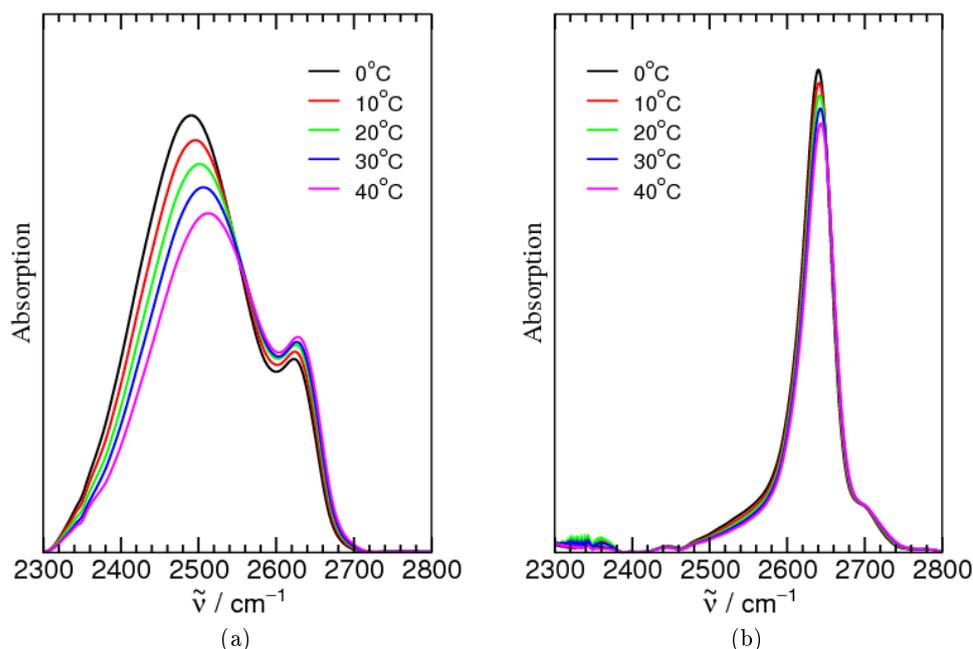


Abbildung 4.21.: Temperaturabhängiges Verhalten für den OD-Streckschwingungsbereich für Mischungen von $x_{MeOD}=0,83$ (a) und $x_{MeOD}=0,05$ (b) in $[C_2mim][NTf_2]$

Es wird sowohl ein deutlicher Abfall der Bandenintensitäten als auch eine Verschiebung des Bandenmaximums zu höheren Wellenzahlen für die über das Deuterium gebundenen OD-Streckschwingungen der Methanolaggregate mit Erhöhung der Temperatur ersichtlich. Eine Erklärung für die Intensitätsabnahme ist, dass mit ansteigender Temperatur die Bandenverbreiterung zunimmt und damit die Intensität absinkt. Die Verschiebung der Banden resultiert aus der mit höherer Temperatur sinkenden Dichte in der Mischung und dem damit verbundenen größeren mittleren Abstand der Moleküle. In dem dargestellten Schwingungsbereich bedeutet dies, dass mit ansteigender Temperatur die D-Brücken in den Methanolclustern aufgeweitet und somit die OD-Bindung im Molekül gestärkt wird. Daraus folgt eine höhere Anregungsfrequenz für die im Molekül stattfindende OD-Streckschwingung. Gegenüber der Intensitätsabnahme der OD-Streckschwingung für die Methanolcluster ist für die Bande, die der Schwingung der Methanol-Anion Wechselwirkung zugeordnet wird, ein Intensitätsanstieg mit steigender Temperatur zu sehen (siehe

Abbildung 4.21(a)). Dies ist auf einen isosbestischen Punkt bei $2550 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$, an dem die Absorption unabhängig von der Temperatur konstant bleibt, zurückzuführen. [225] Bei Wellenzahlen, die unterhalb dieses Punktes liegen verringert sich die Intensität mit ansteigender Temperatur. Eine mögliche Ursache für das Auftreten des Punktes ist das für ansteigende Temperaturen die größeren D-brückengebundenen Cluster im Methanol sich zu kleineren Aggregaten umorientieren. Aus der Clusterverteilung der MD-Simulationen für Methanolmoleküle in den untersuchten Mischungen mit $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (siehe Abbildung 4.17) geht hervor dass dies für den Abbau der größeren Methanolcluster das Methanoldimer, deren Population über einen großen Mischungsbereich relativ hoch bleibt verglichen mit größeren Methanolaggregaten, ist. Bei den Mischungen mit geringerer Methanolkonzentration als $x_{\text{MeOD}}=0,5$ ist der isosbestische Punkt nicht mehr zu beobachten (siehe Abbildungen A.5 und A.6).

Weiterhin verschieben sich die Banden für die OD-Streckschwingung, die die Wechselwirkung des Methanolmonomers mit dem IL-Anion beschreibt, von der niedrigsten zur höchsten Temperatur um etwa 20 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen. Dieser Trend ist besonders für die temperaturabhängigen Spektren für die stärker verdünnten Mischungen von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ in MeOD zu beobachten (siehe Abbildung 4.21(b)). Es ist auch festzustellen, dass der Beitrag für die Schwingungsbanden, die den nicht D-brückengebundenen Spezies in Methanol zugeordnet wurden, mit der Temperatur nahezu konstant bleibt.

4.4. Wechselwirkung von verschiedenen ILs in Alkoholen studiert mittels MIR-Spektroskopie

In diesem Abschnitt werden Wechselwirkungen von MeOD mit ILs, die eine höhere Polarität als $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ aufweisen, untersucht. Die Einteilung der Polarität konnte wie bereits angeführt durch Untersuchungen von Mischungen von Wasser beziehungsweise deuteriertem Wasser in verschiedenen ILs vorgenommen werden. [99, 208] Dabei konnten über die Stärke der Einbindung der Wassermoleküle in die IL Rückschlüsse über die Polarität gezogen werden. Die somit erhaltenen ϵ_r der ILs $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$ und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{SCN}]$ von etwa 38 beziehungsweise 50, sind mit der von Dimethylsulfoxid (DMSO) zu vergleichen. Für ϵ_r von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ergibt sich mit dieser Methode ein deutlich geringerer Wert von ca. 15, was etwa dem Wert für das organische Lösungsmittel Dichlorethan entspricht. Das reine Lösungsmittel MeOD hat ein ϵ_r -Wert von 31,2 [226] und liegt damit zwischen den betrachteten polareren ILs wie $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$ und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{SCN}]$ und der hydrophoberen IL $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Zusätzlich wurden Mischungen von deuteriertem Methanol in den bereits erwähnten hydrophoben ILs (siehe Kapitel 4.2.1) wie $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{FAP}]$ vermessen.

Die erhaltenen Spektren wurden mit den Spektren für das reine Lösungsmittel MeOD und den Mischungen für das bereits untersuchte System in MeOD verglichen. In Abbildung 4.22 ist der entsprechende Wellenzahlbereich für $x_{\text{MeOD}}=0,5$ und $x_{\text{MeOD}}=0,05$ in den ILS eine Temperatur von 30 °C dargestellt.

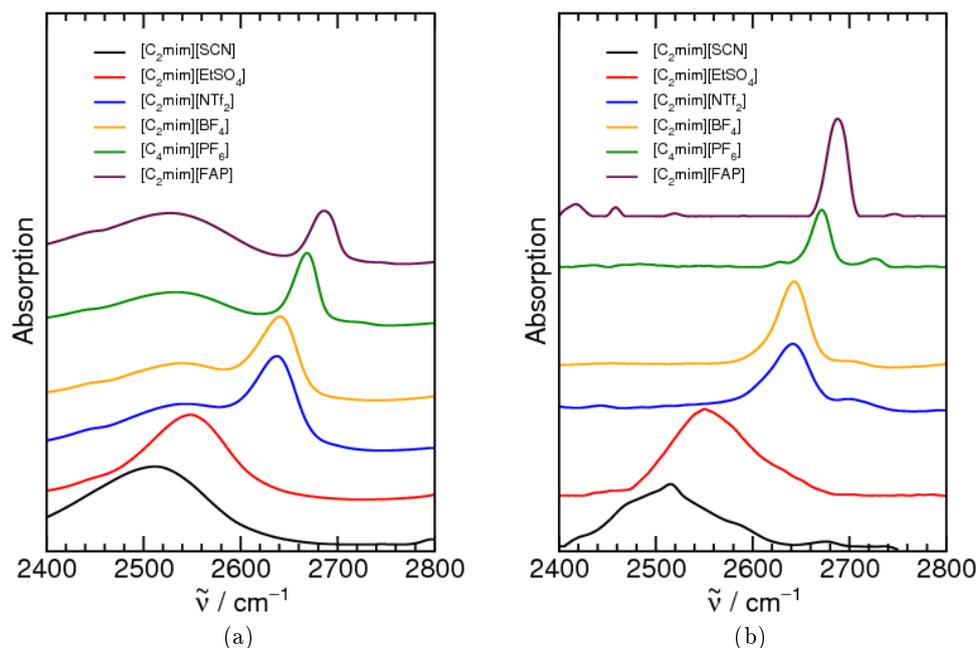


Abbildung 4.22.: OD-Streckschwingungen von MeOD mit den Molenbrüchen von $x_{\text{MeOD}}=0,5$ (a) und $x_{\text{MeOD}}=0,05$ (b) in verschiedenen ILS im Wellenzahlbereich von 2400-2800 cm^{-1} bei einer Temperatur von 303 K

Im OD-Streckschwingungsbereich 2400 cm^{-1} bis 2800 cm^{-1} sind die Maxima für die jeweiligen Mischungen in den verschiedenen ILS voneinander unterschiedlich. In diesem Schwingungsbereich ist nur eine Bande für OD-Streckschwingungen von Methanol, in den ILS $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$ und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{SCN}]$, die in Methanolaggregate eingebunden sind, in den Mischungen der ILS mit MeOD ersichtlich. Eine Schwingungsbande bei 2640 cm^{-1} , die für Mischungen von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ in MeOD als OD-Schwingung für das Methanolmolekül, das mit dem Anion der IL wechselwirkt, ist hier nicht zu erkennen. Diese Beobachtung führt zu der Annahme, dass stärkere Wechselwirkungen zwischen den Methanolmolekülen und den ILS $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$ und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{SCN}]$ auftreten. Diese können darauf beruhen, dass die Methanolmoleküle hauptsächlich über das Anion mit dem IL-Netzwerk stärker wechselwirken und somit die Frequenzen für die Wechselwirkung von MeOD-Monomere mit den polareren ILS deutlich rotverschoben sind und damit unter der

Streckschwingungsbande für die OD-Streckschwingungen der H-brückegebundenen Methanolcluster liegen. In dem OD-Streckschwingungsbereich für die hydrophoben ILs wie [C₂mim][BF₄], [C₄mim][PF₆] und [C₂mim][FAP] können wiederum die Beiträge für die OD-Streckschwingungen der Methanolcluster von denen der Schwingungsbeiträge der Methanolmoleküle, die mit dem Anion wechselwirken, klar unterschieden werden. Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Lendl et al., die FTIR- und zweidimensionale Korrelationsspektren von den hydrophoben ILs [C₂mim][BF₄] und [C₄mim][PF₆] in Mischungen mit Methanol vermessen haben. [227] Bei der Bandenlage fällt auf, dass je hydrophober die IL ist, desto weiter sind die OD-Streckschwingungsbanden zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dies trifft insbesondere auf die Schwingungsbande zu, die der Wechselwirkung zwischen dem Anion der IL und dem Methanolmolekül zugeordnet wird, die bei einer Methanolkonzentration von $x_{\text{MeOD}}=0,05$ für die hydrophoben ILs nur noch detektiert wird (siehe Abbildung 4.22 (b)). Eine größere Wellenzahl für die OD-Streckschwingung geht einher mit einer schwächeren Wechselwirkung von Methanolmolekülen mit dem IL-Anion. Folgende Reihenfolge für die zunehmende Wechselwirkungsstärke der Methanolmoleküle mit dem IL-Anion lässt sich aus den Bandenmaxima für die untersuchten ILs ableiten:



Für die hydrophoben ILs entspricht das der bereits für die aus den Untersuchungen der ILs mit Wasser erhaltenen Reihenfolge.

4.4.1. Abhängigkeit der Alkylketten des Alkohols in Mischungen mit ILs

Eine interessante Fragestellung zur Untersuchung von ILs in Mischungen ist der Einfluss der Alkylkette des organischen Lösungsmittels auf die Struktur und die Stärke der Wechselwirkung zwischen der IL und dem Lösungsmittel. Dazu wurden die bereits untersuchten ILs in Mischungen mit weiteren Alkoholen, wie deuteriertem Ethanol (EtOD) und deuteriertem tertiärem Butanol (tBuOD) gebracht. Zunächst wurden beim Herstellen der Mischungen Unterschiede im Lösungsverhalten beobachtet. Während sich Lösungen von Methanol mit den bereits beschriebenen ILs über den gesamten Molenbereich miteinander mischten, wurden bei EtOD und besonders bei tBuOD bei einigen ILs eine Entmischung für gewisse Molenbrüche beobachtet.

Die Mischungen der Alkohole mit den ILs wurden analog zu den Untersuchungen von Mischungen von MeOD in den ILs hergestellt und anschließend spektroskopisch vermessen. Der OD-Streckschwingungsbereich von den deuterierten Alkoholen ist für die ILs

$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{FAP}]$ für den Molenbruch von $x_{\text{IL}}=0,5$ in Abbildung 4.23 und für den Molenbruch von $x_{\text{IL}}=0,95$ in Abbildung 4.24 dargestellt.

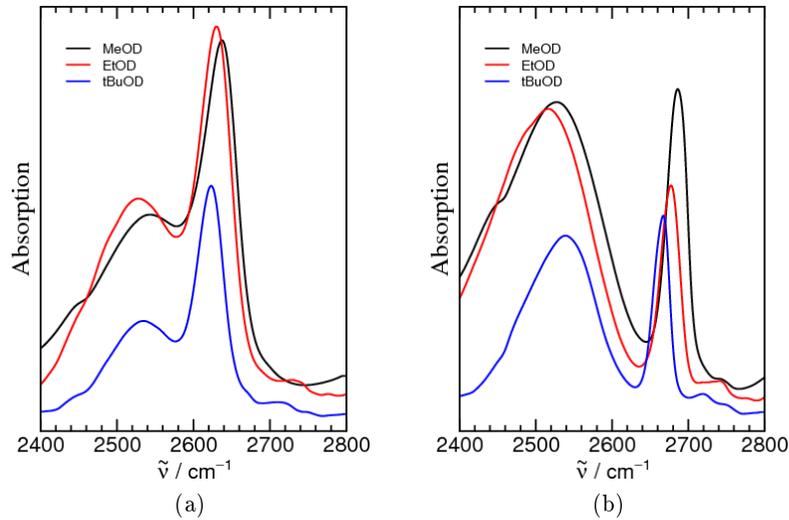


Abbildung 4.23.: OD-Streckschwingungen von MeOD, EtOD und tBuOD in den ILS $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (a) und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{FAP}]$ (b) mit $x_{\text{IL}}=0,5$ im Wellenzahlbereich von 2400 cm^{-1} bis 2800 cm^{-1} bei einer Temperatur von 303 K

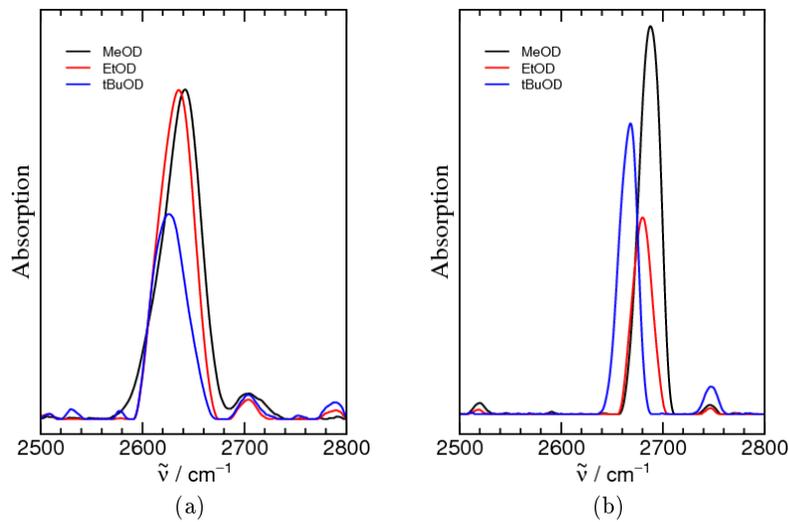


Abbildung 4.24.: OD-Streckschwingungen von MeOD, EtOD und tBuOD in den ILS $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (a) und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{FAP}]$ (b) mit $x_{\text{IL}}=0,95$ im Wellenzahlbereich von 2500 cm^{-1} bis 2800 cm^{-1} bei einer Temperatur von 303 K

Aus den Abbildungen ist der Trend erkennbar, dass mit größerer Alkylgruppenzahl am Alkohol eine leichte Rotverschiebung für die OD-Streckschwingungsbande, die der Wechselwirkung von den Alkoholmolekülen mit dem IL-Anion zugeordnet wird, auftritt. Betrachtet man die OD-Streckschwingungsbandenlagen für die unterschiedlichen Alkohole in [C₂mim][FAP] so fällt auf, dass die Rotverschiebung für die Alkoholdonormoleküle mit größerer Anzahl an Alkylgruppen am Alkohol deutlich stärker ist. Die Wellenzahlen für die OD-Streckschwingungsbande der Alkoholdonormoleküle sind im EtOD etwa 10 cm⁻¹ und für tBuOD sogar bei etwa 30 cm⁻¹ zu niedrigeren Wellenzahlen gegenüber MeOD verschoben (siehe Abbildung 4.24 (b)). Daraus wird eine stärkere Wechselwirkung des IL-Anions mit dem Alkohol abgeleitet werden. Diese kann aus einer größeren Wechselwirkungsmöglichkeit von dem hydrophoben Anion der IL mit dem Alkylrest des Alkohols resultieren. Das FAP⁻-Anion besitzt gegenüber dem NTf₂⁻-Anion größere hydrophobe CF-Gruppen, daraus folgt, dass die Verschiebungen für die OD-Streckschwingungen der IL-Alkohol Mischungen signifikanter sind. Desweiteren ist in den Spektren für x_{IL}=0,95 in Abbildung 4.24 ein Bandenbeitrag, der bei höheren Wellenzahlen als der für die OD-Streckschwingungsbande der Alkoholdonormoleküle liegt, ersichtlich. Dieser Beitrag liegt für alle drei Alkohole in der jeweiligen IL bei der gleichen Wellenzahl und scheint somit losgelöst von einer Wechselwirkung mit dem IL-Anion. Es könnte sich hierbei um einen freien OD-Streckschwingungsbeitrag handeln. Zur Überprüfung dieser Behauptung sind allerdings noch weitere Untersuchungen notwendig.

Auffällig ist, dass die OD-Streckschwingungsbande für die Clusterschwingungen des Alkohols für die Mischungen der ILs mit tBuOD deutlich schmaler und eher zu höheren Wellenzahlen verschoben gegenüber derer für MeOD und EtOD ist (siehe Abbildung 4.23). Die größeren Alkoholcluster wie Tetramere und Pentamere sind im tBuOD nicht mehr so häufig vorhanden wie in MeOD und EtOD, da die Anordnung solcher Strukturen durch die Alkylketten nicht begünstigt ist. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass gerade solcher großen Cluster bei niedrigen Wellenzahlen liegen. Für weitere untersuchte hydrophobe ILs kann ein ähnliches Verhalten wie für die beiden exemplarisch hier aufgezeigten ILs diskutiert werden (siehe Abbildung A.10). Betrachtet man die Abhängigkeit der OD-Streckschwingung der verschiedenen Alkohole in polareren ILs wie beispielsweise [C₂mim][EtSO₄] ist weder in der Bandenlage noch in der Bandenform ein Unterschied zu erkennen (siehe Abbildung A.11).

4.5. Untersuchung des Löseverhaltens von Polyolen in ILs mittels ATR-MIR-Messungen

4.5.1. Pentaerythritol als Modells substanz für das Löseverhalten

Ein weiteres interessantes Gebiet, um das Löseverhalten von ILs zu untersuchen, ist das des Auflösens von Cellulose in der IL. Das Ziel folgender Untersuchungen ist es, diesen Löseprozess besser zu verstehen. Bisherige Untersuchungen gehen von der Annahme aus, dass es möglich ist, Cellulose zu lösen wenn sich die Lösungsmittel-Cellulose Wechselwirkung erfolgreich gegen die Wechselwirkung der Cellulose-Cellulose H-Brücken durchsetzt. Cellulose weist aufgrund der starken Wechselwirkung im für die H-Brücken interessanten Bereich sehr breite unspezifische Banden auf und ist somit mit den kommerziellen Infrarotspektrometern schwer zugänglich. Um die Interaktion zwischen Lösungsmittel und Gelöstem besser zu verstehen, wurde eine Modells substanz ausgewählt, die ähnliche Eigenschaften wie Cellulose besitzt. So hat die Modells substanz Pentaerythritol (PET), $(C(CH_2OH)_4)$, mit Cellulose gemeinsam, dass beide Systeme starke H-Brückennetzwerke ausbilden. Beide Substanzen sind stabile Festkörperstrukturen, die einen hohen Schmelzpunkt haben. [228–230] Die Strukturen mit den vorliegenden H-Brücken sind in Schema 4.25 aufgezeigt. Desweiteren ist beiden gemeinsam, dass sie eine schlechte Löslichkeit in Wasser aufweisen.

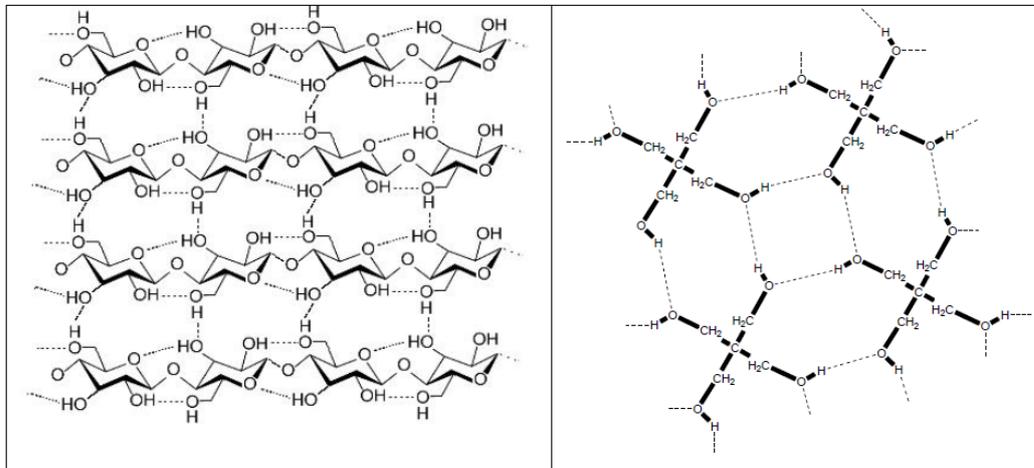


Abbildung 4.25.: H-Brücken gebundene Strukturen für Cellulose (links) und einem Tetramer von Pentaerythritol (rechts)

Der Vorteil von der Modells substanz ist, dass eine wohldefinierte Festkörperstruktur sowie analysierte IR-Spektren vorliegen. Bereits von Ramamoorthy et al. wurde das

IR-Spektrum des Alkohols aufgenommen und die Absorptionsbanden in Spektren gewissen Schwingungen zugeordnet. [231] Insbesondere ist auf die gut strukturierte OH-Streckschwingungsbande für diesen Alkohol zu verweisen. Diese kann als Sonde für die Wechselwirkungsstärke zwischen Festkörper und Lösungsmittel dienen. In Abbildung 4.26 ist ein ATR-Spektrum für das reine Pentaerythritol im Temperaturbereich von 30 °C bis 80 °C im OH-Streckschwingungsbereich zu sehen, inklusive der für ein Pentaerythritol kalkulierten Frequenzen mittels DFT-Rechnungen mit dem Basissatz B3LYP/6-31+G* für ein Tetramer des Alkohols.

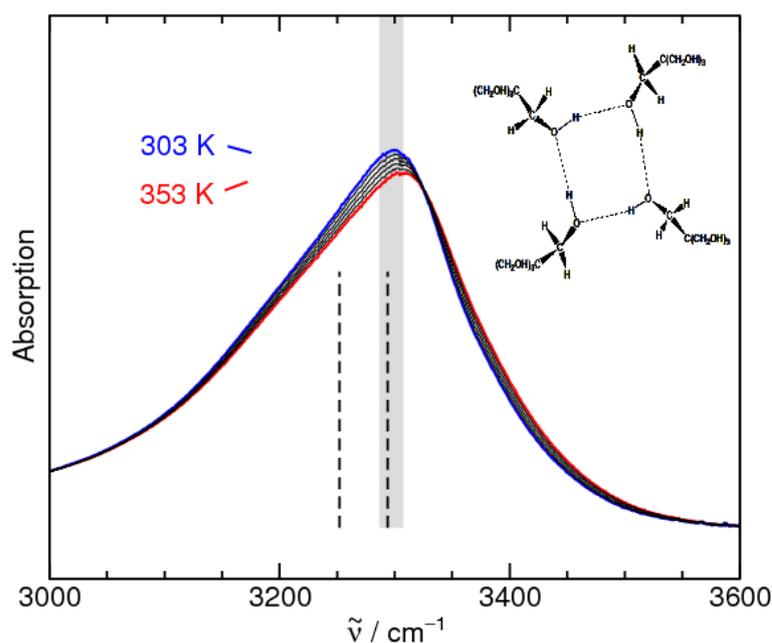


Abbildung 4.26.: ATR-Infrarotspektrum von Pentaerythritol im OH-Streckschwingungsbereich als Funktion der Temperatur- gestrichelte Linien entsprechen Frequenzen aus DFT-Rechnungen für ein Pentaerythritoltetramer (Strukturabbildung im Diagramm)

Bei der OH-Streckschwingungsbande lässt sich feststellen, dass die berechneten Maxima aus quantenchemischen Rechnungen in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum sind. Die geringe Verschiebung der Frequenzlage zu höheren Wellenzahlen mit höherer Temperatur deutet daraufhin, dass die H-Brücken mit höherer Temperatur nur geringfügig aufgeweitet werden, was auf ein sehr stabiles H-Brückennetzwerk zurückzuführen ist. Im Folgenden wird nun die Veränderung des Maximums der OH-Streckschwingung vom Alkohol in Lösung, welches in Abbildung 4.26 als grauer Balken markiert wurde, relativ zu dem Festkörperspektrum untersucht. Die kooperativen

Effekte in dem zyklischen Tetramer von Pentaerythritol führen zu einer einfachen OH-Streckschwingungsbande mit einem Maximum bei 3295 cm^{-1} , welches mit dem aus den Literaturdaten übereinstimmt. [232–234]

Für das Auflösen des Alkohols werden ILs bevorzugt, die dafür bekannt sind, stark H-brückengebundene Systeme wie Cellulose zu lösen. So wurde von Kosan et al. mit 1-Ethyl-3-methylimidazolium-acetat, $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$, eine bei Raumtemperatur flüssige IL beschrieben, die Cellulose gut löst. [166] Desweiteren wird der OH-Streckschwingungsbereich des Alkohols mit einer IL verglichen, die dafür bekannt ist, schlecht Cellulose zu lösen, wie 1-Ethyl-3-methylimidazolium-ethylsulfat, $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$. [235] Ein ähnliches Verhalten wie für die Löslichkeit von Cellulose in den jeweiligen ILs ist auch für Pentaerythritol zu beobachten. So ist Pentaerythritol in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$ etwa zehnmal mehr löslich als in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$. Der OH-Streckschwingungsbereich ist für beide ILs in Abbildung 4.27 dargestellt.

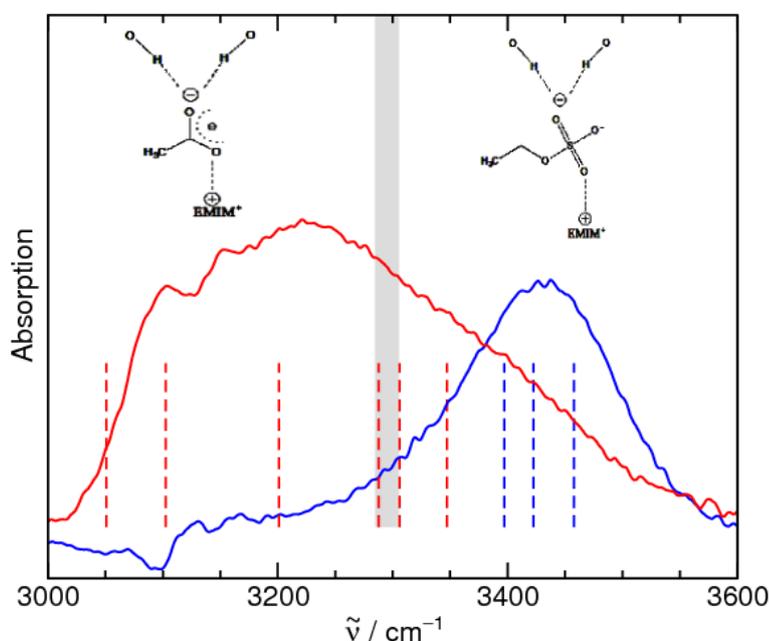


Abbildung 4.27.: ATR-IR-Spektrum dargestellt im OH-Streckschwingungsbereich von 0,3 mol/l Pentaerythritol gelöst in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$ (rote Kurve) und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$ (blaue Kurve). Gestrichelte Linien entsprechen jeweils den mittels DFT-Rechnungen kalkulierten Frequenzen.

Das OH-Streckschwingungsmaximum des weniger effektiven Lösungsmittels $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$ ist gegenüber dem der OH-Streckschwingung für den reinen Alkohol (grauer Balken) zu höheren Wellenzahlen (131 cm^{-1}) verschoben, wohingegen das Maximum für die

IL $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$ zu niedrigeren Wellenzahlen rotverschoben gegenüber dem Maximum der OH-Streckschwingung für den reinen Alkohol ist. Insofern lassen sich aus den OH-Streckschwingungen Hinweise über die Wechselwirkungsstärke von Lösungsmittel und Alkohol ableiten. Im vorliegenden Fall scheint die $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$ -Pentaerythritol Wechselwirkung schwächer und die $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$ -Pentaerythritol Wechselwirkung stärker als die Pentaerythritol-Pentaerythritol Wechselwirkung zu sein, wie durch die charakteristischen Frequenzverschiebungen im Infrarotspektrum zu sehen ist. Die Interpretation von den gemessenen Spektren wird durch die mittels DFT-Rechnungen kalkulierten Frequenzen für bestimmte Konfigurationen bestimmt. Diese beinhalten Ionenpaare der ILs mit einem oder zwei Pentaerythritol Molekülen, die über die Anionen EtSO_4^- beziehungsweise OAc^- wechselwirken. Auch in den kalkulierten Frequenzen zeigt sich die gleiche Verschiebung zu höheren respektive niedrigeren Wellenzahlen in Abhängigkeit der Lösungskraft der IL. [59] Desweiteren deuten die kalkulierten Frequenzen an, dass es im Wesentlichen die Wechselwirkung des Anions der IL mit dem Alkohol ist, die Einfluss auf die Löslichkeit hat.

4.5.2. Vergleich des Löseverhaltens von Pentaerythritol in ILs und traditionellen Cellulose-Lösungsmitteln

Im Folgenden wird die Löslichkeit von Pentaerythritol in den traditionellen Celluloselösungsmitteln betrachtet. Aus der Literatur ist bekannt, dass das System Dimethylsulfoxid (DMSO)-Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat ($\text{TBAF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) Cellulose gut löst, wie von Heinze et al. publiziert. [162] In diesem Lösungsmittelsystem lösen sich etwa 20 Gewichtsprozent von Pentaerythritol. Etwas schlechter löst sich der Alkohol in dem reinen Lösungsmittel DMSO. Von Mischungen des Alkohols im Lösungsmittel DMSO und 10 Gewichtsprozent DMSO/ $\text{TBAF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ungetrocknet und getrocknet wurden wiederum Mittelinfrarotspektren im OH-Streckschwingungsbereich aufgenommen und zusätzliche DFT-Rechnungen durchgeführt, die mit den jeweils gemessenen Spektren in Abbildung 4.28 dargestellt sind. Es wird gezeigt, dass in dem molekularen Lösungsmittel DMSO die OH-Streckschwingungsbande in guter Übereinstimmung mit den kalkulierten Frequenzen aus den DFT-Rechnungen (gestrichelte Linien) um 50 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen gegenüber dem Festkörperspektrum des reinen Alkohols verschoben sind (grauer Balken). Im Gegensatz dazu ist das Maximum der OH-Streckschwingungsbande im getrockneten DMSO/ TBAF Lösungsmittelsystem um etwa 150 cm^{-1} rotverschoben verglichen mit dem des reinen Alkohols. Aus den quantenchemischen Rechnungen ergeben sich drei signifikante Wechselwirkungen im OH-Streckschwingungsbereich, die in Abbildung 4.29 schematisch gezeigt sind. Eine davon ist die starke Wechselwirkung über eine Wasserstoffbrücke des Anions F^- zum Pentaerthritol, welche im Spektrum der rotverschobenen Bande bei 3150

cm^{-1} zugeordnet werden kann.

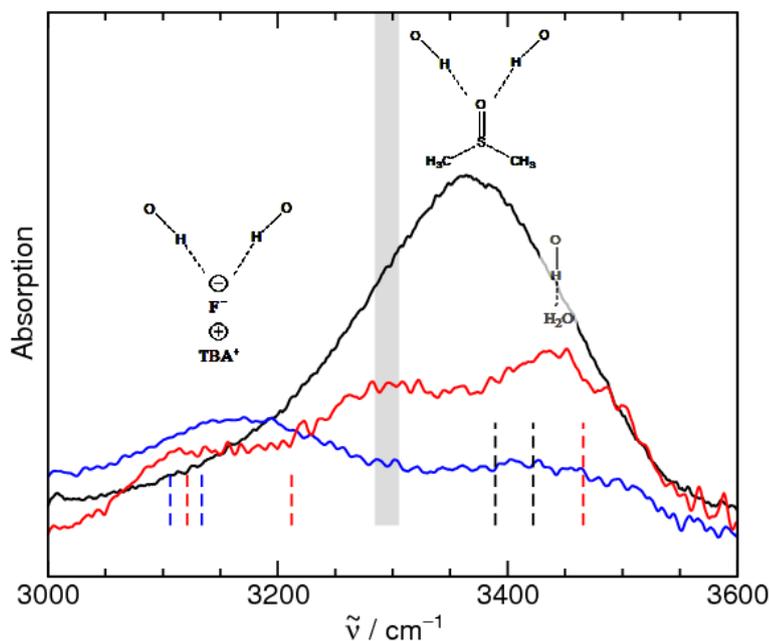


Abbildung 4.28.: ATR-IR-Spektrum dargestellt im OH-Streckschwingungsbereich von 0,3 mol/l Pentaerythritol gelöst in DMSO (schwarze Kurve), DMSO/TBAF·3H₂O (rote Kurve) und getrockneten DMSO/TBAF·3H₂O (blaue Kurve). Die DFT-kalkulierten Frequenzen sind als gestrichelte Linien markiert.

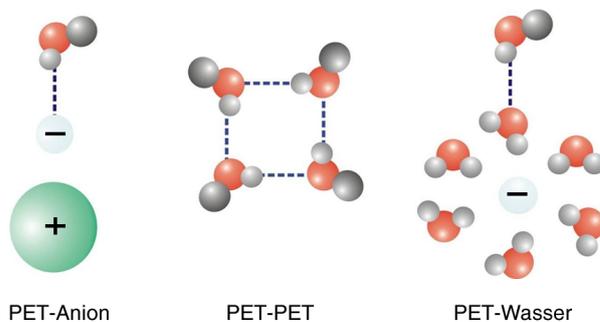


Abbildung 4.29.: Schema für die drei verschiedenen Wechselwirkungsmöglichkeiten von dem Lösemittel DMSO/TBAF·3H₂O mit Pentaerythritol

Die Bande, die im ungetrockneten DMSO/TBAF·3H₂O die höchste Absorption zeigt, ist nach dem Trocknen stark reduziert, da die Pentaerythritol-Wasser Wechselwirkungsmöglichkeit durch das Trocknen stark herabgesetzt wird. Gleichzeitig nimmt die Bande

bei 3300 cm^{-1} zu. Diese Bande ist aus dem Festkörperspektrum für Pentaerythritol (grauer Balken) bereits beschrieben worden. Weiterhin zeigt sich aus den Rechnungen, dass die Schwingungsbande bei 3430 cm^{-1} aus der Wechselwirkung des gelösten Alkohols mit dem Wasser aus dem Lösungsmittelhydrat stammt. Experimentell konnte dies auch durch das Trocknen des Lösungsmittelsystems mit Molsieben bestätigt werden. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass hauptsächlich die Wechselwirkung mit dem Fluorid-Anion die Lösemittelkraft von dem traditionellen Celluloselösungsmittel DMSO/TBAF·3H₂O beeinflusst. Ein ähnliches Verhalten wurde auch von Östlund et al. bei der Wechselwirkung von DMSO/TBAF·3H₂O mit Cellulose festgestellt. [236] In der Arbeit wurde festgestellt, dass das Fluorid-Anion stark mit Cellulose und Wasser wechselwirkt. Desweiteren stellten Östlund et al. fest, dass mit geringerer Wasserkonzentration die Lösungsmittelkraft für Cellulose erhöht wird, da Fluorid dann besser mit Cellulose wechselwirken kann. Anderenfalls werden bei Zugabe von Wasser die Fluorid-Anionen in die Bulkphase verdrängt, wobei die Wechselwirkung mit der Cellulose verringert wird.

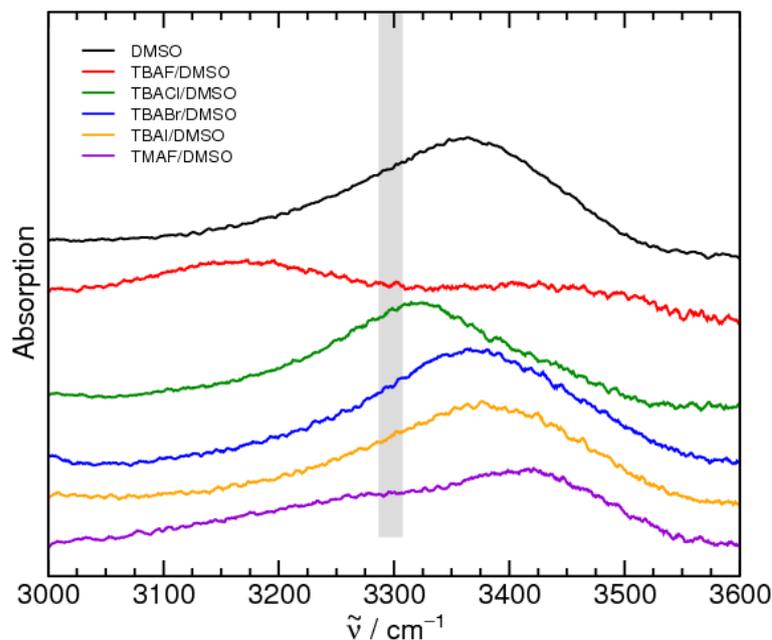


Abbildung 4.30.: ATR-Infrarotspektrum im OH-Streckschwingungsbereich von 0,2 mol/l Pentaerythritol gelöst in DMSO (schwarze Kurve), Lösungsmittelsysteme aus Tetrabutylammoniumhalogeniden mit DMSO sowie DMSO/TMAF.

Da sich die Wechselwirkung mit dem Anion als entscheidend herausstellt, um Pentaerythritol zu lösen, wurden weitere Tetrabutylammoniumhalogenide in DMSO-Lösungen hergestellt, deren Lösungsvermögen in Bezug auf den Alkohol untersucht und mithilfe der

ATR-MIR-Spektren abgeschätzt wurden. Zusätzlich wurde auch noch die Kationenabhängigkeit durch die Wahl des Lösungsmittelsystems DMSO/Tetramethylammoniumfluorid (TMAF) für Pentaerythritol untersucht. Für einen besseren Überblick sind in der Abbildung 4.30 die vermessenen Lösungsmittelsysteme mit DMSO im OH-Streckschwingungsbereich dargestellt. Dazu sind darin die Lösungen von $x_{\text{PET}}=0,2$ mol/l gezeigt. Gegenüber der Schwingungsbande in dem reinen Lösungsmittel DMSO ist auffällig, dass durch Zusatz des Tetrabutylammoniumsalzes die OH-Streckschwingungsbande zu kleineren Wellenzahlen verschoben wird. Die Differenz der Verschiebung nimmt mit kleiner werdender Größe des Anions zu. Damit ergibt sich folgende Reihenfolge für die OH-Streckschwingungsbandenlagen ausgehend von dem Salz mit der niedrigsten Wellenzahl für die OH-Streckschwingung : TBAF < TBACl < TBABr < TBAI. Desweiteren lässt sich feststellen, dass mit größerer Wellenzahl für die OH-Streckschwingung auch die Löslichkeit für den Alkohol im Lösungsmittelsystem sinkt. Dagegen ist im System DMSO/TMAF auch eine rotverschobene Schulter, die für die Wechselwirkung des Alkohols mit dem F^- -Anion steht, im betrachteten spektralen Bereich zu erkennen. Allerdings liegt diese Bande bei wesentlich höheren Wellenzahlen als die Banden für das DMSO/TBAF Lösungsmittelsystem.

Ein Modell, um die gezeigten Spektren besser zu erklären, wird in Abbildung 4.31 gezeigt. Mit größer werdendem Anion wird die Wechselwirkung zum Anion kleiner und die Wasserstoffbrücke zwischen Alkohol und Salz geschwächt. Während bei dem Fluorid-Anion noch eine deutliche Rotverschiebung zu sehen ist, nimmt sie über Chlorid bis hin zum Iodid ab. Desweiteren lässt sich schlussfolgern, dass umso kleiner das Kation in dem Salz ist, desto stärker ist die Wechselwirkung des Kations mit dem Anion und damit ist die H-Brückenaffinität geschwächt. Schlussfolgerlich ist das Lösungsvermögen von DMSO/TMAF nicht so stark wie das von DMSO/TBAF.

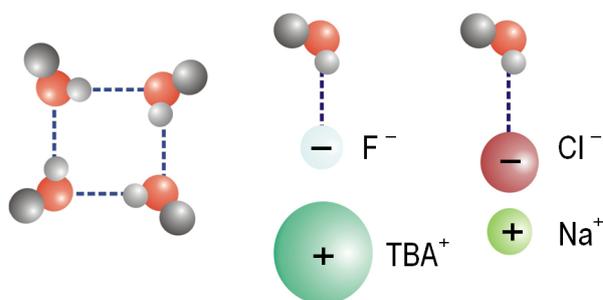


Abbildung 4.31.: Schema für die Wechselwirkungen von unterschiedlich großen Ionen mit Pentaerythritol

Zusätzlich zu den bisher aufgeführten Untersuchungen wurden die Ergebnisse anhand weiterer Lösungen von Pentaerythritol in anderen Lösemitteln überprüft. So wurde mit Di-

methylacetamid/Lithiumchlorid (DMA/LiCl) [161] ein weiteres traditionelles Lösungsmittelsystem für Cellulose betrachtet und mit $[\text{C}_2\text{mim}][\text{SCN}]$ [21] und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Et}_2\text{PO}_4]$ [22] ILs untersucht, die weniger gute beziehungsweise gute Lösungseigenschaften für Cellulose besitzen. Als Übersicht sind in der Abbildung 4.32 die OH-Streckschwingungen der verschiedenen Lösungsmittel für den Alkohol gezeigt.

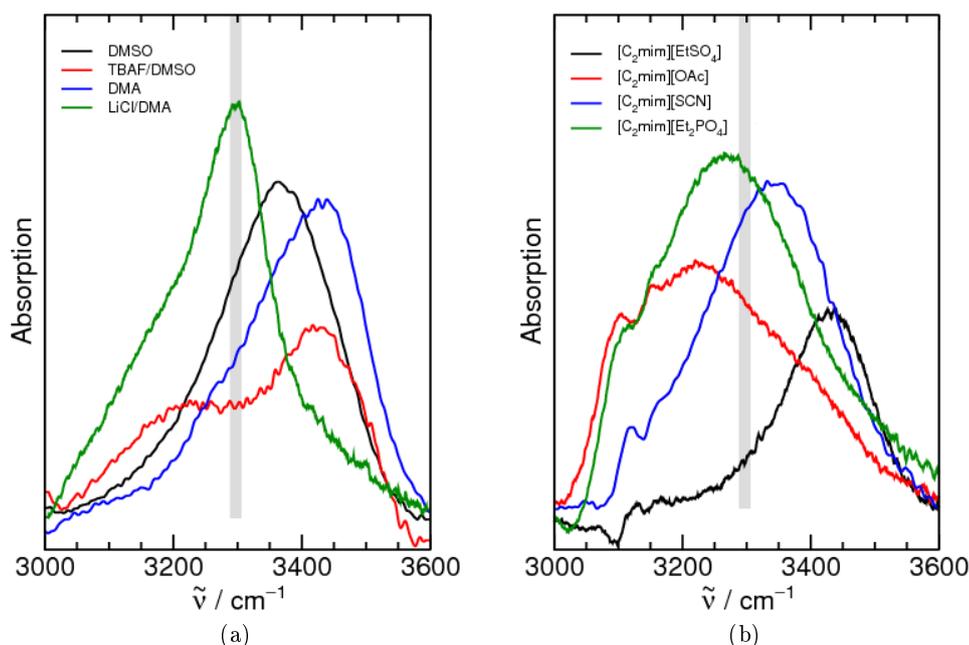


Abbildung 4.32.: (a): ATR-IR-Spektrum im OH-Streckschwingungsbereich von 0,3 mol/l Pentaerythritol gelöst in traditionellen Cellusolösungsmittelsystemen DMSO/TBAF·3H₂O und DMA/LiCl sowie den reinen organischen Lösungsmitteln DMSO und DMA (b): OH-Streckschwingungsbereich von 0,3 mol/l Pentaerythritol gelöst in verschiedenen ILs

Betrachtet man zunächst die Lösungen von Pentaerythritol im reinen Lösungsmittel DMA so fällt auf, dass die OH-Streckschwingung gegenüber der des reinen Alkohols zu deutlich höheren Wellenzahlen verschoben ist und sich im Vergleich zu den anderen Lösungsmittelsystemen mit unter sechs Gewichtsprozent verhältnismäßig wenig löst. Durch Zusatz von acht Gewichtsprozent LiCl zu DMA, ist ein starker Anstieg der Löslichkeit des Alkohols auf etwa 20 Gewichtsprozent zu verzeichnen sowie auch eine rotverschobene OH-Streckschwingungsbande gegenüber der des DMA mit einer breiten Schulter bei noch kleineren Wellenzahlen. Diese Schulter zwischen 3000 cm⁻¹ und 3200 cm⁻¹ ist der Wechselwirkung von LiCl mit Pentaerythritol zuzuordnen. Für die weiteren vermessenen ILs $[\text{C}_2\text{mim}][\text{SCN}]$ und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Et}_2\text{PO}_4]$ lässt sich der Trend bestätigen, dass bei einer

besseren Cellulose- beziehungsweise Alkohollöslichkeit eine rotverschobene Bande im OH-Streckschwingungsbereich zu beobachten ist.

Lösemittel	Löslichkeit PET in Gewichtsprozent	Löslichkeit Cellulose in Gewichtsprozent	Maximum OH-Streck- schwingung in cm^{-1}
DMSO	16,1	-	3370
DMSO/TBAF	20,1	7,0 [162]	3215 ; 3430
DMA	5,3	-	3437
DMA/LiCl	20,7	15,0 [161]	3205 ; 3298
[C ₂ mim][EtSO ₄]	5,6	<0,5 [235]	3434
[C ₂ mim][OAc]	57,2	13,5 [166]	3225
[C ₂ mim][SCN]	6,1	-	3357
[C ₂ mim][Et ₂ PO ₄]	47,1	13,0 [22]	3271

Tabelle 4.5.: Vergleich der Löslichkeiten von Pentaerythritol und Cellulose und Lage der OH-Streckschwingungsbande von Pentaerythritol in verschiedenen Lösemitteln

Zusammenfassend sind in Tabelle 4.5 die Löslichkeiten der untersuchten Lösungsmittel für Pentaerythritol und Cellulose und dazu die Lage der OH-Streckschwingungsbande im IR-Spektrum aufgelistet. Es lässt sich feststellen, dass Lösemittel, die relativ geringe Löslichkeiten für Pentaerythritol zeigen, auch nicht geeignet sind, um Cellulose zu lösen. Offensichtlich steigt die Stärke des Lösungsmittels mit zunehmender Wechselwirkung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel und ist somit von der Lösungsenthalpie abhängig. Stark wechselwirkende Anionen wie Acetat in [C₂mim][OAc] oder Fluorid in DMSO/TBAF·3H₂O werden benötigt, um mit der starken Pentaerythritol-Pentaerythritol H-Brücken Wechselwirkung zu konkurrieren. Alles in allem lässt sich feststellen, dass Pentaerythritol eine geeignete Modellverbindung für Cellulose ist und dass die Frequenzverschiebungen in dem OH-Streckschwingungsbereich der Infrarotspektren eine Orientierung für die Entwicklung effektiver Celluloselösungsmittel darstellen.

4.6. Beschreibung der Anion-Kation Wechselwirkung in ILs mittels FIR- und THz-Untersuchungen

Intermolekulare Wechselwirkungen von Wasserstoffbrücken gebundenen Molekülen liefern Absorptionsbanden im Ferninfrarot-Bereich. Somit sind FIR-Spektren sinnvoll, um die Struktur und die Stärke von Wasserstoffbrücken gebundenen Flüssigkeiten zu untersuchen. Das Verstehen der intermolekularen Wechselwirkungen ist wichtig für die Einstellung von speziellen und steuerbaren Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten. Ergänzend zu den Ferninfrarot-Aufnahmen wurden Messungen am Terahertz-Spektrometer der Firma Teraview zur Untersuchung von intermolekularen Wechselwirkungen durchgeführt. Die beiden komplementären Methoden werden durchgeführt, um die Existenz und Stärke der H-Brücken in den imidazolium-basierenden Flüssigkeiten besser zu verstehen.

4.6.1. Auswirkung gezielter Modifikation am Imidazoliumring

Erste Arbeiten beschäftigten sich mit den intermolekularen Streckenschwingungen der H-Brücken in ILs mit unterschiedlichen Kationen bei gleichbleibenden NTf_2^- -Anion wie in Schema 4.33 dargestellt ist.

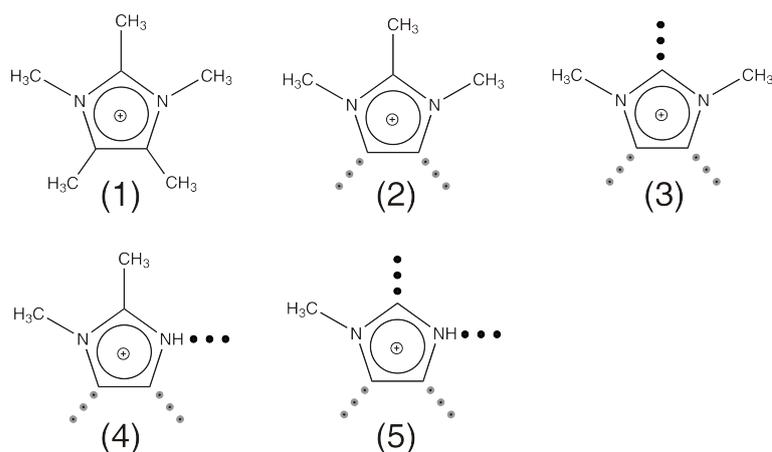


Abbildung 4.33.: Schema für die Kationen der imidazolium-basierten Salze: (1) 1,2,3,4,5-Pentamethylimidazolium([Pemim])- $[\text{NTf}_2]$; (2) 1,2,3-Trimethylimidazolium- $[\text{NTf}_2]$; (3) 1,3-Dimethylimidazolium- $[\text{NTf}_2]$; (4) 1,2-Dimethylimidazolium- $[\text{NTf}_2]$ und (5) 1-Methylimidazolium- $[\text{NTf}_2]$. Die unterschiedliche Position und Anzahl der H-Brücken werden durch die fett gepunkteten Linien gekennzeichnet.

Bekannt ist bereits, dass die Lage der intermolekularen Streckenschwingung mit der Stärke der H-Brücke korreliert. [128] Bei den ILs (1), (2) und (5) handelt es sich um Festkörper

bei Raumtemperatur, wohingegen es sich bei den ILs (3) und (4) um Flüssigkeiten handelt. Sofern möglich wurden für die jeweiligen Salze Ferninfrarot- und Terahertz-Spektren in Transmission sowie THz-ATR-Spektren aufgenommen. In Abbildung 4.34 sind die verschiedenen Spektren für die IL (1), welche keine H-Brückenbindungsmöglichkeit am Imidazoliumring besitzt, aufgezeigt. Dabei wurde das gemessene ATR-Spektrum um die Wellenlängenabhängigkeit der Eindringtiefe in die Probe korrigiert. Die gemessenen Spektren konnten in drei Bandenbeiträge (gestrichelte Linien) zerlegt werden. Dabei lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung unter den verschiedenen Messmethoden feststellen.

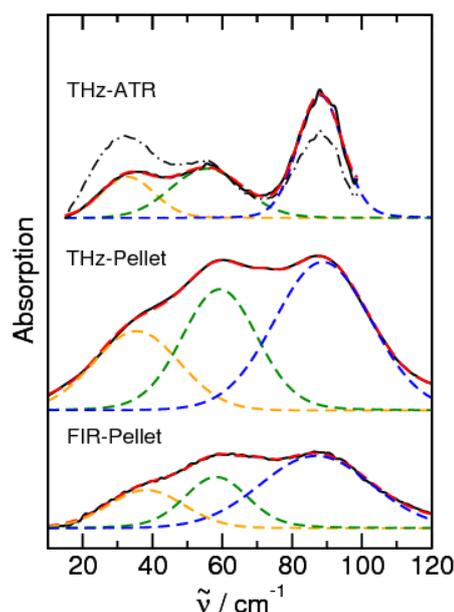


Abbildung 4.34.: Spektren der Verbindung (1) im THz-Bereich: FIR-Transmission-Spektrum (Unten), THz-Transmission-Spektrum (Mitte), THz-ATR-Spektrum (Oben); Das erhaltene ATR-Spektrum (gepunktet-gestrichelte Linie) wurde um die Wellenlängenabhängigkeit der Eindringtiefe korrigiert (rote Linie). Die gestrichelten Linien gehören zu den drei dominanten Beiträgen, die aus der Entfaltung der gemessenen Spektren erhalten wurden.

Die Zuordnung der niederfrequenten Schwingungsbanden wird gestützt durch DFT-Rechnungen an Monomeren und Trimeren von $[\text{Pemim}][\text{NTf}_2]$. Die Frequenzen wurden für diese Strukturen berechnet und als Lorentz-Kurven mit der Halbwertsbreite 7 cm^{-1} in Abbildung 4.35 dargestellt. In dieser sieht man eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Spektren für alle Clusterspezies.

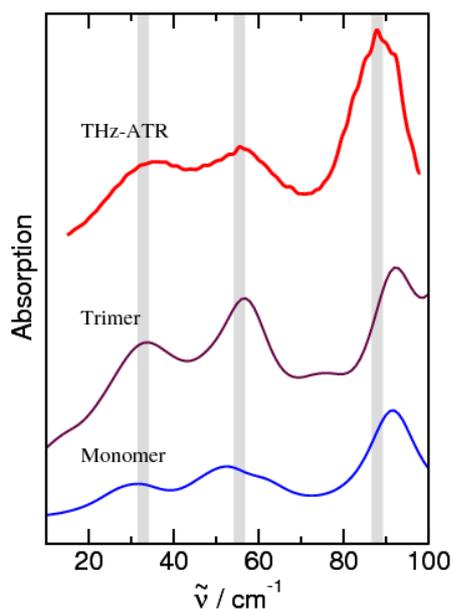


Abbildung 4.35.: THz-ATR-Spektrum von $[\text{Pemim}][\text{NTf}_2]$ (oben) im Vergleich zu DFT-berechneten Spektren des Monomers (unten) und eines trimeren Ionenpaaraggregats; Gepunktete Linien zeigen die berechneten Spektren jeweils um die harmonische Näherung korrigiert.

Die mithilfe von DFT-berechneten Frequenzen ermöglichen eine Zuordnung der drei entfalteten Schwingungsmoden, dazu wurde das Programmpaket Gaussian03 verwendet. [59] Die Banden bei 90 cm^{-1} können eindeutig gehinderten Rotationen der Imidazolium-Methylgruppen zugeordnet werden. Das niedrigste Frequenzmaximum bei 35 cm^{-1} ist einer gemeinsamen Scherbewegung des Kations und Anions der IL geschuldet. Der für die Anion-Kation Wechselwirkung entscheidenden Streckschwingung ist die Bande zwischen 55 cm^{-1} und 59 cm^{-1} zuzuordnen.

IL	FIR Transmission	FIR Transmission	THz Transmission	THz ATR
	flüssig	fest (Pellet)	fest (Pellet)	fest
(1)	-	$58,3 \text{ cm}^{-1}$	$59,3 \text{ cm}^{-1}$	$55,5 \text{ cm}^{-1}$
(2)	$59,3 \text{ cm}^{-1}$	$66,3 \text{ cm}^{-1}$	$68,3 \text{ cm}^{-1}$	$62,3 \text{ cm}^{-1}$
(3)	$85,7 \text{ cm}^{-1}$	-	-	-
(4)	$96,7 \text{ cm}^{-1}$	-	-	-
(5)	$106,8 \text{ cm}^{-1}$	-	-	-

Tabelle 4.6.: Gemessene Schwingungsfrequenzen mittels FIR- und THz-Spektroskopie in cm^{-1} , die die Wechselwirkung zwischen Kation und Anion beschreiben.

Die Schwingungsbanden der gemessenen Spektren zwischen 10 cm^{-1} und 100 cm^{-1} können somit ausschließlich intermolekularen Wechselwirkungen zugeordnet werden, obwohl gewöhnlich auch kollektive Schwingungsbanden in diesem Frequenzbereich erwartet werden. Das Maximum der Schwingungsbande, das die Wechselwirkung zwischen Kation und Anion beschreibt, wird in der folgenden Tabelle 4.6 für die unterschiedlichen Kationen aufgelistet.

Die aufgeführten Bandenlagen weisen darauf hin, dass die reine Wechselwirkung zwischen Kation und Anion ohne H-Brücken, wie sie in Verbindung (1) vorliegt, die Schwingungsbande mit der niedrigsten Wellenzahl aufweist. Umso mehr Möglichkeiten der H-Brücken Vernetzung vorliegen und umso stärker diese sind, desto mehr verschiebt sich die Schwingungsbande, die die Wechselwirkung zwischen Kation und Anion beschreibt, zu höheren Wellenzahlen. Desweiteren konnte ein linearer Zusammenhang zwischen den berechneten mittleren Bindungsenergien E_{bin} pro Ionenpaar in Tetrameren der ILs und der Frequenzverschiebung der Streckschwingung zwischen Anion und Kation in den ILs festgestellt werden, wie in Abbildung 4.36 gezeigt wird.

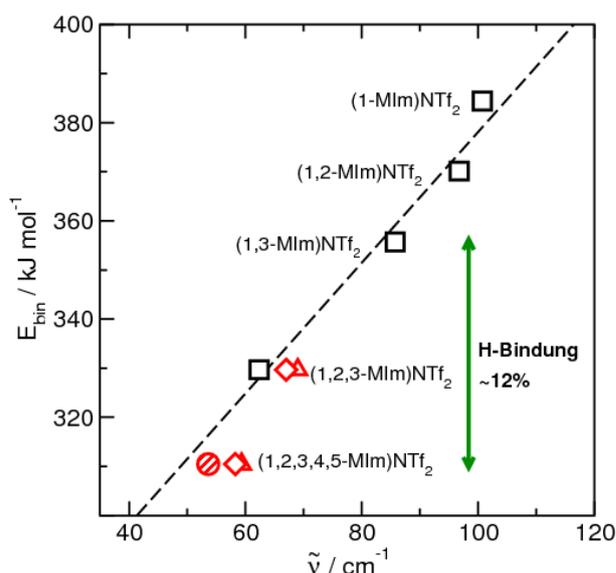


Abbildung 4.36.: Mittlere Bindungsenergien E_{bin} pro Ionenpaar in Tetrameren der ILs (1,2,3-MIm)NTf₂ (2), (1,3-MIm)NTf₂ (3), (1,2-MIm)NTf₂ (4) und (1-MIm)NTf₂ (5) in der flüssigen Phase, aufgetragen gegen die gemessenen Frequenzen für die ($^+\text{C}\cdots\text{A}^-$) Wechselwirkung. Für die ILs (1,2,3,4,5-MIm)NTf₂ (1) und (2) sind die FIR-Transmissions- (rotes Karo), THz-Transmissions- (rotes Dreieck) und THz-ATR-Frequenzen (roter Kreis) angegeben.

Es ist ersichtlich, dass sich mit höherer Wellenzahl der Anion-Kation-Streckschwingung auch die Bindungsenergie erhöht. Offenbar lässt sich die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen einer durch Wasserstoffbrücken verstärkten Anion-Kation Wechselwirkung in diesen ILs zuschreiben. In IL (3) sind gegenüber IL (1) die H-Brücken über C(2)-H, C(4)-H und C(5)-H möglich. Durch Subtraktion der Bindungsenergie von IL (1) von IL (3) erhält man einen Betrag von 40 kJ/mol für die zusätzlichen H-Brücken, der etwa einem Anteil von zwölf Prozent der gesamten Wechselwirkungsenergie entspricht.

4.6.2. Einfluss von Modifikationen auf die Struktur der ILs

Die Existenz solcher möglichen Wasserstoffbrücken wird durch die von T. Peppel aufgenommenen Einkristallröntgenstrukturaufnahmen in der Arbeitsgruppe von Professor Köckerling bestätigt. So zeigen die aufgenommenen Röntgenstrukturdaten für IL (1), dass diese sich von den Aufnahmen für die IL (3), die von Holbrey et al. gemessen wurden, unterscheiden. [237] In der IL (3) wird das Anion hauptsächlich in der Konformation höherer Energie mit den beiden S-CF₃-Gruppen in cis-Stellung zueinander im Kristall vorgefunden. Holbrey et al. vermuteten, dass dieses Verhalten durch die strukturelle Einschränkung aufgrund weitreichender Kation-Anion-Wasserstoffbrücken über C-H...O bedingt ist. [237] Aufgrund fehlender H-Brücken ist die Struktur von IL (1) gegenüber der von IL (3) völlig verschieden. So bilden sich keine über H-Brücken verknüpften Schichten in IL (1) wie in der Abbildung 4.37 der Molekülstruktur aus der Einkristall-Röntgenbeugung gezeigt ist.

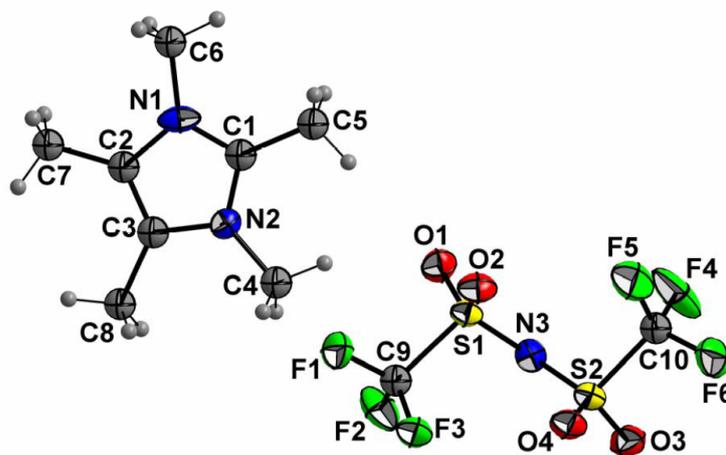


Abbildung 4.37.: Die molekulare Struktur von [Pemim][NTf₂] mit schematischer Bezeichnung der Atome; dargestellt sind thermische Ellipsoide mit 50 Prozent Wahrscheinlichkeit.

Obwohl alle ebenen Kationen parallel zueinander angeordnet sind (wie in Abbildung 4.38 zu sehen ist), bilden sich keine über H-Brücken verknüpfte Schichten. Außerdem findet man ausschließlich die *trans*-Konformation des Anions. Die Strukturbildung ist nicht durch H-Brücken eingeschränkt und dadurch wird die Konformation niedrigster Energie eingenommen. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass aus einer kombinierten Studie aus FIR- und THz-Spektroskopie, Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und DFT-Rechnungen gezeigt werden konnte, dass in imidazolium-basierten ILs Wasserstoffbrücken existieren. Diese H-Brücken haben einen wesentlichen Einfluss auf die Struktur dieser Coulomb-Systeme.

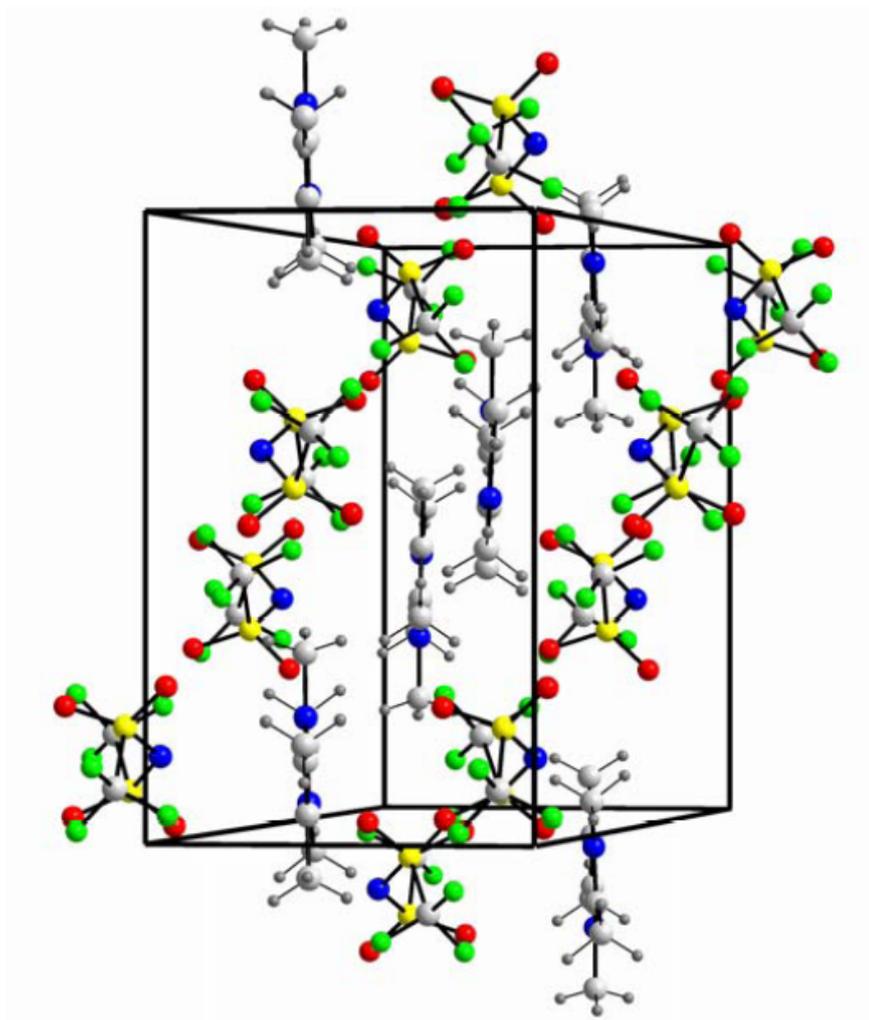


Abbildung 4.38.: Die Ansicht des Inhalts der Elementarzelle von (1), welche die parallele Anordnung ohne Stapelung der flachen Kationen wiedergibt.

4.6.3. Einfluss von Modifikationen auf die Schmelzpunkte der ILs

Im Folgenden wurde ausgehend von den bereits beschriebenen Ergebnissen, der existierenden H-Brücken in ILs, der Einfluss von H-Brücken auf physikalische Eigenschaften der ILs untersucht. Zunächst wurde sich dabei mit der naheliegendsten Eigenschaft von ILs beschäftigt, nämlich dem Einfluss von lokalen Defekten wie H-Brücken auf den Schmelzpunkt der IL. Die aufgeführten untersuchten acht ILs unterscheiden sich durch die unterschiedliche Ausbildung von H-Brücken durch verschiedene Kationen, wohingegen das Anion mit Bis(trifluormethylsulfon)imid gleichbleibt. Wie in Schema 4.39 dargestellt handelt es sich für die Untersuchung um folgende Kationen in den ILs: Imidazolium (I), 1-Monomethylimidazolium (II), 1,3-Dimethylimidazolium (III), 1,2-Dimethylimidazolium (IV), 2,4,5-Trimethylimidazolium (V), 1,2,3,-Trimethylimidazolium (VI), 1,2,4,5-Tetramethylimidazolium (VII) und 1,2,3,4,5-Pentamethylimidazolium (VIII).

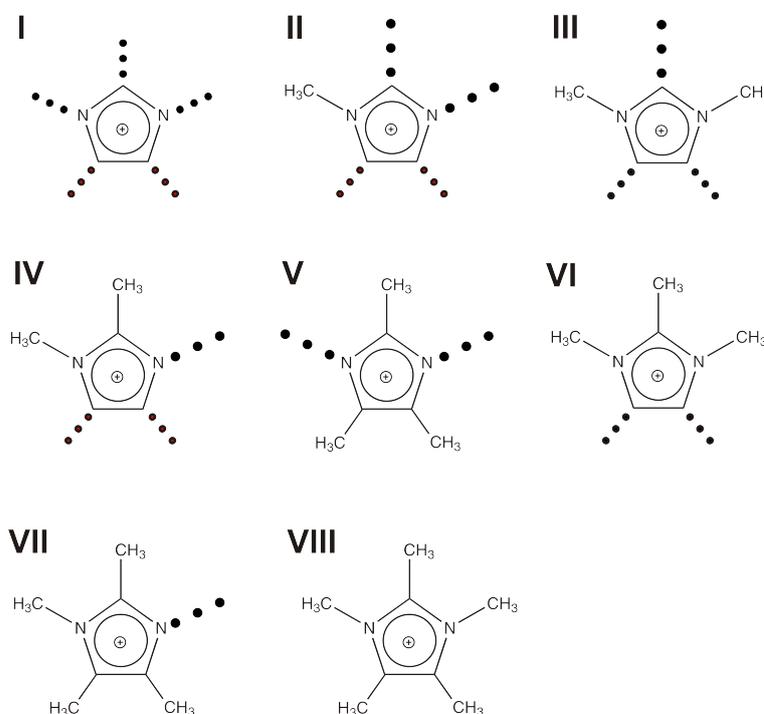


Abbildung 4.39.: Die imidazolium-basierten Kationen der NTf_2^- -Salze I-VIII. Die jeweils verschiedenen möglichen Positionen von H-Brücken sind als fette Punkte angedeutet und die verbleibenden Wechselwirkungsstellen als Punktlinien.

Nur die fett markierten Punkte deuten lokale und gerichtete Wechselwirkungen über C(2)-H und/oder N-H an, die beide von Bedeutung für Struktur und Eigenschaften der ILs sind. Es wurde bereits früher durch Experiment und Theorie gezeigt, dass die C(4)-H- und

C(5)-H-Wechselwirkungen deutlich schwächer als diejenigen über C(2)-H sind. [85,126] Die Schmelzpunkte der ILs sind für III, IV und VIII aus der Literatur einschließlich unserer eigenen Arbeit entnommen. [84, 124, 201, 237–241] Die anderen Schmelzpunkte für die ILs wurden mittels DSC (differential scanning calorimetry) im Arbeitskreis von Professor Martin Köckerling bestimmt. Die Schmelzpunkte sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

IL	T_m °C	Referenz/Messung
I	69	DSC
II	52	DSC
III	22, 23, 26	[84, 124, 201, 237, 238]
IV	22	[241]
V	57	DSC
VI	106	DSC
VII	40	DSC
VIII	118	[239, 240]

Tabelle 4.7.: Schmelzpunkte T_m der ILs I-VIII in °C

Die aufgeführten Schmelzpunkte werden gegen die aus quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Volumina (A^-+C^+) aufgetragen. In Abbildung 4.40 ist T_m als Funktion des Volumens (A^-+C^+) dargestellt. Zusätzlich befindet sich in der Darstellung noch eine Sortierung der acht ILs nach Wechselwirkungszentren. Die Einteilung der ILs wurde wie folgt vorgenommen: die Kreise in dem Diagramm symbolisieren die ILs mit unspezifischer Wechselwirkung beziehungsweise keiner H-Brücken Wechselwirkungsmöglichkeit. Die fünf Wechselwirkungszentren in IL I, die durch die gepunkteten Linien angedeutet sind, sind unspezifisch, da keine gegenüber anderen bevorzugt ist. Der Schmelzpunkt steigt mit größer werdenden Volumen innerhalb der ILs ohne spezifische Wechselwirkung. Man erkennt, dass T_m von IL VI ebenfalls auf dieser Linie liegt, obwohl 1,2,3-Trimethylimidazolium grundsätzlich Wechselwirkungen mit dem Anion über C(4)-H und C(5)-H erlaubt, die aber im Vergleich zu denen über das stark acide C(2)-H schwach sind. [85,126]

Verglichen dazu sinkt der Schmelzpunkt merklich ab, wenn nur eine lokale gerichtete Wechselwirkung in der IL möglich ist, wie bei den Schmelzpunkten für die ILs, die als Quadrate in Abbildung 4.40 gekennzeichnet sind, zu sehen ist. Dies lässt auf eine Präformierung von Ionenpaaren schließen, welche niedrigere Gitterenergien im Vergleich zu isolierten Ionenpaaren bewirkt. Auch hier ist mit größerem Volumen wiederum ein Schmelzpunktanstieg zu registrieren. Hingegen wird die Präformierung von Ionenpaaren behindert, wenn zwei Wechselwirkungszentren auftreten, wie in IL II und IL V (Karos in Abbildung 4.40). Dies hat eine erhöhte Bildung von Netzwerkstrukturen zur Folge.

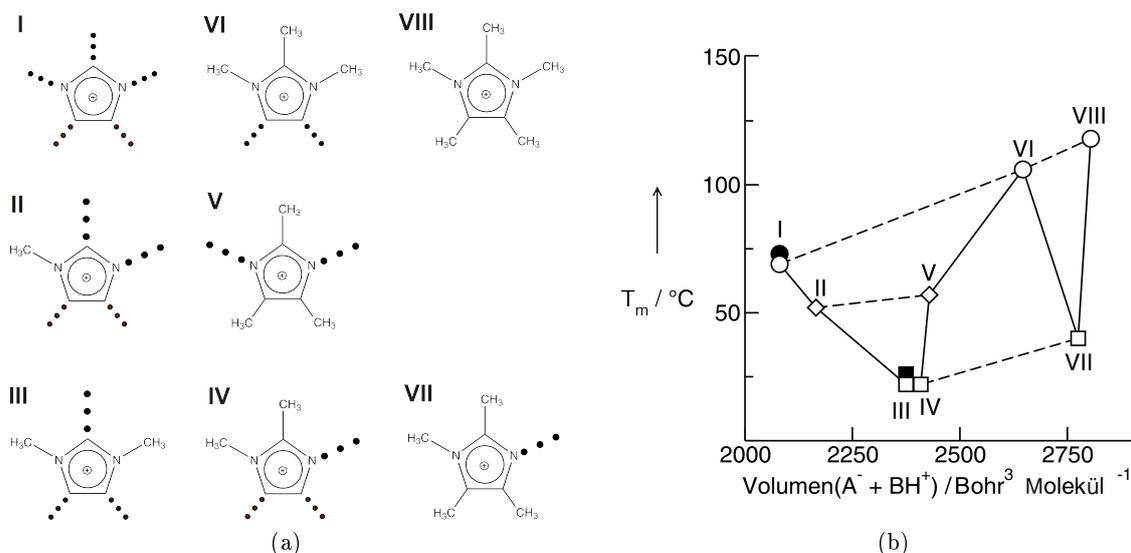


Abbildung 4.40.: (a): Die imidazolium-basierten Kationen der NTf_2^- -Salze I-VIII; (b): T_m als Funktion des Volumens ($A^- + C^+$) für die ionischen Flüssigkeiten I-VIII mit verschiedenen Imidazolium-Kationen; Unterteilung der ILs in: ohne bevorzugte Wechselwirkung (Kreise), mit einer Wechselwirkung (Quadrate) und mit zwei Wechselwirkungen (Karus); die ausgefüllten Symbole repräsentieren weitere T_m -Werte aus der Literatur.

Somit wird der Schmelzpunkt auch nicht so stark herabgesetzt wie bei den ILs mit unspezifischen Wechselwirkungen. Es sind lokale und gerichtete Wechselwirkungen möglich, die im Vergleich zu den ILs I, VI und VIII zu niedrigeren Schmelzpunkten führen. Das Auftreten von mehr als einem Wechselwirkungszentrum behindert jedoch die Präformierung von Ionenpaaren und erhöht die Gitterenergie in Richtung H-Brückennetzwerke. [193, 242–244] Die Hypothese über präformierte Ionenpaare wird durch ab-initio-Berechnungen der Energien von IL-Aggregaten, die in Tabelle 4.8 aufgeführt sind, gestützt. [59] Durch Subtraktion der Energien isolierter Ionenpaare von den Tetramer-Energien jeder IL werden größere Wechselwirkungsbeiträge für die hochschmelzenden ILs und deutlich kleinere für die ILs mit niedrigeren T_m -Werten erhalten. Um dies zu verdeutlichen, wurden in Abbildung 4.41 die Schmelzpunkte beziehungsweise Wechselwirkungszentren gegen berechnete Energien aufgetragen. Die Energien wurden mit Hartree-Fock Rechnungen unter Verwendung des 3-21G Basissatzes berechnet. Man sieht, dass die Wechselwirkungsenergien nahezu linear mit den Schmelzpunkten ansteigen. Die größere Streuung bei den hochschmelzenden ILs (Kreise) kann von der Nichtberücksichtigung der unterschiedlichen Volumina der Spezies herrühren.

IL	Tetramer E_4 Hartrees	Monomer E_1 Hartrees	Energie pro Ion kJ/mol	Energie pro Ionenpaar kJ/mol
I	-8141,851	-2035,450	-213,43	-34,55
II	-8297,078	-2074,266	-192,21	-9,72
III	-8452,316	-2113,080	-175,97	+2,83
IV	-8452,396	-2113,097	-185,08	-4,14
V	-8607,769	-2151,935	-191,37	-18,94
VI	-8607,612	-2151,896	-164,84	-18,47
VII	-8763,014	-2190,751	-180,69	-6,35
VIII	-8918,207	-2229,541	-155,73	-58,61

Tabelle 4.8.: Ab-initio-berechnete Gesamtenergien in Hartrees und kJ/mol für Tetramere E_4 und Monomere E_1 von Ionenpaaren der ILs I-VIII

Eine bessere Veranschaulichung unseres Konzepts zeigt die Abbildung 4.41(b), in der diese Wechselwirkungsenergien der Anzahl von Wechselwirkungszentren des jeweiligen Imidazolium-Kations gegenübergestellt sind.

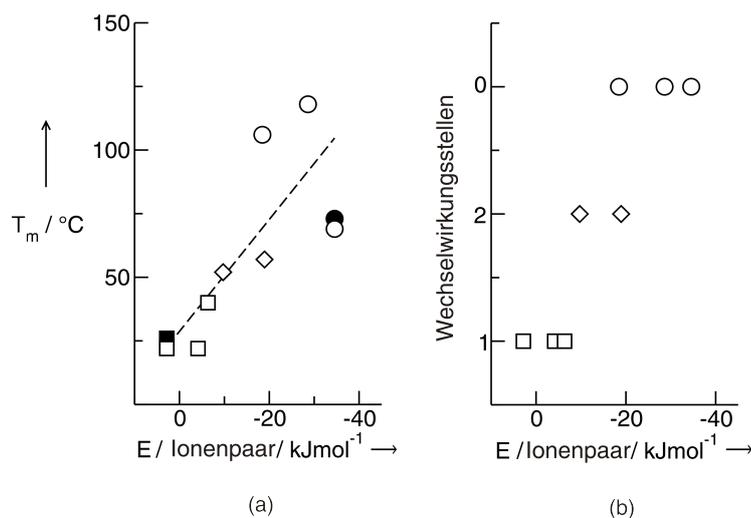


Abbildung 4.41.: (a) T_m -Werte, aufgetragen gegen berechnete Wechselwirkungsenergien pro Ionenpaar der ILs I-VIII; (b) die gleiche Wechselwirkungsenergie gezeigt für die Anzahl der Wechselwirkungszentren der jeweiligen Imidazolium-Kationen

Es ist klar zu erkennen, dass die Wechselwirkungsenergien für Kationen mit einem Zentrum von +2 bis -6 kJ/mol reichen, für die Kationen mit zwei Zentren von -10 bis -19 kJ/mol und für die Kationen ohne jedes Zentrum von -18 bis -34 kJ/mol. Die Energie ist bei den Strukturen mit einem gerichteten Wechselwirkungszentrum in den ILs III, IV, VII,

mit den vergleichsweise niedrigeren Schmelzpunkten, in etwa null, weil durch die Präformierung von Ionenpaaren im Tetramer auch die Wechselwirkungsenergien ähnlich sind wie die in einem isolierten Ionenpaar. Es existiert also eine starke Wechselwirkung zwischen Anion und Kation in den ILs mit spezifischer Wechselwirkung und die Wechselwirkungen mit anderen Nachbarn sind schwächer. Bei den unspezifischen H-Brücken (Kreise in Abbildung 4.41 (b)) ist die Wechselwirkung zu den Nachbarn in jede Richtung etwa gleich groß und somit die Energie im Tetramer verglichen mit der des isolierten Ionenpaares niedriger. Daraus folgt eine negativ berechnete Energie für solche Strukturen. Insgesamt gibt es deutliche Hinweise, dass einzelne lokale und gerichtete Wechselwirkungen wie H-Brücken den Schmelzpunkt erheblich senken. Bei den gezeigten Imidazolium-ILs können das bis zu 100 K sein, wodurch sich der Arbeitstemperaturbereich der ionischen Flüssigkeiten signifikant erweitert. Solche Phänomene wurden schon zuvor beobachtet, aber nicht detailliert untersucht. Bereits vor 16 Jahren synthetisierten Bonhôte et al. ionische Flüssigkeiten mit Imidazolium-Kationen und perfluorierten hydrophoben Anionen. [201] Sie vermuteten, dass die Unterdrückung der C(2)-H...A⁻-Wasserstoffbrücke durch Alkylsubstitution den Schmelzpunkt senken müsste. Das Gegenteil wurde gefunden; die Alkylierung erhöhte sowohl Schmelzpunkte als auch Viskositäten. Da Bonhôte et al. hauptsächlich daran interessiert waren, niedrigschmelzende und gut leitende ILs für die Anwendung in Solarzellen zu synthetisieren, wurde dieses Phänomen nicht weiter beachtet. Zu dieser Zeit war außerdem nicht klar, in welchem Maße Symmetrie- und Volumeneffekte zu IL-Eigenschaften wie den Schmelzpunkten beitragen. Wenn auch in geringerem Umfang, so war dies auch in den neueren Arbeiten der Fall, in denen versucht wurde, dieses Phänomen zu verstehen. [107, 128, 245–247] Nunmehr scheint klar zu sein, dass Wasserstoffbrücken ebenfalls starke Effekte in Coulombsystemen hervorrufen und dass diese in umgekehrtem Verhalten resultieren können, als es für H-brückengebundene molekulare Flüssigkeiten erwartet wird.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen von imidazolium-basierten ILs und deren Mischungen mit ausgewählten Lösungsmitteln durchgeführt. Dabei waren zunächst die Strukturkorrelationsbeziehungen in reinen imidazolium-basierten ILs, die mit verschiedenen Raman-Techniken sowie Computersimulationen analysiert wurden, von Interesse. Desweiteren sollte der Einfluss von molekularen Lösungsmitteln auf das Coulombnetzwerk der untersuchten Ionischen Flüssigkeiten mittels spektroskopischen Untersuchungen besser verstanden werden. Zusätzlich wurde dazu auch der Löseprozess von Cellulose in den ILs anhand einer Modells substanz mechanistisch untersucht. Weiterhin ist ein wesentlicher Gegenstand dieser Arbeit, die Bildung und Stärke von intermolekularen Wasserstoffbrücken zwischen Anion und Kation der IL mithilfe von FIR- und THz-Experimenten zu untersuchen und ihren Einfluss auf die Struktur und Eigenschaften der ILs zu erforschen.

Zunächst können in der kontroversen Diskussion um die Stärke und Ausrichtung der Wasserstoffbrücke zwischen Anion und Kation in imidazolium-basierten ILs durch Aufnahme von Raman- und CARS-Spekten für $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ILs mit $n=1, 2, 8$ die Beiträge im CH-Streckschwingungsbereich zwischen 3100 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} besser zugeordnet werden. Dabei kann mithilfe von Computersimulationen gezeigt werden, dass die C(2)-H Streckschwingung gegenüber den C(4)-H und C(5)-H Streckschwingungen stärker rotverschoben ist, was ein Beweis dafür ist, dass die C(2)-H Gruppe in eine stärkere H-Brücke mit dem Anion in der IL eingebunden ist als die C(4)-H und C(5)-H Gruppen. Desweiteren kann konstatiert werden, dass Effekte wie Fermi-Resonanz maßgeblichen Einfluss auf FTIR-Spektren von Imidazolium-ILs besitzen können.

Wasserstoffbrücken sind auch in Mischungen von ILs mit konventionellen Lösungsmitteln von Bedeutung, so werden in den IR-Messungen der IL-Wasser Mischungen die OH-Streckschwingungen als Maß für die Stärke der Wasserstoffbrücke zwischen dem Anion der IL und dem Wassermolekül genutzt. Die Stärke dieser Wasserstoffbrücke kann verwendet werden, um eine Abschätzung der Hydrophobizität der IL vorzunehmen, welche dann anschließend in Beziehung zu der Wechselwirkungsenergie zwischen IL und Wasser gesetzt werden kann. Insgesamt lässt sich folgende Einteilung bezüglich ansteigender Hydrophobizität anhand der beobachteten Bandenmaxima für die symmetrischen- und asymmetrischen Streckschwingungen von Wasser in den untersuchten Lösungsmitteln treffen:

$[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2] \approx [\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4] < 1,2\text{-Dichlorethan} \approx [\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6] < \text{Benzen} < \text{Chloroform} < [\text{C}_2\text{mim}][\text{FAP}] \approx \text{CCl}_4$

Außerdem konnte durch zusätzliche Messungen von maximalen Wasserkonzentrationen in den untersuchten Systemen gezeigt werden, dass die Schwingungsbanden von Wasser in den ILs sich nicht nur dazu eignen, um Aussagen über die Hydrophobizität der ILs zu machen, sondern auch um Vorraussagen zum Lösungsverhalten von H_2O in ILs zu treffen.

Eine weitere Möglichkeit, das molekulare Verständnis der IL zu erweitern, sind spektroskopische Untersuchungen von ILs in konventionellen organischen Lösungsmitteln. Betrachtet man verschiedene Mischungen von MeOD in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, so lassen sich zwei größere Bandenbeiträge im OD-Streckschwingungsbereich zwischen 2300 cm^{-1} bis 2800 cm^{-1} unterscheiden. Einerseits eine bei großen Methanolkonzentration relativ breite Schwingungsbande, die den OD-Streckschwingungen der Methanolaggregate zugeordnet wird und andererseits wird eine OD-Streckschwingung bei höheren Frequenzen den Methanoldonormolekülen zugeordnet, die lediglich mit dem Anion $[\text{NTf}_2]^-$ der IL wechselwirken. Aus den Bandenmaxima der jeweiligen Schwingung lässt sich feststellen, dass die Methanolkoleküle untereinander wesentlich stärker wechselwirken als Methanol mit dem Anion der IL. Als hauptsächliche Strukturen, die Schwingungsbeiträge in den Spektren liefern, wurden aus MD-Simulationen nur Methanolaggregate, die aus Clustergrößen von bis zu Pentameren bestehen, identifiziert. Aus den quantenchemisch kalkulierten Frequenzen und den Clusterpopulationen lassen sich die einzelnen Banden für die Methanolcluster gewichten und die experimentellen Spektren reproduzieren. In Spektren für Mischungen polarerer ILs wie $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$ und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{SCN}]$ in MeOD wird die Schwingungsbande für die freie OD-Streckschwingung nicht detektiert, da hier die Wechselwirkung der OD-Gruppe des Methanols mit dem Anion der IL stärker ausgeprägt ist.

Das Auflösen von Cellulose in bestimmten ILs ist ein Forschungsgebiet, in dem noch viele Fragen ungeklärt sind. Um ein besseres Verständnis des Mechanismus dieses Lösungsvorgangs zu erhalten, wurde mit Pentaerythritol eine Modellsubstanz gewählt, die strukturell gut erforscht ist und ähnliche Eigenschaften wie Cellulose aufweist. Es konnte gezeigt werden, dass die gleiche Reihenfolge für die Lösungskraft für Cellulose und die Modellverbindung Pentaerythritol für die untersuchten Lösungsmittel besteht. MIR-Spektren ergaben dabei im OH-Streckschwingungsbereich eine deutliche Rotschverschiebung für die Lösungsmittel, die dafür bekannt sind, Cellulose gut zu lösen. Die Wechselwirkung des Alkohols respektive der Cellulose mit dem Anion ist dabei entscheidend für den Löseprozess. Alles in allem lässt sich feststellen, dass Pentaerythritol eine geeignete Modellverbindung für Cellulose ist, und dass die Frequenzverschiebungen in dem OH-Streckschwingungsbereich der Infrarotspektren eine Orientierung für die Entwicklung

effektiver Celluloselösungsmittel darstellen.

Zur Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation in den ILs und deren Quantifizierung wurden FIR- und THz-Messungen mit zusätzlichen quantenchemischen Berechnungen von gezielt modifizierten Imidazolium-Kationen, bei gleichem Anion gewählt. Ausgehend von einer IL ohne H-Brücken Möglichkeit wurden sukzessive Wasserstoffbrücken in den ILs eingeführt. Anschließend konnte der energetische Beitrag der jeweiligen H-Brücke zur Gesamtwechselwirkungsenergie quantifiziert werden. Für die untersuchten imidazolium-basierten $[\text{NTf}_2]^-$ -Salze konnte der H-Brückenbeitrag für die Positionen C(2)-H, C(4)-H und C(5)-H auf einen Anteil von zwölf Prozent der gesamten Wechselwirkungsenergie abgeschätzt werden. Die quantifizierten H-Brücken haben einen wesentlichen Einfluss auf die Struktur der ILs, wie zum Beispiel die Anordnung des Anions in trans- oder cis-Stellung. Desweiteren wurde geschildert, dass einzelne lokale und gerichtete Wechselwirkungen wie H-Brücken den Schmelzpunkt erheblich senken.

Aus den Erkenntnissen dieser Arbeit geht einerseits hervor, dass sich die Eigenschaften von ILs durch Variation des Verhältnisses zwischen Coulomb-Kräften und H-Brücken gezielt steuern lassen. Andererseits wird ein molekulares Bild für die Wechselwirkung von imidazolium-basierten ILs mit unterschiedlichen Lösungsmitteln geschaffen. Durch das molekulare Verständnis von Löse- beziehungsweise Mischverhalten von ILs ergeben sich Möglichkeiten für gezielte Lösungsprozesse wie die Auflösung von Cellulose aber auch für das Einsetzen von IL-Lösungsmittelgemischen in der Katalyse und Elektrochemie in Industrie und Forschung.

A. Anhang

A.1. Messparameter

	Raman	MIR
Apertur	6 mm	3 mm
High Pass Filter	On	On
Low Pass Filter	1,6 kHz	10 kHz
Optical Filter Setting	Open	Open
Strahlenteiler	CaF ₂	KBr
Spiegelscangeschwindigkeit	2,5 kHz	10 kHz
Akquisitionsmodus	beidseitig, vorwärts, rückwärts	einseitig, schnell rückwärts
Probenscans	200-500	100
Messbereich	30-4500 cm ⁻¹	1000-4500 cm ⁻¹
Gewünschte obere Frequenz	30000	8000
Gewünschte untere Frequenz	0	0
Auflösung	1,0 cm ⁻¹	2,0 cm ⁻¹
Apodisationsfunktion	Blackman-Harris, 4-Term	Blackman-Harris, 3-Term
Zerofilling-Faktor	2	2
Phasenauflösung	16	8
Phasenkorrekturmodus	Power/No Peak Search	Mertz
Detektor	LN-Ge Diode	DTGS
Raman-Laserleistung	400-1000 mW	—

Tabelle A.1.: Einstellungen der Messparameter am RAM II und VECTOR 22 für die Raman- und FTIR-MIR-Messungen in dieser Arbeit

	MIR-ATR	FIR
Apertur	3 mm	8 mm
High Pass Filter	On	On
Low Pass Filter	10 kHz	10 kHz
Optical Filter Setting	Open	Open
Strahlenteiler	KBr	Mylar-Folie
Spiegelscangeschwindigkeit	10 kHz	2,5 kHz
Akquisitionsmodus	einseitig, schnell rückwärts	beidseitig, vorwärts, rückwärts
Probenscans	50-100	50
Messbereich	600-4200 cm^{-1}	10-600 cm^{-1}
Gewünschte obere Frequenz	8000	15000
Gewünschte untere Frequenz	0	0
Auflösung	2,0 cm^{-1}	1,0 cm^{-1}
Apodisationsfunktion	Blackman-Harris, 3-Term	Blackman-Harris, 4-Term
Zerofilling-Faktor	2	2
Phasenauflösung	8	16
Phasenkorrekturmodus	Mertz	Power, No Peak Search
Detektor	DTGS	DTGS

Tabelle A.2.: Einstellungen der Messparameter am VECTOR 22 und VERTEX 70 für die FTIR-Messungen in dieser Arbeit

A.2. Physikalische Eigenschaften verwendeter ILs

IL	M g/mol	T _m K	ρ (298.15 K) g/cm ³
[C ₁ mim][NTf ₂]	376,99	299 [91]	1,570 [84]
[C ₂ mim][NTf ₂]	391,31	255 [91]	1,519 [248]
[C ₈ mim][NTf ₂]	475,47		1,321 [249]
[C ₂ mim][BF ₄]	197,97	286 [250]	1,280 [250]
[C ₄ mim][BF ₄]	226,02		1,201 [251]
[C ₂ mim][PF ₆]	256,13	334 [252]	1,422 (353,15K) [253]
[C ₄ mim][PF ₆]	284,18	283 [202]	1,360 [202]
[C ₂ mim][FAP]	556,18		1,709 [254]
[C ₂ mim][OAc]	170,21	< 253 [174]	
[C ₂ mim][Et ₂ PO ₄]	264,26	etwa 298 [22]	1,139 [255]
[C ₂ mim][SCN]	169,25	267 [256]	1,118 [257]
[C ₂ mim][EtSO ₄]	236,29	236 [258]	1,241 [259]
[1-mim][NTf ₂]	362,98	282 [241]	
[1,2-dimim][NTf ₂]	376,99	295 [241]	
[1,2,3-trimim][NTf ₂]	391,00	379 [260]	
[2,4,5-trimim][NTf ₂]	391,00	330 [260]	
[1,2,4,5-tetramim][NTf ₂]	405,01	313 [260]	
[Pemim][NTf ₂]	419,02	391 [260]	

Tabelle A.3.: Molare Massen M, Schmelzpunkte T_m und spezifische Dichten ρ bei 298.15 K aus der Literatur (sofern verfügbar) für in dieser Arbeit verwendete ILs

IL	Bezugsquelle	Reinheitsgrad in %	Wassergehalt in ppm
[C ₁ mim][NTf ₂]	iolitec GmbH	99	473
[C ₂ mim][NTf ₂]	iolitec GmbH	99	59
[C ₈ mim][NTf ₂]	iolitec GmbH	99	150
[1-mim][NTf ₂]	iolitec GmbH	98	fest
[1,2-dimim][NTf ₂]	iolitec GmbH	98	fest
[C ₂ mim][BF ₄]	iolitec GmbH	> 98	151
[C ₄ mim][BF ₄]	iolitec GmbH	99	123
[C ₂ mim][PF ₆]	iolitec GmbH	> 98	210
[C ₄ mim][PF ₆]	iolitec GmbH	> 98	173
[C ₂ mim][FAP]	Merck KGaA	99	98
[C ₂ mim][OAc]	iolitec GmbH	> 95	3044
[C ₂ mim][Et ₂ PO ₄]	iolitec GmbH	> 98	893
[C ₂ mim][SCN]	iolitec GmbH	> 98	524
[C ₂ mim][EtSO ₄]	iolitec GmbH	> 98	610
[1-mim][NTf ₂]	iolitec GmbH	98	fest
[1,2-dimim][NTf ₂]	iolitec GmbH	98	fest
[1,2,3-trimim][NTf ₂]	iolitec GmbH	98	fest
[2,4,5-trimim][NTf ₂]	AG Köckerling	k.A.	fest
[1,2,4,5-tetramim][NTf ₂]	AG Köckerling	k.A.	fest
[Pemim][NTf ₂]	AG Köckerling	k.A.	fest

Tabelle A.4.: Bezugsquelle, Reinheitsgrad und mittels Karl-Fischer-Titration bestimmter Wassergehalt verwendeter ILs

A.3. Entfaltete FTIR-Spektren

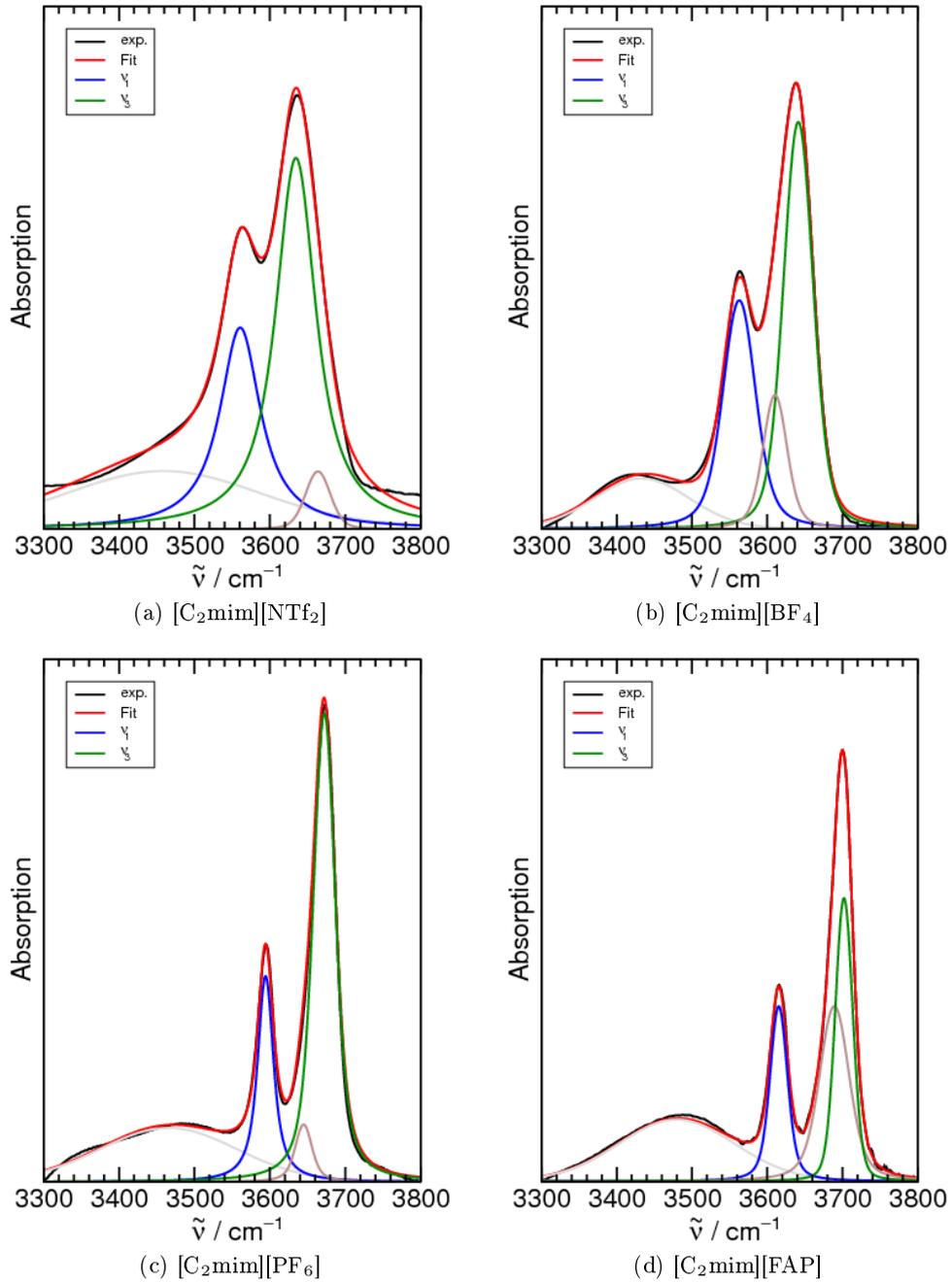


Abbildung A.1.: Entfaltungen des OH-Streckschwingungsbereichs für 0,5 Gewichtsprozent H_2O in den ILs $[C_2mim][NTf_2]$ (a), $[C_2mim][BF_4]$ (b), $[C_2mim][PF_6]$ (c) und $[C_2mim][FAP]$ (d)

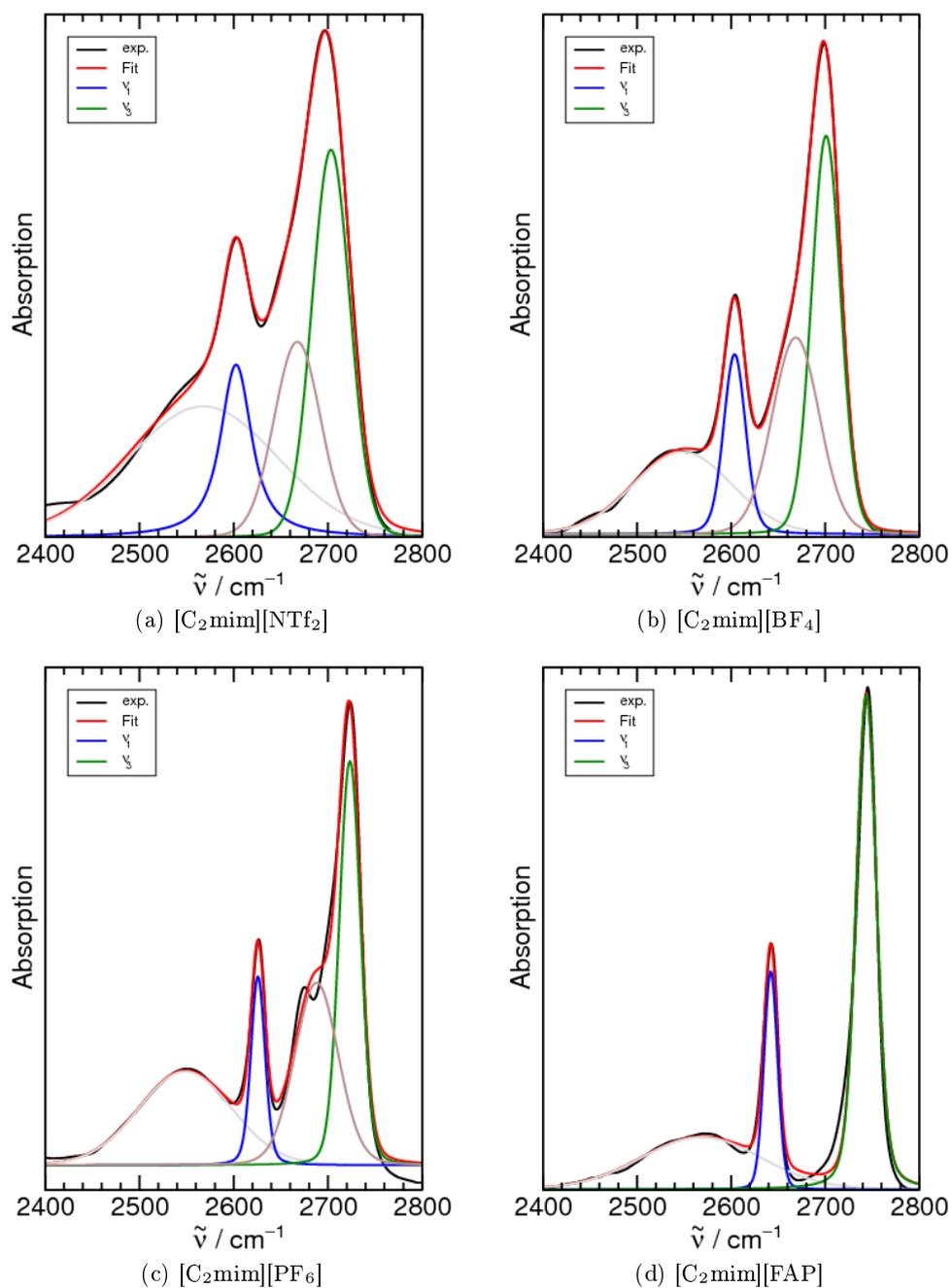


Abbildung A.2.: Entfaltungen des OD-Streckschwingungsbereichs für 0,5 Gewichtsprozent D₂O in den ILs [C₂mim][NTf₂] (a), [C₂mim][BF₄] (b), [C₂mim][PF₆] (c) und [C₂mim][FAP] (d)

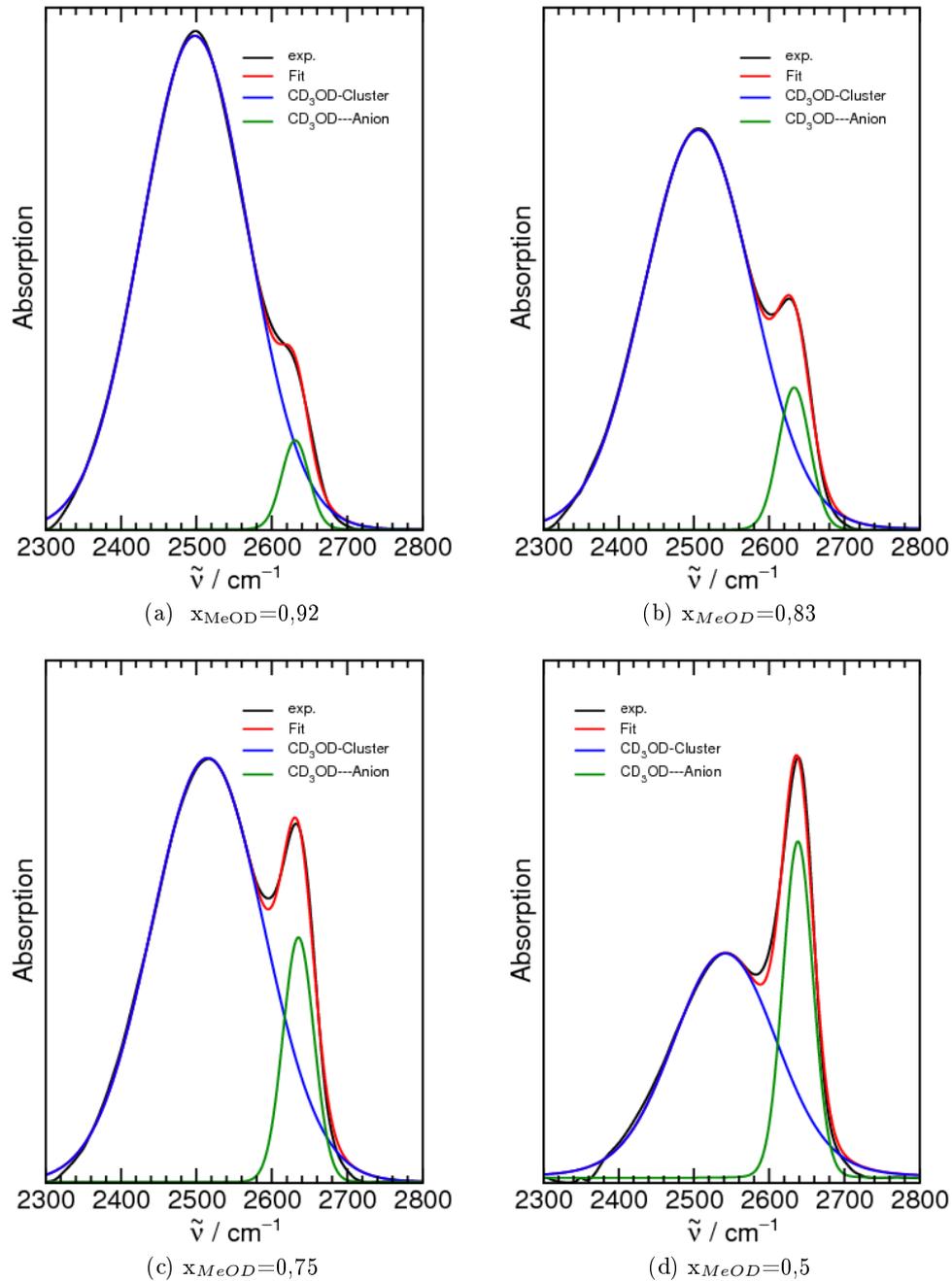


Abbildung A.3.: Entfaltungen des OD-Streckschwingungsbereichs für Mischungen von $x_{MeOD}=0,92$ (a), $x_{MeOD}=0,83$ (b), $x_{MeOD}=0,75$ (c), $x_{MeOD}=0,5$ (d) in $[C_2mim][NTf_2]$, dabei wurden nur die OD-Schwingungen für die Wechselwirkungen der Methanolcluster untereinander sowie die Schwingung für das OH, welches mit dem Anion der IL wechselwirkt

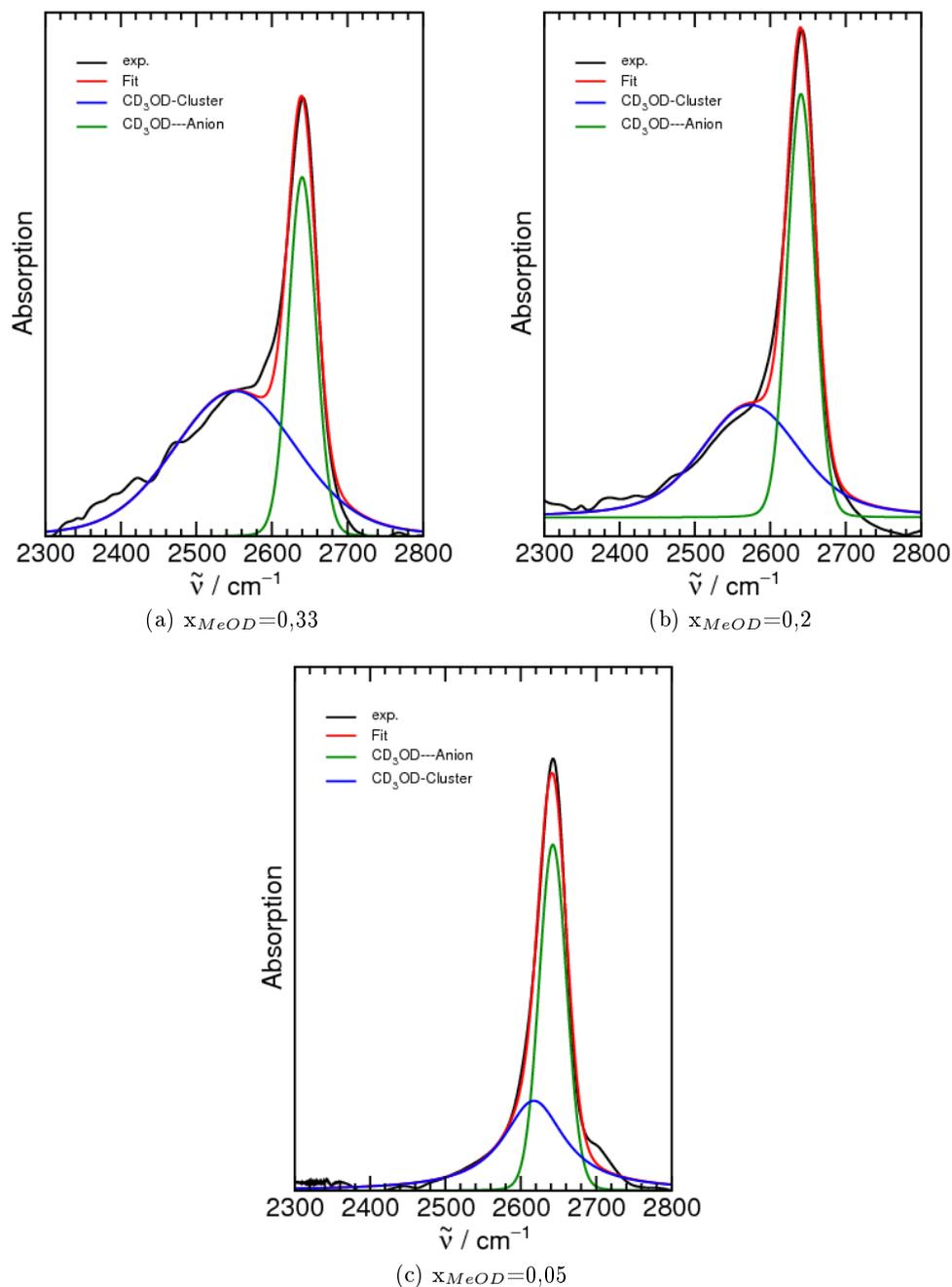


Abbildung A.4.: Entfaltungen des OD-Streckschwingungsbereichs für Mischungen von $x_{MeOD}=0,33$ (a), $x_{MeOD}=0,2$ (b) und $x_{MeOD}=0,05$ (c) in $[C_2mim][NTf_2]$, dabei wurden nur die OD-Schwingungen für die Wechselwirkungen der Methanolcluster untereinander sowie die Schwingung für das OH, welches mit dem Anion der IL wechselwirkt

A.4. Temperaturabhängige FTIR-Spektren

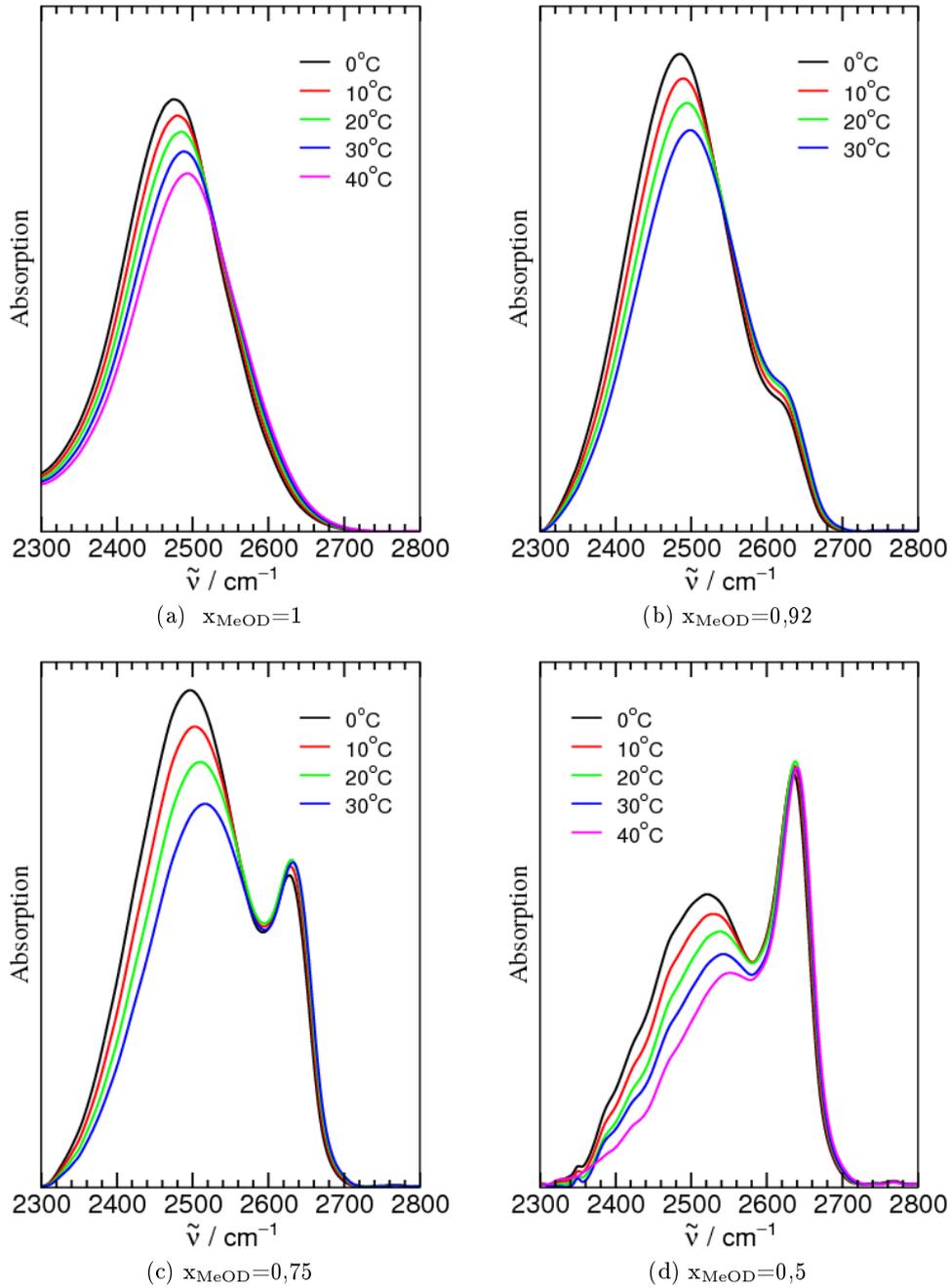


Abbildung A.5.: Temperaturabhängiges Verhalten für den OD-Streckschwingungsbereich für MeOD (a) und Mischungen von $x_{\text{MeOD}}=0,92$ (b), $x_{\text{MeOD}}=0,75$ (c) und $x_{\text{MeOD}}=0,5$ (d) in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$

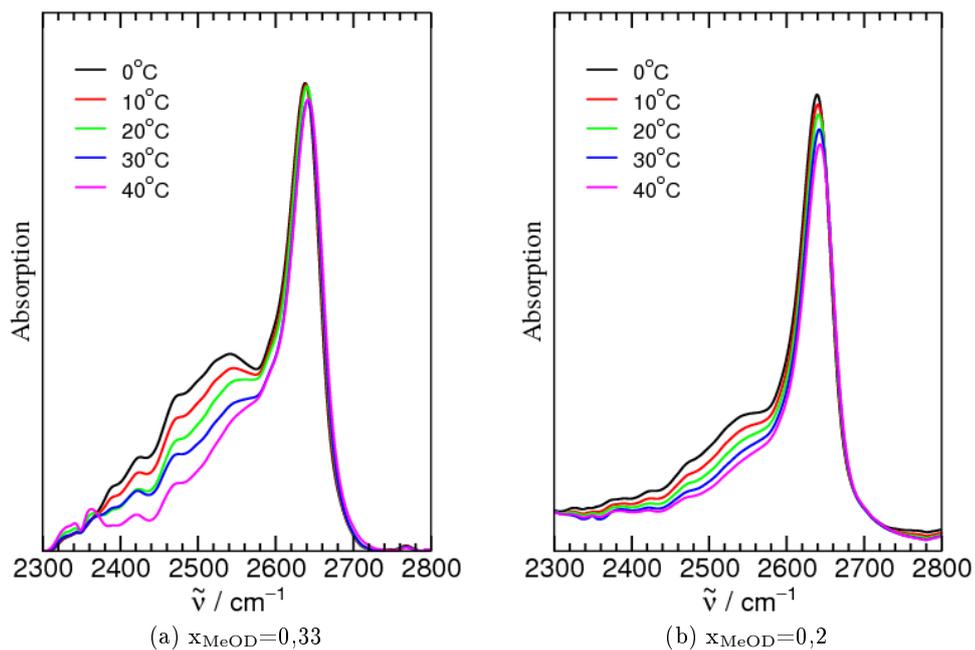


Abbildung A.6.: Temperaturabhängiges Verhalten für den OD-Streckschwingungsbereich für Mischungen von $x_{\text{MeOD}}=0,33$ (a) und $x_{\text{MeOD}}=0,05$ (b) in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$

A.5. Konzentrationsabhängige FTIR-Spektren von MeOD in ILS

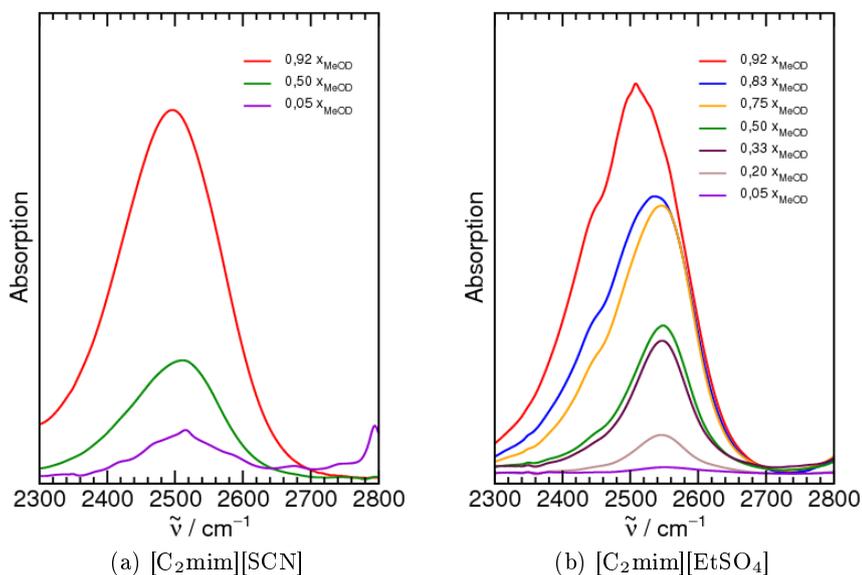


Abbildung A.7.: Konzentrationsabhängige Spektren von MeOD in den ILS $[\text{C}_2\text{mim}][\text{SCN}]$ (a) und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$ (b)

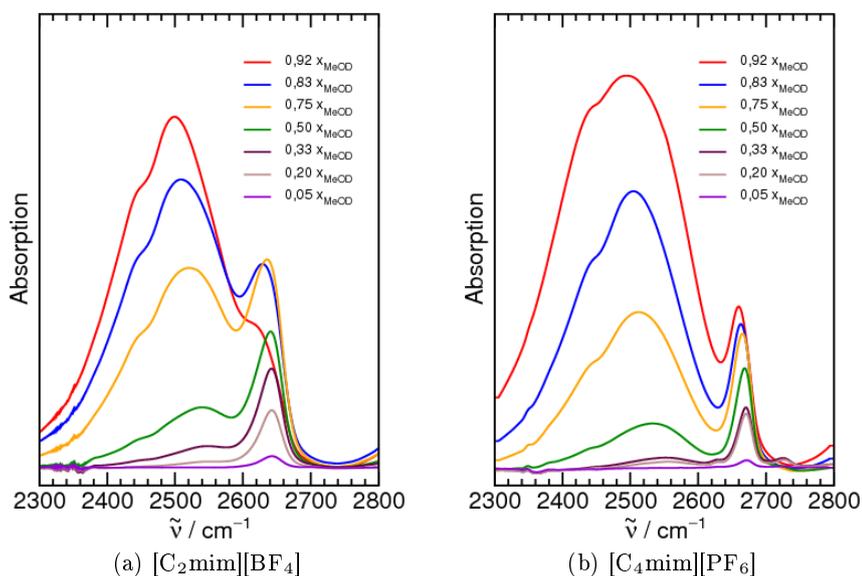


Abbildung A.8.: Konzentrationsabhängige Spektren von MeOD in den ILS $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ (a) und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6]$ (b)

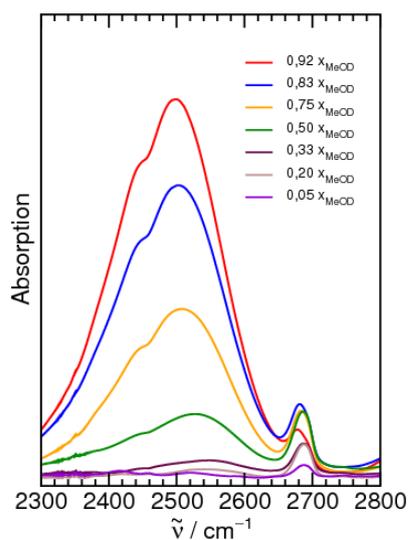


Abbildung A.9.: Konzentrationsabhängige Spektren von MeOD in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{FAP}]$

A.6. Abhängigkeit der Alkylketten des Alkohols in Mischungen mit ILs

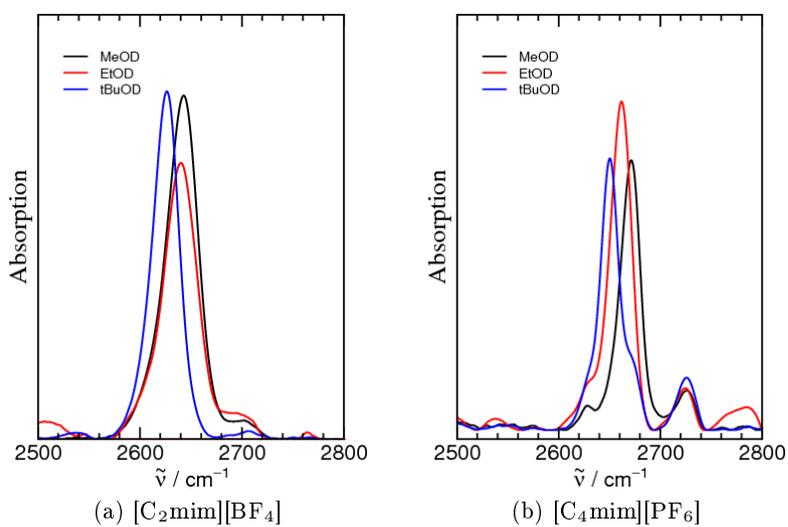


Abbildung A.10.: OD-Streckschwingungen von MeOD, EtOD und tBuOD in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ und $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ mit $x_{\text{IL}}=0,95$ im Wellenzahlbereich von 2500 cm^{-1} bis 2800 cm^{-1} bei einer Temperatur von 303 K

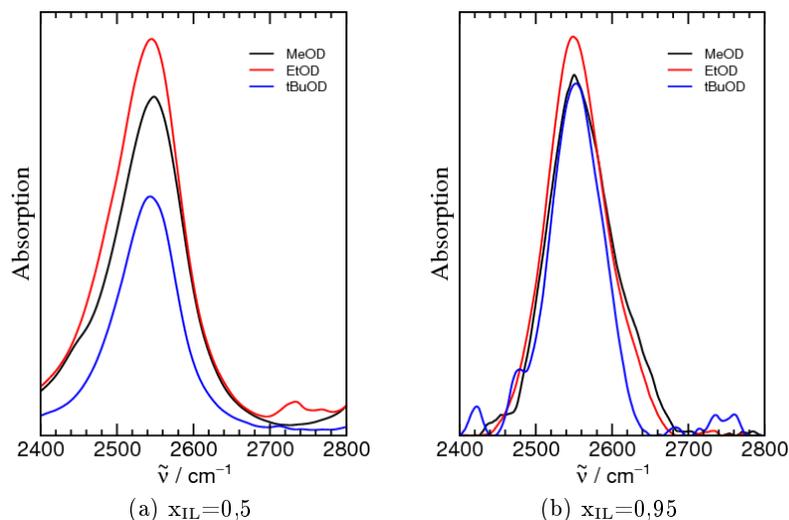


Abbildung A.11.: OD-Streckschwingungen von MeOD, EtOD und tBuOD in $[C_2mim][EtSO_4]$ mit den Molenbrüchen von $x_{IL}=0,5$ und $x_{IL}=0,95$ im Wellenzahlbereich von 2400 cm^{-1} bis 2800 cm^{-1} bei einer Temperatur von 303 K

A.7. Konzentrationsabhängige FTIR-Spektren von Pentaerythritol

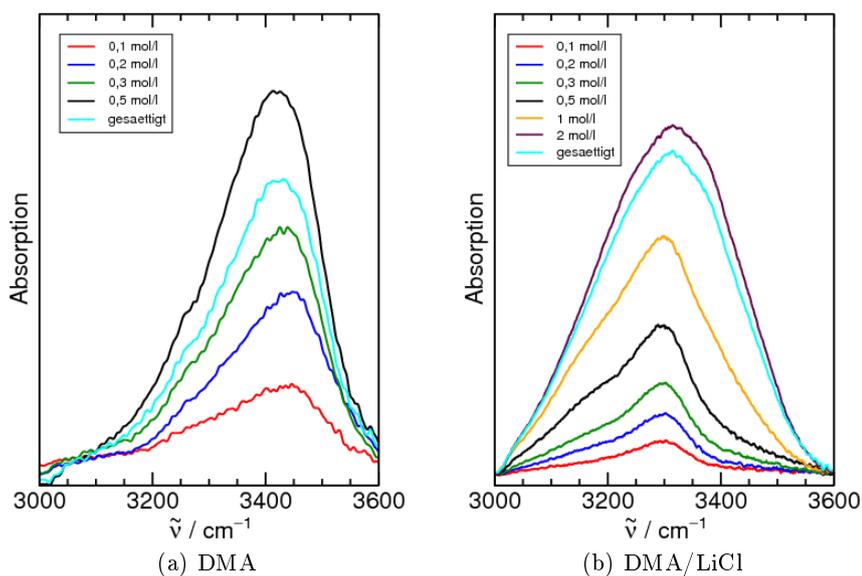


Abbildung A.12.: Konzentrationsabhängige Spektren von Pentaerythritol gelöst in DMA (a) und DMA/LiCl (b)

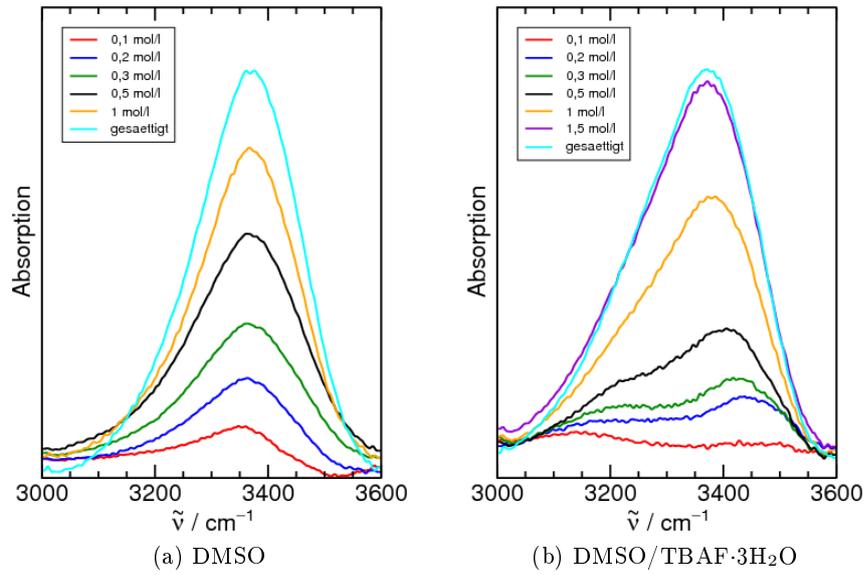


Abbildung A.13.: Konzentrationsabhängige Spektren von Pentaerythritol gelöst in DMSO (a) und DMSO/TBAF·3H₂O (b)

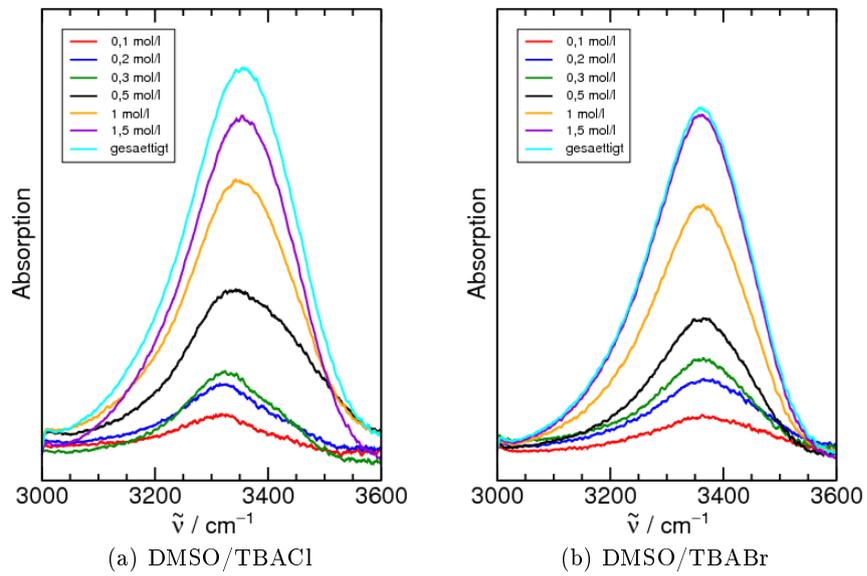


Abbildung A.14.: Konzentrationsabhängige Spektren von Pentaerythritol gelöst in DMSO/TBACl (a) und DMSO/TBABr (b)

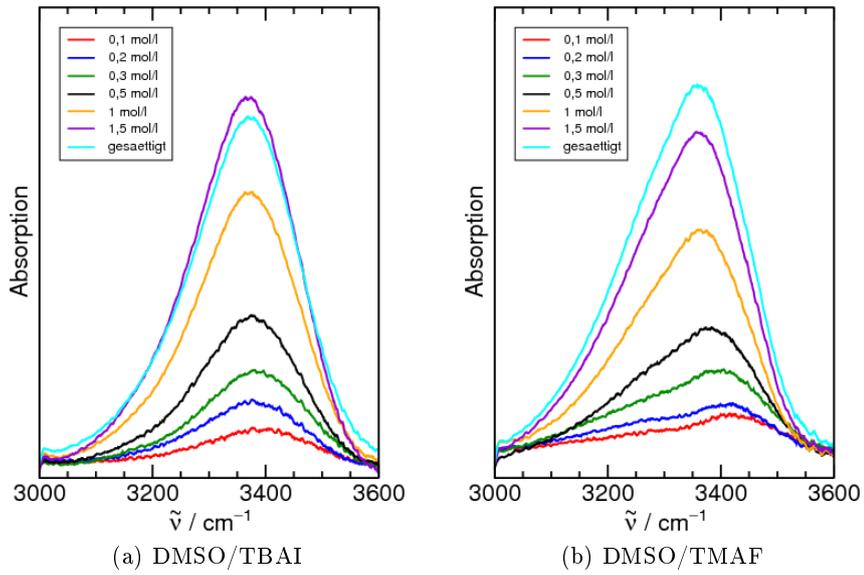


Abbildung A.15.: Konzentrationsabhängige Spektren von Pentaerythritol gelöst in DMSO/TBAI (a) und DMSO/TMAF (b)

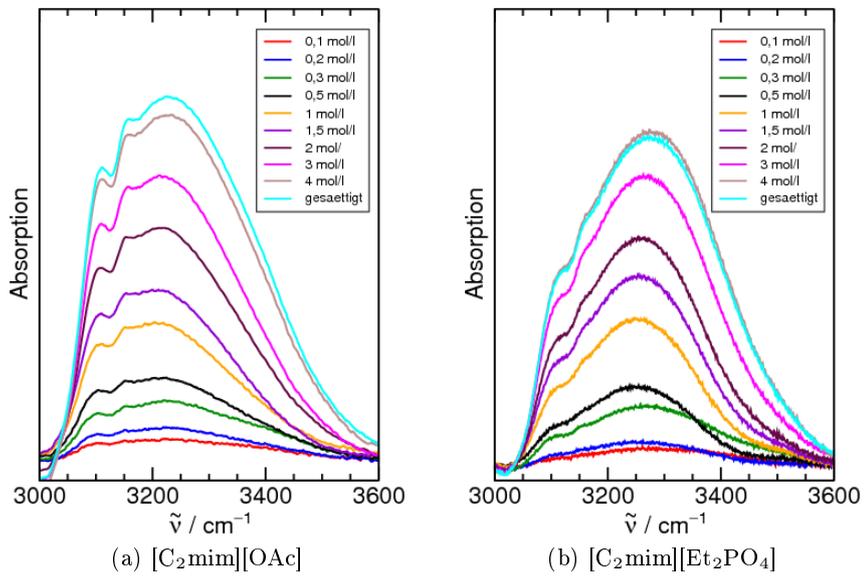


Abbildung A.16.: Konzentrationsabhängige Spektren von Pentaerythritol gelöst in den ILs [C₂mim][OAc] (a) und [C₂mim][Et₂PO₄] (b)

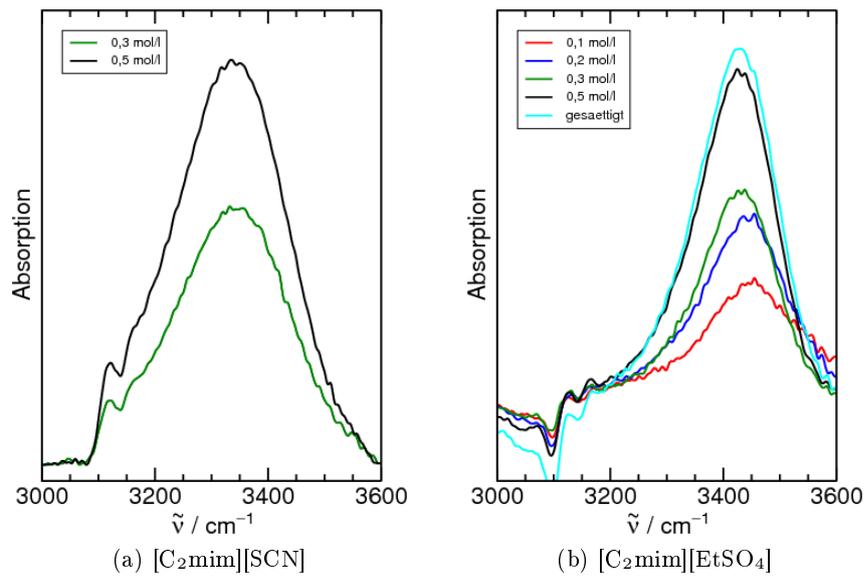


Abbildung A.17.: Konzentrationsabhängige Spektren von Pentaerythritol gelöst in den ILS $[\text{C}_2\text{mim}][\text{SCN}]$ (a) und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$ (b)

Literaturverzeichnis

- [1] P. Wasserscheid and T. Welton, editors. *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley VCH Verlag GmbH and Co., KGaA, 2. Auflage, Weinheim, 2007.
- [2] P. Walden. Ueber die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze. *Bull Acad. Imp. Sci. St. Petersburg*, 8:405–422, 1914.
- [3] R. J. Gale, B. Gilbert, and R. A. Osteryoung. Raman spectra of molten aluminum chloride: 1-butylpyridinium chloride systems at ambient temperatures. *Inorg. Chem.*, 17:2728–2729, 1978.
- [4] J. S. Wilkes. A short history of ionic liquids - from molten salts to neoteric solvents. *Green Chem.*, 4:73–80, 2002.
- [5] C. L. Hussey. Room temperature haloaluminate ionic liquids. Novel solvents for transition metal solution chemistry. *Pure and Appl. Chem.*, 60:1763–1772, 1988.
- [6] J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 23:965–967, 1992.
- [7] T. Welton. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.*, 99:2071–2083, 1999.
- [8] J. Dupont, R. F. de Souza, and P. A. Z. Suarez. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. *Chem. Rev.*, 102:3667–3692, 2002.
- [9] K. R. Seddon. Ionic liquids - A taste of the future. *Nature Mat.*, 2:363–365, 2003.
- [10] N. V. Plechkova and K. R. Seddon. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Soc. Rev.*, 37:123–150, 2008.
- [11] E. Schlücker, L. Szarvas, and E. Uerdingen. New developments in pumps and compressors using Ionic Liquids. *Process*, 2008.
- [12] T. Predel, E. Schlücker, P. Wasserscheid, D. Gerhard, and W. Arlt. Ionic Liquids as Operating Fluids in High Pressure Applications. *Chem. Eng. Technol.*, 30:1475–1480, 2007.

- [13] N. Yamanaka, R. Kawano, W. Kubo, N. Masaki, T. Kitamura, Y. Wada, and M. Watanabe. Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells using Imidazolium-Type Ionic Liquid Crystal Systems as Effective Electrolytes. *J. Phys. Chem. B*, 111:4763–4769, 2007.
- [14] W. Xu and C. A. Angell. Solvent-Free Electrolytes with Aqueous Solution-Like Conductivities. *Science*, 302:422–425, 2003.
- [15] S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, A. Usami, Y. Mitta, N. Kihira, M. Watanabe, and N. Terada. Lithium Secondary Batteries using Modified-Imidazolium Room-Temperature Ionic Liquid. *J. Phys. Chem. B*, 110:10228–10230, 2006.
- [16] T. Tsuda and C. L. Hussey. Electrochemical Applications of Room-Temperature Ionic Liquids. *Electrochem. Soc. Interface*, Spring 2007:42–49, 2007.
- [17] C. E. Song. Enantioselective chemo- and bio-catalysis in ionic liquids. *Chem. Comm.*, 2004:1033–1043, 2004.
- [18] G. A. Baker, S. N. Baker, S. Pandey, and F. V. Bright. An analytical view of ionic liquids. *Analyst*, 130:800–808, 2005.
- [19] X. Han and D. W. Armstrong. Ionic Liquids in Separations. *Acc. Chem. Res.*, 40:1079–1086, 2007.
- [20] S. Dreyer and U. Kragl. Ionic Liquids for Aqueous Two-Phase Extraction and Stabilization of Enzymes. *Biotechnol. Bioeng.*, 99:1416–1424, 2008.
- [21] R. D. Rogers, K. R. Seddon, and S. Volkov, editors. *Green Industrial Applications of Ionic Liquids, NATO Science Series*. Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, Niederlande, 2002.
- [22] J. Vitz, T. Erdmenger, C. Haensch, and U. S. Schubert. Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic liquids. *Green Chem.*, 11:417–424, 2009.
- [23] J. M. Hollas. *Modern spectroscopy*. John Wiley and Sons Ltd., 4. Auflage, Chichester, West Sussex, England, 2004.
- [24] H. Günzler and H.-U. Gremlich. *IR-Spektroskopie - Eine Einführung*. Wiley VCH Verlag GmbH and Co., KGaA, 3. Auflage, Weinheim, 2003.
- [25] C. Czeslik, H. Seemann, and R. Winter. *Basiswissen Physikalische Chemie*. B.G. Teubner Verlag, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, 2001.
- [26] Bruker Optik GmbH, 1. Auflage, Ettlingen. *VERTEX 70 Benutzerhandbuch*, 2004.

- [27] J. Grdadolnik. ATR-FTIR Spectroscopy: Its Advantages and Limitations. *Acta Chim. Slov.*, 49:631–642, 2002.
- [28] Z-F. Wei, Y-H. Zhang, L-J. Zhao, J-H. Liu, and X-H. Li. Observation of the First Hydration Layer of Isolated Cations and Anions through the FTIR-ATR Difference Spectra. *J. Phys. Chem. A*, 109:1337–1342, 2005.
- [29] M. Hancer, R. P. Sperline, and J. D. Miller. Anomalous Dispersion Effects in the IR-ATR Spectroscopy of Water. *Appl. Spec.*, 54:138–143, 2000.
- [30] S. Y. Venyaminov and F. G. Prendergast. Water (H₂O and D₂O) Molar Absorbivity in the 1000 – 4000cm⁻¹ Range and Quantitative Infrared Spectroscopy of Aqueous Solutions. *Anal. Biochem.*, 248:234–245, 1997.
- [31] D. A. Schmidt and K. Miki. Defective Continuous Hydrogen-Bond Networks: An Alternative Interpretation of IR Spectroscopy. *ChemPhysChem*, 9:1914–1919, 2008.
- [32] F. Al-Sagheer and M. J. Hey. Hofmeister anion effects on aqueous solutions of poly(ethylene oxide) studied by attenuated total reflectance FT-IR spectroscopy. *Colloids Surface A*, 245:99–103, 2004.
- [33] Bruker. *OPUS Referenzhandbuch, Version 6*. Bruker Optik GmbH, Ettlingen, 2006.
- [34] J.-J. Max, V. Gessinger, C. van Driessche, P. Larouche, and C. Chapados. Infrared spectroscopy of aqueous ionic salt solutions at low concentrations. *J. Chem. Phys.*, 126:184507, 2007.
- [35] M. Schall, M. Walther, and P. U. Jepsen. Fundamental and second-order phonon processes in CdTe and ZnTe. *Phys. Rev. B*, 64:094301, 2001.
- [36] S. Ebbinghaus, K. Schröck, J. C. Schauer, E. Bründermann, M. Heyden, G. Schwaab, J. Winter M. Böke, M. Tani, and M. Havenith. Terahertz time-domain spectroscopy as a new tool for the characterization of dust forming plasmas. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 15:72–77, 2006.
- [37] K. Schröck. *Terahertz-Spektroskopie – Charakterisierung von polykristallinen Biomolekülen, Metallorganischen Netzwerken und staubigen Plasmen*. PhD thesis, Ruhr-Universität Bochum, 2008.
- [38] S. J. Kim, B. Born, M. Havenith, and M. Gruebele. Real-time detection of protein-water dynamics upon protein folding by terahertz absorption spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.; Angew. Chem.*, 47; 120:6486–6489; 6586–6589, 2008.

- [39] B. Born, S. J. Kim, S. Ebbinghaus, M. Gruebele, and M. Havenith. The terahertz dance of water with the proteins: the effect of protein flexibility on the dynamical hydration shell of ubiquitin. *Faraday Discuss.*, 141:161–173, 2009.
- [40] Y. Ueno, K. Ajito, N. Kukutsu, and E. Tamechika. Quantitative Analysis of Amino Acids in Dietary Supplements Using Terahertz Time-domain Spectroscopy. *Anal. Sci.*, 27:351–356, 2011.
- [41] K. Yamamoto, M. Tani, and M. Hangyo. Terahertz time-domain spectroscopy of imidazolium ionic liquids. *J. Phys. Chem. B*, 111:4854–4859, 2007.
- [42] A. Stoppa, J. Hunger, R. Buchner, G. Heftler, A. Thoman, and H. Helm. Interactions and dynamics in ionic liquids. *J. Phys. Chem. B*, 112:4854–4858, 2008.
- [43] M. D. King, E. A. Davis, T. M. Smith, and T. M. Korter. Importance of Accurate Spectral Simulations for the Analysis of Terahertz Spectra: Citric Acid Anhydrate and Monohydrate. *J. Phys. Chem. A*, 115:11039–11044, 2011.
- [44] Yao-Chun Shen. Terahertz pulsed spectroscopy and imaging for pharmaceutical applications: A review. *Int. J. Pharm.*, 417:48–60, 2011.
- [45] G. M. Day, J.A. Zeitler, W. Jones, T. Rades, and P. F. Taday. Understanding the influence of polymorphism on phonon spectra: Lattice dynamics calculations and terahertz spectroscopy of carbamazepine. *J. Phys. Chem. B*, 110:447–456, 2006.
- [46] D. A. Newnham and P. F. Taday. Pulsed Terahertz Attenuated Total Reflection Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 62:394–398, 2008.
- [47] TeraView Ltd, Cambridge, United Kingdom. *TPS spectra 3000 User's Guide*, 2009.
- [48] C. V. Raman and K. S. Krishnan. A New Type of Secondary Radiation. *Nature*, 121:501–502, 1928.
- [49] D. A. Skoog and J. J. Leary. *Instrumentelle Analytik*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1996.
- [50] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH Verlag Weinheim, 4. Auflage, 2006.
- [51] P. Hendra, C. Jones, and G. Warnes. *Fourier Transform Raman Spectroscopy - Instrumentation and Chemical Applications*. Ellis Horwood Ltd., Chichester, West Sussex, England, 1991.
- [52] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, San Diego, 1992.

- [53] W. Zinth and W. Kaiser. *Ultrashort Laser Pulses-Generation and Applications, Topics in Applied Physics* . Vol. 60, 2. Auflage., Ed. W. Kaiser, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [54] D. v.d. Linde, A. Laubereau, and W. Kaiser. Molecular vibrations in liquids: direct measurement of the molecular dephasing time ; determination of the shape of picosecond light pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 26:954–957, 1971.
- [55] A. Laubereau, G. Wochner, and W. Kaiser. Ultrafast coherent excitation and probing of molecular vibrations with isotopic substructure. *Phys. Rev. A*, 13:2212–2225, 1976.
- [56] H. R. Telle and A. Laubereau. Non-exponential vibrational dephasing of liquids in the subpicosecond time domain. *Chem. Phys. Lett.*, 94:467–470, 1983.
- [57] W. Zinth, M. C. Nuss, and W. Kaiser. Line-narrowing transient Raman technique which resolves closely spaced hydrogen-bonded aggregates. *Phys. Rev. A*, 30:1139–1141, 1984.
- [58] M. Lütgens, S. Chatzipapadopoulos, and S. Lochbrunner. Coherent anti-Stokes Raman scattering with broadband excitation and narrowband probe. *Opt. Express*, 20:6478–6487, 2012.
- [59] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Nudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople. *Gaussian 03 Revision C.02*. Gaussian Inc., Wallingford, CT, USA, 2004.
- [60] A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold. Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint. *Chem. Rev.*, 88:899–926, 1988.
- [61] F. Weinhold and C. R. Landis. *Valency and Bonding - A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*. Cambridge University Press, Cambridge, England, 2005.

- [62] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, and F. Weinhold. *NBO 5.0 Program*. Theoretical Chemistry Institute, University of Madison, Wisconsin, USA, 2001.
- [63] S. F. Boys and F. Bernardi. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.*, 19:553–566, 1970.
- [64] F. Endres, D. R. MacFarlane, and A. Abbott. *Electrodeposition from Ionic Liquids*. Wiley VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [65] M. Huelsekopf. *Experimentelle und theoretische Untersuchung der Flüssigkeitsstruktur verzweigter Alkohole*. PhD thesis, Universität Dortmund, 2002.
- [66] F. Schulte. *Theoretische und Experimentelle Untersuchungen zur Struktur von Wasser in unterschiedlichen Lösungsmitteln*. PhD thesis, Universität Dortmund, 2007.
- [67] D. W. Marquard. An algorithm for least squares estimation of nonlinear parameters. *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 11:431–441, 1963.
- [68] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2. edition, 1994.
- [69] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2. edition, 1992.
- [70] K. Ueno, H. Tokuda, and M. Watanabe. Ionicity in ionic liquids: correlation with ionic structure and physicochemical properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:1649–1658, 2010.
- [71] H. Weingärtner. Understanding Ionic Liquids at the Molecular Level: Facts, Problems, and Controversies. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47:654–670, 2008.
- [72] Jr. E. W. Castner and J. F. Wishart. Spotlight on ionic liquids. *J. Chem. Phys.*, 132(12), 2010.
- [73] M. Deetlefs, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, A. A. H. Padua, O. Sheppard, and A. K. Soper. Liquid structure of the ionic liquid 1,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethyl)sulfonylamide. *J. Phys. Chem. B*, 110:12055–12061, 2006.
- [74] C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. McMath, D. T. Bowron, and A. K. Soper. Structure of molten 1,3-dimethylimidazolium chloride using neutron diffraction. *J. Chem. Phys.*, 118:273–278, 2003.

- [75] K. Fujii, R. Kanzaki, T. Takamuku, Y. Kameda, S. Kohara, M. Kanakubo, M. Shibayam, S. Ishiguro, and Y. Umebayashi. Experimental evidences for molecular origin of low-Q peak in neutron/x-ray scattering of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ionic liquids. *J. Chem. Phys.*, 135:244502–244512, 2011.
- [76] C. Schröder, T. Rudas, G. Neumayr, W. Gansterer, and O. Steinhauser. Impact of anisotropy on the structure and dynamics of ionic liquids: A computational study of 1-butyl-3-methyl-imidazolium trifluoroacetate. *J. Chem. Phys.*, 127:044505–044514, 2007.
- [77] E. Bodo, L. Gontrani, R. Caminiti, N. V. Plechkova, K. R. Seddon, and A. Triolo. Structural Properties of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethyl)sulfonylamide Ionic Liquids: X-ray Diffraction Data and Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. B*, 114:16398–16407, 2010.
- [78] A. Triolo, A. Mandanici, O. Russina, V. Rodriguez-Mora, M. Cutroni, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, H.-J. Bleif, L. Keller, and M. A. Ramos. Thermodynamics, Structure, and Dynamics in Room Temperature Ionic Liquids The Case of 1-Butyl-3-methyl Imidazoium Hexafluorophosphate ([Bmim][PF₆]). *J. Phys. Chem. B*, 110:21357–21364, 2006.
- [79] Y. Wang, W. Jiang, T. Yan, and G. A. Voth. Understanding ionic liquids through atomistic and coarse-grained molecular dynamics simulations. *Acc. Chem. Res.*, 40:1193–1199, 2007.
- [80] J. N. A. Canongia Lopes and A. A. H. Pádua. Nanostructural Organization in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, 110:3330–3335, 2006.
- [81] A. A. H. Pádua, M. F. Costa Gomes, and J. N. A. Canongia Lopes. Molecular Solutes in Ionic Liquids: A Structural Perspective. *Acc. Chem. Res.*, 40:1087–1096, 2007.
- [82] A. Triolo, O. Russina, H.-J. Bleif, and E. Di Cola. Nanoscale Segregation in Room Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, 111:4641–4644, 2007.
- [83] O. Russina, A. Triolo, L. Gontrani, R. Caminiti, D. Xiao, Jr. L. G. Hines, R. A. Bartsch, E. L. Quitevis, N. Plechkova, and K. R. Seddon. Morphology and intermolecular dynamics of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane)sulfonylamide ionic liquids: structural and dynamic evidence of nanoscale segregation. *J. Phys. Condens. Mat.*, 21:424121, 2009.

- [84] H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. A. B. H. Susan, K. Hayamizu, and M. Watanabe. How ionic are room temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties. *J. Phys. Chem. B*, 110:19593–19600, 2006.
- [85] T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, and R. Ludwig. Ion-pair formation in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(triflyl)imide as a function of temperature and concentration. *ChemPhysChem*, 7:1944–1949, 2006.
- [86] C. Daguinet, P. J. Dyson, I. Krossing, A. Oleinikova, J. S. Slattery, C. Wakai, and H. Weingärtner. Dielectric Response of Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, 110:12682–2688, 2006.
- [87] H. Weingärtner, P. Sasisanker, C. Daguinet, P. J. Dyson, I. Krossing, J. M. Slattery, and T. Schubert. The Dielectric Response of Room-Temperature Ionic Liquids: Effect of Cation Variation. *J. Phys. Chem. B*, 111:4775–4780, 2007.
- [88] C. Schröder, C. Wakai, H. Weingärtner, and O. Steinhauser. Collective rotational dynamics in ionic liquids: A computational and experimental study of 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate. *J. Chem. Phys.*, 126:084511–084523, 2007.
- [89] S. Schroedle, G. Annat, D. R. MacFarlane, M. Forsythe, M. Buchner, and G. Hefter. Broadband dielectric response of the ionic liquid N-methyl-N-ethylpyrrolidinium dicyanamide. *Chem. Commun.*, -:1748–1750, 2006.
- [90] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, and M. Watanabe. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species. *J. Phys. Chem. B*, 108:16593–16600, 2004.
- [91] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, and M. Watanabe. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation. *J. Phys. Chem. B*, 109:6103–6110, 2005.
- [92] M. Deetlefs, K. R. Seddon, and M. Shara. Predicting physical properties of ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:642–649, 2006.
- [93] J. M. Slattery, C. Daguinet, P. J. Dyson, T. J. S. Schubert, and I. Krossing. How to predict the physical properties of ionic liquids: A volume based approach. *Angew. Chem. Int. Ed.; Angew. Chem.*, 46; 119:5384–5388; 5480–5484, 2007.
- [94] E. A. Turner, C. C. Pye, and R. D. Singer. Use of ab initio calculations toward the rational design of room temperature ionic liquids. *J. Phys. Chem. A*, 107:2277–2288, 2003.

- [95] M. Kelkar and E. J. Maginn. Calculating the Enthalpy of Vaporization for Ionic Liquid Clusters. *J. Phys. Chem. B*, 111:9424–9427, 2007.
- [96] T. Köddermann, D. Paschek, and R. Ludwig. Ionic liquids: Dissecting the enthalpies of vaporization. *ChemPhysChem*, 9:549–555, 2008.
- [97] E. R. Talaty, S. Raja, V. J. Storhaug, A. Dolle, and W. R. Carper. Raman and infrared spectra and a initio calculations of C₂₋₄MIM imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids. *J. Phys. Chem. B*, 108:13177–13184, 2004.
- [98] N. E. Heimer, R. E. Del Sesto, Z. Meng, J. S. Wilkes, and W. Robert Carper. Vibrational spectra of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids. *J. Mol. Liq.*, 124:84–95, 2006.
- [99] A. Wulf, T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, and R. Ludwig. Water vibrational bands as a polarity indicator in ionic liquids. *Z. Phys Chem.*, 220:1361–1376, 2006.
- [100] A. Wulf, K. Fumino, and R. Ludwig. Comment on “New interpretation of the CH stretching vibrations in imidazolium-based ionic liquids“. *J. Phys. Chem. A*, 114:685–686, 2010.
- [101] S. A. Katsyuba, E. E. Zvereva, A. Vidiš, and P. J. Dyson. Application of Density Functional Theory and Vibrational Spectroscopy Toward the Rational Design of Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. A*, 111:352–370, 2007.
- [102] A. Yokozeki, D. J. Kasprzak, and M. B. Shiflett. Thermal effect on C-H stretching vibrations of the imidazolium ring in ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9:5018–5026, 2007.
- [103] K. Dong and S. Zhang. Hydrogen Bonds: A Structural Insight into Ionic Liquids. *Chem.-Eur. J.*, 18:2748–2761, 2012.
- [104] K. Matsumoto and R. Hagiwara. Structural characteristics of alkyimidazolium-based salts containing fluoroanions. *J. Fluorine Chem.*, 128:317–331, 2007.
- [105] K. M. Dieter, C. J. J. Dymek, N. E. Heimer, J. W. Rovang, and J. S. Wilkes. Ionic Structure and Interactions in 1-Methyl-3-Ethylimidazolium chloride-AlCl₃. *J. Am. Chem. Soc.*, 110:2722–2726, 1988.
- [106] H. Chang, J. Jiang, W. Tsai, G. Chen, X. Yao, and S. Zhang. Hydrogen bond stabilization in 1,3-dimethylimidazolium methyl sulfate and 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate probed by high pressure: The role of charge-enhanced C-H center dot center dot center dot O interactions in the room temperature ionic liquid. *J. Phys. Chem. B*, 110:3302–3307, 2006.

- [107] K. Fumino, A. Wulf, and R. Ludwig. Strong, localized and directional hydrogen bonds fluidize ionic liquids. *Angew. Chem. Int. Ed.; Angew. Chem.*, 47; 120:8731–8734; 8859–8863, 2008.
- [108] T. Köddermann, D. Paschek, and R. Ludwig. Molecular dynamics simulations of ionic liquids: A reliable description of structure, thermodynamics and dynamics. *ChemPhysChem*, 8:2464–2470, 2007.
- [109] C. Schröder and O. Steinhauser. Simulating polarizable molecular ionic liquids with Drude oscillators. *J. Chem. Phys.*, 133:154511–154523, 2010.
- [110] J. de Andrade, E. S. Böes, and H. Stassen. Alkyl Chain Size Effects on Liquid Phase Properties of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Tetrachloroaluminate Ionic Liquids – A Microscopic Point of View from Computational Chemistry. *J. Phys. Chem. B*, 113:7541–7547, 2009.
- [111] S. Tsuzuki, H. Tokuda, K. Hayamizu, and M. Watanabe. Magnitude and Directionality of Interaction in Ion Pairs of Ionic Liquids: Relationship with Ionic Conductivity. *J. Phys. Chem. B*, 109:16474–16481, 2005.
- [112] S. Tsuzuki, H. Tokuda, and M. Mikami. Theoretical analysis of the hydrogen bond of imidazolium C₂-H with anions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9:4780–4784, 2007.
- [113] S. A. Katsyuba, P. J. Dyson, E. E. Vandyukova, A. V. Chernova, and A. Vidiš. Molecular Structure, Vibrational Spectra, and Hydrogen Bonding of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methyl-1*H*-imidazolium Tetrafluoroborate. *Helv. Chim. Acta*, 87:2556–2565, 2004.
- [114] Y. Jeong, J. Sung, C. Seo, H. Lim, H. Cheong, M. Kang, B. Moon, Y. Ouchi, and D. Kim. Structures of Ionic Liquids with Different Anions Studied by Infrared Vibration Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 112:4735–4740, 2008.
- [115] K. Dahl, G. M. Sando, D. M. Foxand T. M. Sutto, and J. C. Owrutsky. Vibrational spectroscopy and dynamics of small anions in ionic liquid solutions. *J. Chem. Phys.*, 123:084504/1–084504/11, 2005.
- [116] J.-C. Lassègues, J. Grondin, D. Cavagnat, and P. Johansson. New interpretation of the CH stretching vibrations in imidazolium-based ionic liquids. *J. Phys. Chem. A*, 113:6419–6421, 2009.
- [117] Y. Danten, M. I. Cabaco, and M. Besnard. Interaction of Water Highly Diluted in 1-Alkyl-3-methyl Imidazolium Ionic Liquids with the PF₆[−] and BF₄[−] Anions. *J. Phys. Chem. A*, 113:2873–2889, 2009.

- [118] K. Iwata, H. Okajima, S. Saha, and H. Hamaguchi. Local Structure Formation in Alkyl-imidazolium-Based Ionic Liquids as Revealed by Linear and Nonlinear Raman Spectroscopy. *Acc. Chem. Res.*, 40:1174–1181, 2007.
- [119] M. C. C. Ribeiro. Correlation between Quasielastic Raman Scattering and Configurational Entropy in an Ionic Liquid. *J. Phys. Chem. B*, 111:5008–5015, 2007.
- [120] M. C. C. Ribeiro. Low-frequency Raman spectra and fragility of imidazolium ionic liquids. *J. Chem. Phys.*, 133:024503/1–024503/6, 2010.
- [121] M. L. T. Asaki, A. Redondo, T. A. Zawodzinsk, and A. J. Taylor. Dielectric relaxation and underlying dynamics of acetonitrile and 1-ethyl-3-methylimidazolium triflate mixtures using THz transmission spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 116:10377–10385, 2002.
- [122] M. Koeberg, C.-C. Wu, D. Kim, and M. Bonn. THz dielectric relaxation of ionic liquid:water mixtures. *Chem. Phys. Lett.*, 439:60–65, 2007.
- [123] A. Dominguez-Vidal, N. Kaun, M. J. Ayora-Canada, and B. Lendl. Probing intermolecular interactions in water/ionic liquid mixtures by far-infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 111:4446–4452, 2007.
- [124] T. Buffeteau, J. Grondin, and J.-C. Lassègues Y. Danten. Imidazolium-Based Ionic Liquids: Quantitative Aspects in the Far Infrared Region. *J. Phys. Chem. B*, 114:7587–7592, 2010.
- [125] S. S. Sarangi, S. K. Reddy, and S. Balasubramanian. Low Frequency Vibrational Modes of Room Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, 115:1874–1880, 2011.
- [126] K. Fumino, A. Wulf, and R. Ludwig. The cation-anion interaction in ionic liquids probed by far infrared spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.; Angew. Chem.*, 47; 120:3830–3834; 3890–3894, 2008.
- [127] A. Wulf, K. Fumino, R. Ludwig, and P. F. Taday. Combined THz, FIR and Raman spectroscopy studies of imidazolium-based ionic liquids covering the frequency range 2-300 cm^{-1} . *ChemPhysChem*, 11:349–353, 2010.
- [128] A. Wulf, K. Fumino, and R. Ludwig. Spectroscopic evidence for an enhanced anion-cation interaction due to hydrogen bonding. *Angew. Chem. Int. Ed.; Angew. Chem.*, 49; 122:449–453; 459–463, 2010.
- [129] K. Fumino, A. Wulf, S. P. Verevkin, A. Heintz, and R. Ludwig. Estimating Enthalpies of Vaporization of Imidazolium-Based Ionic Liquids from Far-Infrared Measurements. *ChemPhysChem*, 11:1623–1626, 2010.

- [130] R. A. Sheldon. Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art. *Green Chem.*, 7:267–278, 2005.
- [131] Q.-G. Zhang, N.-N. Wang, and Z.-W. Yu. The Hydrogen Bonding Interactions between the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ethyl Sulfate and Water. *J. Phys. Chem. B*, 114:4747–4754, 2010.
- [132] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, and T. Welton. Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3:5192–5200, 2001.
- [133] A. L. Sturlaugson, K. S. Fruchey, and M. D. Fayer. Orientational Dynamics of Room Temperature Ionic Liquid/Water Mixtures: Water-Induced Structure. *J. Phys. Chem. B*, 116:1777–1787, 2012.
- [134] J. A. Widegren, A. Laesecke, and J. W. Magee. The effect of dissolved water on the viscosities of hydrophobic room-temperature ionic liquids. *Chem. Comm.*, 2005:1610–1612, 2005.
- [135] N. D. Khupse and A. Kumar. The Cosolvent-Directed Diels-Alder Reaction in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. A*, 115:10211–10217, 2011.
- [136] N. D. Khupse and A. Kumar. Delineating Solute-Solvent Interactions in Binary Mixtures of Ionic Liquids in Molecular Solvents and Preferential Solvation Approach. *J. Phys. Chem. B*, 115:711–718, 2011.
- [137] L. A. S. Ries, F. A. do Amaral, K. Matos, M. A. Martini, M. O. de Souza, and R. F. de Souza. Evidence of change in the molecular organization of 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid solutions with the addition of water. *Polyhedron*, 27:3287–3293, 2008.
- [138] Q.-G. Zhang, N.-N. Wang, S.-L. Wang, and Z.-W. Yu. Hydrogen Bonding Behaviors of Binary Systems Containing the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Trifluoroacetate and Water/Methanol. *J. Phys. Chem. B*, 115:11127–11136, 2011.
- [139] C. G. Hanke, N. A. Atamas, and R. M. Lynden-Bell. Solvation of small molecules in imidazolium ionic liquids: a simulation study. *Green Chem.*, 4:107–111, 2002.
- [140] J. N. A. Canongia Lopes, M. F. C. Gomes, and A. A. H. Padua. Nonpolar, polar, and associating solutes in ionic liquids. *J. Phys. Chem. B*, 110:16816–16818, 2006.
- [141] X. Zhu, H. Sun, D. Zhang, and C. Liu. Theoretical study on the interactions between methanol and imidazolium-based ionic liquids. *J. Mol. Modeling*, 17:1997–2004, 2011.

- [142] J. M. Crosthwaite, S. N. V. K. Aki, E. J. Maginn, and J. F. Brennecke. Liquid phase behavior of imidazolium-based ionic liquids with alcohols. *J. Phys. Chem. B*, 108:5113–5119, 2004.
- [143] J. M. Crosthwaite, S. N. V. K. Aki, E. J. Maginn, and J. F. Brennecke. Liquid phase behavior of imidazolium-based ionic liquids with alcohols: effect of hydrogen bonding and non-polar interactions. *Fluid Phase Equilibr.*, 228:303–309, 2005.
- [144] J. M. Crosthwaite, M. J. Muldoon, S. N. V. K. Aki, E. J. Maginn, and J. F. Brennecke. Liquid phase behavior of ionic liquids with alcohols: Experimental studies and modeling. *J. Phys. Chem. B*, 110:9354–9361, 2006.
- [145] I. Kilpelainen, H. Xie, A. King, M. Granstrom, S. Heikkinen, and S. Argyropoulos. Dissolution of Wood in Ionic Liquids. *J. Agr. Food Chem.*, 55:9142–9148, 2007.
- [146] I. Maha. Preparation of cellulose and cellulose derivative azo compounds. *Cellulose*, 9:337–349, 2002.
- [147] G. W. Huber, S. Iborra, and A. Corma. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chem. Rev.*, 106:4044–4098, 2006.
- [148] W. K. Czaja, D. J. Young, M. Kawecki, and R. M. Brown Jr. The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications. *Biomacromolecules*, 8:1–12, 2007.
- [149] K. Y. Lee and D. J. Mooney. Hydrogels for Tissue Engineering. *Chem. Rev.*, 101:1869–1879, 2001.
- [150] D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, and A. Bohn. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chem. Int. Ed.; Angew. Chem.*, 44; 117:3358–3393; 3422–3458, 2005.
- [151] R. G. Zhdankov. Hydrogen bonds and structure of carbohydrates. *J. Mol. Struct.*, 270:523–539, 1992.
- [152] H. Zhang, J. Wu, J. Zhang, and J. S. He. 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose. *Macromolecules*, 38:8272–8277, 2005.
- [153] L. Feng and Z.-I. Chen. Research progress on dissolution and functional modification of cellulose in ionic liquids. *J. Mol. Liq.*, 142:1–5, 2008.
- [154] I. Diddens, B. Murphy, M. Krisch, and M. Mueller. Anisotropic Elastic Properties of Cellulose Measured Using Inelastic X-ray Scattering. *Macromolecules*, 41:9755–9759, 2008.

- [155] A. Pinkert, K. N. Marsh, and S. Pang. Reflections on the Solubility of Cellulose. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49:11121–11130, 2010.
- [156] T. Heinze and A. Koschella. Solvents applied in the field of cellulose chemistry: A mini review. *Polimeros*, 15:84–90, 2005.
- [157] K. Saalwachter, W. Burchard, P. Klufers, G. Kettenbach, P. Mayer, D. Klemm, and S. Dugarmaa. Cellulose Solutions in water Containing Metal Complexes. *Macromolecules*, 33:4094–4107, 2000.
- [158] T. Heinze. New ionic polymers by cellulose functionalization. *Macromol. Chem. Phys.*, 199:2341–2364, 1998.
- [159] H. Leipner, S. Fischer, E. Brendler, and W. Voigt. Structural changes of cellulose dissolved in molten salt hydrates. *Macromol. Chem. Phys.*, 201:2041–2049, 2000.
- [160] D. Loubinoux and S. Chaunis. An experimental Approach to Spinning new Cellulose Fibers with N-Methylmorpholine-Oxide as a solvent. *Text. Res. J.*, 57:61–65, 1987.
- [161] C. L. McCormick, P. A. Callais, and B. H. Hutchinson. Solution studies of Cellulose in Lithium-Chloride and N,N-Dimethylacetamide. *Macromolecules*, 18:2394–2401, 1985.
- [162] T. Heinze, R. Dicke, A. Koschella, A. H. Kull, E. A. Klohr, and W. Koch. Effective preparation of cellulose derivatives in a new simple cellulose solvent. *Macromol. Chem. Phys.*, 201:627–631, 2000.
- [163] B. A. P. Ass, E. Frollini, and T. Heinze. Studies on the homogeneous acetylation of cellulose in the novel solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride trihydrate. *Macromol. Biosci.*, 4:1008–1013, 2004.
- [164] S. Köhler and T. Heinze. New solvents for cellulose: Dimethyl sulfoxide/ammonium fluorides. *Macromol. Biosci.*, 7:307–314, 2007.
- [165] T. Rosenau, A. Potthast, H. Sixta, and P. Kosma. The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system NMMO/cellulose (Lyocell process). *Prog. Polym. Sci.*, 26:1763–1837, 2001.
- [166] B. Kosan, C. Michels, and F. Meister. Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids. *Cellulose*, 15:59–66, 2008.
- [167] A. Pinkert, K. N. Marsh, S. Pang, and M. P. Staiger. Ionic Liquids and their Interaction with Cellulose. *Chem. Rev.*, 109:6712–6728, 2009.

- [168] M. Zavrel, D. Bross, M. Funke, J. Buechs, and A. C. Spiess. High-throughput screening for ionic liquids dissolving (ligno-)cellulose. *Bioresource Technol.*, 100:2580–2587, 2009.
- [169] B. Kosan, S. Dorn, F. Meister, and T. Heinze. Preparation and Subsequent Shaping of Cellulose Acetates Using Ionic Liquids. *Macromol. Mater. Eng.*, 295:676–681, 2010.
- [170] Y. Fukaya, A. Sugimoto, and H. Ohno. Superior solubility of polysaccharides in low viscosity, polar, and halogen-free 1,3-dialkylimidazolium formates. *Biomacromolecules*, 7:3295–3297, 2006.
- [171] Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Wada, and H. Ohno. Cellulose dissolution with polar ionic liquids under mild conditions: required factors for anions. *Green Chem.*, 10:44–46, 2008.
- [172] A. Xu, J. Wang, and H. Wang. Effects of anionic structure and lithium salts addition on the dissolution of cellulose in 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquid solvent systems. *Green Chem.*, 12:268–275, 2010.
- [173] S. D. Zhu, Y. X. Wu, Q. M. Chen, Z. N. Yu, C.W. Wang, S. W. Jin, Y. G. Ding, and G. Wu. Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review. *Green Chem.*, 8:325–327, 2006.
- [174] N. Sun, M. Rahman, Y. Qin, M. L. Maxim, H. Rodriguez, and R. D. Rogers. Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. *Green Chem.*, 11:646–655, 2009.
- [175] C. Tsiptsias and C. Panayiotou. Preparation of cellulose-nanohydroxyapatite composite scaffolds from ionic liquid solutions. *Carbohydr. Polym.*, 74:99–105, 2008.
- [176] S. Köhler, T. Liebert, M. Schoebitz, J. Schaller, F. Meister, W. Guenther, and T. Heinze. Interactions of ionic liquids with polysaccharides 1. Unexpected acetylation of cellulose with 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. *Macromol. Rapid Commun.*, 28:2311–2317, 2007.
- [177] J. Wu, J. Zhang, H. Zhang, J. S. He, Q. Ren, and M. Guo. Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid. *Biomacromolecules*, 5:266–268, 2004.
- [178] M. Gericke, J. Schaller, T. Liebert, P. Fardim, F. Meister, and T. Heinze. Studies on the tosylation of cellulose in mixtures of ionic liquids and a co-solvent. *Carbohydr. Polym.*, 89:526–536, 2012.

- [179] S. Barthel and T. Heinze. Acylation and carbanilation of cellulose in ionic liquids. *Green Chem.*, 8:301–306, 2006.
- [180] B. R. Caes, J. B. Binder, J. J. Blank, and R. T. Raines. Separable fluorous ionic liquids for the dissolution and saccharification of cellulose. *Green Chem.*, 13:2719–2722, 2011.
- [181] R. G. Snyder, H. L. Strauss, and C. A. Elliger. Carbon-hydrogen stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 1. Long, disordered chain. *J. Phys. Chem.*, 86:5145–5150, 1982.
- [182] R. A. Macphail, H. L. Strauss, R. G. Snyder, and C. A. Elliger. Carbon-hydrogen stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 2. Long, all-trans chains. *J. Phys. Chem.*, 88:334–341, 1984.
- [183] J. Grondin, J.-C. Lassegues, D. Cavagnat, T. Buffeteau, P. Johansson, and R. Holomb. Revisited vibrational assignments of imidazolium-based ionic liquids. *J. Raman Spectrosc.*, 42:733–743, 2011.
- [184] A. Wulf, K. Fumino, D. Michalik, and R. Ludwig. IR and NMR Properties of Ionic Liquids: Do They Tell Us the Same Thing? *ChemPhysChem*, 8:2265–2269, 2007.
- [185] M. G. Del Popolo and G. A. Voth. On the Structure and Dynamics of Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, 108:1744–1752, 2004.
- [186] Z. Liu, S. Huang, and W. Wang. A Refined Force Field for Molecular Simulation of Imidazolium Based Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, 108:12978–12989, 2004.
- [187] S. M. Urahata and C. C. Ribeiro. Structure of ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations: A systematic computer simulation study. *J. Chem. Phys.*, 120:1855–1863, 2004.
- [188] J. D. Tubbs and M. M. Hoffmann. Ion pair formation of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(triflyl)imide in low dielectric media. *J. Solut. Chem.*, 33:381–394, 2004.
- [189] G. A. Jeffrey. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, Inc., New York, USA, 1997.
- [190] K. Giese, M. Petkovic, H. Naundorf, and O. Kühn. Multidimensional Quantum Dynamics and Infrared Spectroscopy of Hydrogen Bonds. *Phys. Rep.*, 430:211–276, 2006.

- [191] Y. Kohno and H. Ohno. Ionic liquid/water mixtures: from hostility to conciliation. *Chem. Comm.*, 48:7119–7130, 2012.
- [192] J. P. Hallett and T. Welton. Room-Temperature Ionic Liquids- Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.*, 111:3508–3576, 2011.
- [193] A. Mele, C. D. Tran, and S. H. de Paoli Lacerda. The Structure of a Room-Temperature Ionic Liquid with and without Trace Amounts of Water: The Role of CH-O and CH-F Interactions in 1-n-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate. *Angew. Chem. Int. Ed.; Angew. Chem.*, 42; 115:4364–4366; 4500–4502, 2003.
- [194] Y. Imai, H. Abe, and Y. Yoshimura. X-ray diffraction study of Ionic Liquid based Mixtures. *J. Phys. Chem. B*, 113:2013–2018, 2009.
- [195] T. L. Greaves, D. F. Kennedy, A. Weerawardena, N. M. K. Tse, N. Kirby, and C. J. Drummond. Nanostructured protic Ionic Liquids retain Nanoscale Features in aqueous solution while Precursor Bronsted Acids and Bases exhibit different Behavior. *J. Phys. Chem. B*, 115:2055–2066, 2011.
- [196] B. L. Bhargava, Y. Yasaka, and M. L. Klein. Computational studies of room temperature ionic liquid-water mixtures. *Chem. Comm.*, 47:6228–6241, 2011.
- [197] T. Mendez-Morales, J. Carrete, O. Cabeza, L. J. Gallego, and L. M. Varela. Molecular dynamics simulation of the structure and dynamics of water-1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid mixtures. *J. Phys. Chem. B*, 115:6995–7008, 2011.
- [198] M. Klähn, C. Stüber, A. Seduraman, and P. Wu. What determines the miscibility of ionic liquids with water? Identification of the underlying factors to enable a straightforward prediction. *J. Phys. Chem. B*, 114:2856–2868, 2010.
- [199] D. Chandler. Hydrophobicity: Two faces of water. *Nature*, 417:491, 2002.
- [200] D. Chandler. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly. *Nature*, 437:640–647, 2005.
- [201] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorg. Chem.*, 35:1168–1178, 1996.
- [202] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, and R. D. Rogers. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chem.*, 3:156–164, 2001.

- [203] N. V. Ignat'ev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, G. Bissky, and H. Willner. New ionic liquids with tris(perfluoroalkyl)trifluorophosphate (FAP) anions. *J. Fluorine Chem.*, 126:1150–1159, 2005.
- [204] A. M. O'Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, and R. G. Compton. Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data*, 53:2884–2891, 2008.
- [205] E. Zoidis, J. Yarwood, T. Tassaing, Y. Danten, and M. Besnard. Vibrational spectroscopic studies on the state of Aggregation of Water in Carbon-Tetrachloride, in Dioxane and in the mixed-solvents. *J. Mol. Liq.*, 64:197–210, 1995.
- [206] P. Backx and S. Goldman. Water/water-d₂ solubility isotope effects. An estimate of the extent of nonclassical rotational behavior of water, when dissolved in benzene or carbon tetrachloride. *J. Phys. Chem.*, 85:2975–2979, 1981.
- [207] S. G. Kazarian, N. M. B. Flichy, D. Coombs, and G. Poulter. Potential of ATR-IR spectroscopy in applications to supercritical fluids and liquefied gases. *Am. Lab.*, 33:44–49, 2001.
- [208] T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, and R. Ludwig. The association of water in ionic liquids: A reliable measure of polarity. *Angew. Chem. Int. Ed.; Angew. Chem.*, 45; 118:3697–3702; 3780–3785, 2006.
- [209] C. Wakai, A. Oleinikova, M. Ott, and H. Weingärtner. How polar are ionic liquids? Determination of the static dielectric constant of imidazolium based ionic liquid by microwave dielectric spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 109:17028–17030, 2005.
- [210] R. Ludwig. Water: From Clusters to the Bulk. *Angew. Chem. Int. Ed.; Angew. Chem.*, 40; 113:1808–1827; 1856–1876, 2001.
- [211] J. Riemenschneider and R. Ludwig. Comment on Isotope effects in liquid water by infrared spectroscopy. IV. No free OH groups in liquid water. *J. Chem. Phys.*, 135:117101, 2011.
- [212] T. Cremer, C. Kolbeck, K. R. J. Lovelock, N. Paape, R. Wölfel, P. S. Schulz, P. Wasserscheid, H. Weber, J. Thar, B. Kirchner, F. Maier, and H. Steinrück. Towards a Molecular Understanding of Cation-Anion Interactions - Probing the Electronic Structure of Imidazolium Ionic Liquids by XPS, NMR and Theory. *Chem.-Eur. J.*, 16:9018–9033, 2010.

- [213] S. C. Valvani, S. H. Yalkowsky, and T. J. Koseman. Solubility and partitioning: IV Aqueous solubility and octanol-water partition coefficients of liquid non-electrolytes. *J. Pharm. Sci.*, 70:502–507, 1981.
- [214] A. Heintz, J. K. Lehmann, C. Wertz, and J. Jacquemin. Liquid-Liquid Equilibria of Binary Mixtures of [C₂MIM][NTf₂] with Propan-1-ol, Butan-1-ol, and Pentan-1-ol, and [C₄MIM][NTf₂] with Cyclohexanol and 1,2-Hexanediol Including Studies of the Influence of Water. *J. Chem. Eng. Data*, 50:956–960, 2005.
- [215] T. Takamuku, Y. Honda, K. Fujii, and S. Kittaka. Aggregation of Imidazolium Ionic Liquids in Molecular Liquids Studied by Small-Angle Neutron Scattering and NMR. *Anal. Sci.*, 24:1285–1290, 2008.
- [216] T. Shimomura, K. Fujii, and T. Takamuku. Effects of Alkyl-chain Length on Mixing State of Imidazolium-based Ionic Liquid-Methanol Solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:12316–12324, 2010.
- [217] O. Kristiansson. Investigation of the OH stretching vibration of CD₃OH in CCl₄. *J. Mol. Struct.*, 477:105–111, 1999.
- [218] C. Roth, A. Rose, and R. Ludwig. Ionic liquids can be more hydrophobic than chloroform or benzene. *ChemPhysChem*, DOI:10.1002/cphc.201200436., 2012.
- [219] K. Fumino, A. Wulf, and R. Ludwig. Hydrogen Bonding in Protic Ionic Liquids: Reminiscent of Water. *Angew. Chem. Int. Ed.; Angew. Chem.*, 48; 121:3184–3186; 3230–3233, 2009.
- [220] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak. Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath. *J. Chem. Phys.*, 81:3684–3690, 1984.
- [221] E. Lindahl, B. Hess, and D. van der Spoel. GROMACS 3.0: a package for molecular simulation and trajectory analysis. *J. Mol. Modeling*, 7:306–317, 2001.
- [222] B. Chen, J. J. Potoff, and J. I. Siepmann. Monte Carlo Calculations for Alcohols and Their Mixtures with Alkanes. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 5. United-Atom Description of Primary, Secondary, and Tertiary Alcohols. *J. Phys. Chem. B*, 105:3093–3104, 2001.
- [223] R. Ludwig. The Structure of Liquid Methanol. *ChemPhysChem*, 6:1369–1375, 2005.
- [224] R. Ludwig. Isotopic Quantum Effects in Liquid Methanol. *ChemPhysChem*, 6:1376–1380, 2005.

- [225] J. D. Smith, C. D. Cappa, K. R. Wilson, R. C. Cohen, P. L. Geissler, and R. J. Saykally. United description of temperature-dependent hydrogen-bond rearrangements in liquid water. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 102:14171–14174, 2005.
- [226] J. D’Ans and E. Lax, editors. *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. 2. Auflage Springer Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1949.
- [227] M. Lopez-Pastor, M. J. Ayora-Canada, M. Valcarel, and B. Lendl. Association of Methanol and Water in Ionic Liquids Elucidated by Infrared Spectroscopy Using Two-Dimensional Correlation and Multivariate Curve Resolution. *J. Phys. Chem.*, 110:10896–10902, 2006.
- [228] F. J. Llewellyn, E. G. Cox, and T. H. Goodwin. The crystalline structure of the sugars. Part IV. Pentaerythritol and the hydroxyl bond. *J. Chem. Soc.*, -:883–894, 1937.
- [229] T. Bhattacharya and S. M. Sharma. High-pressure Raman investigations of phase transformations in pentaerythritol (C(CH₂OH)(4)). *J. Phys. Condens. Mat.*, 14:10367–10375, 2002.
- [230] S. K. Deb, A. Banerji, R.J. Kshirsagar, S. M. Sharma, P. Dumas, T. Marin, J. C. Chervin, and B. Canny. High pressure study of pentaerythritol: A synchrotron infrared study. *Infrared Phys. Techn.*, 49:82–87, 2006.
- [231] P. Ramamoorthy and N. Krishnamurthy. Vibration spectrum of pentaerythritol. *Spectrochim. Acta Part A*, 53:655–663, 1997.
- [232] M. P. Marzocchi and E. Castellu. Vibrational Crystal spectra of Pentaerythritol-D₀ and Pentaerythritol-D₄. *J. Mol. Struct.*, 9:129–137, 1971.
- [233] D. K. Benson, R. W. Burrows, and J. D. Webb. Solid-State Phase-Transitions in Pentaerythritol and related polyhydric Alcohols. *Solar Energy Materials*, 13:133–152, 1986.
- [234] K. Tsuji, H. Yamada, K. Suzuki, and I. Nitta. Attenuated total reflection spectra of pentaerythritol single crystal. *Spectrochim. Acta Part A*, 26:475–482, 1970.
- [235] H. Zhao, G. A. Baker, Z. Song, O. Olubajo, T. Crittle, and D. Peters. Designing enzyme-compatible ionic liquids that can dissolve carbohydrates. *Green Chem.*, 10:696–705, 2008.
- [236] A. Ostlund, D. Lundberg, L. Nordstierna, K. Holmberg, and M. Nyden. Dissolution and Gelation of Cellulose in TBAF/DMSO Solutions: The Roles of Fluoride Ions and Water. *Biomacromolecules*, 10:2401–2407, 2009.

- [237] D. Holbrey, W. M. Reichert, and R. D. Rogers. Crystal structures of imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid' salts: the first organic salt with a cis-TFSI anion conformation. *Dalton Trans.*, -:2267–2271, 2004.
- [238] T. Don, J. Dunstan, J. Caja, and V. Katovic. Developement of low melting Ionic Liquids Compositions using mixtures of imidazolium and pyrazolium Ionic Liquids. *Proceedings Electrochem. Soc.*, 24:312–325, 2004.
- [239] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, and A. B. McEwen. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochim. Acta*, 357-358:97–102, 2000.
- [240] C. Roth, T. Peppel, K. Fumino, M. Köckerling, and R. Ludwig. The importance of hydrogen bonds for the structure of ionic liquids: Single-crystal x-ray diffraction and transmission and attenuated total reflection spectroscopy in the terahertz region. *Angew. Chem. Int. Ed.; Angew. Chem.*, 49; 122:10221–10224; 10419–10423, 2010.
- [241] H. Ohno and M. Yoshizawa. Ion conductive characteristics of ionic liquids prepared by neutralization of alkylimidazoles. *Solid State Ionics*, 154-155:303–309, 2002.
- [242] P. A. Z. Suarez, S. Einloft, J. E. L. Dullius, R. F. de Souza, and J. Dupont. Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1- n-butyl-3-methylimidazolium cation. *J. Chim. Phys.*, 95:1626–1639, 1998.
- [243] J. Dupont. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *J. Braz. Chem. Soc.*, 15:341–350, 2004.
- [244] M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, and Y. Zhou. Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures. *Angew. Chem. Int. Ed.; Angew. Chem.*, 43; 116:4988–4992; 5096–5100, 2004.
- [245] P. Hunt. Why Does a Reduction in Hydrogen Bonding Lead to an Increase in Viscosity for the 1-Butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-Based Ionic Liquids? *J. Phys. Chem. B*, 111:4844–4853, 2007.
- [246] T. Endo, T. Kato, and K. Nishikawa. Effects of Methylation at the 2 Position of the Cation Ring on Phase Behaviors and Conformational Structures of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, 114:9201 – 9208, 2010.
- [247] K. Noack, P. S. Schulz, N. Paape, J. Kiefer, P. Wasserscheid, and A. Leipertz. The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:14153–14161, 2010.

- [248] C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl, and H. J. Gores. Fractional Walden rule for ionic liquids: Examples from recent measurements and a critique of the so-called ideal KCl line for the Walden plot. *J. Chem. Eng. Data*, 55:1784–1788, 2010.
- [249] D. H. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strechan, Y. U. Paulechka, A. Tschersich, S. P. Verevkin, and A. Heintz. Experimental vapor pressures of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a correlation scheme for estimation of vaporization enthalpies of ionic liquids. *J. Phys. Chem. A*, 110:7303–7306, 2006.
- [250] T. Nishida, Y. Tashiro, and M. Yamamoto. Physical and electrochemical properties of 1-Alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte. *J. Fluorine Chem.*, 120:135–141, 2003.
- [251] E. Rilo, J. Pico, S. Garcia-Garabal, L. M. Varela, and O. Cabeza. Density and surface tension in binary mixtures of C_n MIM- BF_4 ionic liquids with water and ethanol. *Fluid Phase Equilib.*, 285:83–89, 2009.
- [252] H. Sifaoui, A. Ait-Kaci, A. Modarressi, and M. Rogalski. Solid liquid equilibria of three binary systems: 1-Ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate + 2-phenylimidazole, or 4,5-diphenylimidazole or 2,4,5-triphenylimidazole. *Thermochim. Acta*, 456:114–119, 2007.
- [253] R. Taguchi, H. Machida, Y. Sato, and R. L. Smith. High-Pressure Densities of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphates and 1-Alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborates at Temperatures from (313 to 473) K and at Pressures up to 200 MPa . *J. Chem. Eng. Data*, 54:22–27, 2009.
- [254] Q.-S. Liu, J. Tong, Z.-C. Tan, U. Welz-Biermann, and J.-Z. Yang. Density and Surface Tension of Ionic Liquid $[C_2mim][PF_3(CF_2CF_3)_3]$ and Prediction of Properties $[C_nmim][PF_3(CF_2CF_3)_3]$ ($n = 1,3,4,5,6$). *J. Chem. Eng. Data*, 55:2586–2589, 2010.
- [255] J. Palgunadi, J. E. Kang, D. Q. Nguyen, J. H. Kim, B. K. Min, S. D. Lee, H. Kim, and H. S. Kim. Solubility of CO_2 in dialkylimidazolium dialkylphosphate ionic liquids. *Thermochim. Acta*, 494:94–98, 2009.
- [256] J. M. Pringle, J. Golding, C. M. Forsyth, G. B. Deacon, M. Forsyth, and D. R. MacFarlane. Physical trends and structural features in organic salts of the thiocyanate anion. *J. Mater. Chem.*, 12:3475–3480, 2002.
- [257] G. McHale, C. Hardacre, R. Ge, N. Doy, R. W. K. Allen, J. M. MacInnes, M. R. Bown, and M. I. Newton. Density-Viscosity Product of Small-Volume Ionic Liquid

Samples Using Quartz Crystal Impedance Analysis. *Anal. Chem.*, 80:5806–5811, 2008.

- [258] U. Domanska and M. Laskowska. Phase equilibria and volumetric properties of (1-Ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate + alcohol or water) binary systems. *J. Solut. Chem.*, 37:1271–1287, 2008.
- [259] A. Wandschneider, J. K. Lehmann, and A. Heintz. Surface Tension and Density of Pure Ionic Liquids and Some Binary Mixtures with 1-Propanol and 1-Butanol. *J. Chem. Eng. Data*, 53:596–599, 2008.
- [260] T. Peppel, C. Roth, K. Fumino, D. Paschek, M. Köckerling, and R. Ludwig. The role of hydrogen bonding defects on the properties of ionic liquids. *Angew. Chem. Int. Ed.; Angew. Chem.*, 50; 123:6661–6665; 6791–6795, 2011.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

- C. Roth, T. Peppel, K. Fumino, M. Köckerling, R. Ludwig: The importance of H-bonds for the structure of ionic liquids studied by single crystal X-ray diffraction, transmission and attenuated total reflection spectroscopy in the terahertz region. *Angew. Chem. Int. Ed.*, *49*, 10221-10224, **2010**; *Angew. Chem.*, *122*, 10419-10423, **2010**
- T. Peppel, C. Roth, K. Fumino, D. Paschek, M. Köckerling, R. Ludwig: The influence of H-bond defects on the properties of ionic liquids. *Angew. Chem. Int. Ed.*, *50*, 6661-6665, **2011**; *Angew. Chem.*, *123*, 6791-6795, **2011**
- S. Reimann, M. Sharif, K. Wittler, L. R. Knöpke, A. E. Surkus, C. Roth, A. Villinger, R. Ludwig, P. Langer: 1-(Arylalkenyl)pyrenes: Synthesis, Structure, Photophysical, Theoretical and Electrochemical Investigations. *Eur. J. Org. Chem.*, 5261-5271, **2011**
- Z. Papanyan, C. Roth, D. Paschek, R. Ludwig: Understanding the dissolution of polyols by ionic liquids using the example of a well-defined model compound. *ChemPhysChem*, *12*, 2400-2404, **2011**
- C. Roth, A. Appelhagen, N. Jobst, R. Ludwig: Microheterogeneities in Ionic-Liquid-Methanol Solutions studied by FTIR Spectroscopy, DFT Calculations and Molecular Dynamics Simulations. *ChemPhysChem*, *13*, 1708-1717, **2012**
- C. Roth, A. Rose, R. Ludwig: Ionic Liquids can be more hydrophobic than Chloroform or Benzene. *ChemPhysChem*, *13*, 3102-3105, **2012**
- C. Roth, S. Chatzipapadopoulos, D. Kerle, F. Friedriszik, M. Lütgens, S. Lochbrunner, O. Kühn, R. Ludwig: Hydrogen Bonding in Ionic Liquids Probed by Linear and Nonlinear Vibrational Spectroscopy. *New J. Phys.*, *accepted* **2012**

Präsentationen

- C. Roth, Daniela Kerle: Charakterisierung ionischer Flüssigkeiten mittels Infrarot-Spektroskopie und Molekulardynamischer Simulationen, Physik Graduierten Kolloquium in Rostock, 07. Januar **2010** (Vortrag)
- C. Roth: Charakterisierung ionischer Flüssigkeiten mittels Infrarot-Spektroskopie Workshop in Bad Malente, 16. Februar **2010** (Vortrag)

- C. Roth, R. Ludwig, S. Lochbrunner: 2-dimensionale CARS-Spektroskopie komplexer Systeme, 25.03.2010 2. Interdisziplinäres Forschungsseminar im Leibniz-Institut für Ostseeforschung in Warnemünde, 25. März 25.03.2010 **2010** (Poster)
- C. Roth: Structures in Fluid Coulomb systems using the example of Ionic Liquids, SFB 652 Jahresberichte in Plau am See, 30. September **2010** (Vortrag)
- C. Roth: The dissolution power of ionic liquids probed by ATR-spectroscopy, Workshop in Bad Malente, 21. März **2011** (Vortrag)
- C. Roth, Z. Papanyan, R. Ludwig: Understanding the dissolution of polyols by ionic liquids using the example of a well defined model compound, Zwischenbericht im SPP 1191 Ionic Liquids der DFG in Potsdam, 31. März **2011** (Poster)
- C. Roth: The dissolution power of ionic liquids probed by ATR-spectroscopy, Interdisziplinäres Doktorandenseminar für die Stipendiaten des Departments Life, Light and Matters in Rostock, 05. April **2011** (Vortrag)
- C. Roth: Das Lösungsvermögen von Ionischen Flüssigkeiten untersucht mittels ATR-Spektroskopie, Seminar der Physikalischen Chemie in Rostock, 06. Mai **2011** (Vortrag)
- C. Roth, A. Appelhagen, N. Jobst, R. Ludwig: Micro heterogeneities in ionic liquids studies by FTIR spectroscopy, DFT calculations and Molecular Dynamics simulations, Bunsentagung 2011 in Berlin, 03. Juni **2011** (Poster)
- C. Roth: The role of defects on the physical properties of ionic liquids, Bunsentagung 2011 in Berlin, 04. Juni **2011** (Vortrag)
- C. Roth: Terahertz-Time-Domain-Spektroskopie (THz-TDS) von Flüssigkeiten und Festkörpern, Workshop in Bad Malente, 29. Februar **2012** (Vortrag)
- C. Roth, A. Rose, R. Ludwig: Ionic Liquids can be more hydrophobic than chloroform or benzene, Zwischenbericht im SPP 1191 Ionic Liquids der DFG in Warnemünde, 23. April **2012** (Poster)
- C. Roth, A. Rose, R. Ludwig: Ionic Liquids can be more hydrophobic than chloroform or benzene, Bunsentagung 2012 in Leipzig, 18. Mai **2012** (Poster)