

# NMR-spektroskopische Untersuchungen von Lösungen polarer Stoffe in ionischen Flüssigkeiten

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



vorgelegt von  
Matthias Strauch,  
geboren am 28.03.1986 in Wolgast

Eingereicht: Rostock, Dezember 2018

Kolloquium durchgeführt: Rostock, April 2019

1. Gutachter: Prof. Dr. Ralf Ludwig, Universität Rostock, Institut für Chemie, Physikalische Chemie
2. Gutachter: Prof. Dr. Roland Winter, Technische Universität Dortmund, Fakultät für Chemie und Chemische Biologie, Physikalische Chemie I



*I am sure my fellow-scientists  
will agree with me if I say that  
whatever we were able to achieve  
in our later years had its origin  
in the experiences of our youth  
and in the hopes and wishes  
which were formed before and during  
our time as students.*

[Felix Bloch (1905 – 1983)]



# Danksagungen

Die Entstehung dieser Arbeit war nur durch die Unterstützung vieler Personen möglich, denen ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

An erster Stelle sei hierbei Prof. Dr. Ralf Ludwig genannt, der mir nicht nur die Möglichkeit gab, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen, sondern stets ein offenes Ohr für Fragen und Probleme hatte. Seine Begeisterung für die Ergebnisse und seine positive Grundeinstellung haben mich gelehrt auch in vermeintlichen Fehlschlägen neue Entdeckungen zu sehen und diese mit dem gleichen Enthusiasmus zu behandeln wie die gewünschten Ergebnisse.

Ein großes Dankeschön gilt Dr. Alexander Wulf, der stets einen Rat für mich hatte wenn ich einmal nicht weiter wusste, egal ob es sich dabei um wissenschaftliche, technische oder Persönliche Probleme handelte. Es war eine Freude mit ihm zusammenzuarbeiten, vor allem weil er mir gezeigt hat bei der Ernsthaftigkeit, die die Wissenschaft erfordert, nicht den Humor zu verlieren und immer ein bisschen weiter zu denken als nur bis zur nächsten Messung.

Eine besondere Hervorhebung und meinen tief empfundenen Dank hat an dieser Stelle Dr. Dirk Michalik verdient. Nur durch sein Engagement, sein Wissen um die Feinheiten der NMR und seine Zuverlässigkeit war es möglich, Messungen in diesem Umfang anzufertigen. Durch ihn habe ich viel über Messungen und Auswertungen in der NMR gelernt.

Des weiteren möchte ich Anika Wilhelms, Anne Hallmann und Dagmar Klassen meinen Dank aussprechen, die mich als Physiker und Dauer-Nachfrager als Neuling in der Chemie und auf dem Gebiet der ionischen Flüssigkeiten immer unterstützt haben und mir so den Einstieg in die spannende Welt der Chemie erleichtert haben.

Abschließend möchte ich an dieser Stelle auch allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Ludwig danken. Die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Gespräche über die verschiedenen Forschungsschwerpunkte werden mir noch lange in Erinnerung bleiben. Ich danke, in beliebiger Reihenfolge, Dr. Anne Strate, Dr. Stella Schmode, Vivian Overbeck, Dr. Daniela Kerlé, Dr. Enrico Barsch, Peter Stange, Andreas Appelhagen, Dr. Silke Heckhausen, Dr. Christian Roth, Dr. Christoph Kubis, Dr. Dietmar Pascheck, Elias Reiter, Steffen Fischer, Anne-Marie Bonsa, Dr. Majid N. Jorabchi, Wigbert Polet, Benjamin Golub, Jan Neumann, Elisabeth Oberem, Thomas Nieman, Dr. Elaine Schmidt und Elisabeth Herold.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>xi</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Einführung in die NMR-Spektroskopie . . . . .	5
2.2 Relaxationsmechanismen . . . . .	8
2.2.1 Dipol-Dipol-Wechselwirkung . . . . .	9
2.2.2 Kern-Quadrupol-Feldgradient-Wechselwirkung . . . . .	10
2.3 Grundlagen der Infrarotspektroskopie . . . . .	11
<b>3 Methoden</b>	<b>13</b>
3.1 Ionische Flüssigkeiten und Mischungen . . . . .	13
3.2 Experiment . . . . .	14
3.2.1 Probenpräparation . . . . .	15
3.2.2 NMR-Messungen . . . . .	16
3.3 Auswertung der Messungen . . . . .	17
3.3.1 Bestimmung der $T_1$ -Relaxationszeiten . . . . .	17
3.3.2 Bestimmung der Deuteron-Reorientierungszeiten $\tau_D$ . . . . .	18
3.3.3 Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstanten $\chi_D$ . . . . .	18
<b>4 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>21</b>
4.1 Motivation der Experimente . . . . .	21
4.2 DMEP in verschiedenen aprotischen Ionischen Flüssigkeiten mit $[C_2mim]^+$ -Kation . . . . .	22
4.3 Mischungen aus Wasser, Methanol und Imidazolium-ILs . . . . .	30
4.4 Methanol in $[C_2mim][NTf_2]$ . . . . .	40
4.5 Wasser in $[C_2mim][NTf_2]$ und $[C_2mim][EtSO_4]$ . . . . .	52

4.6	Wasser in Mischungen von protischen Ionischen Flüssigkeiten mit Triethylammonium-Kation . . . . .	60
4.6.1	Chemische Verschiebungen und Relaxationszeiten . . . . .	60
4.6.2	Bestimmung der Reorientierungszeiten in protischen Ionischen Flüssigkeiten . . . . .	78
4.6.3	Reorientierungszeiten des Wassers sowie des Triethylammonium-Kations in PIL-Mischungen . . . . .	85
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>93</b>
5.1	Ausblick . . . . .	96
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>99</b>
A.1	Strukturformeln . . . . .	99
A.2	Aprotische Ionische Flüssigkeiten . . . . .	104
A.3	Diffusionskoeffizienten und Viskositäten . . . . .	112
A.4	Protische Ionische Flüssigkeiten . . . . .	116
A.4.1	Mischungen ohne Wasser . . . . .	116
A.4.2	Mischungen mit Wasser . . . . .	118

# Abbildungsverzeichnis

2.1 Relaxationskurve . . . . .	7
3.1 Grafische Darstellung der Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstanten nach Wendt und Farrar . . . . .	19
4.1 Bildhafte Darstellung CIP und SIP . . . . .	23
4.2 Infrarotspektrum von DMEP in Imidazolium-basierten ILs . . . .	25
4.3 Infrarotmessung von CIPs und SIPs in imidazolium-basierten ILs	26
4.4 Differenzen der Energien und der freien Energien in SIPs und CIPs . . . . .	27
4.5 Wechselwirkungsenergien in einem CIP und einem SIP . . . . .	28
4.6 NBO-Delokalisierungsenergien in den Anionen der ILs . . . . .	29
4.7 Struktur von [C <sub>2</sub> mim][EtSO <sub>4</sub> ] . . . . .	30
4.8 δ <sup>1</sup> H-chemische Verschiebung von [C <sub>2</sub> mim][EtSO <sub>4</sub> ] . . . . .	31
4.9 δ <sup>1</sup> H-chemische Verschiebung der Protonen am Imidazoliumring .	32
4.10 δ <sup>1</sup> H-chemische Verschiebung von [Emim][EtSO <sub>4</sub> ] . . . . .	33
4.11 δ <sup>1</sup> H-chemische Verschiebung der 90 mol%igen Mischungen von [Emim][EtSO <sub>4</sub> ], D <sub>2</sub> O und MeOD . . . . .	34
4.12 δ <sup>1</sup> H-chemische Verschiebung der 10 mol%igen Mischungen von [Emim][EtSO <sub>4</sub> ], D <sub>2</sub> O und MeOD . . . . .	35
4.13 δ <sup>2</sup> H-chemische Verschiebung der OD-Gruppen von MeOD und D <sub>2</sub> O (5 %) . . . . .	36
4.14 δ <sup>2</sup> H-chemische Verschiebung der OD-Gruppen von MeOD und D <sub>2</sub> O (90%) . . . . .	37
4.15 T <sub>1</sub> von MeOD und D <sub>2</sub> O in Imidazolium ILs . . . . .	38
4.16 τ <sub>D</sub> von MeOD und D <sub>2</sub> O in Imidazolium ILs . . . . .	39
4.17 Chemische Verschiebung von MeOD in [C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] . . . . .	41
4.18 χ <sub>D</sub> von MeOD in [C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] . . . . .	42
4.19 τ <sub>OD</sub> von MeOD in [C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] . . . . .	43

4.20	Diffusionskoeffizienten $D$ von Methanol in $[C_2mim][NTf_2]$	45
4.21	$V_{eff}$ für MeOD in $[C_2mim][NTf_2]$	46
4.22	$r_{eff}$ für MeOD in $[C_2mim][NTf_2]$	47
4.23	$R_{eff}$ für MeOD in $[C_2mim][NTf_2]$	48
4.24	$\alpha(t)$ für MeOD in $[C_2mim][NTf_2]$	49
4.25	Maximum für $\alpha(t)$ für MeOD in $[C_2mim][NTf_2]$	50
4.26	Clusterpopulationen von Methanol in Mischungen mit der Ionen- schen Flüssigkeit $[C_2mim][NTf_2]$	51
4.27	Chemische Verschiebung von $D_2O$ in $[C_2mim][NTf_2]$	53
4.28	Chemische Verschiebung von $D_2O$ in $[C_2mim][EtSO_4]$	54
4.29	$T_1$ -Relaxationszeiten für $D_2O$ in $[C_2mim][NTf_2]$	56
4.30	$T_1$ -Relaxationszeiten für $D_2O$ in $[C_2mim][EtSO_4]$	57
4.31	$\chi_D$ von $D_2O$ in $[C_2mim][NTf_2]$	58
4.32	$\chi_D$ von $D_2O$ in $[C_2mim][EtSO_4]$	58
4.33	$\tau_D$ für $D_2O$ in $[C_2mim][NTf_2]$	59
4.34	$\tau_D$ für $D_2O$ in $[C_2mim][EtSO_4]$	59
4.35	$\delta^{1H}$ -chemische Verschierung der PILs <b>I</b> und <b>II</b>	61
4.36	Vergleich Trockenzeit	62
4.37	$\delta^{1H}$ -chemische Verschierung der PILs <b>II</b> und <b>III</b>	63
4.38	$\delta^{1H}$ -chemische Verschierung der PILs <b>I</b> und <b>III</b>	64
4.39	$\delta^{1H}$ -chemische Verschiebung der PILs <b>I</b> und <b>II</b>	65
4.40	$\delta^{19F}$ -chemische Verschiebung der PILs <b>I</b> und <b>II</b>	66
4.41	$\delta^{19F}$ -chemische Verschiebung der PILs <b>II</b> und <b>III</b>	67
4.42	$\delta^{19F}$ -chemische Verschiebung der PILs <b>I</b> und <b>III</b>	68
4.43	$\delta^2D$ -chemische Verschiebung der PILs <b>I</b> und <b>II</b> mit 5 $D_2O$	68
4.44	$\delta^2D$ -chemische Verschiebung der PILs <b>II</b> und <b>III</b> mit 5 $D_2O$	69
4.45	$\delta^2D$ -chemische Verschiebung der PILs <b>I</b> und <b>III</b> mit 5 $D_2O$	69
4.46	$T_1$ -Relaxationszeiten der PILs <b>I</b> und <b>II</b>	70
4.47	$T_1$ -Relaxationszeiten der PILs <b>II</b> und <b>III</b>	71
4.48	$T_1$ -Relaxationszeiten der PILs <b>I</b> und <b>III</b>	71
4.49	$T_1$ -Relaxationszeiten der PILs <b>I</b> und <b>II</b> und $D_2O$	73
4.50	$T_1$ -Relaxationszeiten der PILs <b>II</b> und <b>III</b> und $D_2O$	73
4.51	$T_1$ -Relaxationszeiten der PILs <b>I</b> und <b>III</b> und $D_2O$	74
4.52	Vergleich der Relaxationszeiten der PILs <b>I</b> und <b>II</b> mit und ohne Wasser	75

4.53 Vergleich der Relaxationszeiten der PILs <b>II</b> und <b>III</b> mit und ohne Wasser . . . . .	76
4.54 Vergleich der Relaxationszeiten der PILs <b>I</b> und <b>III</b> mit und ohne Wasser . . . . .	76
4.55 Korrelation zwischen $\chi_D$ und $\delta^1\text{H}$ für die PILs <b>I</b> , <b>II</b> und <b>III</b> . . . . .	79
4.56 DFT-berechnete $\chi_D$ für die PILs <b>I</b> bis <b>III</b> sowie Monomerwerte verschiedener Lösungsmittel . . . . .	80
4.57 $\chi_D$ der PILs <b>I</b> bis <b>III</b> . . . . .	81
4.58 $\tau_c$ für die PILs <b>I</b> bis <b>III</b> . . . . .	82
4.59 $\tau_D$ aufgetragen über die Viskosität $\eta$ . . . . .	83
4.60 $\chi_D$ für die PILs <b>I</b> und <b>II</b> mit und ohne Wasser . . . . .	85
4.61 $\chi_D$ für die PILs <b>II</b> und <b>III</b> mit und ohne Wasser . . . . .	86
4.62 $\chi_D$ für die PILs <b>I</b> und <b>III</b> mit und ohne Wasser . . . . .	87
4.63 $\tau_D$ für die PILs <b>I</b> und <b>II</b> mit und ohne Wasser . . . . .	88
4.64 $\tau_D$ für die PILs <b>II</b> und <b>III</b> mit und ohne Wasser . . . . .	89
4.65 $\tau_D$ für die PILs <b>I</b> und <b>III</b> mit und ohne Wasser . . . . .	90
A.1 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-Kation . . . . .	100
A.2 Triethylammonium-Kation . . . . .	100
A.3 Bis-(trifluor-sulfonsäure)-amid-Anion . . . . .	101
A.4 Trifluormethylsulfonat-Anion . . . . .	101
A.5 Methylsulfonat-Anion . . . . .	101
A.6 Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat-Anion . . . . .	102
A.7 Hexafluorophosphat-Anion . . . . .	102
A.8 Tetrafluoroborat-Anion . . . . .	102
A.9 Ethylsulfat-Anion . . . . .	103
A.10 Diethylphosphat-Anion . . . . .	103
A.11 Acetat-Anion . . . . .	103
A.12 3-ethyl-2,2-dimethyl-3-pentanol) . . . . .	103
A.13 $\delta^1\text{H}$ -Spektren von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{FAP}]$ und 5 %mol Lösungsmittel . . . . .	104
A.14 $\delta^1\text{H}$ -Spektren von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{FAP}]$ und 10 %mol Lösungsmittel . . . . .	105
A.15 $\delta^1\text{H}$ -Spektren von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und 5 %mol Lösungsmittel . . . . .	105
A.16 $\delta^1\text{H}$ -Spektren von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ und 10 %mol Lösungsmittel . . . . .	106
A.17 $\delta^1\text{H}$ -Spektren von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ und 5 %mol Lösungsmittel . . . . .	106
A.18 $\delta^1\text{H}$ -Spektren von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ und 10 %mol Lösungsmittel . . . . .	107
A.19 $\delta^1\text{H}$ -Spektren von $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$ und 5 %mol Lösungsmittel . . . . .	107

A.20 $\delta^1\text{H}$ -Spektren von [C <sub>2</sub> mim][EtSO <sub>4</sub> ] und 10 %mol Lösungsmittel . . . . .	108
A.21 $\delta^1\text{H}$ -Spektren von [C <sub>2</sub> mim][Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] und 10 %mol Lösungsmittel . . . . .	108
A.22 $\delta^1\text{H}$ -Spektren von [C <sub>2</sub> mim][OAc] und 5 %mol Lösungsmittel . . . . .	109
A.23 $\delta^1\text{H}$ -Spektren von [C <sub>2</sub> mim][OAc] und 5 %mol Lösungsmittel . . . . .	109
A.24 Simulierte und gefittete Diffusionskoeffizienten . . . . .	113
A.25 gemessene und gefittete Viskositäten . . . . .	115

# Tabellenverzeichnis

3.1	$(R_1)_D$ , $\delta^1H$ , $\chi_D$ und $\tau_D$ von Wasser und Methanol . . . . .	19
4.1	$(R_1)_D$ , $\delta^2H$ , $\chi_D$ und $\tau_D$ von MeOD in Imidazolium ILs . . . . .	36
4.2	$(R_1)_D$ , $\delta^2H$ , $\chi_D$ und $\tau_D$ von D <sub>2</sub> O in Imidazolium ILs . . . . .	37
4.3	$(R_1)_D$ , $\delta^1H$ , $\chi_D$ und $\tau_D$ von MeOD in [C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] . . . . .	44
4.4	$D$ aus MD-Simulationen und $\tau_D$ aus NMR-Experimenten für MeOD in [C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] . . . . .	44
4.5	$\delta^2H$ , $T_1$ , $\chi_D$ und $\tau_D$ für [C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] . . . . .	55
4.6	$\delta^2H$ , $T_1$ , $\chi_D$ und $\tau_D$ für D <sub>2</sub> O in [C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ] . . . . .	55
4.7	$\delta^2H$ , $T_1$ , $\chi_D$ und $\tau_D$ für [C <sub>2</sub> mim][EtSO <sub>4</sub> ] . . . . .	55
4.8	$\delta^2H$ , $T_1$ , $\chi_D$ und $\tau_D$ für D <sub>2</sub> O in [C <sub>2</sub> mim][EtSO <sub>4</sub> ] . . . . .	55
4.9	Deuteron Relaxationsraten $R_1 = 1/T_1$ in $s^{-1}$ für die protischen ILs <b>I-III</b> . . . . .	79
A.1	Übersicht über die Verschiebung der OH-Protonen der Imidazolium- ILs . . . . .	110
A.2	Übersicht über die Quadrupolkopplungskonstanten der Imidazolizum- ILs . . . . .	110
A.3	Übersicht über die $T_1$ -Relaxationszeiten der Imidazolium-ILs . . . . .	111
A.4	Übersicht über die Reorientierungszeiten der Imidazolium-ILs . . . . .	111
A.5	Übersicht über die simulierten und aus dem Fit entnommenen Diffusionskoeffizienten. . . . .	112
A.6	Übersicht über die gemessenen und aus dem Fit entnommenen Viskositäten. . . . .	114
A.7	$\delta^2H$ , $T_1$ , $R_1$ , $\chi_D$ und $\tau_D$ für die Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][NTf <sub>2</sub> ] . . . . .	116
A.8	$\delta^2H$ , $T_1$ , $R_1$ , $\chi_D$ und $\tau_D$ für die Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][OMs] . . . . .	116

A.9 $\delta^2\text{H}$ , $T_1$ , $R_1$ , $\chi_D$ und $\tau_D$ für die Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][OMs]	117
A.10 $\delta^2\text{H}$ , $T_1$ , $R_1$ , $\chi_D$ und $\tau_D$ für die Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][OMs] mit D <sub>2</sub> O	118
A.11 $\delta^2\text{H}$ , $T_1$ , $R_1$ , $\chi_D$ und $\tau_D$ für D <sub>2</sub> O in den Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][NTf <sub>2</sub> ]	118
A.12 $\delta^2\text{H}$ , $T_1$ , $R_1$ , $\chi_D$ und $\tau_D$ für die Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][OMs]	119
A.13 $\delta^2\text{H}$ , $T_1$ , $R_1$ , $\chi_D$ und $\tau_D$ für D <sub>2</sub> O in den Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][OMs]	119
A.14 $\delta^2\text{H}$ , $T_1$ , $R_1$ , $\chi_D$ und $\tau_D$ für die Mischungen aus [TEA][OMs] und [TEA][NTf <sub>2</sub> ]	119
A.15 $\delta^2\text{H}$ , $T_1$ , $R_1$ , $\chi_D$ und $\tau_D$ für D <sub>2</sub> O in den Mischungen aus [TEA][OMs] und [TEA][NTf <sub>2</sub> ]	119





# Abkürzungsverzeichnis

IL	- Ionic Liquid - Ionische Flüssigkeit
PIL	- Protic Ionic Liquid - Protische Ionische Flüssigkeit
APIL	- Aprotic Ionic Liquid - Aprotische Ionische Flüssigkeit
NMR	- Nuclear magnetic resonance
[TEA][NTf <sub>2</sub> ]	- Triethylammonium Bis-(trifluor-sulfonsäure)-amid
[TEA][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	- Triethylammonium Trifluormethylsulfonat
[TEA][CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	- Triethylammonium Methylsulfonat
[Emim][FAP]	- 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat
[Emim][PF <sub>6</sub> ]	- 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium Hexafluorophosphat
[Emim][NTf <sub>2</sub> ]	- 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium Bis-(trifluor-sulfonsäure)-amid
[Emim][BF <sub>4</sub> ]	- 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium Tetrafluoroborat
[Emim][EtSO <sub>4</sub> ]	- 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium Ethylsulfat
[Emim][Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	- 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium Diethylphosphat
[Emim][OAc]	- 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium Acetat
DMSO-d <sub>6</sub>	- Dimethylsulfoxid, vollständig deuteriert
DMEP	- 3-Ethyl-2,2-dimethyl-3-pentanol
x <sub>i</sub>	- Stoffmenge der Komponente <i>i</i>
T <sub>1</sub>	- longitudinale Relaxationszeit
R <sub>1</sub>	- longitudinale Relaxationsrate, $R_1 = \frac{1}{T_1}$
TMS	- Tetramethylsilan
χ <sub>D</sub>	- Quadrupolkopplungskonstante des Deuteriums
δ <sup>x</sup> N	- Chemische Verschiebung des Kerns N mit der Massenzahl x
τ <sub>D</sub>	- Molekulare Reorientierungszeit des Deuteriums
CIP	- Contact Ion Pair - Kontaktionenpaar
SIP	- Solvent separated Ion Pair - Solvens-getrenntes Ionenpaar
c <sub>i</sub>	- Konzentration der Komponente i in mol L <sup>-1</sup>
D	- Diffusionskoeffizient in m <sup>2</sup> /s
t	- Zeit in s
T	- Temperatur in K



# Kapitel 1

## Einleitung

Unter dem Begriff Ionische Flüssigkeiten versteht man im Allgemeinen Salze, die einen Schmelzpunkt von unter 100°C haben. Diese Salze bestehen aus einer Kombination von organischen Kationen und Anionen, wobei letztere meist größer sind. Der niedrige Schmelzpunkt wird durch eine möglichst große Ladungsdelokalisierung auf beiden Ionen erreicht. [1] Durch das Variieren der Kationen und Anionen können Ionische Flüssigkeiten (kurz ILs vom englischen *ionic liquids*) mit unterschiedlichsten Eigenschaften synthetisiert werden. Ein besonderes Interesse gilt hierbei den so genannten *room temperature ionic liquids* (RTIL), die bereits bei Raumtemperatur flüssig sind. Bei den ersten bekannten ILs auf Aluminiumbasis wurde der Wassergehalt nicht berücksichtigt, obwohl dieser zu erheblichen Änderungen der Eigenschaften führen kann. [2,3] Anfang der 90er Jahre wurde von Wilkes et. al. von ILs berichtet, die sowohl gegenüber Wasser als auch Luftsauerstoff stabil waren. [4] Es handelte sich hierbei um ILs mit dem 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation ( $[C_2mim]^+$ ) und verschiedenen Anionen wie z.B. dem  $[BF_4]^-$ .

Ionische Flüssigkeiten sind in den Bereichen Elektrolyse, Fotochemie sowie der Synthese von großer Bedeutung. [1, 5–7] Von besonderem Interesse ist hierbei die Balance zwischen Anion-Kation-Wechselwirkung und der Wechselwirkung zwischen den Ionen und dem Lösungsmittel. [8–12] Struktur und Dynamik von Ionischen Flüssigkeiten sind wichtige Eigenschaften, die Aufschluss über mögliche Reaktionen geben und das Verhalten in Mischungen vorhersagen können. Dies ist insbesondere für Wasser wichtig, einem der häufigsten Stoffe auf unserem Planeten. Wasser kommt fast überall vor und es ist in der Industrie nur

mit enormem Aufwand möglich, unter Wasserausschluss zu arbeiten. Gerade der Einfluss kleiner Wassermengen ist dann von großer Wichtigkeit, da sich die physikochemischen Eigenschaften von ILs mit steigendem Wassergehalt signifikant ändern können. [13–18]

Aus diesem Grund ist es wichtig, Struktur und Dynamik ionischer Flüssigkeiten genau zu untersuchen. In dieser Arbeit soll es vor allem um Ionische Flüssigkeiten in Mischung mit polaren Stoffen, speziell D<sub>2</sub>O und deuteriertem Methanol, gehen. Hierzu werden Reorientierungszeiten der Lösungsmittel und der Kationen der verwendeten Ionischen Flüssigkeiten bestimmt. Die Reorientierungszeit eines molekularen Vektors gibt Aufschluss darüber, wie stark das Molekül an dieser Stelle im intermolekularen Verband eingebunden ist. Dies kann genutzt werden, um Informationen über die intermolekulare Wechselwirkung der Moleküle zu erlangen.

Untersuchungsgegenstand sind neben dem Bindungsverhalten von Ionischen Flüssigkeiten mit polaren Stoffen auch die Gültigkeit der Stokes-Einstein- sowie Stokes-Einstein-Debye-Relationen. Diese finden in vielen Bereichen Anwendung, da sie messbare Größen wie den Diffusionskoeffizienten und die Viskosität mit der nicht direkt messbaren Größe des Teilchenvolumens in Verbindung bringen und somit makroskopische Größen mit Teilcheneigenschaften Verknüpfen.

Die molekulare Reorientierungszeit ist Teil beider Relationen. Da die Messung der molekularen Reorientierungszeit aufwendig und nicht überall durchführbar ist, wurde in dieser Arbeit eine indirekte Herangehensweise gewählt. Es wird gezeigt, dass es für die hier untersuchten Substanzen möglich ist die Reorientierungszeit aus den durch die NMR einfach zugänglichen Größen der chemischen Verschiebung sowie der T<sub>1</sub>-Relaxationszeit zu bestimmen.

Einige dieser ILs sollen in dieser Arbeit näher untersucht werden. Da es aufgrund der Vielzahl an möglichen Kombinationen nicht möglich ist, eine vollständige Untersuchung durchzuführen, wurden ILs mit Anionen unterschiedlicher Polarität und Größe ausgewählt. Auf diese Weise kann auch mit einer geringeren Zahl ionischer Flüssigkeiten ein guter Überblick für die Wechselwirkungen zwischen Kation und Anion gewonnen werden. Auch wurden proti-

sche Ionische Flüssigkeiten mit dem Triethylammonium-Kation ( $[TEA]^+$ ) untersucht. Diese wurden aufgrund ihrer Mischungseigenschaften ausgewählt, es hatte sich gezeigt, dass das Mischungsverhalten für Leitfähigkeit und Dichte nicht linear ist. [19]



# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Einführung in die NMR-Spektroskopie

Jeder Kern besitzt einen Drehimpuls, meist Kernspin genannt, welcher mit  $\vec{I}$  dargestellt wird. Ist dieser Kernspin  $I \neq 0$  so folgt daraus ein magnetisches Moment  $\vec{\mu}$ , welches über

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}, \quad (2.1)$$

mit dem Kernspin zusammenhängt. Hierbei ist  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis, eine kernspezifische Konstante. Der quantenmechanische Zusammenhang zwischen Kernspin  $I$  und dem magnetischen Moment  $\vec{\mu}$  [20, 21] lautet:

$$|\vec{\mu}| = \gamma \hbar \sqrt{I(I+1)} \quad (2.2)$$

$$\mu_Z = \gamma \hbar m, \quad (2.3)$$

wobei  $I$  die Spinquantenzahl und  $m$  die Magnetquantenzahl ist.  $I$  kann ganz- oder halbzahlige Werte annehmen,  $m$  kann Werte zwischen  $-I$  und  $+I$  annehmen, sodass sich  $m = 2I + 1$  verschiedene Werte ergeben.

Bringt man einen Kern mit  $I \neq 0$  in ein statisches Magnetfeld, so kommt es zur Aufhebung der Entartung bezüglich  $m$  und somit zu einer Aufspaltung in  $2I + 1$  verschiedene, äquidistante Energieniveaus. Dies ist als Zeeman-Effekt bekannt, der Abstand der so entstehenden Energieniveaus  $E_m$  beträgt dabei:

$$E_m = -\gamma \hbar m B_0, \quad (2.4)$$

wobei  $B_0$  die magnetische Flussdichte des äußeren Magnetfeldes ist.

Befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht, kommt es zu Unterschieden in der Besetzung der Energieniveaus, welche über die Boltzmannverteilung wiedergegeben werden können. Für das Beispiel  $I = \frac{1}{2}$  ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\frac{N_{-1/2}}{N_{+1/2}} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}. \quad (2.5)$$

Dabei stehen  $N_{-1/2}$  und  $N_{+1/2}$  für die Besetzungszahlen der entsprechenden Energieniveaus. Dieses Verhältnis lässt sich durch hohe Magnetfeldstärken sowie tiefere Temperaturen verbessern.

Um nun einen Relaxationsvorgang auszulösen, strahlt man eine elektromagnetische Welle mit der entsprechenden Larmorfrequenz

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (2.6)$$

senkrecht zum äußeren Feld  $B_0$  ein. Dadurch kommt es zu Übergängen zwischen benachbarten Energieniveaus, deren Abstand

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 = \hbar \omega_0 \quad (2.7)$$

ist. Das so aus dem Gleichgewicht gebrachte System strebt zurück zum Gleichgewicht, es kommt zu Relaxation. Das Verhalten der makroskopischen Magnetisierung  $\vec{M}$  lässt sich dabei über die Bloch'schen Gleichungen [22] beschreiben:

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(M(t) \times B(t))_z - \frac{M_z(t) - M_0}{T_1} \quad (2.8)$$

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \gamma(M(t) \times B(t))_{x,y} - \frac{M_{x,y}(t)}{T_2} \quad (2.9)$$

Die Relaxationszeit  $T_1$  wird longitudinale oder Spin-Gitter-Relaxationszeit genannt und beschreibt den Übergang zur Gleichgewichtsmagnetisierung in Feldrichtung. Bei der Lösung der Bloch'schen Gleichungen wird die allgemeine Zeit  $t$  durch die Wartezeit  $\tau$  ersetzt. Dies ist die Zeit, die zwischen dem  $180^\circ$ -Puls und dem  $90^\circ$ -Puls vergeht, also die Zeit in der das System relaxiert. Die Lösung

der Bloch'schen Gleichung 2.8 lautet:

$$M_z(\tau) = M_0(1 - 2 \cdot e^{-\frac{\tau}{T_1}}). \quad (2.10)$$

Hierbei ist  $M_z(\tau)$  die Magnetisierung in Richtung des externen Feldes nach der Wartezeit  $\tau$  und  $M_0$  die Gleichgewichtsmagnetisierung. Eine Abbildung der theoretischen Relaxationskurve ist in 2.1 zu sehen.

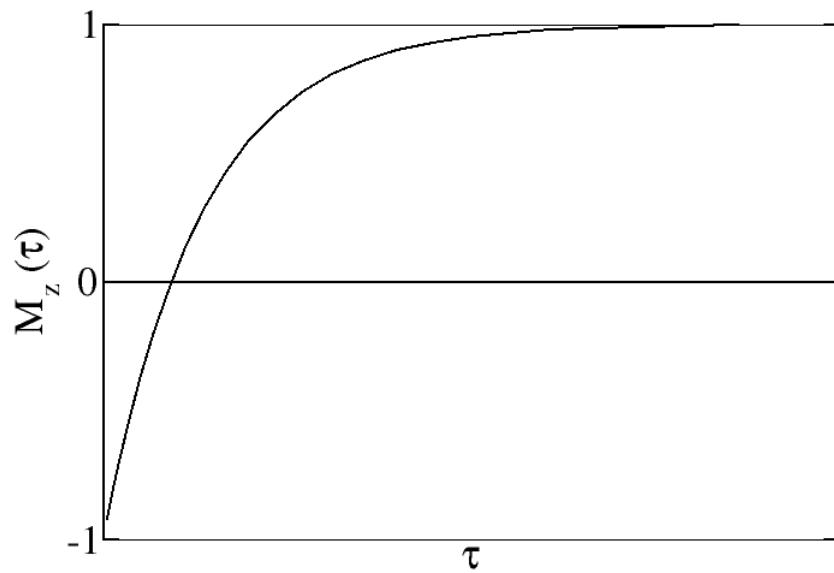


Abbildung 2.1: Darstellung einer Relaxationskurve. Mit zunehmender Wartezeit verändert sich die Magnetisierung immer weiter in Richtung der Gleichgewichtsmagnetisierung.

$T_2$  wird als transversale oder Spin-Spin-Relaxationszeit bezeichnet und ist ein Maß für den Abbau der Quermagnetisierung. Die Lösung für die Bloch'sche Gleichung 2.9 lautet:

$$M_{x,y}(\tau) = M_0 \cdot e^{-\frac{\tau}{T_2}}. \quad (2.11)$$

Hier ist  $M_{x,y}(\tau)$  die Magnetisierung senkrecht zur Feldrichtung des externen Feldes nach der Wartezeit  $\tau$ . Bei  $M_0$  handelt es sich wiederum um die Gleichgewichtsmagnetisierung.

## 2.2 Relaxationsmechanismen

Um den Zusammenhang zwischen den Relaxationszeiten und den molekularen Bewegungen zu verstehen, müssen zuerst einige andere Parameter eingeführt werden. Wenn man annimmt, dass zwischen den Kollisionen der Moleküle durchschnittlich die Zeit  $\tau_k$  vergeht, dann kann davon ausgegangen werden, dass die Relaxation dann am effizientesten abläuft, wenn der größte Teil der Fourierkomponenten im Bereich von  $\omega_0$  liegt. Dadurch würde die Relaxationszeit ein Minimum annehmen. Wenn  $\tau_k$  nun aber zu lang oder zu kurz ist, führt dies zu wesentlich kleineren Frequenzen was wiederum zu wesentlich längeren Zeiten für  $T_1$  und  $T_2$  führt. Dieses Minimum bei  $\omega_0\tau_k \approx 1$  wird bei großen Molekülen wie Polymeren gefunden. Werden diese nun abgekühlt, so ändert sich das Verhältnis zu  $\omega_0\tau_k \gg 1$ . Hier wird  $T_1$  frequenzabhängig und sein Wert steigt mit sinkender Temperatur an. Der Bereich in dem  $\omega_0\tau_k \ll 1$  gilt wird auch als „extreme narrowing case“ oder „extreme narrowing condition“ bezeichnet. Hier ist  $T_1$  frequenzunabhängig und nimmt mit sinkender Temperatur ab. Für sämtliche Relaxationszeit-Experimente in dieser Arbeit wird von diesem Fall ausgegangen. Zur Überprüfung sei an dieser Stelle für  $\tau$  der Wert aus Abschnitt 4.6.3 für das reine Triethylammonium Methylsulfonat genommen. Dabei handelt es sich mit  $\tau = 308$  ps um die längste Reorientierungszeit dieser Arbeit. Für die Frequenz  $\omega_0$  wird die Spektrometerfrequenz von 500 MHz eingesetzt. Somit ergibt sich  $\omega_0 \cdot \tau_k = 500\text{MHz} \cdot 308\text{ps} = 500 \cdot 10^6 \cdot 308 \cdot 10^{-12} = 0,153 \ll 1$  - die Bedingung ist also soeben erfüllt.

Die Relaxationsrate  $R_1 = \frac{1}{T_1}$  ist die charakteristische Größe zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den Spins und dem Gitter. Sie kommt durch verschiedenen Wechselwirkungen zustande:

- Dipol-Dipol-Wechselwirkung (DD)
- Kern-Quadrupol-Feldgradient-Wechselwirkung (Q)
- Wechselwirkung durch Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA)
- Spin-Rotations-Wechselwirkung (SR)
- Wechselwirkung der Skalaren Kopplung (SC)

Die Relaxationsrate  $R$  setzt sich im Allgemeinen aus den verschiedenen Wechselwirkungen und den daraus folgenden Relaxationsvorgängen zusammen. Welche Wechselwirkung im Einzelfall zur Relaxation beitragen, hängt von den beteiligten Kernen sowie den anderen Atomen und deren Bindungen ab. Es gilt:

$$R_1 = \frac{1}{T_1} = \left( \frac{1}{T_1} \right)_{DD} + \left( \frac{1}{T_1} \right)_Q + \left( \frac{1}{T_1} \right)_{CSA} + \left( \frac{1}{T_1} \right)_{SR} + \left( \frac{1}{T_1} \right)_{SC} \quad (2.12)$$

Kommt es zu Kreuzkorrelationen [23], speziell bei Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (DD) und der Anisotropie der Chemischen Verschiebung (CSA) [24–26], sind die Wechselwirkungen nicht mehr durch Gleichung 2.12 darstellbar. Unter Kreuzkorrelationen versteht man die Wechselwirkungsbeiträge, die sich nicht additiv zusammensetzen.

### 2.2.1 Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Für Spin  $\frac{1}{2}$ -Kerne liefert die Dipol-Dipol-Relaxation den größten Anteil. Diese wird ausgelöst durch die Wechselwirkung benachbarter Spins, welche durch ihre Eigenbewegung lokale Zusatzmagnetfelder erzeugen. Während der NMR-Messung orientieren diese sich auf Grundlage der beteiligten Atome in einer bestimmten Richtung im externen Magnetfeld. Handelt es sich um eine Flüssigkeit, so wirkt auf die einzelnen Moleküle die Brown'sche Molekularbewegung. Das bedeutet, dass sich Atome, die zum selben Molekül gehören aber nicht beeinflusst werden, bewegen. Dadurch ändern sie das äußere Magnetfeld für die am Relaxationsprozess beteiligten Kerne, da sie ihr eigenes Magnetfeld mitbewegen. Liegt die Frequenz der Bewegung in der Größenordnung der Larmorfrequenz der angeregten Kerne, so können diese mit den Zusatzmagnetfeldern in Wechselwirkung treten und so Energie an das Gitter abgeben.

Seien nun zwei Kerne Teil desselben Moleküls, zum Beispiel Wasserstoff ( $^1\text{H}$ ) und Kohlenstoff ( $^{13}\text{C}$ ). Wenn dieses Molekül im einfachsten Fall stationär ist, so erfährt der Kern C ein magnetisches Feld, das sich aus dem magnetischen Feld  $\vec{B}_0$  des Labormagneten und dem Feld  $\vec{B}_H$  des magnetischen Moments  $\mu_H$  des Kerns H zusammensetzt. Das zusammengesetzte Feld folgt also der

Gleichung

$$\vec{B}_{ges} = \vec{B}_0 + \vec{B}_H, \quad (2.13)$$

wobei

$$\vec{B}_H = \pm \left( \frac{\mu_H}{r^3} \right) (3\cos^2\theta - 1) \left( \frac{\vec{r}}{r} \right) \quad (2.14)$$

gilt. Hier ist  $r$  der Abstand der beiden Kerne und  $\theta$  der Winkel zwischen dem Vektor  $\vec{r}$  zwischen H und C sowie dem des äußeren Feldes  $\vec{B}_0$ . das  $\pm$  Zeichen entsteht dadurch, dass je nach Spin des zweiten Kerns (hier C) der Beitrag additiv oder subtraktiv ist.

Im vorliegenden Fall ist die Rotationsbewegung von besonderem Interesse, da sie direkt mit der Reorientierungszeit verknüpft ist. Da die Relation  $\omega_0\tau \ll 1$  erfüllt ist, und der Spin von H  $I = \frac{1}{2}$  ist, kann man

$$R_1 = R_2 = \frac{\mu_0^2}{4\pi^2} \gamma_H^2 \gamma_C^2 \hbar^2 r^{-6} \tau_H \quad (2.15)$$

schreiben. Dabei ist  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis der jeweiligen Kerne. Die intramolekularen Relaxation [27] beschreibt die Reorientierungszeit  $\tau$ , die intermolekulare Bewegung den Diffusionskoeffizienten D.

## 2.2.2 Kern-Quadrupol-Feldgradient-Wechselwirkung

Handelt es sich bei den relaxierenden Kernen um Spin-1-Kerne, kommt die nichtmagnetische Quadrupol-Feldgradientenkopplung ins Spiel. Haben Kerne keine kugelförmige Verteilung der Kernladung, so ist diese bei  $I \geq 1$  Kernen prolat oder oblat. Ein solcher Kern besitzt neben dem magnetischen Dipolmoment auch ein elektrisches Quadrupolmoment  $eQ$ . Dieses wechselwirkt mit den elektrischen Feldgradienten der Elektronen am Kernort. Dadurch kann der Kernspin umorientiert werden, sodass er dann der Quadrupol-Feldgradienten-Relaxation folgt. Da diese sehr stark ist, löst die Quadrupol-Feldgradienten-Kopplung die Dipol-Dipol-Kopplung als dominanten Relaxationsmechanismus ab.

Es zeigt sich, dass man für die molekulare Reorientierung von Deuterium in O-D-, N-D- und C(2)-D-Bindungen, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_D = (R_1)_D = \left(\frac{3}{2}\right) \left[1 + \frac{\eta^2}{3}\right] \pi^2 \chi_D^2 \tau_D \quad (2.16)$$

schreiben kann. Hier ist  $\eta$  der Asymmetrieparameter und  $\chi_D = (eq_{zz}eQ/h)_D$  die Quadrupolkopplungskonstante in kHz. Da der Asymmetrieparameter  $\eta \ll 1$  ( $\eta \approx 0,1$ ) ist, vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_D = (R_1)_D = \frac{3}{2} \pi^2 \chi_D^2 \tau_D = E_D^2 \tau_D \quad (2.17)$$

Wie in Gleichung 2.16 zu sehen ist, hängt die Relaxationsrate hier nur von der Reorientierungszeit  $\tau_D$  des Deuteriums, sowie der Quadrupolkopplungskonstante  $\chi_D$  ab. Dadurch lässt sich, bei Kenntnis der Kopplungskonstanten, die Reorientierungszeit aus der Relaxationszeit  $T_1 = 1/R_1$  bestimmen. Auf die Bestimmung der Kopplungskonstante wird in Abschnitt 3.3.2 eingegangen.

## 2.3 Grundlagen der Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) hat ihren Ursprung in der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie. Beim Einstrahlen von infraroter Strahlung in eine Substanz werden von den Molekülen bestimmte Frequenzen absorbiert die den Resonanzfrequenzen bestimmter Molekülschwingungen entsprechen. [28]

Neben den Schwingungsanregungen ist im vorliegenden Fall vor allem die Möglichkeit zur Einschätzung der Stärke der Wasserstoffbrücken interessant. Bei einer Wasserstoffbrücke (kurz: H-Brücke) gibt es eine Ladungsverschiebung, die am Protonendonator zu einer Schwächung der OH-Bindung führt, wodurch die zugehörige Strettschwingung rotverschoben wird. [29] Diese Rotverschiebung im IR lässt sich somit als Maß für die Stärke der Wasserstoffbrücke verwenden. Jedoch muss beachtet werden, dass Wasserstoffbrücken sehr dynamisch sind. Es kommt immer wieder zu Trennungen und Neubildungen der Wasserstoffbrücken, was sich in einer deutlich breiteren Bande niederschlägt. Trotz dieser Verbreiterung ist es mithilfe einer Entfaltung möglich die einzelnen Banden zu trennen und zu analysieren.

Wasser hat sich mit der Zeit als hervorragende Sonde für molekulare Wechselwirkungen erwiesen, nicht zuletzt durch vielfältige FTIR-Untersuchungen in verschiedenen Lösungsmitteln oder an Festkörperoberflächen. [30–35] Dabei sind vor allem die Schwingungsmoden im OH-Streckschwingungsbereich ( $3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ ) von großem Interesse. [29, 36]

# Kapitel 3

## Methoden

### 3.1 Ionische Flüssigkeiten und Mischungen

Bei den untersuchten Ionischen Flüssigkeiten handelte es sich um die protischen ionischen Flüssigkeiten

- Triethylammonium Bis-(trifluormethyl-sulfonsäure)-imid [TEA][NTf<sub>2</sub>]
- Triethylammonium Trifluormethylsulfonat [TEA][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]
- Triethylammonium Methylsulfonat [TEA][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]

sowie um die aprotischen ionischen Flüssigkeiten

- 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat [C<sub>2</sub>mim][FAP]
- 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium Hexafluorophosphat [C<sub>2</sub>mim][PF<sub>6</sub>]
- 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium Bis-(trifluormethyl-sulfonsäure)-imid [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]
- 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium Tetrafluoroborat [C<sub>2</sub>mim][BF<sub>4</sub>]
- 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium Ethylsulfat [C<sub>2</sub>mim][EtSO<sub>4</sub>]
- 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium Diethylphosphat [C<sub>2</sub>mim][Et<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]
- 1-Ethyl-3-methyl-imidazoliumacetat [C<sub>2</sub>mim][OAc]

Untersucht wurden die Stretschwiegung der OH-Bindung am 3-Ethyl-2,2-dimethyl-3-pentanol (DMEP), von dem jeweils 5 mol% in allen genannten aprotischen ionischen Flüssigkeiten gelöst wurden. Für die aprotischen Ionenischen Flüssigkeiten wurden weiterhin 5 mol% und 90 mol% Mischungen mit D<sub>2</sub>O und einfach deuteriertem Methanol angefertigt, um die Reorientierungszeiten für kleine Mengen Lösungsmittel in IL sowie den umgekehrten Fall zu untersuchen.

Weiterhin wurden Mischungen aus [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] und einfach deuteriertem Methanol (MeOD) der Molenbrüche  $x_{\text{MeOD}} = 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8;$  und 0,9 sowie das reine Methanol untersucht. Diese wurden gewählt, um einen möglichst guten Überblick über den gesamten Mischungsbereich zu geben.

Die weiteren Untersuchungen an den Imidazolium-ILs wurden mit unterschiedlichem Wassergehalt durchgeführt. Für [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] wurden dabei die Molenbrüche  $x_{\text{D}_2\text{O}} = 0,09; 0,17; 0,22$  und 0,28 untersucht, für [C<sub>2</sub>mim][EtSO<sub>4</sub>] wurden die Molenbrüche  $x_{\text{D}_2\text{O}} = 0,12; 0,3; 0,5; 0,67; 0,8$  und 0,9 untersucht. Die unterschiedlichen Molenbrüche haben ihre Ursache zum einen in der Mischungslücke von [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] und Wasser, zum anderen existierten zu Beginn der Messungen bereits von D. Kerlé et al. [37] Daten aus der Simulation, sodass die Molenbrüche entsprechend an diese Verhältnisse angepasst wurden.

Für die Triethylammonium-ILs wurden die Reinsubstanzen sowie verschiedene Mischungen von jeweils zwei der ILs untersucht. Hierbei wurden die Molenbrüche 25/75 mol%, 50/50 mol% und 75/25 mol% untersucht. Da bereits Messungen zur Dichte vorlagen, wurden dieselben Mischungsverhältnisse gewählt. Es soll gezeigt werden, dass sich das annormale Verhalten der Dichte bei den Reorientierungszeiten reproduzieren lässt.

## 3.2 Experiment

Die NMR-Messungen wurden an einem 500 MHz-NMR-Spektrometer „Avance 500“ der Firma Bruker durchgeführt. Die Abweichung der Temperatur betrug maximal  $\pm 0,5$  K. Der Probenkopf hatte zwei Kanäle für Messung von <sup>1</sup>H bei gleichzeitigem Lock auf <sup>2</sup>H (D).

### 3.2.1 Probenpräparation

Die aprotischen Ionischen Flüssigkeiten wurden von der Firma iolitec GmbH, Sigma Aldrich und Merck KGaA bezogen. Die Triethylammonium-ILs wurden von Verlaine Fossog aus der Arbeitsgruppe von Professor Hempelmann an der Universität des Saarlandes hergestellt. Alle kommerziell erworbenen ILs besitzen einen, durch ein Analysezertifikat bestätigten, Reinheitsgrad von über 97 %. Die nicht kommerziell erworbenen ILs wurden von der Arbeitsgruppe in ihrer Reinheit bestätigt. Die so getrockneten ILs wurden dann unter Argonatmosphäre in Schlenkgefäßen aufbewahrt.

Sämtliche Lösungsmittel wurden mit einem Reinheitsgrad von über 99,9 % von der Firma Sigma Aldrich erworben. Die Isotopenreinheit des verwendeten D<sub>2</sub>O lag bei über 99 %. Die Lösungsmittel wurden unter Polymermembranen gegen Austausch mit der Luft gelagert.

Alle Lösungsmittel wurden mit der *freeze-pump-thaw*-Methode entgast, um Sauerstoff zu entfernen, da dieser als paramagnetische Substanz die Messungen beeinflussen würde. Dazu wurden die Lösungsmittel jeweils in ein ausgeheiztes Schlenkgefäß gegeben. Dann wurde das Lösungsmittel unter Argonatmosphäre langsam eingefroren. Im erstarrten Zustand wurde die Atmosphäre über eine Vakuumanlage

(10<sup>-3</sup> mbar) für 5 min abgezogen. Danach wurde die Probe gegen Vakuum aufgetaut. Dieser Vorgang wurde jeweils dreimal wiederholt.

Sämtliche ionischen Flüssigkeiten wurden mindestens 48h bei 10<sup>-3</sup> mbar an einem Öldiffusionspumpstand AX 65/PK 4 Dp von der Firma ilmvac getrocknet, um Wasserspuren bestmöglich zu entfernen. Der Wassergehalt wurde mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt und lag danach bei allen ILs unter 100 ppm. Die Mischungen selbst wurden mithilfe gasdichter Spritzen in den 4-mm-NMR-Röhrchen (Wilmad LabGlas, dünnwandig, Part-No. 406-PP-07) angefertigt. Die Röhrchen wurden unter Argonatmosphäre abgefüllt und direkt abgeschmolzen. Anschließend wurden sie in 5-mm-NMR-Röhrchen eingeführt, in denen sich als Locksubstanz DMSO-d<sub>6</sub> (99%) sowie als Referenz TMS (1%) befand. Zur Berechnung der Volumina wurden Dichten und Molmassen aus den Herstellerangaben verwendet.

Die Befüllung der IR-Küvetten erfolgte auf eine ähnliche Methode. Die Küvetten wurden gründlich mit Argon gespült und danach mit einer gasdichten Spritze befüllt. So konnten auch hier Wasserspuren vermieden werden.

### **3.2.2 NMR-Messungen**

#### **Inversion-Recovery-Messungen**

Für die NMR Messungen wurde das Inversion-Recovery-Experiment durchgeführt. Die Pulslänge für den  $90^\circ$  Puls wurde mithilfe der  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  MeOD Mischungen  $x_{\text{MeOD}} = 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$  und  $1,0$  vorgenommen. Die maximale Intensität des Deuteriumsignals wurde nach einer Pulsdauer von  $100 \mu\text{s}$  festgestellt, welche als Pulslänge des  $180^\circ$ -Pulses für die weiteren Messungen verwendet wurde. Der  $90^\circ$ -Puls wurde mit der entsprechend halben Länge festgelegt.

Da sich das Signal des DMSO-d<sub>6</sub> in einigen Messungen mit den zu untersuchenden Deuterium-Signalen überlagerte, wurden diese Messungen mit externem Lock durchgeführt. Dafür wurde das DMSO-d<sub>6</sub>-Signal auf die nächstkleinere Konzentration gelockt und die Probe unter Beibehaltung des Lockkanals gemessen.

Um den Kurvenverlauf möglichst ideal abzubilden wurden VD-Listen (VD - variable delay) mit jeweils 20 Werten angefertigt. Das hierfür verwendete Programm wurde von Elisabeth Herold im Rahmen ihrer Bachelorarbeit angefertigt. [38]

#### **<sup>1</sup>H-NMR-Messungen**

Die <sup>1</sup>H-Spektren wurden mit DMSO-d<sub>6</sub> (99%) als Locksubstanz sowie TMS (1%) als Referenz aufgenommen. Beide Substanzen wurden in das äußere Probenröhrchen gegeben. Auch das Shimmen des Magnetfeldes erfolgte anhand des Deuteriumsignals von DMSO-d<sub>6</sub>.

#### **IR-Messungen und Entfaltung der Spektren**

Die IR-Messungen wurden an einem Spektrometer der Firma Brucker, einem Vector 22, durchgeführt. Zur Entfaltung wurde die OPUS-Software zur Ent-

faltung der Specktern benutzt. [39] Dies umfasste unter anderem die Glättung spektraler Artefakte, eine Grundlinienkorrektur und die interessanten Bereiche wurden zur besseren Darstellung ausgeschnitten. Um eine Veränderung der Form des Spektrums zu unterbinden ist bei der Bearbeitung besondere Vorsicht geboten.

### Deuterierung der Ionischen Flüssigkeiten

Um die verwendeten Ionischen Flüssigkeiten zu deuterieren wurden die reinen ionischen Flüssigkeiten mit dem reinen D<sub>2</sub>O im Volumenverhältnis 5:1 gemischt. Dies hatte sich als guter Mittelweg zwischen der Mischzeit zum Protonenaustausch und der erneuten Trocknung der dann deuterierten IL erwiesen. Die mit D<sub>2</sub>O versetzte IL wurde 48 h gerührt und danach weitere 48 h unter Wärmezufuhr getrocknet. Eine erneute Bestimmung des Wassergehaltes zeigte, dass dieser wieder unter 100 ppm für alle ILs lag. Eine Überprüfung mittels NMR-Spektroskopie ergab, dass nur die in Abschnitt 4.3 beschriebene C(2)-H-Position deuteriert wurde. Bei den TEA-ILs wurde lediglich das Proton direkt am Stickstoff ausgetauscht.

## 3.3 Auswertung der Messungen

### 3.3.1 Bestimmung der T<sub>1</sub>-Relaxationszeiten

Die Ermittlung der T<sub>1</sub>-Relaxationszeit erfolgte mithilfe des Levenberg-Marquardt-Algorithmus. Die entsprechende Gleichung

$$M_z(\tau) = M_0 - \left( P \cdot e^{-\frac{\tau}{T_1}} \right) \quad (3.1)$$

wurde so angenähert, dass die Summe der Abweichungsquadrate minimal wurde. Dabei stehen  $M_z(\tau)$  für die Magnetisierung des Deuteriums nach der Wartezeit  $\tau$ ,  $M_0$  für die Gleichgewichtsmagnetisierung sowie  $P$  für einen Anpassungsparameter, für den bei einem idealen, monoexpontiellen Verlauf

$$P = -2M_0 \quad (3.2)$$

gilt. Für die experimentell ermittelten Werte  $\tau$  und  $M_z(\tau)$  werden die Parameter  $M_0$ ,  $P$  und  $T_1$  angepasst.

### 3.3.2 Bestimmung der Deuteron-Reorientierungszeiten

$$\tau_D$$

Die molekulare Reorientierungzeit ist, wie in Gleichung 2.17 zu sehen, über einen Kopplungsparameter  $E_D$  mit der Relaxationszeit  $T_1$  verknüpft. Der Kopplungsparameter  $E_D$  ist eine für den Relaxationsmechanismus charakteristische Größe und ein Maß für die Stärke der Kopplung zwischen den Spins und dem Gitter. Für den in dieser Arbeit vorliegenden Fall der Deuteronrelaxation wird  $E_D$  primär durch die Deuteron-Quadrupolkopplungskonstante  $\chi_D$  bestimmt, welche über

$$\chi_D = \left( \frac{eQeq_{zz}}{\hbar} \right)_D \quad (3.3)$$

mit dem elektrischen Quadrupolmoment  $eQ$  sowie der z-Komponente des elektrischen Feldgradientenensors  $eq_{zz}$  verknüpft ist.  $\hbar$  ist hierbei das Plancksche Wirkungsquantum. Die Reorientierungszeit lässt sich über Gleichung 2.17 berechnen. Aufgrund der Axialsymmetrie der Hauptkomponente des elektrischen Feldgradiententensors des Deuteriums, welche entlang der O-D Bindung liegt [40], ist die Relaxationsrate  $\tau_{OH} \sim \tau_D$ .

### 3.3.3 Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstanten

$$\chi_D$$

Die Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_D$  erfolgte mit einer von Wendt und Farrar entwickelten, indirekten Methode. [41, 42] Dazu wurden die Kopplungskonstanten sowie die zugehörigen  ${}^1H$  chemischen Verschiebungen mithilfe von DFT-Rechnungen für Methanol, Wasser und die Kationen der Ionenischen Flüssigkeiten bestimmt.

Aufgrund des linearen Verhaltens der NH, OH und C<sub>(2)</sub>H Gruppen zwischen Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen, können nun für gemessene chemische Verschiebungen der entsprechenden Stoffe die Kopplungskonstanten aus dem linearen Verlauf entnommen werden. Unter Verwendung der so gewonnenen Kopplungskonstanten können nun mithilfe von Gleichung 2.17 auf indirektem Weg die Reorientierungszeiten  $\tau_D$  berechnet werden, welche für die Lösungsmittel Wasser und Methanol Beispielhaft in Tabelle 3.1 zu sehen sind.

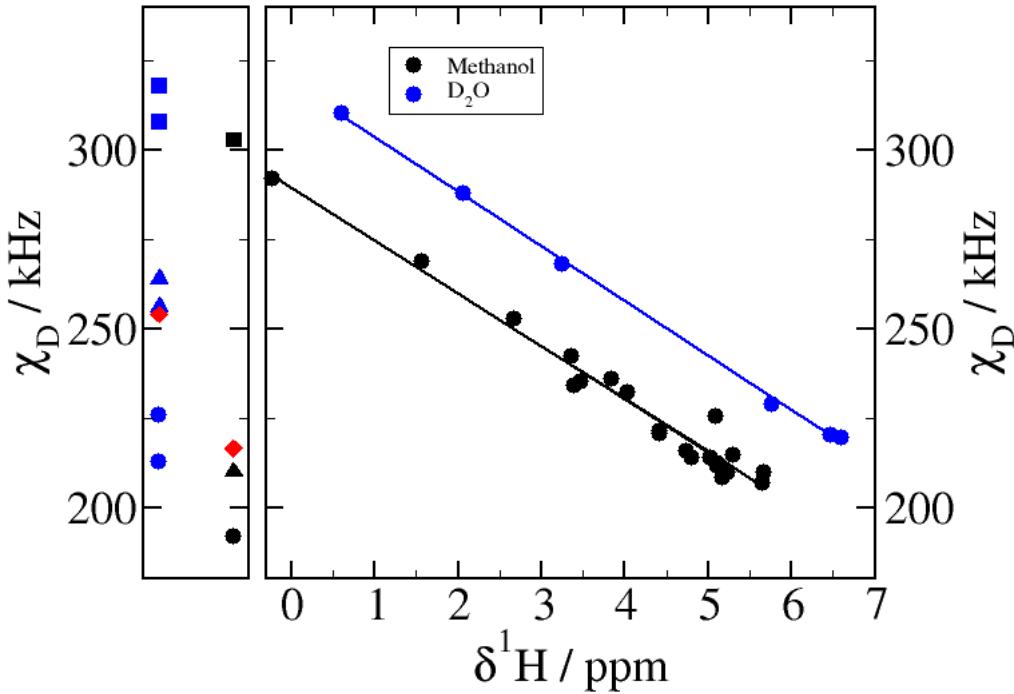


Abbildung 3.1: Rechts: Auftragung der mittels DFT-Rechnungen bestimmten Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_D$  über die chemische Verschiebung  $\delta^1 H$  für deuteriertes Methanol und D<sub>2</sub>O.

Links: bekannte Messwerte für Gasphase (Quadrat) [43–49], Flüssige (Dreieck) [50–55] und Feste Phase (Kreis) [56,57]. In Rot sind aus der chemischen Verschiebung der Flüssigkeit berechnete Werte eingetragen.

Tabelle 3.1: Deuteron Relaxationsraten ( $R_1)_D$ , chemische Verschiebung  $\delta^1 H$ , Deuteron Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_D$  und Reorientierungskorrelationszeiten  $\tau_D$  von Wasser und Methanol

Substanz	$(R_1)_D$	$\delta^1 H$	$\chi_D$	$\tau_D$
Wasser	1,78	4,718	246,71	1,97
Methanol	2,93	4,93	216,51	4,22



# Kapitel 4

## Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Motivation der Experimente

Den in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnissen liegt eine Ordnung zugrunde, die an dieser Stelle kurz erläutert werden soll. Das generelle Ziel der Arbeit ist ein verbessertes Verständniss von Lösungsmitteln in Ionischen Flüssigkeiten. Dabei wurden vor allem die Lösungsmittel Wasser und Methanol unersucht, beide in deuterierter Form für die NMR Messungen (siehe Abschnitt 2.2). Die Idee war hierbei, die von der OD-Gruppe (bzw. OH-Gruppe bei den IR-Messungen) ausgehenden Wechselwirkungen nacheinander zu kategorisieren. Dazu wurden zuerst Mischungen aus 3-Ethyl-2,2-dimethyl-3-pentanol (DMEP) und verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten angefertigt. Das DMEP wurde aufgrund seiner Struktur verwendet, die Mehrfachwechselwirkungen der OH-Gruppe sterisch verhindert. Damit war es möglich, das generelle Verhalten von OH-Gruppen in verschiedenen ILs festzustellen.

Zuerst wurden alle Ionischen Flüssigkeiten auf ihre Löslichkeit hinsichtlich D<sub>2</sub>O und Methanol-OD untersucht. Dabei zeigte sich, das einige ILs keine Mischungen zulassen, was sie für die weiterführenden Untersuchungen unbrauchbar macht. Methanol wurde gewählt, das es im Vergleich zu D<sub>2</sub>O nur eine OD-Gruppe besitzt, die im Vergleich zu DMEP nun nicht mehr sterisch gehinderte ist.

Der nächste Abschnitt beschäftigt sich mit [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], einer IL, die mit Methanol vollständig mischbar ist. Hier wurden über den ganzen Mischungsbe-

reich Proben mit deuteriertem Methanol angefertigt. Dabei wurden vor allem die Gültigkeit der Stokes-Einstein- sowie der Stokes-Einstein-Debye-Relationen untersucht, die oft als grundlegende Gleichungen zur Untersuchung von Mischungen herangezogen werden.

Im vierten Abschnitt wurde die Dynamik untersucht, wie sich Wasser in  $[C_2mim][NTf_2]$  und in  $[C_2mim][EtSO_4]$  verhält.  $[C_2mim][NTf_2]$  wurde aufgrund der Ergebnisse des vorangegangenen Abschnittes gewählt, da die Untersuchung des Verhaltens in Anwesenheit von Wasser zu den wichtigen Zielen der Forschung an Ionischen Flüssigkeiten gehört. Da  $[C_2mim][NTf_2]$  jedoch eine Mischungslücke zeigt, wurde als zweite IL das  $[C_2mim][EtSO_4]$  gewählt. Es ist nicht nur über den gesamten Bereich mischbar, es gehörte im ersten Abschnitt auch zu den Ionischen Flüssigkeiten, die Kontaktionenpaare (CIPs) bilden, wohingegen  $[C_2mim][NTf_2]$  Solvens-separierte Ionenpaare (SIPs) bildet.

Der zweite Teil der Auswertung beschäftigt sich mit protischen ionischen Flüssigkeiten. Für die hier gewählten ILs und Mischungsverhältnisse wurden bereits Dichte- und Diffusionsmessungen [58] durchgeführt, bei denen ein nicht ideales Mischungsverhalten gefunden wurde. Die NMR-Messungen sowie die Bestimmungen der Reorientierungszeiten sollen die Annahme überprüfen, dass sich mehrere Anionen an dasselbe Kation binden.

## 4.2 DMEP in verschiedenen aprotischen Ionischen Flüssigkeiten mit $[C_2mim]^+$ -Kation

Zuerst sollen die Ergebnisse der Infrarotmessungen an einer Reihe von Aprotischen Ionischen Flüssigkeiten auf Imidazoliumbasis vorgestellt werden. Es soll untersucht werden, was geschieht, wenn die ersten Wassermoleküle in die Ionische Flüssigkeit eintreten. Prinzipiell bilden sich zwei verschiedene Konfigurationen: In einem Kontaktionenpaar (CIP vom englischen **C**ontact **I**on **P**air) lässt das Wassermolekül das Ionenpaar der IL zusammen und wird zusätzlich an das Anion gebunden. Sowohl Kation als auch Wasser wechselwirken somit mit demselben Anion. Bei einem durch das Lösungsmittel separierten Ionenpaar (SIP vom englischen **S**olvent **s**eparated **I**on **P**air) drängt sich

das Wassermolekül zwischen Kation und Anion. Diese Konfiguration ist durch die kooperative Anion-OH-Kationwechselwirkung enthalpisch bevorzugt, allerdings entropisch benachteiligt. In dieser sandwichartigen Struktur sind die Bewegungsfreiheitsgrade des Wassers stark eingeschränkt, was zu ungünstigen freien Enthalpien führt.

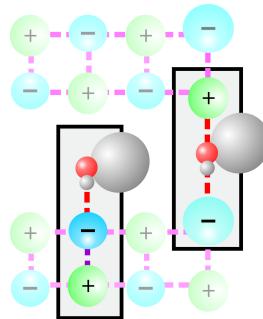


Abbildung 4.1: Bildhafte Darstellung eines Kontaktionenpaars (CIP, links) und eines durch Lösungsmittel separierten Ionenpaars (SIP, rechts) wie sie in den Infrarotspektren beobachtet werden.

Natürlich finden sich niemals isolierte Ionenpaare - alle Ionen sind von den korrespondierenden Gegenionen umgeben und die Wechselwirkung setzt sich aus verschiedenen Kräften wie der Coulomb-Wechselwirkung, den Wasserstoffbrücken und Dispersionsenergien zusammen. [59,60] In den vorliegenden Untersuchungen wurde als Sondenmolekül 3-ethyl-2,2-dimethyl-3-pentanol (DMEP, Anhang A.12) genutzt, um die lokale physikalische und chemische Umgebung einzelner Ionenpaare zu untersuchen. Dafür wurden die OH-Streckschwingungen des Alkohols DMEP in einer Reihe von ionischen Flüssigkeiten mit gleichem Kation und verschiedenen Anionen mit unterschiedlicher Wechselwirkungsstärke untersucht. Die Rotverschiebung der OH-Gruppe hat ihre Ursache sowohl in der ansteigenden Wechselwirkungsstärke als auch in der Bildung von CIPs oder SIPs.

Ist das Wechselwirkungspotential groß, wechselwirken die Anionen mit beidem, dem Kation wie auch dem Sondenmolekül, was zu den oben genannten CIPs führt. Ist das Wechselwirkungspotential des Anions gering, zum Beispiel durch seine Größe oder eine kleinere Ladungsdichte an der Oberfläche, werden SIPs bevorzugt. Hier wird die Anion-Molekül-Kation-Wechselwirkung wichtiger, was zu der SIP-Konfiguration führt.

Folgende Ionische Flüssigkeiten wurden in diesem Abschnitt untersucht:

$[C_2mim][FAP]$  (**1**),  $[C_2mim][PF_6]$  (**2**),  $[C_2mim][NTf_2]$  (**3**),  $[C_2mim][BF_4]$  (**4**),  $[C_2mim][EtSO_4]$  (**5**),  $[C_2mim][Et_2PO_4]$  (**6**) und  $[C_2mim][OAc]$  (**7**). Alle ILs haben dasselbe 1-Ethyl-3-methylimidazolium Kation ( $[C_2mim]^+$ ) in Kombination mit einem der folgenden Anionen: Tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat ( $[FAP]^-$ ), Hexafluorophosphat ( $[PF_6]^-$ ), Bis[(trifluormethyl)sulfonyl]imid ( $[NTf_2]^-$ ), Tetrafluorborat ( $[BF_4]^-$ ), Ethylsulfat ( $[EtSO_4]^-$ ), Diethylphosphat ( $[Et_2SO_4]^-$ ) und Acetat ( $[OAc]$ ).

Als Lösungsmittelmolekül wurde das DMEP aus mehreren Gründen gewählt. Wasser wäre aufgrund seiner zwei Proton-Donoren unpraktisch, da es dazu neigt 1:2 Komplexe mit Ionischen Flüssigkeiten zu bilden, bei denen das Wassermolekül Wasserstoffbrücken mit zwei Anionen der IL formt. [61–64] Daher wurde hier ein Sondenmolekül mit nur einer OH-Gruppe gewählt. Kurzkettige Alkohole wie Methanol und Ethanol konnten allerdings in diesem Fall nicht verwendet werden, da sie bekanntermaßen bereits bei sehr niedrigen Konzentrationen, zumindest in stark hydrophoben Umgebungen wie Tetrachlormethan, Cluster bilden. [65] Zusätzlich ist die Clusterbildung abhängig von der Polarität des Lösungsmittels, welche für die ILs unterschiedlich groß ist. Daher konnten weder Wasser noch kurzkettige Alkohole für die Infrarotuntersuchungen verwendet werden. Stattdessen wurde DMEP gewählt, da dort die OH-Gruppe an der 3. Position nur wenig aus dem Molekül herausschaut. Die benachbarten Methyl- und Ethylgruppen verhindern die Bildung größerer Alkoholcluster. Schon für die reine Flüssigkeit konnte gezeigt werden, dass in erster Linie Monomere und Dimere geformt werden. Unterhalb einer Konzentration von 5 mol% wurde im mittleren Infrarot im OH-Bereich lediglich die Schwingungsbande des Monomers beobachtet. Im Gegensatz zum Methanol formt das DMEP dort keine Alkoholcluster. Somit kann die Schwingungsbande der OH-Gruppe des DMEP als Sonde für die Bildung von CIPs und SIPs verwendet werden.

In Abbildung 4.2 sind die OH-Streckschwingungen des DMEPs, gelöst in den sieben Ionischen Flüssigkeiten, zu sehen. Die reinen Ionischen Flüssigkeiten wurden als Hintergrundspektren aufgenommen. Es zeigt sich, dass die OH-Streckschwingung stark rotverschoben ist, von  $3620\text{ cm}^{-1}$  für IL **1** zu  $3291$

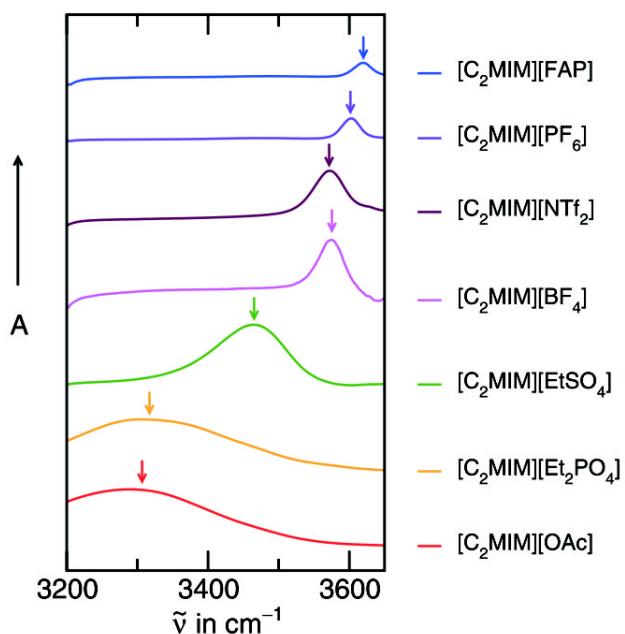


Abbildung 4.2: Infrarotspektren der OH-Streckschwingung des Alkohols DMEP in den Imidazolium-basierten Ionischen Flüssigkeiten **1-7**.

$\text{cm}^{-1}$  für IL **7**. Eine solche Rotverschiebung kann nur von einer ansteigenden Wechselwirkungsstärke der Anionen herrühren, da es sich immer um dasselbe Kation handelt. Auch die Intensität steigt der Reihe nach von IL **1** bis IL **7** an. Die Erhöhung der DMEP/Anion-Wechselwirkungsstärke führt zu einer Erhöhung des Übergangsdipolmoments, dessen Quadrate wiederum die Intensität der Vibrationsbande liefern. Die OH-Schwingungsbande in von IL **7** weicht von dieser Sequenz ab, da hier die Moden der benachbarten reinen IL unterhalb von  $3200 \text{ cm}^{-1}$  die Intensität senken und die Position des Maximums beeinflussen. Generell kann gesagt werden, dass von IL **1** zu IL **7** die OH-Streckschwingung des DMEPs zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben wird und signifikant an Intensität gewinnt. Es ist ersichtlich, dass die Rotverschiebung für die ILs **6** und **7** wesentlich stärker ist als für die anderen Ionischen Flüssigkeiten, was darauf hindeutet, dass die steigende Wechselwirkungsstärke zwischen den Ionen eine wichtige Rolle spielt.

Um das Frequenzverhalten zu verstehen, wurden die CIP- und SIP-Konfigurationen der Ionischen Flüssigkeiten mithilfe der DFT-Methode (B3LYP 6-31+G\* [66]) berechnet und eine Frequenzanalyse durchgeführt. Die so ermit-

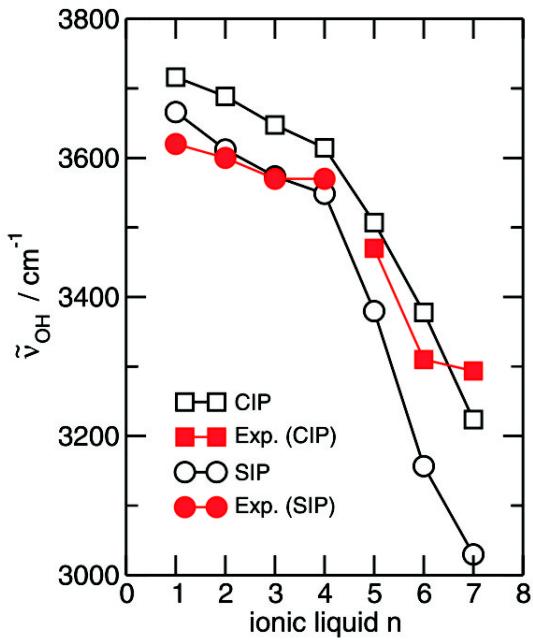


Abbildung 4.3: Infrarotmessungen (ausgefüllte Symbole) und DFT-Berechnungen (leere Symbole) der OH-Streckschwingungen des Alkohols DMEP in den Imidazolium-basierenden Ionischen Flüssigkeiten **1 - 7**. Die Kreise stehen für die durch Lösungsmittel getrennten Ionenpaare (SIPs) und die Quadrate für Kontaktionspaare (CIPs) wie sie in Abbildung 4.5.

telten OH-Streckschwingungen wurden in Abbildung 4.3 eingetragen. Insgesamt sind die OH-Streckschwingungen des DMEP für die SIP-Konfigurationen stärker rotverschoben als für die CIP-Spezies. Mit steigender Wechselwirkungsstärke des Anions steigen die Frequenzunterschiede zwischen beiden Spezies von  $50\text{ cm}^{-1}$  bei IL **1** auf  $220\text{ cm}^{-1}$  bei IL **7** an. Auch wenn die Frequenzunterschiede in den Gasphasenstrukturen (DFT) offensichtlicher sind, so sind doch die Unterschiede in den Messungen mehr als ausreichend um beide Konfigurationen durch Messung der OH-Streckschwingung zu unterscheiden. Deswegen wurden die gemessenen Wellenzahlen in Abbildung 4.3 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass diese für die ILs **1 - 4** dicht bei den berechneten Werten für SIP-Konfigurationen liegen, während die Werte für die ILs **5 - 7** mit den berechneten Werten für die CIPs übereinstimmen. Offensichtlich wechselt die Konfiguration mit steigender Wechselwirkungsstärke von SIP zu CIP.

Um dieses Verhalten zu verstehen, braucht es die berechneten Bindungsenergien der einzelnen Konfigurationen sowie eine sorgsame NBO (vom Englischen

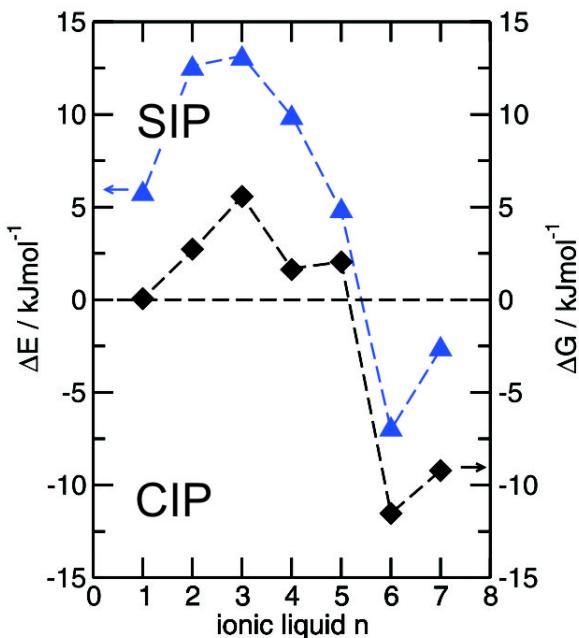


Abbildung 4.4: Differenzen der Energie  $\Delta E = E^{\text{CIP}} - E^{\text{SIP}}$  (linke Achse, Dreiecke) und Differenzen der freien Energie  $\Delta G = G^{\text{CIP}} - G^{\text{SIP}}$  (rechte Achse, Rauten) für die CIP- und SIP-Konfigurationen der ILs 1 - 7. Wenn die SIP-Konfiguration favorisiert wird sind die Beiträge positiv, im Falle von CIPs negativ.

Natural Bond Orbital) Analyse. [66–68] Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine Methode zur Berechnung von optimalen Lewis-Strukturen. Dabei wird als Maß die Maximale Besetzung der Lewis-Orbitale gefordert. Eine geringe Besetzung bedeutet hier das starke Delokalisierungseffekte auftreten. Bei der Diskussion um Wasserstoffbrücken ist dies ein realistischer Ansatz wie er schon für Wasser verwendet wurde. [69] Die Berechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 03 durchgeführt. [66] Benutzt wurde das Dichtefunktional B3LYP zusammen mit dem split-valence-Basisatz 6-31+G\*. Zu beachten ist hierbei, dass das Dichtefunktional die Dispersionswchselwirkungen unterschätzt. [70] Es wurde kontinuierlich mit demselben Basisatz gerechnet.

Da die Wechselwirkungsenergien  $\Delta E$  proportional zu den Frequenzen  $\delta\tilde{\nu}$  sind, können auch diese zur weiteren Analyse genutzt werden. Allerdings sollte sich aus den Wechselwirkungsenergien prinzipiell die Reihenfolge der gemessenen und berechneten Wellenzahlen sowie der Wechsel zwischen den Konfigurationen ablesen lassen. In Abbildung 4.4 sind die Differenzen der Energien zwischen der CIP- und der SIP-Konfiguration zu sehen ( $\Delta E = E^{\text{CIP}} - E^{\text{SIP}}$ ). Ist

die SIP-Konfiguration begünstigt, so ist die Differenz positiv, sonst negativ. Es ist zu sehen, dass die Energiedifferenz für die ILs **1 - 4** positiv ist, während sie für die ILs **6** und **7** negativ ist. Bei IL **5** handelt es sich um einen Grenzfall. In Abbildung 4.3 gehört sie zur CIP-Konfiguration, in Abbildung 4.4 zur SIP-Konfiguration. Dies unterstützt die Interpretation der gemessenen Spektren, das für die ILs **1 - 4** die SIP-Konfiguration bevorzugt wird, während es für die ILs **6** und **7** die CIP-Konfiguration ist. Zugegebenermaßen sind die Energiedifferenzen klein und es ist möglich, dass andere Wechselwirkungen wie die Dispersion auch eine wichtige Rolle spielen. Allerdings bestehen SIP- und CIP-Konfigurationen aus den gleichen Bestandteilen, nämlich je einem Ionenpaar und einem Lösungsmittelmolekül. Wenn die Dispersion eine Rolle spielen sollte, so würde sich der entsprechende Beitrag bei gleichen Konfigurationen, aufgebaut aus denselben Spezies und gleicher Atomart und -Anzahl, zu Null addieren.

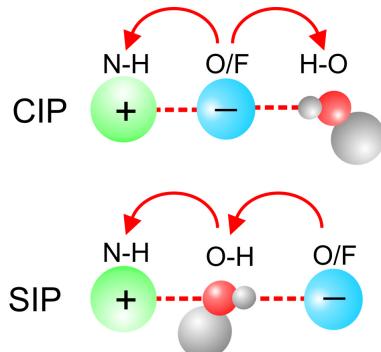


Abbildung 4.5: Prinzipielle NBO-Wechselwirkungsenergien in einem Kontaktionenpaar (CIP) und in einem durch das Lösungsmittel getrennte Ionenpaar (SIP). Das N steht hier für das  $[C_2mim]^+$ -Ion, bei dem die Bindung über das zentrale Proton erfolgt, daher die Darstellung als N-H.

Um zu zeigen, dass der Wechsel von der SIP- zur CIP-Konfiguration hauptsächlich einer bestimmten Wechselwirkung zwischen Kation, Anion und dem Lösungsmittelmolekül zugeordnet werden kann, wurde eine NBO-Analyse durchgeführt, welche die Delokalisationsenergien  $\Delta E_{n \rightarrow \sigma^*}^{(2)}$  des Anions oder DMEP-Moleküls in die bindenden C-H- beziehungsweise O-H-Orbitale des Kations oder DMEPs liefern. Folgende Wechselwirkungen wurden im Einzelnen betrachtet: Für die CIP-Konfiguration wurden die NBO-Wechselwirkungsenergien vom Sauerstoff oder Fluor für zwei Ionenpaare in das anti-bindende C(2)-H Orbital des Kations und das anti-bindende OH-Orbital des DMEP-Moleküls

berücksichtigt. Für die SIP-Konfiguration wurden die NBO-Wechselwirkungsenergien vom Sauerstoff- und/oder Fluoratom des Anions in das anti-bindende OH-Orbital des DMEP Moleküls und von den Ionenpaaren des DMEP-Sauerstoffs zum anti-bindenden C(2)-H Orbital einbezogen (siehe Abbildungen 4.5 und 4.6).

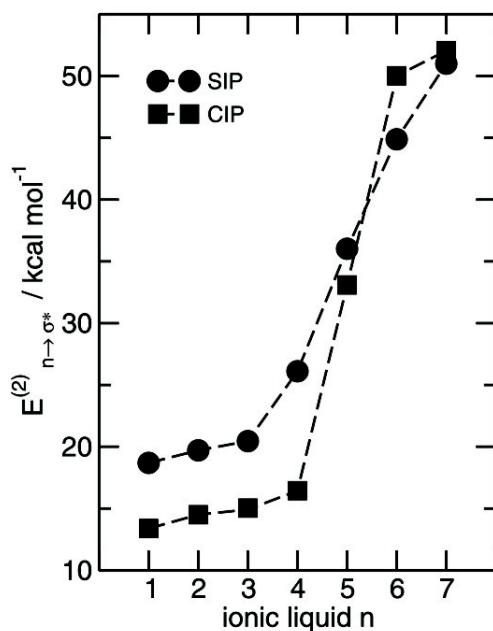


Abbildung 4.6: NBO-Delokalisierungsenergien  $\Delta E_{n \rightarrow \sigma^*}^{(2)}$  vom Sauerstoff des Anions der Ionenpaare in das anti-bindende NH-Orbital des Kations in der CIP-Konfiguration (Kreise) und die vom Sauerstoff des Anions der Ionenpaare in das anti-bindende O-H-Orbital des DMEP-Alkohols und vom Sauerstoff des Alkohols in das anti-bindende C-H-Orbital des Kations in den SIP-Konfigurationen (Quadrate) für die ILs 1 - 7

Die Berechnungen zeigen, dass die SIP-Konfiguration für die ILs 1 - 5 energetisch begünstigt gegenüber der CIP-Konfiguration ist, während die NBO-Wechselwirkungsenergien die SIP-Konfiguration für die stärkeren Anionen bei den ILs 6 und 7 begünstigen.

Abschließend kann gesagt werden, dass zwei mögliche Konfigurationen beim Einbringen von DMEP gebildet werden: das Kontaktionenpaar (CIP-Konfiguration), bei der das DMEP sich lediglich an das Ionenpaar anlagert, sowie das separierte Ionenpaar (SIP-Konfiguration), bei der das DMEP-Molekül zwischen Anion und Kation eingebunden wird.

### 4.3 Mischungen aus Wasser, Methanol und Imidazolium-ILs

Als nächstes soll auf die Reorientierungszeiten der aprotischen Ionischen Flüssigkeiten mit dem Imidazolium-Kation  $[C_2mim]^+$  und den Anionen  $[FAP]^-$  (**1**),  $[NTf_2]^-$  (**3**),  $[BF_4]^-$  (**4**),  $[EtSO_4]^-$  (**5**),  $[Et_2PO_4]^-$  (**6**) sowie  $[OAc]^-$  (**7**) aus Abschnitt 4.2 eingegangen werden. Dazu wurden die chemischen Verschiebungen der C(2)-H-Gruppe bei Raumtemperatur gemessen und mit der in Abschnitt 3.3.3 vorgestellten und in Abschnitt 4.4 angewendeten Methode die Quadrupolkopplungskonstanten bestimmt. Weiterhin wurde die C(2)-H-Position deuteriert und die Relaxationszeit des Deuteriums gemessen. Daraus wurden, wie in Abschnitt 3.3.3 dargestellt, die molekularen Reorientierungszeiten bestimmt. Leider gab es beim  $[PF_6]^-$  (**2**) bei den NMR-Messungen einen Phasenübergang von flüssig zu fest, sodass es für diese IL hier keine Werte gibt.

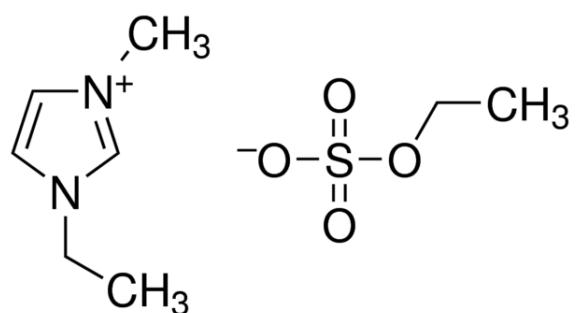


Abbildung 4.7: Struktur von  $[C_2mim][EtSO_4]$ , links das  $[C_2mim]^+$ -Kation, rechts das  $[EtSO_4]^-$ -Anion

Als erstes soll kurz auf die Protonenspektren der ILs am Beispiel von  $[C_2mim][EtSO_4]$  eingegangen werden. Das Kation  $[C_2mim]^+$  aller Verbindungen weist sechs chemisch nicht äquivalente Protonengruppen auf. Das  $[EtSO_4]^-$  liefert zwei eigene Gruppen, die ebenfalls nicht äquivalent sind. Das Diethylphosphat liefert ebenfalls zwei Signale während das Acetat nur ein Signal liefert. (Siehe Anhang A.2, Abbildungen A.21, A.22 und A.23)

In Abbildung 4.8 ist das  $^1H$ -Spektrum von  $[C_2mim][EtSO_4]$  im Bereich von 0,4 bis 3,8 ppm dargestellt. Die ersten Signale bei 0,47 und 0,84 ppm gehören zu den  $CH_3$ -Protonen der Ethylgruppen am Anion und am Kation. Aufgrund

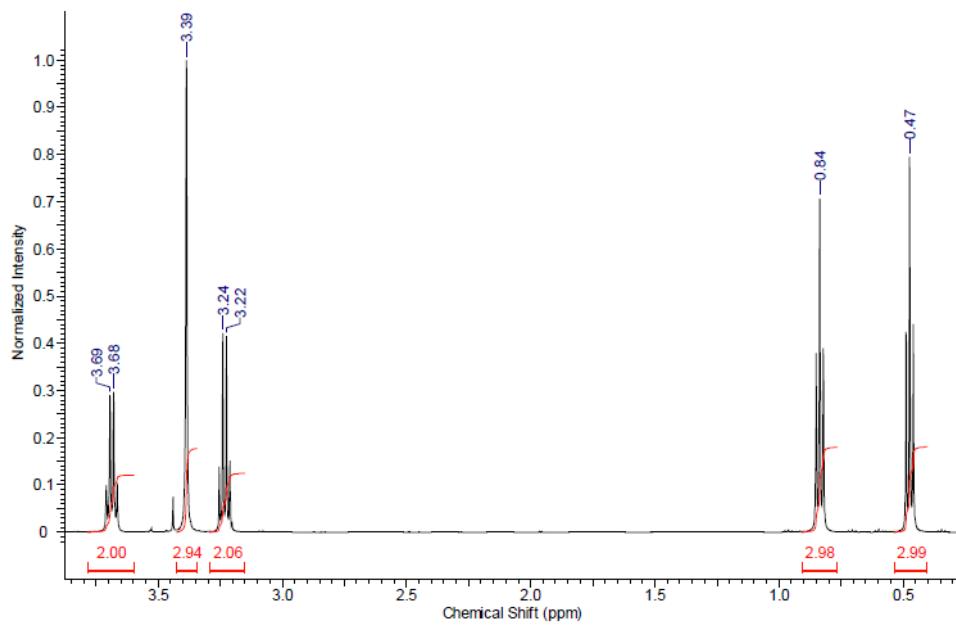


Abbildung 4.8:  $\delta^1\text{H}$ -chemische Verschiebung von  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$  von 3,8 ppm bis 0,4 ppm.

der angrenzenden CH<sub>2</sub>-Gruppen ist hier eine Triplettaufspaltung zu sehen. Die integrierten Intensitäten stimmen mit 2,98 und 2,99 gut mit dem erwarteten Wert von 3,0 überein. Die Signale der CH<sub>2</sub>-Gruppen finden sich bei 3,23 (Anion) und 3,69 ppm (Kation) und zeigen aufgrund der Kopplung mit den CH<sub>3</sub>-Gruppen eine Quartettaufspaltung. Das letzte Signal bei 3,39 ppm gehört zur Methylgruppe am Stickstoff des Kations.

Abbildung 4.9 zeigt den Bereich von 8,5 bis 7,0 ppm. Hier finden sich die Signale der Protonen am Imidazolium-Ring. Die geringste chemische Verschiebung hat das C(5)-Proton mit 7,17 ppm. Bei 7,28 ppm findet sich das C(4)-Proton und bei 8,51 ppm ist das Signal des C(2)-Protons zu sehen, welches aufgrund der größeren Entfernung zu den anderen Protonen als Singulett erscheint. Die Aufspaltung, die sich bei den C(4)- und C(5)-Protonen andeutet ließ sich leider mit den vorhandenen Geräten nicht auflösen, da der Lock für die vorliegenden Experimente extern durchgeführt wurde, d.h. dass eine Probe mit ausreichend Locksubstanz benutzt wurde, um den Lock einzustellen, bevor die eigentliche Probe eingesetzt und gemessen wurde. In Abbildung 4.10 sind die angedeuteten Aufspaltungen zu sehen.

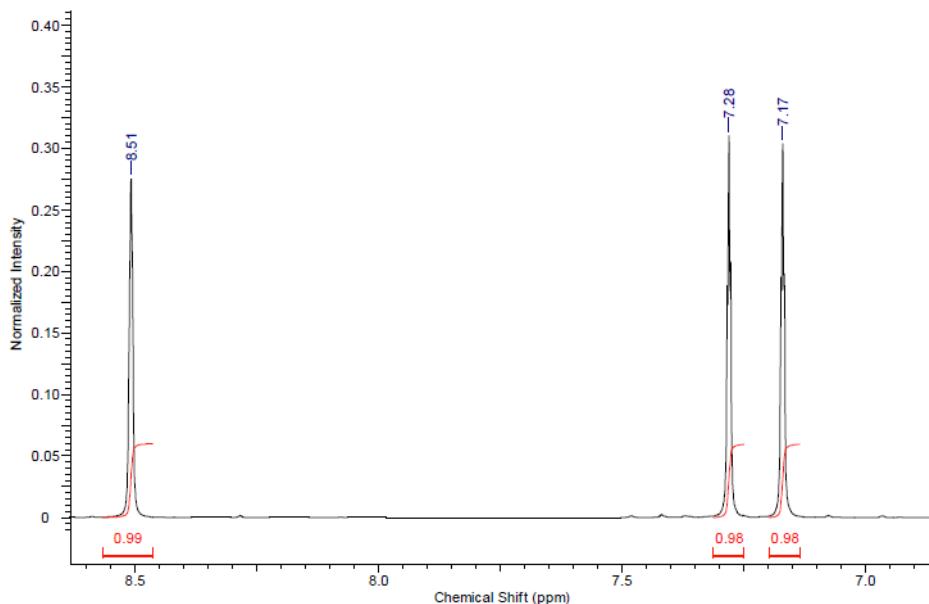


Abbildung 4.9:  $\delta^1\text{H}$ -chemische Verschiebung der Protonen am Imidazoliumring

Die Spektren der anderen Reinsubstanzen und ihrer Mischungen finden sich in Anhang A.2.

### Mischungen mit $\text{D}_2\text{O}$ und MeOD

Es wurden Mischungen mit Methanol und  $\text{D}_2\text{O}$  angefertigt, um einen generellen Überblick über die Auswirkungen eines Überschusses von IL bzw. Lösungsmittel zu untersuchen. Zeitgleich sollte mit der Wahl von deuteriertem Methanol und Wasser der Unterschied zwischen einer und zwei möglichen Andockstellen für Wasserstoffbrückenbindungen untersucht werden.

In Abbildung 4.11 ist ein Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -Spektrums von Mischungen aus [Emim][EtSO<sub>4</sub>] und  $\text{D}_2\text{O}$  bzw. MeOD im Überschuss zu sehen. Als Referenz ist das Spektrum der reinen IL (blau) zu sehen. Die Signale der Mischungen sind deutlich tieffeldverschoben. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken die beteiligten Protonen stärker entschirmt werden. Die Abnahme des C(2)-Signals in Abbildung 4.12 kommt durch den H-D-Austausch zustande, den das  $\text{D}_2\text{O}$  bzw. das MeOD verursachen. Aufgrund dessen wurden zur Bestimmung der Chemischen Verschiebungen die  $^2\text{H}$ -Spektren verwendet.

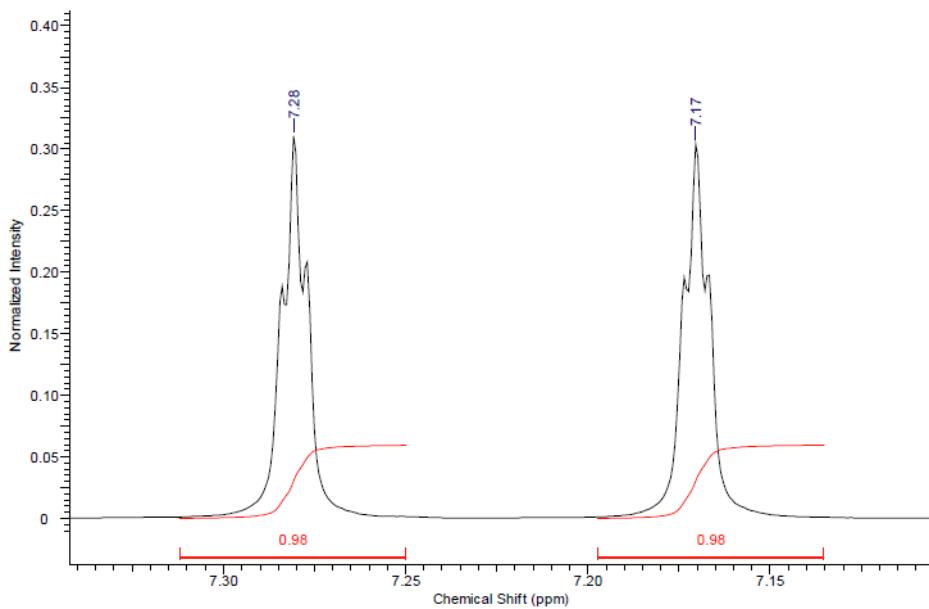


Abbildung 4.10:  $\delta^1\text{H}$ -chemische Verschiebung von  $[\text{Emim}][\text{EtSO}_4]$  von 7,30 ppm bis 7,15 ppm.

In Abbildung 4.12 sind die  $^2\text{H}$ -Spektren der Mischung von 10%  $[\text{Emim}][\text{EtSO}_4]$  mit 90%  $\text{D}_2\text{O}$  (blau) sowie sowie 10%  $[\text{Emim}][\text{EtSO}_4]$  mit 90%  $\text{CH}_3\text{OD}$  (rot) zu sehen. Der H/D-Austausch zwischen deuteriertem Lösungsmittel und der C(2)-Position ist dabei stark von der ionischen Flüssigkeit abhängig. So ist der Austausch in polaren ILs wesentlich schneller als in unpolaren - da es sich bei Wasser und auch bei Methanol um polare Moleküle handelt. Es zeigt sich, das die Signale der Mischung mit MeOD stärker tieffeldverschoben sind als die mit  $\text{D}_2\text{O}$ .

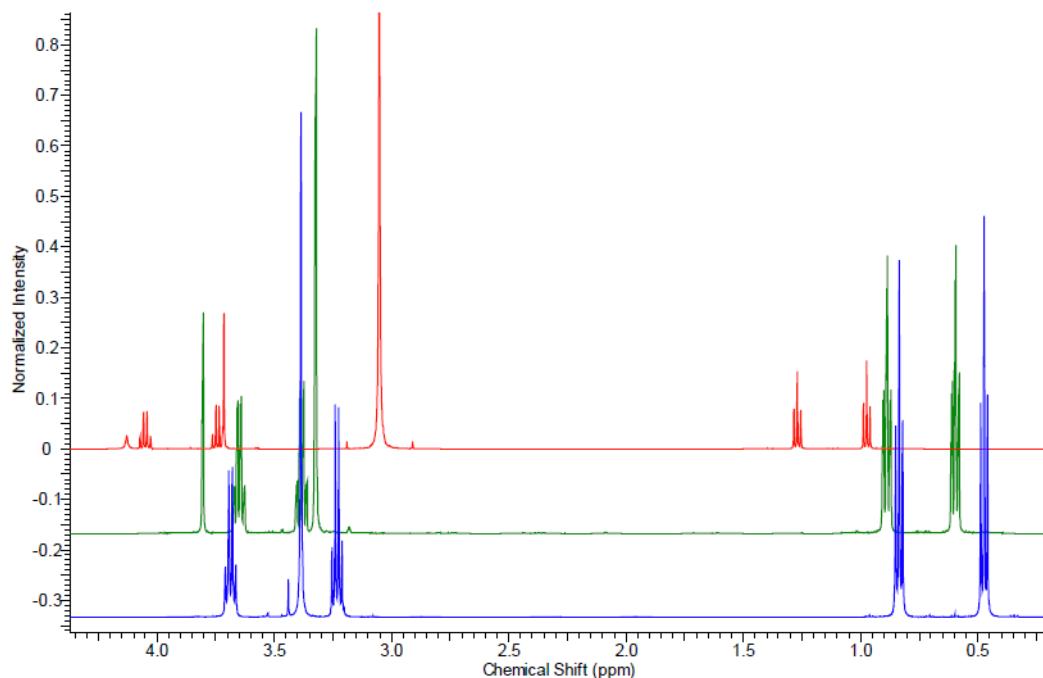


Abbildung 4.11:  $\delta^1\text{H}$ -chemische Verschiebung der 90 mol%igen Mischungen mit  $[\text{Emim}][\text{EtSO}_4]$  von 4,0 ppm bis 0,5 ppm. Blau: reines  $[\text{Emim}][\text{EtSO}_4]$ , Grün: 10 mol%  $[\text{Emim}][\text{EtSO}_4]$  + 90 mol%  $\text{D}_2\text{O}$ , Rot: 10 mol%  $[\text{Emim}][\text{EtSO}_4]$  + 90 mol%  $\text{CH}_3\text{OD}$ .

In den Abbildungen 4.13 und 4.14 sind die Chemischen Verschiebungen der OH-Gruppe des Methanols und des Wassers für 5 mol% (Abbildung 4.13) und 90 mol%-Mischungen (Abbildung 4.14) in den einzelnen ILs dargestellt. Die Ordnung erfolgte nach der Wechselwirkungsstärke aus Abschnitt 4.2. Die fehlenden Signale in Abbildung 4.13 kommen daher, dass dort der H-D-Austausch vollständig ablief, sodass sich nur noch das C(2)-Signal beobachten ließ. In Abbildung 4.14 fehlen Signale, da sich die unpolaren ILs nicht mit so großen Mengen D<sub>2</sub>O mischen. Generell kann gesagt werden, dass mit größerer Wechselwirkungsstärke die Tieffeldverschiebung deutlich zunimmt. Bei den 5 mol%-Mischungen steigt die Verschiebung von 0,79 ppm beim  $[\text{FAP}]^-$  bis auf 6,81 beim  $[\text{OAc}]^-$ , was die in Abschnitt 4.2 dargestellten Ergebnisse bestätigt. Auch für Wasser ist ein ähnlicher Trend zu finden, die chemischen Verschiebungen steigen von 1,29 ppm bis auf 5,24 ppm an. Für die Mischungen mit 90 % Methanol/Wasser sieht man eine leichte Streuung zwischen 4 und 5 ppm - Werten die auch beim reinen Lösungsmittel zu erwarten wären. Bei diesen Konzentrationen hat die ionische Flüssigkeit offensichtlich kaum noch Einfluss auf das Verhalten des Lösungsmittels. Daher wird im folgenden nur noch auf die Werte

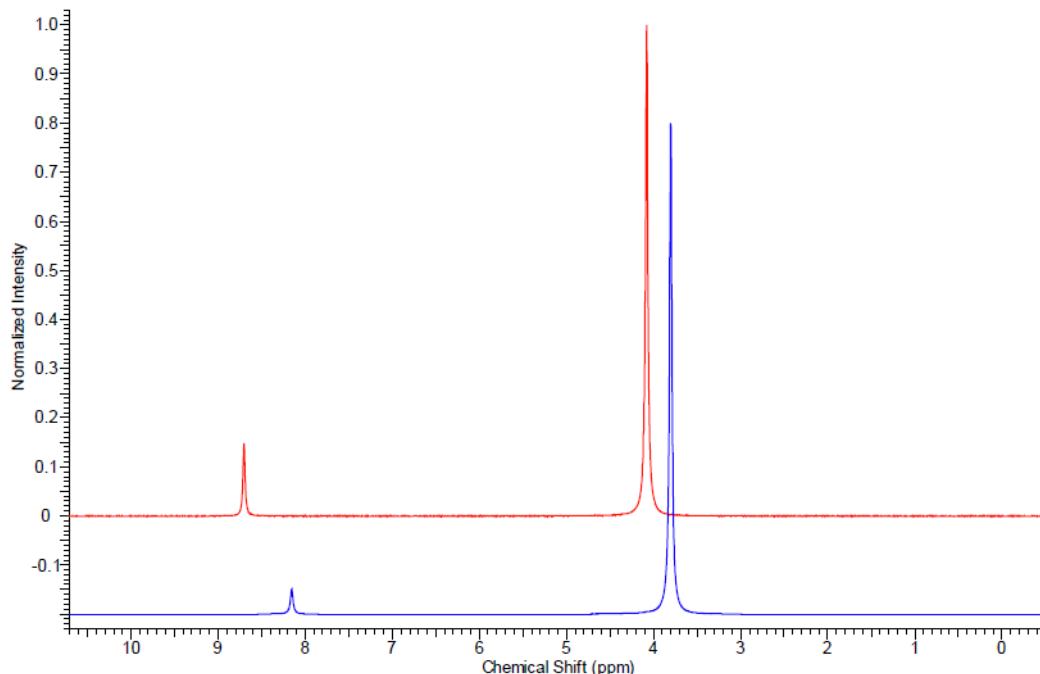


Abbildung 4.12:  $\delta^2\text{H}$ -chemische Verschiebung der deuterierten Mischungen mit  $[\text{Emim}][\text{EtSO}_4]$  Blau: 10 mol%  $[\text{Emim}][\text{EtSO}_4]$  + 90 mol%  $\text{D}_2\text{O}$ , Rot: 10 mol%  $[\text{Emim}][\text{EtSO}_4]$  + 90 mol%  $\text{CH}_3\text{OD}$ .

für die Mischungen mit 5 % Lösungsmittel eingegangen.

Bei 5mol% sind die Lösungsmittelmoleküle noch weitestgehend isoliert (siehe Abschnitt 4.2) während sie bei 90 mol% eigene Wasserstoffbrückennetzwerke zwischen den Lösungsmittelmolekülen ausbilden können. Die einzelnen chemischen Verschiebungen finden sich in Anhang A.1

Wie schon in Abschnitt 4.4 wurden hier zuerst die Quadrupolkopplungskonstanten aus den Verschiebungen berechnet um danach zusammen mit den  $T_1$ -Relaxationszeiten die molekularen Reorientierungszeiten zu liefern. Die Zahlen für die Mischungen mit Methanol sind in Tabelle 4.1, die für  $\text{D}_2\text{O}$  in Tabelle 4.2 aufgelistet. Die  $T_1$ -Relaxationszeiten sind in den Abbildungen 4.15 dargestellt.

Schaut man sich die Relaxationszeiten der Mischungen an, so sieht man deutlich, das die  $T_1$ -Zeiten mit steigender Polarität des Anions (siehe Abschnitt 4.2) abnehmen. Dieses Verhalten stimmt sehr gut mit den Ergebnissen aus Abschnitt 4.2 überein. Die ionischen Flüssigkeiten 1-4, für die die SIP-Konfiguration gefunden wurde, haben höhere Relaxationszeiten (kürzere Relaxationsraten) als die ionischen Flüssigkeiten 5-7, bei welchen die CIP-Konfiguration auftritt.

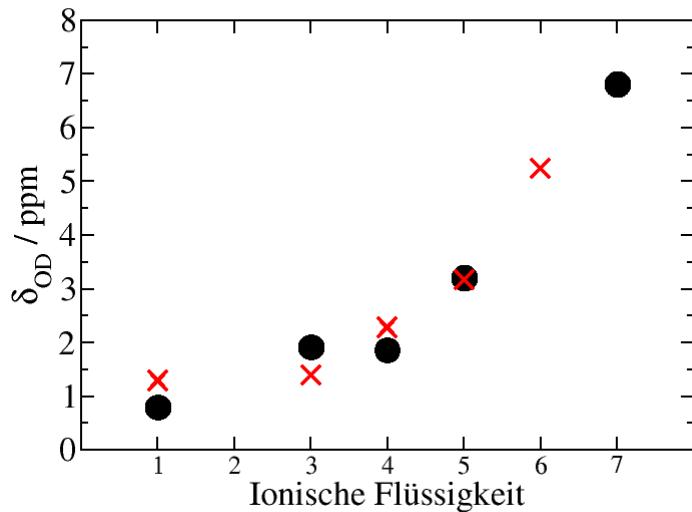


Abbildung 4.13:  $\delta^2H$ -chemische Verschiebung der OD-Gruppen des Methanols (schwarze Kreise) bzw. des  $D_2Os$  (rote Kreuze) bei 5 mol% Lösungsmittel in den verschiedenen aprotischen ionischen Flüssigkeiten

Die zwischen Anion und Kation gelagerten Lösungsmittelmoleküle haben aufgrund der Wechselwirkung mit beiden Teilen der ionischen Flüssigkeit eine deutlich höhere Relaxationszeit als die Moleküle, die „nur“ an die ionische Flüssigkeit angelagert sind.

In Abbildung 4.16 sind die Reorientierungszeiten der ionischen Flüssigkeiten 1-7 aufgetragen. Mit steigender Wechselwirkungsstärke nimmt diese immer weiter zu. Auch hier sieht man wieder gut den Übergang von der SIP-Konfiguration zur CIP-Konfiguration. Die ILs 1-4 haben niedrige Reorientierungszeiten, während die ILs 5-7 deutlich längere Zeiten aufweisen.

Tabelle 4.1: Deuteron Relaxationsraten ( $R_1)_D$ , chemische Verschiebung  $\delta^2H$ , Deuteron Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_D$  und Reorientierungskorrelationszeiten  $\tau_D$  von Methanol in den ILs 1-7 mit 5% Methanol bei 303 K.

IL	$(R_1)_D/\text{s}^{-1}$	$\delta^2H/\text{ppm}$	$\chi_D/\text{kHz}$	$\tau_D/\text{ps}$
1	19,23	0,79	277,6	16,6
3	18,87	1,91	261,1	18,7
4	14,75	1,85	262,0	14,5
5	83,33	3,21	241,9	96,0
6	-	-	-	-
7	101,01	6,81	188,8	192,5

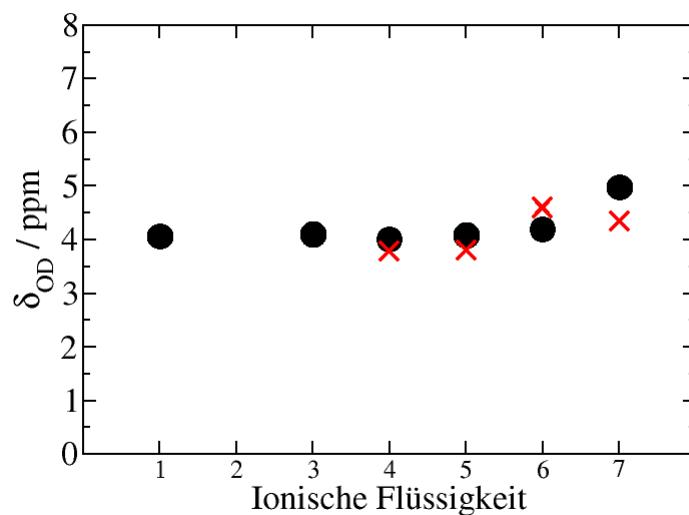


Abbildung 4.14:  $\delta^2\text{H}$ -chemische Verschiebung der OD-Gruppen des Methanols (schwarze Kreise) bzw. des D<sub>2</sub>O (rote Kreuze) bei 90 mol% Lösungsmittel in den verschiedenen aprotischen ionischen Flüssigkeiten

Tabelle 4.2: Deuteron Relaxationsraten ( $R_1)_D$ , chemische Verschiebung  $\delta^1\text{H}$ , Deuteron Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_D$  und Reorientierungskorrelationszeiten  $\tau_D$  von Methanol in den ILs 1-7 mit 5% D<sub>2</sub>O bei 303 K.

IL	$(R_1)_D/\text{s}^{-1}$	$\delta^1\text{H}/\text{ppm}$	$\chi_D/\text{kHz}$	$\tau_D/\text{ps}$
1	9,35	1,29	298,9	7,1
3	8,93	1,40	297,3	6,8
4	11,17	2,82	275,7	9,9
5	57,47	3,17	270,3	53,1
6	107,53	5,23	239,0	126,3
7	-	-	-	-

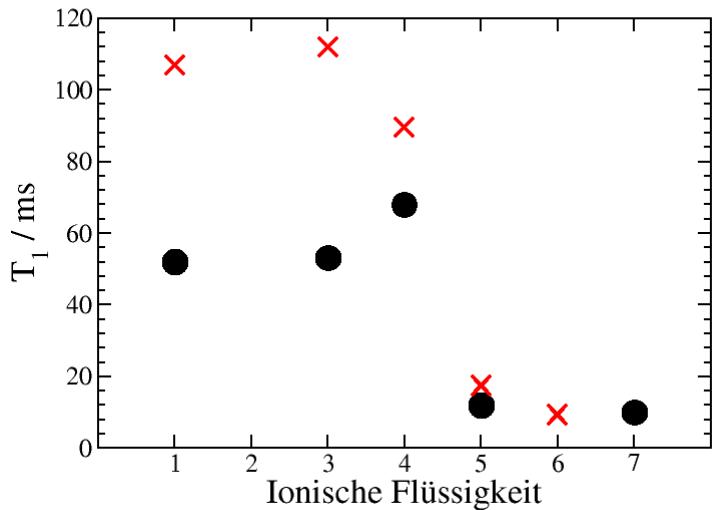


Abbildung 4.15:  $T_1$ -Relaxationszeiten der OH-Gruppen des Methanols (schwarze Kreise) bzw. des D<sub>2</sub>O's (rote Kreuze) bei 5 mol% in den verschiedenen aprotischen ionischen Flüssigkeiten

tierungszeiten unter 25 ps. Aber schon IL 5 ( $[C_2mim][EtSO_4]$ ) zeigt einen deutlichen Anstieg auf 53,09 ps für D<sub>2</sub>O und sogar 95,95 ps für deuteriertes Methanol. Im  $[C_2mim][OAc]$  erreicht Methanol sogar eine Reorientierungszeit von 192,47 ps.

Generell lässt sich das erwartete Verhalten feststellen, nämlich dass mit steigender Wechselwirkungsstärke der Anionen (festgestellt in Abschnitt 4.2) die Relaxationszeit ab- und damit die Reorientierungszeit zunimmt. Dies beruht zum Teil auf der höheren Viskosität der polaren ILs (reines  $[Emim][OAc]$  hat eine Viskosität von 97,98 mPas bei 303 K, während Wasser bei 0,80 mPas liegt) jedoch haben die in Abschnitt 4.2 gefundenen Konfigurationen einen wesentlich größeren Einfluss. Wenn die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation so stark ist, dass sich das Lösungsmittelmolekül nicht mehr „dazwischendrängen“ kann, wird es lediglich an das existierende Ionenpaar angedockt. Das Wechselwirkungspotential zwischen Lösungsmittelmolekül und Ionenpaar ist somit schwächer, was die Reorientierung verlangsamt. Im Falle eines Lösungsmittelüberschusses liegt die Viskosität näher an der des reinen Lösungsmittels und verliert somit als hemmender Faktor für die Reorientierung an Bedeutung. Auch kann man hier nicht mehr von CIP- oder SIP-Konfigurationen sprechen, da die Wahrscheinlichkeit für ein intaktes Ionenpaar bei so hoher Lösungsmittel-

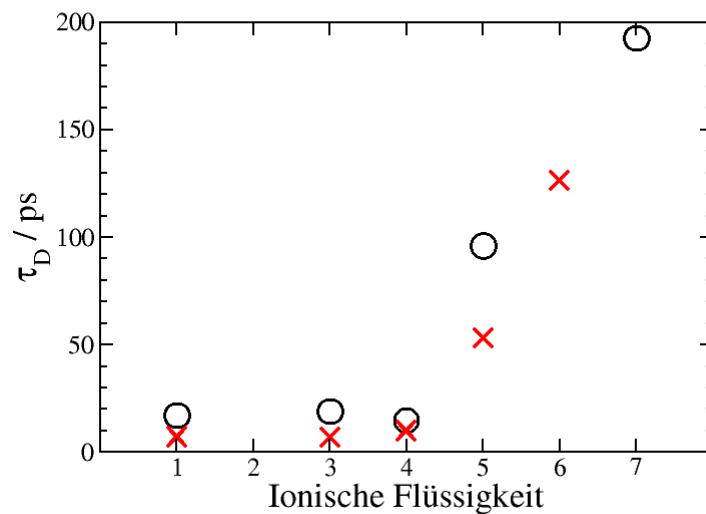


Abbildung 4.16: Reorientierungszeiten der OD-Gruppen des Methanols (schwarze Kreise) bzw. des D<sub>2</sub>O's (rote Kreuze) bei 5 mol% in den verschiedenen aprotischen ionischen Flüssigkeiten

teldichte eher gering ist. Lediglich die verbliebenen Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und den einzelnen Ionen der IL treten noch als hemmender Faktor auf.

## 4.4 Methanol in [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]

Als nächstes soll nun die Gültigkeit der Stokes-Einstein- und der Stokes-Einstein-Debye-Relation für Mischungen aus [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] und einfach deuteriertem Methanol untersucht werden. Dabei wurde Methanol aufgrund seiner guten Löslichkeit in [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] gewählt. Die IL selbst wurde aufgrund der SIP-Konfiguration aus Abschnitt 4.2 sowie des bereits hohen Kenntnisstandes in der Forschung gewählt. In der Stokes-Einstein-Debye Relation [71]

$$\tau_l = \frac{6V_{\text{eff}}\eta}{k_B T l(l+1)} \quad (4.1)$$

ist  $\tau_l$  die Reorientierungs-Korrelationszeit, welche die Relaxation der Kugelflächenfunktion der Ordnung  $l$  beschreibt.  $\eta$  ist der Koeffizient der dynamischen Viskosität,  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die Temperatur und  $V_{\text{eff}}$  ist das effektive molekulare Volumen.

In der Stokes-Einstein Relation [72]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_{\text{eff}}} \quad (4.2)$$

steht  $D$  für den Diffusionskoeffizienten der Translation und  $R_{\text{eff}}$  ist der effektive, hydrodynamische Radius der Moleküle.  $T$  ist wieder die Temperatur,  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $\eta$  die dynamische Viskosität. Beide Gleichungen setzen die klassische Hydrodynamik voraus.

Zur Überprüfung der beiden Relationen wurden die chemischen Verschiebungen sowie die Relaxationszeiten der Hydroxyl-Gruppe des Methanols gemessen. Mit der in Abschnitt 3.3.3 vorgestellten Methode wurden dann daraus die Quadrupolkopplungskonstanten und die Reorientierungszeiten bestimmt.

Die gemessenen <sup>1</sup>H-Verschiebungen der Hydroxylgruppe des Methanols sind in Abbildung 4.17 als Funktion der Methanolkonzentration gezeigt. Es zeigt sich, dass mit steigender Methanol-Konzentration eine Tieffeldverschiebung der Hydroxylgruppe von 4,93 zu 1,92 ppm stattfindet (siehe Tabelle 4.3) Offensichtlich ist die Wechselwirkung zwischen den Methanolmolekülen stärker als zwischen dem Methanol und dem Anion der Ionischen Flüssigkeit. Ein ähnliches Verhalten konnte bereits für die OH- und OD-Streckschwingungsfrequenzen in Infrarotspektren beobachtet werden. [73] Dort konnte ein Zusammenhang zwischen einer deutlichen Schwingungsbande bei hohen Frequenzen und der

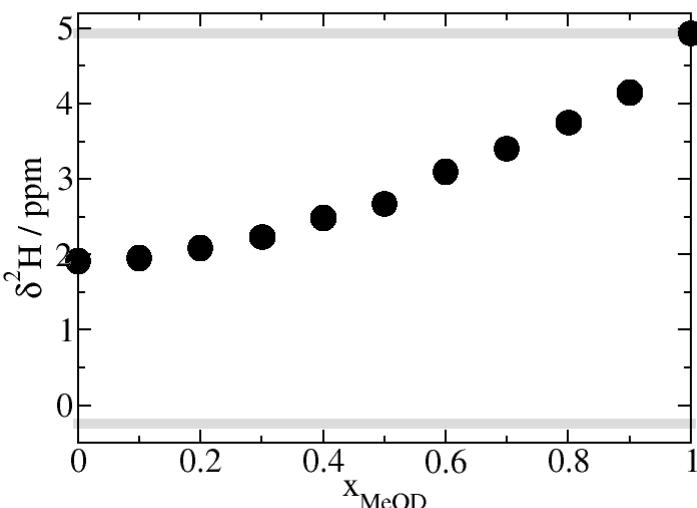


Abbildung 4.17: Chemische Verschiebung der Hydroxylgruppe des Methanols für verschiedene Mischungsverhältnisse aus Methanol und  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . Zum Vergleich sind als graue Balken Werte für die reine Flüssigkeit (oben) sowie die Gasphase (unten) beigefügt. [41, 42]

OH-Streckschwingung eines einzelnen Methanolmoleküls inmitten einer IL-Umgebung hergestellt werden. Da es sich bei NMR um eine langsame Methode handelt und die chemische Verschiebung lediglich die mittlere Stärke der OH-Bindungen wiedergibt, ist eine solche Interpretation nicht möglich. Trotzdem deutet eine so kleine Chemische Verschiebung auf eine sehr schwache Wechselwirkung zwischen dem Methanol und dem hydrophoben  $\text{NTf}_2^-$  Anion hin.

Der lineare Zusammenhang aus Abschnitt 3.3.3, zu sehen in Abbildung 3.1 ermöglicht es, aus den  $\delta^1\text{H}$ -Verschiebungen die Kernquadrupolkopplungskonstante  $\chi_D$  zu ermitteln. Diese sind in Abbildung 4.18 aufgetragen.

Es ist deutlich zu sehen, dass die Kopplungskonstanten mit steigender Methanol-Konzentration abnehmen. Durch die schwächere Wechselwirkung steigen die Werte für  $\chi_D$  von 216 kHz für das reine Methanol auf 260 kHz für  $x_{\text{MeOH}} = 0,05$ . Sowohl die chemischen Verschiebungen als auch die Kopplungskonstanten der Hydroxylgruppe befinden sich für die niedrigsten Methanol-Konzentrationen zwischen den Werten für Methanol im flüssigen und gasförmigen Zustand (Abbildungen 4.17, 4.18 und Tabelle 4.3). Die Kopplungskonstante ist also nicht konstant, sondern verändert sich mit der Konzentration. Auch eine geringe

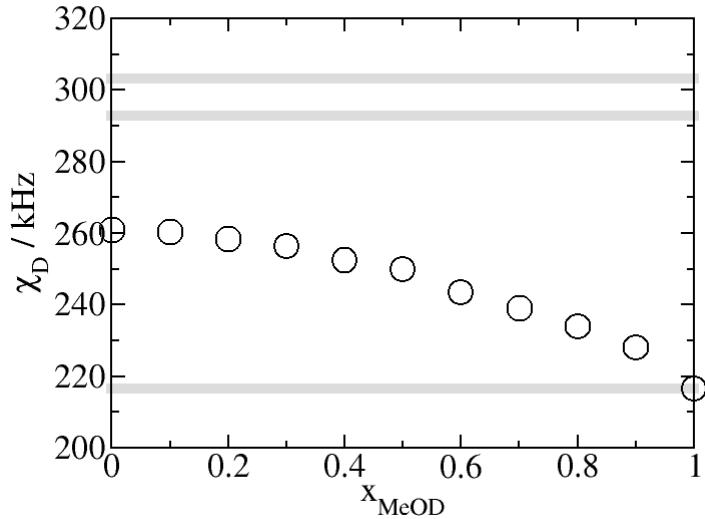


Abbildung 4.18: Deuteronquadrupolkopplungskonstante der Hydroxylgruppe des Methanols für verschiedene Mischungsverhältnisse aus Methanol und  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ . Zum Vergleich sind als graue Balken Werte für die flüssige [57] sowie die gasförmige Phase [41, 53] beigefügt.

Temperaturabhängigkeit wurde bereits gefunden. [41, 42] Diese Ergebnisse sind von erheblicher Bedeutung, da bereits eine Verringerung der Kopplungskonstante von 20% eine um 56% zu hohe Reorientierungszeit aufgrund der quadratischen Abhängigkeit zur Folge hat.

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_D = \frac{3}{2}\pi^2\chi_D^2\tau_D \quad (4.3)$$

Die erhaltenen Werte für  $\chi_D$  wurden in Gleichung 4.3 eingesetzt, um die in Tabelle 4.3 zu sehenden Reorientierungskorrelationszeiten  $\tau_D$  für den OD-Vektor der Methanolmoleküle bei der jeweiligen Methanolkonzentration zu erhalten. In Abbildung 4.19 sind die experimentell ermittelten Reorientierungszeiten als Funktion der Methanolkonzentration aufgetragen. Zum Vergleich sind aus MD-Simulationen bekannte Werte beigefügt. [73, 74] Die Absolutwerte sind im Bereich hoher IL-Konzentration zwar niedriger, zeigen jedoch denselben Trend, eine fast lineare Zunahme der Reorientierungszeit mit steigender IL-Konzentration.

Da Diffusionskoeffizienten aus Feldgradienten-NMR (kurz PFG-NMR, vom

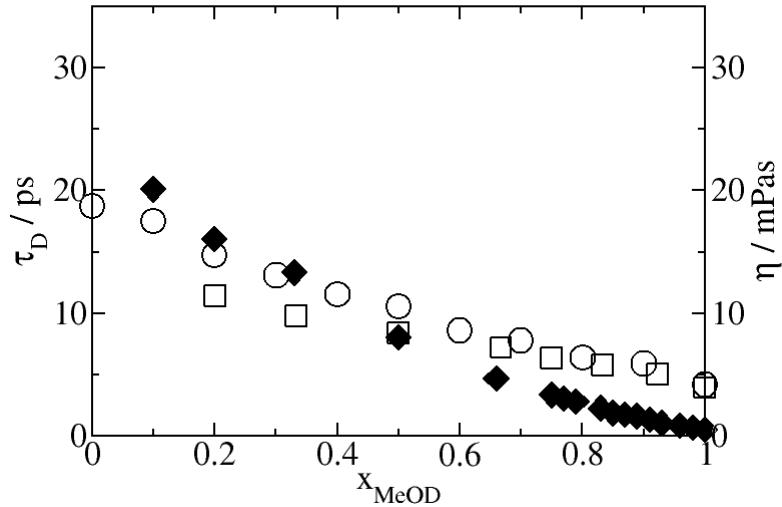


Abbildung 4.19: Die Reorientierungskorrelationszeit  $\tau_{OD}$  des OD-Vektors des Methanols in  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ /Methanol Mischungen aus NMR-Experimenten (Kreise) und Molekulardynamischen Simulationen (Quadrate) bei 303 K. Die Viskositäten sind als gefüllte Symbole dargestellt. [53, 74]

englischen *pulsed field gradient NMR*) nur für die reine Flüssigkeit vorliegen [75], jedoch eine sehr gute Übereinstimmung mit aus molekulardynamischen Simulationen gewonnenen Werten zeigen, wurden für die Überprüfung der SE-Relation simulierte Werte genommen (Abbildung 4.20)

Mit der Zeit wurden diverse Ansätze zur Verbesserung des SED-Models vorgeschlagen. Die Gierer-Wirtz-Theorie beispielsweise geht von einer entfernungsabhängigen viskosen Reibung aus, welche für den Fall kleiner gelöster Moleküle das effektive Volumen vergrößert. [76, 77] Wird dieser Ansatz auf das reine Methanol angewendet, ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen dem vorhergesagtem und dem für ein einzelnes Methanolmolekül berechneten Volumen (siehe Tabelle 4.4).

In Abbildung 4.21 ist deutlich zu erkennen, dass die SED-Relation für das reine Methanol gilt, da das effektive Volumen eine gute Übereinstimmung mit der berechneten Größe eines einzelnen Methanolmoleküls zeigt. Das effektive Volumen ist das nach SE-Relation berechnete Volumen, das mit dem Gierer-Wirtz-Faktor  $f$  für Methanol, vorgeschlagen von Gierer-Wirtz [77], korrigiert wurde:  $V_{\text{eff}} = V/f$ . Wird es allerdings in der Ionenischen Flüssigkeit gelöst, nimmt das vorhergesagte Volumen bei geringerem Methanol-Anteil ab. In Abbildung

Tabelle 4.3: Deuteron-Relaxationsraten  $(R_1)_D$ , chemische Verschiebung  $\delta^1H$ , Deuteron-Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_D$  und Reorientierungskorrelationszeiten  $\tau_D$  von Methanol in der ionischen Flüssigkeit  $[C_2mim][NTf_2]$  bei 303 K.

$x_{MeOH}$	$(R_1)_D/\text{s}^{-1}$	$\delta^1H/\text{ppm}$	$\chi_D/\text{kHz}$	$\tau_D/\text{ps}$
0,05	18,88	1,92	261,0	18,7
0,10	17,56	1,96	260,4	17,5
0,20	14,56	2,09	258,4	14,7
0,30	12,78	2,23	256,3	13,1
0,40	10,89	2,49	252,5	11,5
0,50	9,77	2,67	249,9	10,6
0,60	7,59	3,10	243,5	8,6
0,70	6,63	3,40	239,1	7,8
0,80	5,19	3,75	233,9	6,4
0,90	4,56	4,15	228,0	5,9
1,00	2,93	4,93	216,5	4,2

Tabelle 4.4: Selbstdiffusionskoeffizienten  $D$  aus MD-Simulationen von Ludwig et al. [78] und Reorientierungskorrelationszeiten  $\tau_D$  aus NMR-Experimenten für Methanol in der ionischen Flüssigkeit  $[C_2mim][NTf_2]$  bei 303 K. Mithilfe gemessener Viskositäten  $\eta$  [53, 74] wurden die effektiven Volumina  $V_{\text{eff}}$  (Gleichung 4.1) sowie die effektiven Radien  $r_{\text{eff}}$  (Radius aus  $V_{\text{eff}}$ ) für die SED- bzw.  $R_{\text{eff}}$  (Gleichung 4.2) für die SE-Relation berechnet. (Zu den Viskositäten und Diffusionskoeffizienten siehe Anhang A.3)

$x_{MeOH}$	$D/10^{-9}\text{m}^2\text{s}^{-1}$	$\tau_D/\text{ps}$	$\eta/\text{mPas}$	$V_{\text{eff}}/\text{nm}^3$	$r_{\text{eff}}/\text{nm}$	$R_{\text{eff}}/\text{nm}$
0,05	0,3756	18,7	21,801	0,01703	0,15961	0,04553
0,10	0,3633	17,5	19,975	0,01736	0,16064	0,05137
0,20	0,4049	14,7	16,559	0,01763	0,16146	0,05560
0,30	0,4762	13,1	13,455	0,01935	0,16655	0,05819
0,40	0,5584	11,5	10,664	0,02144	0,17235	0,06261
0,50	0,6556	10,6	8,168	0,02561	0,18285	0,06946
0,60	0,7746	8,6	6,021	0,02846	0,18941	0,07993
0,70	0,9280	7,8	4,169	0,03724	0,20716	0,09635
0,80	1,1443	6,4	2,630	0,04831	0,22593	0,12386
0,90	1,5139	5,9	1,404	0,08371	0,27137	0,17535
1,00	2,3850	4,2	0,491	0,17047	0,34397	0,31821

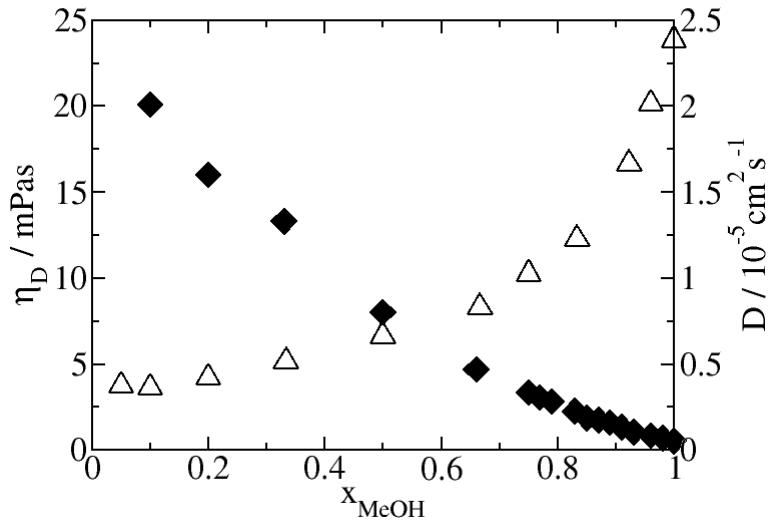


Abbildung 4.20: Diffusionskoeffizienten  $D$  von Methanol in der ionischen Flüssigkeit  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  aus molekulardynamischen Simulationen bei 303 K. Die zugehörigen Viskositäten sind als ausgefüllte Symbole dargestellt [53, 74]

4.21 ist zu sehen, dass das vorhergesagte Volumen bis zu fünfmal kleiner ist als der Monomerwert aus den DFT-Rechnungen. Offensichtlich ist die SED-Relation für Methanol in der IL nicht mehr gültig. Unter der Annahme, dass es sich bei Methanol um ein sphärisches Teilchen handelt, können effektive Radien berechnet werden, zu sehen in Abbildung 4.22

Wieder zeigt sich eine gute Übereinstimmung für das reine Methanol, während die Radien mit sinkendem Methanol-Gehalt immer kleiner werden (siehe Tabelle 4.4) Gleichermaßen gilt für die effektiven Radien  $R_{\text{eff}}$  (wieder mit dem Gierer-Wirtz-Faktor korrigiert), zu sehen in Abbildung 4.23. Die Daten für die Diffusionskoeffizienten ([78]) und Viskositäten ([78]) wurden durch Fits von verfügbaren simulierten Daten beziehungsweise Messwerten gewonnen, die teilweise bei anderen Konzentrationen angefertigt wurden. Dadurch ergeben sich kleinere Unterschiede zwischen den Daten in Tabelle 4.4 und denen aus den Simulationen und Messungen (siehe Anhang A.3 [79]).

Nun soll gezeigt werden, dass Dynamische Heterogenitäten die Ursache für die Abweichung sowohl von der SED- als auch der SE-Relation sein können. In der Literatur wurde bereits gezeigt, dass der nicht Gauß-förmige Anteil der van-Hove

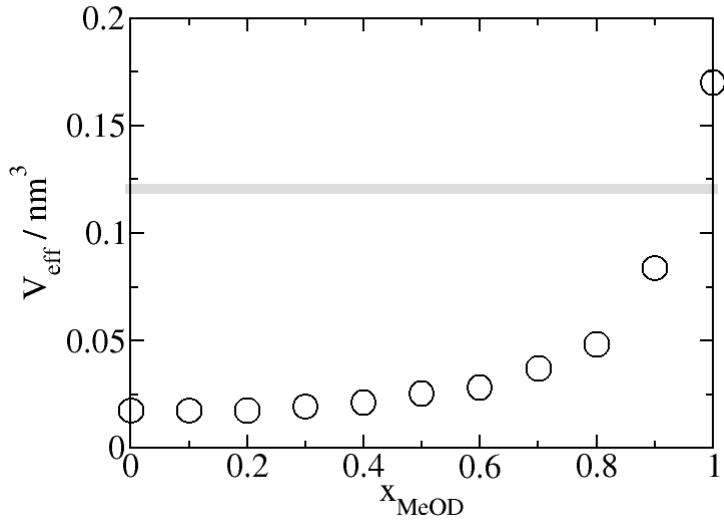


Abbildung 4.21: Effektive Volumina  $V_{\text{eff}}$  für Methanol in  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , berechnet mithilfe der SED-Relation aus den Reorientierungs-Korrelationszeiten und den Viskositäten. Der Unterschied zwischen dem einzelnen Methanol-Molekül (grauer Balken, aus DFT-Rechnung) und den Gierer-Wirtz korrigierten Werten für  $V_{\text{eff}}$  ist deutlich zu erkennen. Lediglich für das reine Methanol ist eine gute Übereinstimmung zwischen den  $V_{\text{eff}}$ -Werten zu sehen, sodass nur hier die SED-Relation gilt.

Selbstkorrelationsfunktion (Gleichung 4.4):

$$G_{\text{self}}(\Delta, \mathbf{r}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}_i^c(t) - \mathbf{r}_i^c(0) - \Delta\mathbf{r}) \right\rangle \quad (4.4)$$

ein gutes Maß für das dynamische Verhalten in heterogenen Umgebungen darstellt. [80] Die van-Hove Selbstkorrelationsfunktion misst die Wahrscheinlichkeit, das Massenzentrum eines Moleküls  $i$  zur Zeit  $t$  an der Position  $\mathbf{r}^c(t)$  zu finden, wenn es sich bei  $t = 0$  an Position  $\mathbf{r}^c(0)$  befunden hat. Sie misst also die Wahrscheinlichkeit, dass  $\Delta\mathbf{r}$  die Verschiebung des Massenzentrums zu einer Zeit  $t$  von dem Ausgangspunkt  $\mathbf{r}^c(0)$  ist. Für sehr kurze Zeiten zeigt  $G_{\text{self}}(\Delta, \mathbf{r})$  das Verhalten eines freien Teilchens. Diese Korrelationsfunktion wurde bereits von anderen Autoren [81, 82] genutzt und von Thorsten Köddermann erstmals auf  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  angewendet [83]. Unter normalen Bedingungen ergibt sich für die meisten Flüssigkeiten eine Gaussform:

$$G_{\text{self}}(\Delta\mathbf{r}, t) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp\left(\frac{|\Delta\mathbf{r}|}{4Dt}\right) \quad (4.5)$$

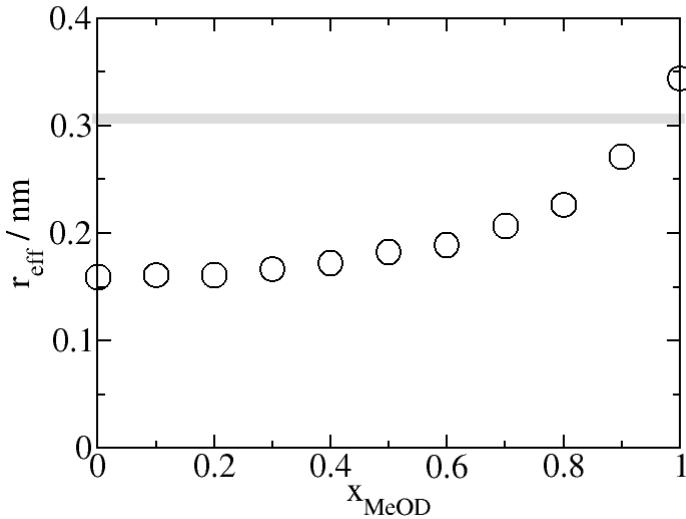


Abbildung 4.22: Effektive Radien  $r_{\text{eff}}$  der Methanol/IL-Mischungen, berechnet mithilfe der SED-Relation aus den Reorientierungs-Korrelationszeiten unter der Annahme sphärischer Moleküle. Offensichtlich sind die Gierer-Wirtz korrigierten Radien  $r_{\text{eff}}$  für Methanol in den Methanol/[C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] kleiner als der Wert für ein einzelnes Methanol-Molekül (grauer Balken). Nur für das reine Methanol zeigt sich eine gute Übereinstimmung.

In der Vergangenheit konnte gezeigt werden, dass sich in unterkühlten Flüssigkeiten bei mittleren Zeiten Abweichungen von der Gaußform zeigen [81, 82]. Diese Abweichungen stehen im Zusammenhang mit dynamischen Heterogenitäten und können durch einen Nicht-Gauß-Parameter quantifiziert werden: [84]

$$\alpha(t) = \frac{3}{5} \frac{\langle |\Delta\mathbf{r}(t)|^4 \rangle}{\langle |\Delta\mathbf{r}(t)|^2 \rangle^2} - 1 \quad (4.6)$$

Für eine Gaußverteilung von  $|\Delta\mathbf{r}(t)|$  muss  $\alpha = 0$  gelten. [84]

Für kurze Zeiten ist  $\alpha(t)$  unabhängig von der Zeit und der Konzentration, da in diesen Zeiträumen alle Dynamiken bei jeder Konzentration ballistisch sind. Bei mittleren Zeiten bildet  $\alpha(t)$  ein deutliches Maximum aus, welches mit steigender IL-Konzentration wächst und sich zu längeren Zeiten verschiebt (siehe Abbildung 4.24). Das Maximum tritt in den Zeiträumen auf, in denen die schnellsten Moleküle sozusagen aus ihren Käfigen ausbrechen und in den zugehörigen Diffusionsbereich übergehen. Für lange Zeiten sollte sich der Parameter  $\alpha$  wieder Null annähern. Es wurde bereits für atomare [42], moleku-

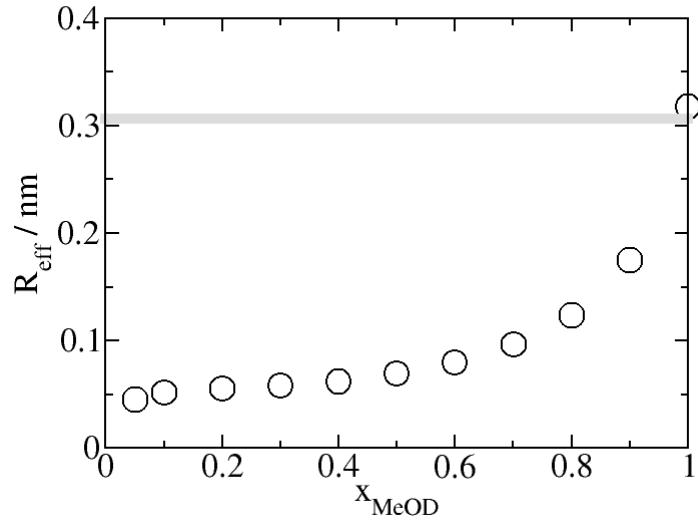


Abbildung 4.23: Effektive Radien  $R_{\text{eff}}$  von Methanol in  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , berechnet aus Selbstdiffusionskoeffizienten und Viskositäten mithilfe der SE-Relation (Gleichung 4.2). Diese ist offensichtlich nur für das reine Methanol gültig, für Mischungen mit der Ionischen Flüssigkeit können signifikante Abweichungen festgestellt werden.

lar unterkühlte [81] und ionische Flüssigkeiten [85] gezeigt, dass Nicht-Gauß-Effekte mit einer Verteilung von Relaxationsprozessen mit unterschiedlichen Raten verknüpft sind. Die entsprechende Flüssigkeit zeigt räumlich getrennte, heterogene Dynamiken, die durch Regionen mit Molekülen mit erhöhter oder niedrigerer Geschwindigkeit charakterisiert sind. Es konnte gezeigt werden, dass es einen deutlichen Zusammenhang zwischen  $\alpha(t)$  und dem Grad der Heterogenität gibt. [82]

Die Werte des Methanols für  $\alpha(t)$  steigen kontinuierlich mit sinkendem Alkoholanteil (Abbildung 4.24). Die größten Heterogenitäten finden sich bei der kleinsten Methanolkonzentration. Die Abweichung von  $\alpha(t)$  bei  $x_{\text{MeOH}} = 0,10$  und  $x_{\text{MeOH}} = 0,05$  sind Folgen der unzureichenden Statistik in der MD-Simulation. Wird die Methanol-Konzentration gesenkt, so steigt die Zeit  $t^*$ , zu welcher das Maximum auftritt, anfangs linear an (siehe Abbildung 4.25). Die weitere Erhöhung von  $\alpha(t)$  und  $t^*$  unterhalb einer Konzentration von  $x_{\text{MeOH}} = 0,7$  liegt in der steigenden Anzahl an Methanolmolekülen begründet, die vollständig in die IL eingebettet sind, wodurch die Methanol-Methanol Wechselwirkung reduziert wird.

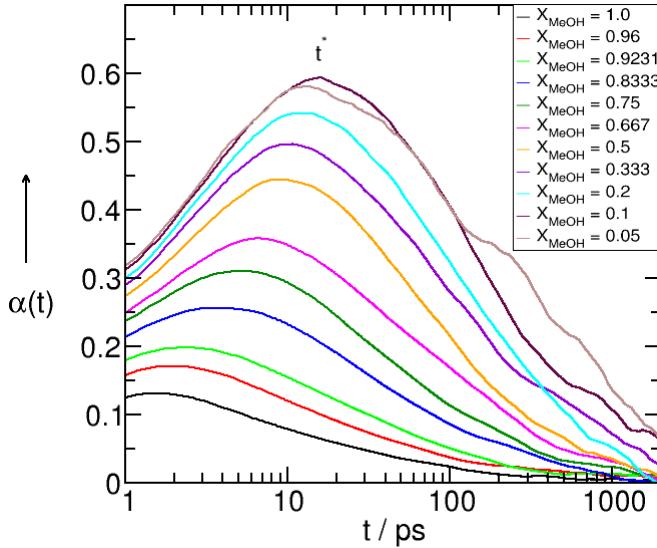


Abbildung 4.24: Nicht-Gauß-Parameter  $\alpha(t)$  aufgetragen gegen die Zeit  $t$  für Methanol in IL/Methanol Mischungen mit  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  als Funktion der Methanolkonzentration. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Maximum von  $\alpha(t)$ , sowie die Zeit  $t^*$  bei der dieses Maximum auftritt, mit steigender IL-Konzentration ansteigt.

Warum beide Relationen für reines Methanol gelten, jedoch nicht für Methanol gelöst in der Ionischen Flüssigkeit konnte mithilfe von Molekulardynamischen Simulationen von A. Appelhagen gezeigt werden [86]. Schon früher konnten kleinere, aber signifikante, Abweichungen von der Stokes-Einstein- beziehungsweise von der Stokes-Einstein-Debye-Relation für kleine Moleküle in polymeren organischen Lösungsmitteln gezeigt werden. [87]

Aus den Trajektorien der MD-Simulationen wurden Clusterpopulationen berechnet, indem geometrische Kriterien für die Entferungen zwischen den Methanolmolekülen untereinander sowie zwischen den Methanolmolekülen und den Ionen der IL gesetzt wurden. (Abb. 4.26) Wenn die gemessene Distanz  $R(\text{O}\cdots\text{O})$  und  $R(\text{O}\cdots\text{H})$  kleiner als  $3,35 \text{ \AA}$  und  $2,55 \text{ \AA}$  und der Winkel  $\alpha(\text{H-O}\cdots\text{O})$  kleiner als  $30^\circ$  ist, werden die Methanolmoleküle als Wasserstoffbrückengebunden angenommen. Die entsprechenden Kriterien für die Beschreibung der Kation-Methanol sowie der Methanol-Anion Wechselwirkung sind  $R(\text{C}(2)\cdots\text{O})=3,65 \text{ \AA}$  und  $R(\text{C}(2)\text{-H}\cdots\text{O})=3,10 \text{ \AA}$  sowie  $R(\text{O}\cdots\text{O=S})=3,45 \text{ \AA}$  und  $R(\text{H}\cdots\text{O=S})=2,85 \text{ \AA}$ . Es wurden alle dominanten Spezies, 1, 2, 3L, 4L und 5L (Monomere, Dimere und Ketten aus 3,4 und 5 Molekülen), wie sie in

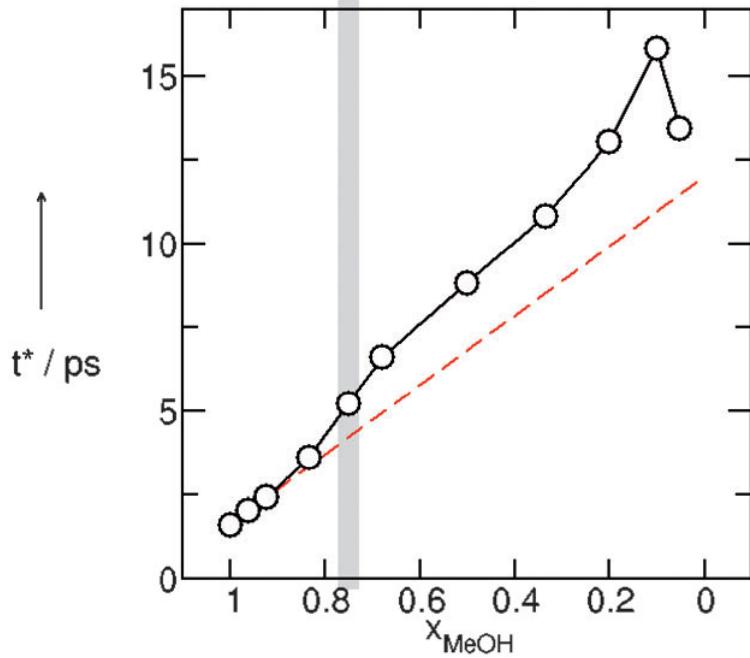


Abbildung 4.25: Die Zeiten  $t^*$ , bei denen der Nicht-Gauß-Parameter  $\alpha(t)$  sein Maximum erreicht, für Mischungen aus Methanol und der ionischen Flüssigkeit  $[C_2mim][NTf_2]$  für die Mischungen  $x_{MeOH} = 1, 0; 0, 96; 0, 9231; 0, 8333; 0, 75; 0, 6667; 0, 5; 0, 3333; 0, 2; 0, 1$  und  $0, 05$ . Mit zunehmender Methanol- $NTf_2^-$ -Wechselwirkung erhöht sich die Steigung ab einer Konzentration von  $x_{MeOH} = 0, 7$  an, was durch ansteigende dynamische Heterogenitäten deutlich gemacht wird.

den Mischungen vorkommen, berücksichtigt. Mit sinkender Methanolkonzentration werden die linearen Ketten 3L, 4L und 5L sukzessiv durch Dimere und Monomere ersetzt. Unterhalb einer Methanolkonzentration von  $x_{MeOH} = 0, 7$  sinken die Anteile aller Clusterspezies zugunsten der Methanol-Monomere. Die Population der Monomere kann nun interessanterweise linear gegen die Zeiten  $t^*$  aufgetragen werden, zu denen der Nicht-Gauß-Parameter  $\alpha(t)$  sein Maximum zeigt. Offensichtlich kann der Anstieg der Dynamischen Heterogenitäten der steigenden Anzahl der Methanol-Moleküle zugeschrieben werden, die als Monomere lediglich mit der IL wechselwirken. Wenn die Methanolmoleküle von ihresgleichen umringt und vorwiegend über Wasserstoffbrücken gebunden sind, verringert dies die Dynamischen Heterogenitäten bis sie schließlich für das reine Methanol ganz verschwinden. Methanol erhöht also die Beweglichkeit benachbarter Moleküle, wodurch Methanolmoleküle, die vollständig von IL umgeben sind, als langsame Moleküle eingestuft werden können. Es braucht längere Zeiten für diese Moleküle, um „aus ihren Käfigen auszubrechen“ und

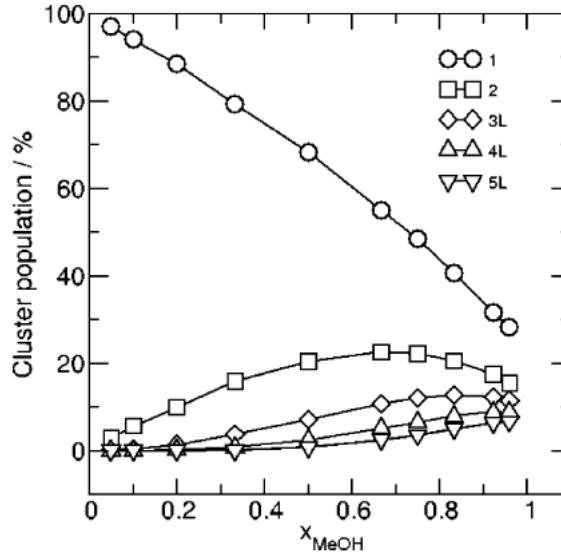


Abbildung 4.26: Clusterpopulationen von Methanol in Mischungen mit der Ionischen Flüssigkeit  $[C_2mim][NTf_2]$  aus Molekular-dynamischen Simulationen [86] als Funktion der Konzentration für die Verhältnisse  $x_{MeOH} = 0,96; 0,9231; 0,8333; 0,75; 0,6667; 0,5; 0,3333; 0,2; 0,1$  und 0,05 bei 303 K

das diffuse Regime zu erreichen, was durch längere Zeiten  $t^*$  für die Maxima des Nicht-Gauß-Parameters  $\alpha(t)$  gezeigt wird.

Zusammenfassend konnte in den letzten beiden Kapitel gezeigt werden, das die von Wendt und Farrar entwickelte Methode zur Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstanten für Methanol und D<sub>2</sub>O sowie für das Kation  $[C_2mim]^+$  gültig ist und es damit für diese Stoffe einen eleganten Weg gibt, die Reorientierungszeiten zu bestimmen.

Desweiteren wurde gezeigt, dass die Stokes-Einstein- sowie die Stokes-Einstein-Debye-Beziehung nicht allgemein für Lösungsmittel in ionischen Flüssigkeiten gültig sind. Für das deuterierte Methanol konnte in  $[C_2mim][NTf_2]$  eine signifikante Abweichung von der Vorhersage durch beide Beziehungen gezeigt werden.

## 4.5 Wasser in $[C_2mim][NTf_2]$ und $[C_2mim][EtSO_4]$

In diesem Abschnitt soll auf zwei der in Abschnitt 4.3 untersuchten Ionischen Flüssigkeiten näher eingegangen werden, nämlich die aprotischen ionischen Flüssigkeiten  $[C_2mim][NTf_2]$  und  $[C_2mim][EtSO_4]$ . Diese ILs wurden ausgewählt, da es sich bei  $[C_2mim][NTf_2]$  um eine hydrophobe und bei  $[C_2mim][EtSO_4]$  um eine hydrophile IL handelt. In  $[C_2mim][NTf_2]$  ist Wasser nur bis zu 28 mol% mischbar, während  $[C_2mim][EtSO_4]$  über den gesamten Bereich mischbar ist. Des weiteren handelt es sich bei  $[C_2mim][EtSO_4]$  um die IL, die in Abschnitt 4.2 eine CIP-Konfiguration zeigt, was in Abschnitt 4.3 bestätigt wurde.  $[C_2mim][NTf_2]$  zeigt eine SIP-Konfiguration, welche ebenfalls bestätigt wurde. Für beide ILs wurden Mischungen mit unterschiedlichem D<sub>2</sub>O-Gehalt hergestellt, wobei die Molenbrüche auf Grundlage bereits existierender Simulationsdaten [37] gewählt wurden.

In den Abbildungen 4.27 sind die chemischen Verschiebungen der C(2)-H-Protonen des  $[C_2mim][NTf_2]$  sowie des darin gelösten D<sub>2</sub>O zu sehen. Die Verschiebungen der C(2)-H-Protonen für das  $[C_2mim][EtSO_4]$  sowie die des darin gelösten D<sub>2</sub>O-s finden sich in Abbildung 4.28. Während sich für das  $[C_2mim][NTf_2]$  nur eine verschwindend geringe Tieffeldverschiebung zeigt, so ist beim  $[C_2mim][EtSO_4]$  das genaue Gegenteil zu beobachten. Ab einem Wassergehalt von 30 mol% in  $[C_2mim][EtSO_4]$  steigt die Hochfeldverschiebung linear an, ein deutliches Zeichen für die verstärkte Wechselwirkung mit dem D<sub>2</sub>O. Schaut man sich nun die Verschiebungen der Wassersignale an, so lässt sich für das in  $[C_2mim][NTf_2]$  gelöste D<sub>2</sub>O eine leichte Hochfeldverschiebung mit steigender Konzentration feststellen. Dies weist auf sich bereits bei geringen Konzentrationen bildende Wassercluster hin, die schließlich zur Mischungslücke führen. Das Verhalten des D<sub>2</sub>O-s im  $[C_2mim][EtSO_4]$  sieht vollkommen anders aus. Bis zu einer Konzentration von 50 mol% wird das Signal des Wassers stark hochfeldverschoben, was durch die Wechselwirkung mit der IL zu erklären ist. Ab dieser Konzentration kommt es zu einer Tieffeldverschiebung des Signals: Da es keine „freien Plätze“ mehr für die Wassermoleküle gibt beginnen sie untereinander Wasserstoffbrücken auszubilden. Mit steigender Wasserkonzentration wird dieser Effekt immer stärker. Die Verschiebungen der C(2)-H-Protonen für  $[C_2mim][NTf_2]$  liegen viel niedriger als die für das Ethylsulfat, da es in der ersten IL anfangs nahezu isoliert vorliegt.

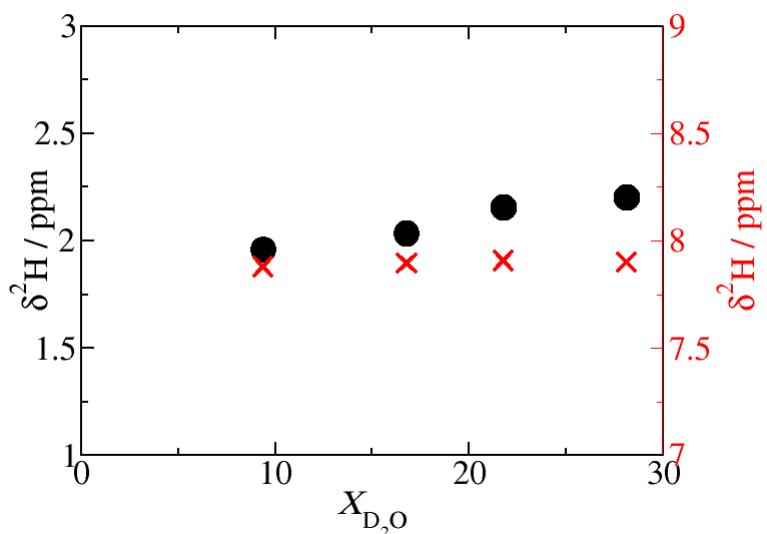


Abbildung 4.27:  $^2\text{D}$ -Chemische Verschiebung der C(2)-D-Deuteronen der aprotischen IL  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (rote Kreuze) und des gelösten  $\text{D}_2\text{O}$ s (schwarze Kreise).

In den Abbildungen 4.29 und 4.30 sind die  $T_1$ -Relaxationszeiten der beiden ionischen Flüssigkeiten und die des gelösten Wassers zu sehen. Für beide Kationen ist ein klarer Anstieg der Relaxationszeit mit steigender Wasserkonzentration zu erkennen, was für eine Schwächung der Anion-Kation Wechselwirkung durch das zugegebene Wasser spricht. Die Veränderungen im  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  beträgt 12 ms (ein Anstieg von 47,5 auf 59,5 ms), während sich im selben Mischbereich das  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$  weniger stark ändert (von 10 auf 12,7 ms). Die Änderung über den gesamten Mischungsbereich ist allerdings wesentlich höher, die Relaxationszeit steigt von 10 ms auf bis zu 114,32 ms. Ein ähnliches Verhalten ist für das gelöste Wasser zu sehen. Hier steigt die Relaxationszeit im  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  von 112,6 ms auf 134,4 ms. Im gleichen Bereich im  $[\text{EtSO}_4]$  steigt die Relaxationszeit wieder nur von 9,9 ms auf 13,8 ms. Über den gesamten Mischungsbereich steigt die Relaxationszeit für das  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$  von 9,9 ms auf 125,7 ms. Insgesamt lässt sich sagen, dass die Zugabe von Wasser eine Erhöhung der Relaxationszeit sowohl der C(2)-D-Gruppe als auch des Wassers zur Folge hat. Diese Erhöhung folgt für kleine Konzentrationen einem linearen Verlauf, im  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$  ändert sich ab 50 mol% und zeigt ein exponentielles Verhalten. Die Relaxationszeiten der Ionischen Flüssigkeiten liegen jeweils unter denen des  $\text{D}_2\text{O}$ , allerdings ist der Unterschied im  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  größer

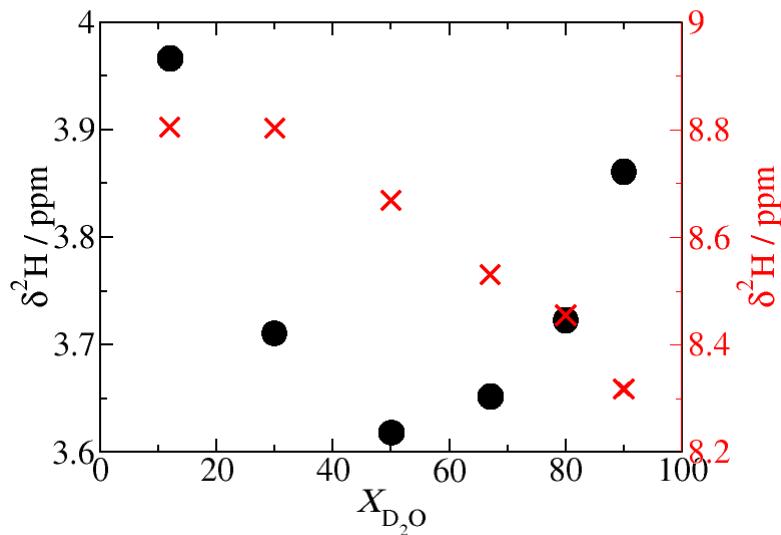


Abbildung 4.28:  $^1\text{H}$ -Chemische Verschiebung der C(2)-H-Protonen der aprotischen IL [C<sub>2</sub>mim][EtSO<sub>4</sub>] (rote Kreuze) und des gelösten D<sub>2</sub>O (schwarze Kreise).

als im [EtSO<sub>4</sub>], was an der geringeren Polarität der ersteren liegt.

In der Abbildung 4.31 sind die Quadrupolkopplungskonstanten für die C(2)-H-Protonen der IL [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] sowie für das darin gelöste D<sub>2</sub>O aufgetragen. Die Kopplungskonstanten für [C<sub>2</sub>mim][EtSO<sub>4</sub>] sowie für das darin gelöste D<sub>2</sub>O sind in Abbildung 4.32 dargestellt. In beiden Fällen gilt, dass die Kopplungskonstante nahezu konstant bleibt. Dies gilt sowohl für die Ionenischen Flüssigkeiten als auch das gelöste D<sub>2</sub>O. Im [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] bewegen sich die Kopplungskonstanten für die IL um 200 kHz, für das D<sub>2</sub>O um 290 kHz. Im [C<sub>2</sub>mim][EtSO<sub>4</sub>] liegen die Quadrupolkopplungskonstanten für die C(2)-H-Protonen bei 190-200 kHz während sich die Werte für das D<sub>2</sub>O um 260 kHz bewegen. Die Auswirkungen der D<sub>2</sub>O-Konzentration auf die Quadrupolkopplungskonstante sind somit vernachlässigbar.

Tabelle 4.5:  $^2\text{D}$ -Chemische Verschiebung der C(2)-D-Gruppe von  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  mit gelößtem  $\text{D}_2\text{O}$  sowie die Relaxationszeiten  $T_1$ , Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_D$  und Reorientierungszeiten  $\tau_D$ .

$x_{\text{D}_2\text{O}}/\text{mol}\%$	$\delta^1\text{H}/\text{ppm}$	$T_1/\text{ms}$	$\chi_D/\text{kHz}$	$\tau_D/\text{ps}$
9,393	7,879	47,544	202,9	34,5
16,784	7,895	50,805	202,7	32,4
21,771	7,907	55,847	202,6	29,5
28,118	7,901	59,498	202,7	27,6

Tabelle 4.6:  $^2\text{D}$ -Chemische Verschiebungen von  $\text{D}_2\text{O}$  gelößt in  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  sowie die Relaxationszeiten  $T_1$ , Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_D$  und Reorientierungszeiten  $\tau_D$ .

$x_{\text{D}_2\text{O}}/\text{mol}\%$	$\delta^2\text{D}/\text{ppm}$	$T_1/\text{ms}$	$\chi_D/\text{kHz}$	$\tau_D/\text{ps}$
9,393	1,958	113,56	289,9	7,1
16,784	2,036	118,18	288,7	6,9
21,771	2,157	127,59	286,8	6,4
28,118	2,202	134,35	286,1	6,1

Tabelle 4.7:  $^2\text{H}$ -Chemische Verschiebung der C(2)-H-Gruppe von  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$  mit gelößtem  $\text{D}_2\text{O}$  sowie die Relaxationszeiten  $T_1$ , Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_D$  und Reorientierungszeiten  $\tau_D$ .

$x_{\text{D}_2\text{O}}/\text{mol}\%$	$\delta^2\text{D}/\text{ppm}$	$T_1/\text{ms}$	$\chi_D/\text{kHz}$	$\tau_D/\text{ps}$
12	8,804	10,043	192,0	182,5
30	8,802	12,718	192,0	144,1
50	8,668	15,202	193,7	118,4
67	8,530	28,735	195,5	61,5
80	8,454	42,090	196,4	41,6
90	8,317	114,32	198,0	15,1

Tabelle 4.8:  $^2\text{H}$ -Chemische Verschiebungen von  $\text{D}_2\text{O}$  gelößt in  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$  sowie die Relaxationszeiten  $T_1$ , Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_D$  und Reorientierungszeiten  $\tau_D$ .

$x_{\text{D}_2\text{O}}/\text{mol}\%$	$\delta^2\text{D}/\text{ppm}$	$T_1/\text{ms}$	$\chi_D/\text{kHz}$	$\tau_D/\text{ps}$
12	3,967	9,944	258,7	101,5
30	3,711	13,799	262,7	70,9
50	3,618	22,014	264,1	44,0
67	3,652	38,311	263,6	25,4
80	3,723	52,105	262,5	18,8
90	3,861	125,68	260,4	7,9

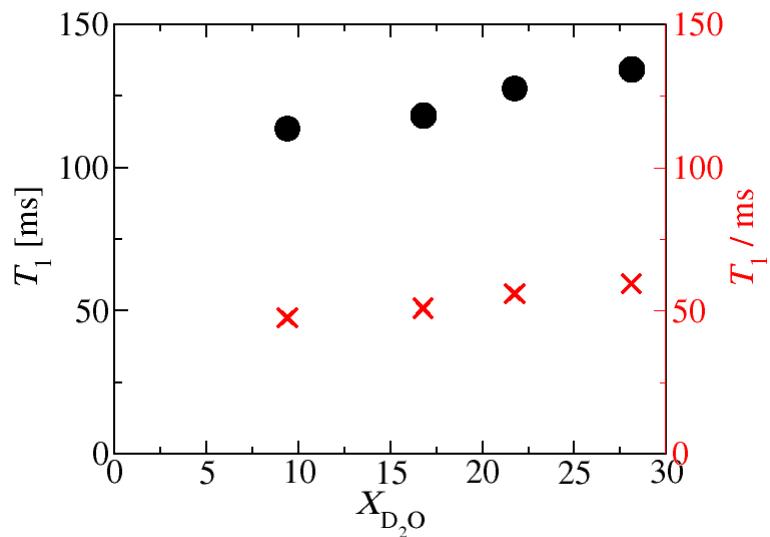


Abbildung 4.29:  $T_1$ -Relaxationszeiten der C(2)-D-Gruppe der aprotischen IL  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (rote Kreuze) und des gelösten  $\text{D}_2\text{Os}$  (schwarze Kreise).

Abschließend sollen auch in diesem Abschnitt wieder die Reorientierungszeiten untersucht werden. Für  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  sind die Reorientierungszeiten der IL und des  $\text{D}_2\text{Os}$  in Abbildung 4.33, für  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$  in Abbildung 4.34 dargestellt. Während der Trend für beide ILs sowie das Wasser jeweils gleich ist - eine höhere Wasserkonzentration führt zu kürzeren Reorientierungszeiten - sind die Werte doch sehr unterschiedlich. So sind die Reorientierungszeiten für  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  zwischen 27,65 ps und 34,52 ps zu finden während  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$  für den gleichen Bereich Zeiten von 182,52 ps bis 144,09 ps zeigt. Auch das Wasser zeigt Unterschiede, so betragen die Zeiten für das in  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  gelöste Wasser 7,14 ps bis 6,14 ps und für das in  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$  im gleichen Bereich 101,47 ps bis 70,93 ps. Für die höchsten Wasserkonzentrationen sind die Reorientierungszeiten jedoch ähnlich, im  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  beträgt sie bei 28 mol% 6,14 ps und im  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$  bei 90 mol% 7,93 ps. Dies hat seine Ursache darin, dass hier die Wassermoleküle zum Großteil keine Möglichkeit mehr haben, an die Ionen der IL anzudocken und so primär Wasserstoffbrücken untereinander auszubilden. Somit handelt es sich hier um die fast reine Wasser-Wasser-Wechselwirkung. Dies bedeutet außerdem, dass alle möglichen Bindungen zu den Kationen hergestellt sind, was zu einer vollständigen Einbindung des C(2)-H-Vektors führt. Dadurch findet sich hier auch die kleinsten Reorientierungszeiten, die für  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  bei 28 mol% bei

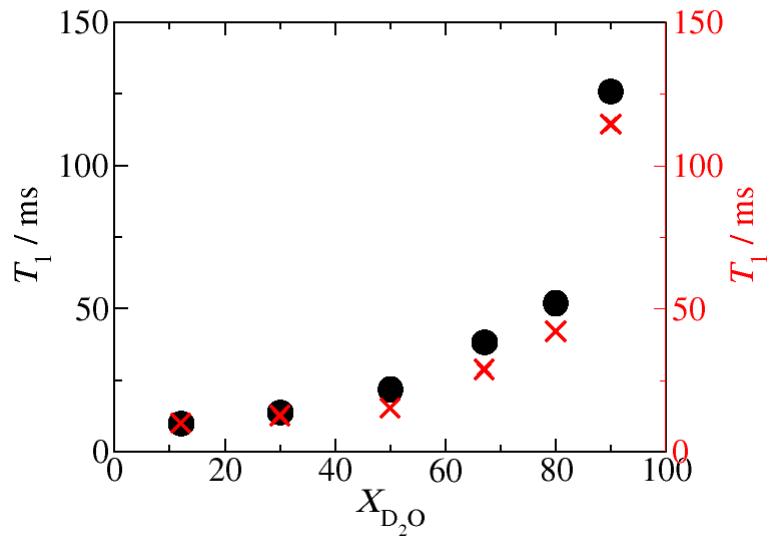


Abbildung 4.30:  $T_1$ -Relaxationszeiten der C(2)-D-Gruppe der aprotischen IL  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$  (rote Kreuze) und des gelösten  $\text{D}_2\text{O}$ s (schwarze Kreise).

27,65 ps und bei  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$  bei 90 mol% bei 15,07 ps liegt. Auch hier sind sich die Reorientierungszeiten sehr ähnlich, was darin begründet liegt, dass es sich um dasselbe Kation handelt. Lediglich die Wechselwirkung mit dem  $[\text{NTf}_2]^-$  Anion unterbindet einen Teil der möglichen Wechselwirkungen mit dem umgebenden Wasser, sodass es zu einer längeren Reorientierungszeit kommt.

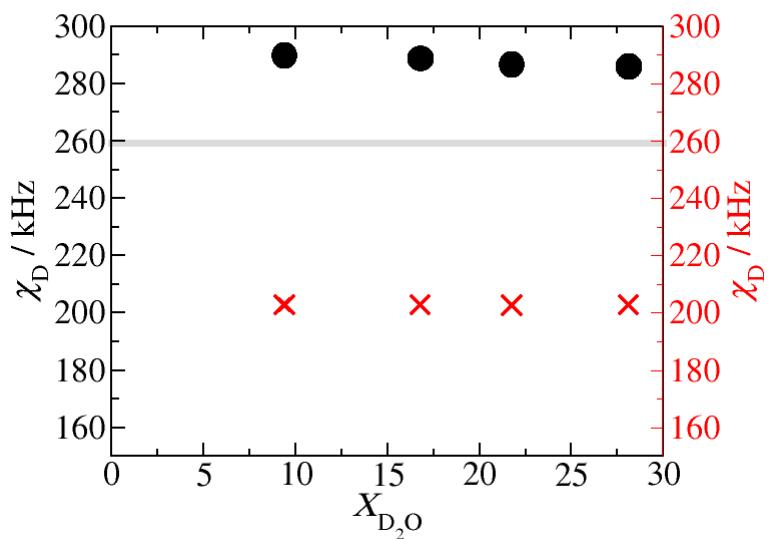


Abbildung 4.31: Quadrupolkopplungskonstante der C(2)-D-Gruppe der aprotischen IL  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  (rote Kreuze) und des gelösten  $\text{D}_2\text{O}$ s (schwarze Kreise). In grau ist der Wert für reines Wasser dargestellt.

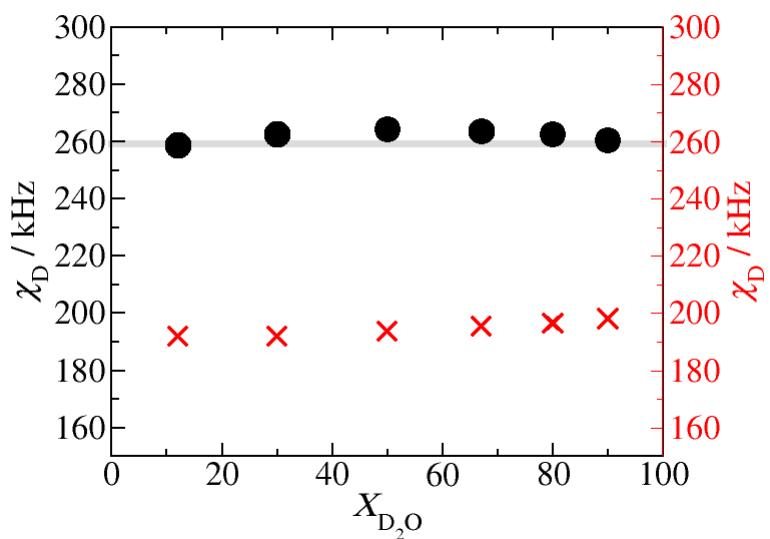


Abbildung 4.32: Quadrupolkopplungskonstante der C(2)-D-Gruppen der aprotischen IL  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$  (rote Kreuze) und des gelösten  $\text{D}_2\text{O}$ s (schwarze Kreise). In grau ist der Wert für reines Wasser dargestellt.

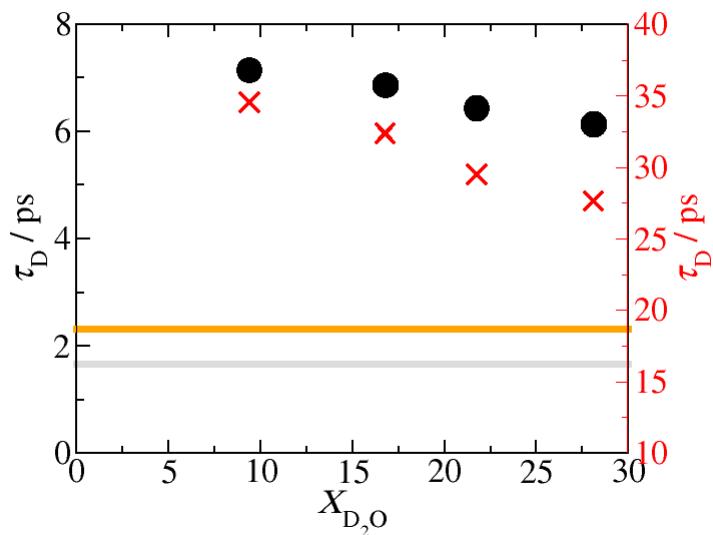


Abbildung 4.33: Reorientierungszeiten  $\tau_D$  der C(2)-D-Gruppen der aprotischen IL [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] (rote Kreuze) und des gelösten D<sub>2</sub>Os (schwarze Kreise). In grau ist der Wert für reines Wasser dargestellt (linke Achse), in orange der für die reine IL (rechte Achse).

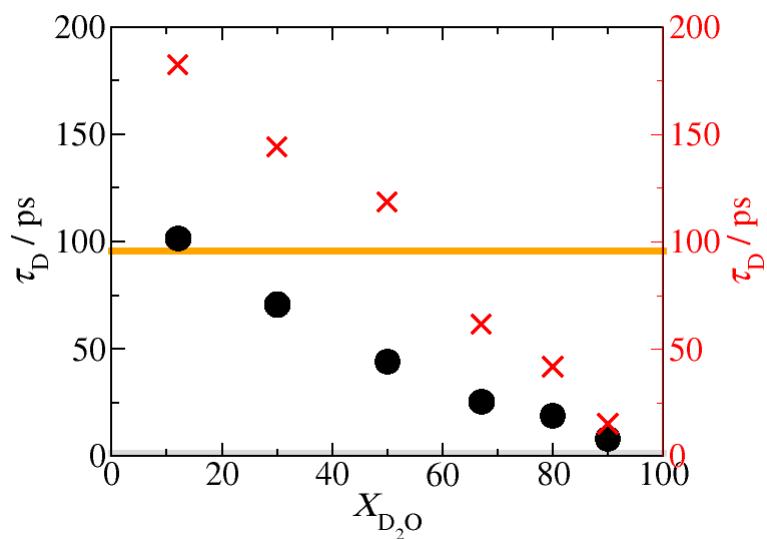


Abbildung 4.34: Reorientierungszeiten  $\tau_D$  der C(2)-D-Gruppen der aprotischen IL [C<sub>2</sub>mim][EtSO<sub>4</sub>] (rote Kreuze) und des gelösten D<sub>2</sub>Os (schwarze Kreise). In grau ist der Wert für reines Wasser dargestellt, in orange der für die reine IL (rechte Achse).

## 4.6 Wasser in Mischungen von protischen ionischen Flüssigkeiten mit Triethylammonium-Kation

### 4.6.1 Chemische Verschiebungen und Relaxationszeiten

In diesem Teil der Arbeit wurden Mischungen aus den protischen ionischen Flüssigkeiten  $[(C_2H_5)_3NH][NTf_2]$  (kurz: [TEA][NTf<sub>2</sub>], **I**),  $[(C_2H_5)_3NH][CF_3SO_3]$  (kurz: [TEA][OTf], **II**) und  $[(C_2H_5)_3NH][CH_3SO_3]$  (kurz: [TEA][OMs], **III** siehe Abschnitt 3.1) angefertigt. Dabei wurden sowohl die H protonierten als auch die deuterierten ILs untersucht. Die gewählten Mischungsverhältnisse lagen bei 25/75, 50/50 und 75/25 mol%. Des weiteren wurden Messungen mit einem Überschuss von 5 mol% an D<sub>2</sub>O angefertigt, sowohl für die reinen ILs als auch für die entsprechenden Mischungen zweier protischer ionischer Flüssigkeiten. Mit Überschuss ist an dieser Stelle gemeint, dass die reinen ILs, bzw. die fertigen Mischungen, als 100 mol% angenommen werden und dem 5 mol% D<sub>2</sub>O hinzugefügt wurden. Dabei wurden von den nicht deuterierten Proben <sup>1</sup>H- sowie, wenn möglich, <sup>19</sup>F-Spektren aufgenommen und für die deuterierten Proben  $\delta^1H$ - und  $\delta^2H$ -Spektren sowie die Deuteronen-T<sub>1</sub>-Relaxationszeit gemessen.

#### Untersuchung der undeuterierten Protischen Ionischen Flüssigkeiten

In Abbildung 4.35 sind die  $\delta^1H$ -Spektren der Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][NTf<sub>2</sub>] aufgetragen. Dabei gehört das am stärksten tieffeldverschobene Signal zum Proton der NH-Gruppe. Die beiden intensiven Signale gehören zum Quartett der CH<sub>2</sub>-Gruppe sowie zum Triplet der CH<sub>3</sub>-Gruppe. Das etwas kleinere Signal (ca. 2,5 ppm), welches nur in den binären Mischungen (Mischungen ohne zugesetztes D<sub>2</sub>O) zu sehen ist, lässt sich auf das enthaltene Wasser zurückführen. Zur Überprüfung wurde die 50 mol%-Mischung erneut hergestellt und länger getrocknet. Wie in Abbildung 4.36 zu sehen ist, verschwindet das Signal dadurch.

Weiterhin zeigt Abbildung 4.35 eine Tieffeldverschiebung des NH-Signals bei steigender [TEA][OTf]-Konzentration. Dies deutet auf eine stärkere Wechsel-

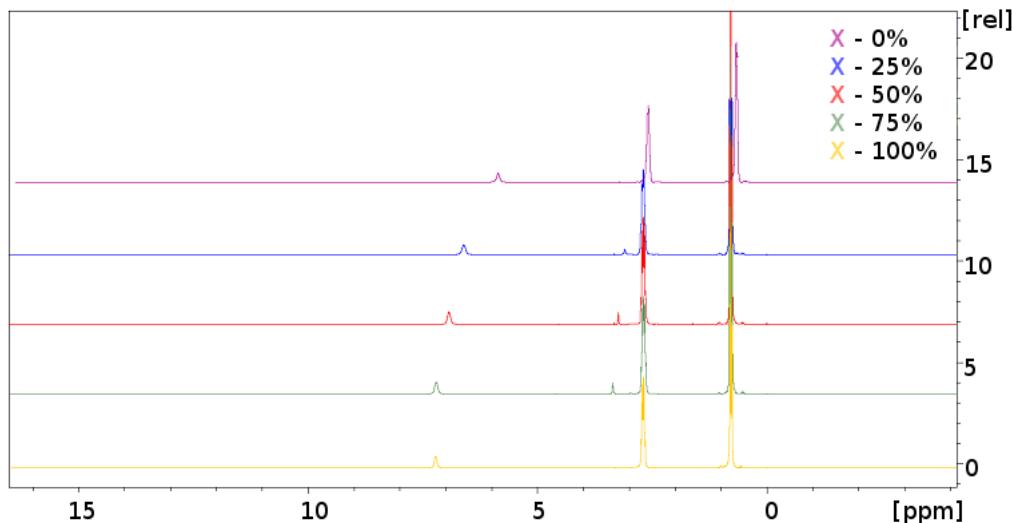


Abbildung 4.35:  $\delta^1\text{H}$ -chemische Verschiebung des N-H-Protons der Mischungen von  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  (**II**) und  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$  (**I**). Die Graphen wurden von oben nach unten mit steigender  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$ -Konzentration aufgetragen (0 mol%, 25 mol%, 50 mol%, 75 mol% und 100 mol%)

wirkung zwischen dem Kation und dem  $[\text{OTf}]^-$ -Anion hin als zwischen Kation und  $[\text{NTf}_2]^-$ -Anion. Trägt man nun die chemische Verschiebung des NH-Protons gegen die  $[\text{OTf}]^-$ -Konzentration auf, so erhält man Abbildung 4.39.

In Abbildung 4.37 sind die  $\delta^1\text{H}$ -Spektren für die Mischungen aus  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  und  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$  zu sehen, in Abbildung 4.38 die für die Mischungen aus  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$  und  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$ . In beiden nimmt die Konzentration des fluorhaltigen Anions ( $[\text{OTf}]^-$  in Abb. 4.37 bzw.  $[\text{NTf}_2]^-$  in Abb. 4.38) von oben nach unten zu. Zu den Signalen kommt bei 2 ppm ein weiteres Signal für das  $[\text{OMs}]^-$ -Anion. Die NH-Signale werden beide mit steigendem  $[\text{OTf}]^-$ - bzw.  $[\text{NTf}_2]^-$ -Anteil hochfeldverschoben, was zeigt, dass die Wechselwirkung zwischen  $[\text{OMs}]^-$ -Anion und Kation stärker ist, als die Wechselwirkung zwischen  $[\text{OTf}]^-$ -Anion und Kation welche wiederum stärker ist als die Wechselwirkung zwischen dem  $[\text{NTf}_2]^-$ -Anion und dem Kation. Die Wechselwirkungsstärke zwischen Anion und Kation folgt somit der Reihe:  $[\text{OMs}]^- > [\text{OTf}]^- > [\text{NTf}_2]^-$ , was mit den Befunden der IR-Spektroskopie korrespondiert. [88]

Trägt man nun die Verschiebung der  $\delta^1\text{H}$ -Signale gegen die  $[\text{OTf}]^-$ - bzw.  $[\text{NTf}_2]^-$ -Konzentration auf, so zeigt sich für alle Mischungen ein nichtlinearer

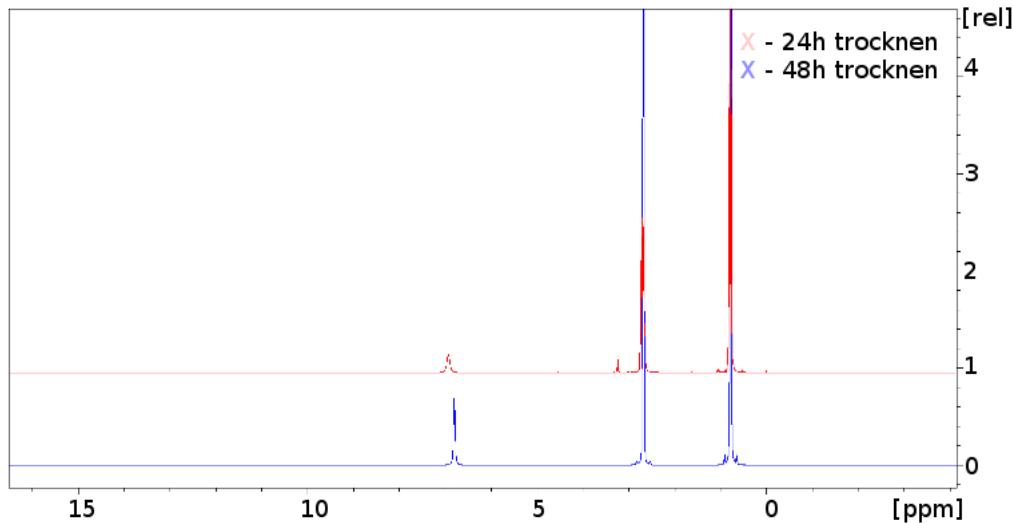


Abbildung 4.36: 50 mol% Mischung aus [TEA][OTf] und [TEA][NTf<sub>2</sub>]. Die ursprüngliche Probe ist in rot eingezeichnet, die blaue Kurve steht für die längere Trocknungszeit.

Zusammenhang, zu sehen in den Abbildungen 4.39 (Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][NTf<sub>2</sub>]), 4.37 (Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][OMs]) und 4.38 (Mischungen aus [TEA][NTf<sub>2</sub>] und [TEA][OMs]). Bei der Mischung der ILs mit fluorhaltigen Anionen (Abbildung 4.39) zeigt sich die stärkste Verschiebung für das reine [TEA][OTf], während die geringste Verschiebung beim [TEA][NTf<sub>2</sub>] zu sehen ist. Hierbei ist das [OTf]<sup>-</sup>-Anion für das [TEA]<sup>+</sup>-Kation der attraktivere Wechselwirkungspartner, da es dieses stärker entschirmt. Die Reihenfolge der vom [TEA]<sup>+</sup>-Kation bevorzugten Wechselwirkung ist somit [OMs]<sup>-</sup> > [OTf]<sup>-</sup> > [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

Auch die  $\delta^{19}\text{F}$ -Spektren wurden für die reinen Ionischen Flüssigkeiten [TEA][OTf] und [TEA][NTf<sub>2</sub>] sowie die der Mischungen untersucht. Da [TEA][OMs] kein Fluor enthält, entfällt die reine IL hier. Da die drei Fluoratome im [OTf]<sup>-</sup>-Anion beziehungsweise die sechs Fluoratome im [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Anion chemisch äquivalent sind, zeigen beide ILs lediglich ein Signal im  $\delta^{19}\text{F}$ -Spektrum

Hier sind die Spektren der  $\delta^{19}\text{F}$ -Messungen aus [TEA][NTf<sub>2</sub>]/[TEA][OTf] (Abbildung 4.40), [TEA][OMs]/[TEA][OTf] (Abbildung 4.41) und [TEA][OMs]/[TEA][NTf<sub>2</sub>] (Abbildung 4.42) zu sehen. Da [TEA][OMs] kein Fluor enthält, entfällt bei den Abbildungen 4.41 und 4.42 das Spektrum der

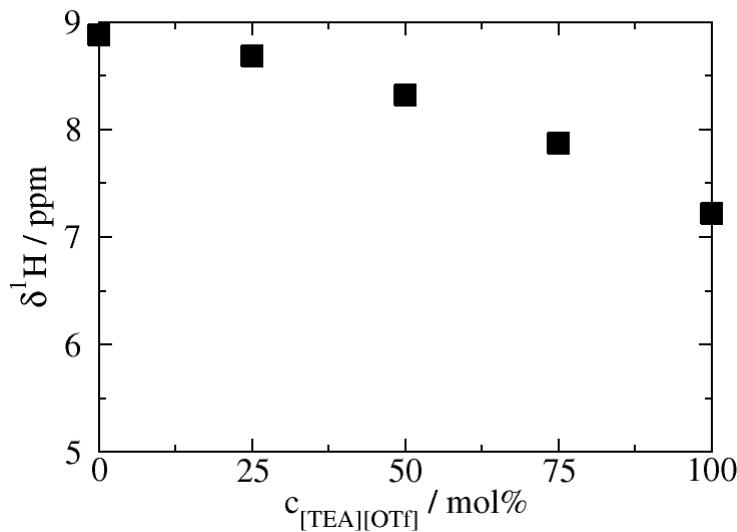


Abbildung 4.37:  $\delta^1\text{H}$ -Verschiebungen der Mischungen von  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  und  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$ . Die Graphen wurden von oben nach unten mit steigender  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$ -Konzentration aufgetragen (0 mol%, 25 mol%, 50 mol%, 75 mol% und 100 mol%)

reinen IL. In Abbildung 4.40 zeigt sich eine Tieffeldverschiebung der Fluorsignale mit zunehmender  $[\text{OTf}]$ -Konzentration. Dies entspricht den Ergebnissen der  $\delta^1\text{H}$ -Messungen. Wie auch die Wasserstoffatome werden die Fluoratome mit steigender  $[\text{OTf}]^-$ -Konzentration stärker entschirmt, die maximale Verschiebung findet sich auch hier beim reinen  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$ . In Abbildung 4.41 sind die Mischungen aus  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$  und  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  aufgetragen, wobei die  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$ -Konzentration von oben nach unten zunimmt. Dabei wird das Signal immer weiter hochfeldverschoben, da auch die Fluoratome die stark entschirmende Wirkung des  $[\text{OMs}]^-$ -Anions erfahren. In Abbildung 4.42 wurden die Spektren der Mischungen aus  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$  und  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$  aufgetragen. Hier nimmt der Anteil an  $[\text{NTf}_2]^-$  von oben nach unten zu, wobei sich mit steigender Konzentration eine Hochfeldverschiebung beobachten lässt. Umgekehrt entspricht dies einer Tieffeldverschiebung mit steigender  $[\text{OMs}]^-$ -Konzentration, was mit den bisherigen Beobachtungen übereinstimmt.

In den Abbildungen 4.40 und 4.41 sind noch einmal die chemischen Verschiebungen über die Konzentration der Fluorhaltigen Anionen aufgetragen. In Abbildung 4.40 sind die  $\delta^{19}\text{F}$ -Verschiebungen des  $[\text{NTf}_2]^-$  und  $[\text{OTf}]^-$  gegen die Konzentration des  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  aufgetragen. Die Tieffeldverschiebung durch

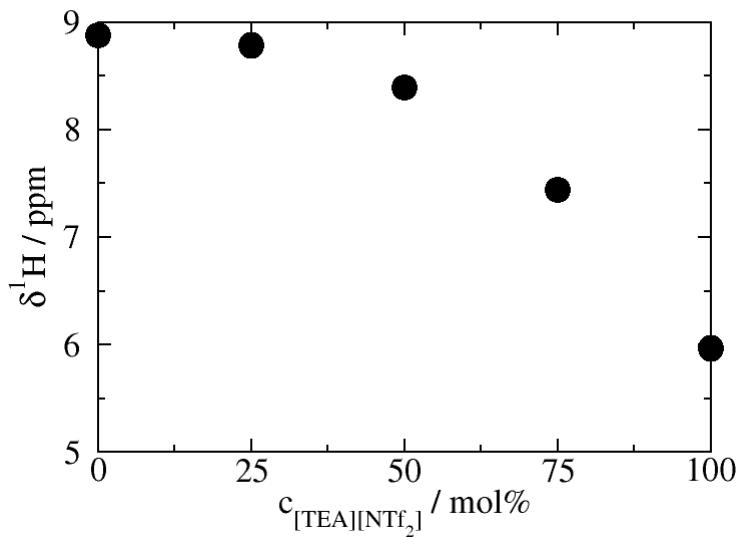


Abbildung 4.38:  $\delta^1\text{H}$ -Spektren der Mischungen von  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$  und  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$ . Die Graphen wurden von oben nach unten mit steigender  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$ -Konzentration aufgetragen (0 mol%, 25 mol%, 50 mol%, 75 mol% und 100 mol%)

den steigenden  $[\text{OTf}]^-$ -Anteil verändert sich nahezu linear mit der Konzentration und ist für beide Anionen gleich. Dieses lineare Verhalten kann auch bei den Mischungen von  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  und  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$  in Abbildung 4.41 beobachtet werden. Auch für die  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]/[\text{TEA}][\text{OMs}]$ -Mischung zeigt sich ein linearer Verlauf. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Wechselwirkungsreihenfolge von  $[\text{OMs}]^- > [\text{OTf}]^- > [\text{NTf}_2]^-$  durch die  $\delta^{19}\text{F}$ -Spektren bestätigt wird.

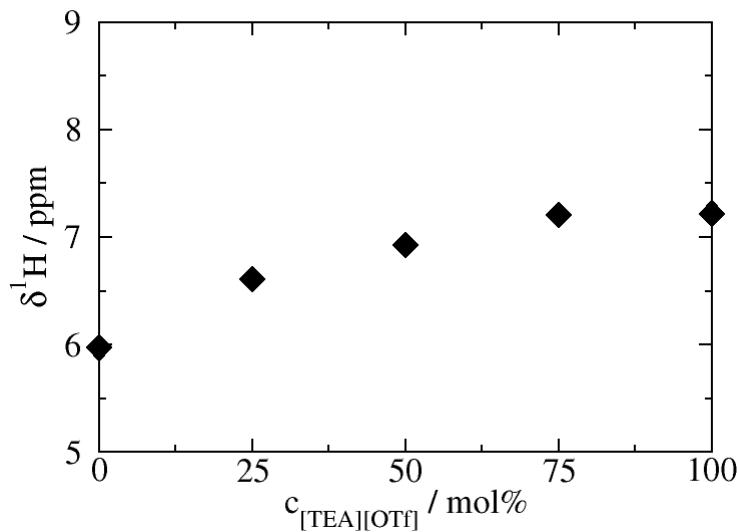


Abbildung 4.39:  $\delta^1\text{H}$ -chemische Verschiebung des NH-Protons in Mischungen aus  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  und  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$ , aufgetragen gegen die Konzentration des  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$ .

### Untersuchung der deuterierten protischen ionischen Flüssigkeiten

In diesem Abschnitt wurden die Triethylammonium-ILs deuteriert (siehe Abschnitt 3.2.2) und mit 5 mol%  $\text{D}_2\text{O}$  versetzt. Dann wurden die chemischen Verschiebungen des Deuteriums am N-D-Vektor des  $[\text{TEA}]^+$ -Kations sowie für das Deuterium des  $\text{D}_2\text{O}$ s gemessen. Die so gewonnenen chemischen Verschiebungen sind in den Abbildungen 4.43, 4.44 und 4.45 zu sehen. Dabei stehen die schwarzen Symbole für die wasserfreien deuterierten PILs, die roten für die PILs mit Wasser und die grünen für das Wasser in den mit rot dargestellten PILs.

In Abbildung 4.43 sind die Mischungen aus  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  und  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$  zu sehen. Es zeigt sich, dass sich die chemischen Verschiebungen nach Hinzugabe von  $\text{D}_2\text{O}$  nur geringfügig ändern. Die Änderung der chemischen Verschiebung, die das  $\text{D}_2\text{O}$  erfährt, ist über den betrachteten Konzentrationsbereich sogar kleiner als die des Deuteriums an den N-D-Vektoren. Daraus ist ersichtlich, dass das  $\text{D}_2\text{O}$  schwächer mit dem  $[\text{OTf}]^-$ -Anion wechselwirkt als das Kation. In allen Fällen ist mit zunehmender  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$ -Konzentration eine Tieffeldverschiebung zu sehen, woraus sich schließen lässt, dass das  $[\text{OTf}]^-$ -Anion in jedem Fall der stärkere Wechselwirkungspartner ist.

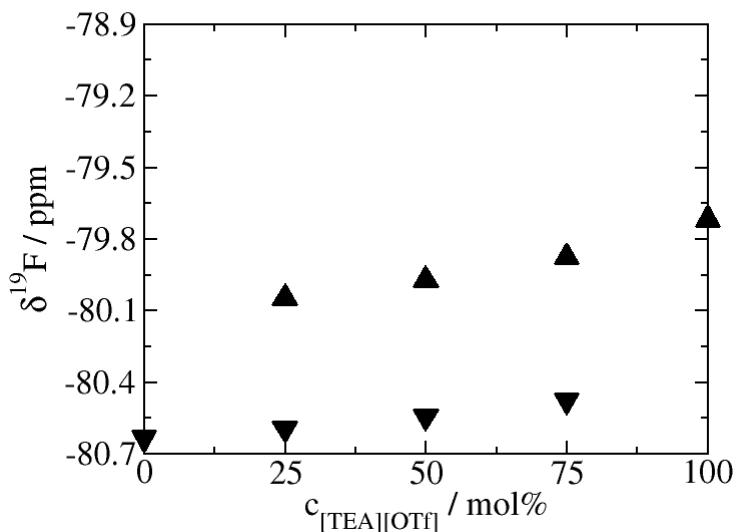


Abbildung 4.40:  $\delta^{19}\text{F}$ -Spektren der Mischungen von  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$  (Dreieck, Spitze unten) und  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  (Dreieck, Spitze oben). Die Graphen wurden von oben nach unten mit steigender  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$ -Konzentration aufgetragen (0 mol%, 25 mol%, 50 mol%, 75 mol% und 100 mol%).

In Abbildung 4.44 sind die chemischen Verschiebungen des Deuteriums für die Mischungen aus  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  und  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$  zu sehen. Dabei wurden wieder sowohl die Mischungen ohne und mit dem 5 mol% Überschuss an  $\text{D}_2\text{O}$  berücksichtigt. Wie schon für die vorherige Mischung ist auch hier der Unterschied in der  $\delta^2\text{D}$ -Verschiebung für die Mischungen mit und ohne  $\text{D}_2\text{O}$  gering. Für das reine  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$  ist die Tieffeldverschiebung mit  $\text{D}_2\text{O}$  etwas niedriger als ohne. Umgekehrt ist das reine  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  weniger tieffeldverschoben als in Mischung mit Wasser. Das zugesetzte Wasser scheint die Wechselwirkung zwischen dem  $[\text{OMs}]^-$ -Anion und dem  $[\text{TEA}]^-$ -Kation in der Reinsubstanz zu schwächen, während es sie im Falle des reinen  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  sogar noch zu verstärken scheint.

Als letzte Mischungsreihe sind in Abbildung 4.45 die Mischungen aus  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$  und  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$  aufgetragen, wieder gegen die Konzentration von

$[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$ . Hier ist ein Unterschied zwischen den Werten für das Deuterium der N-D-Vektoren mit und ohne  $\text{D}_2\text{O}$  zu sehen. Während die Werte für

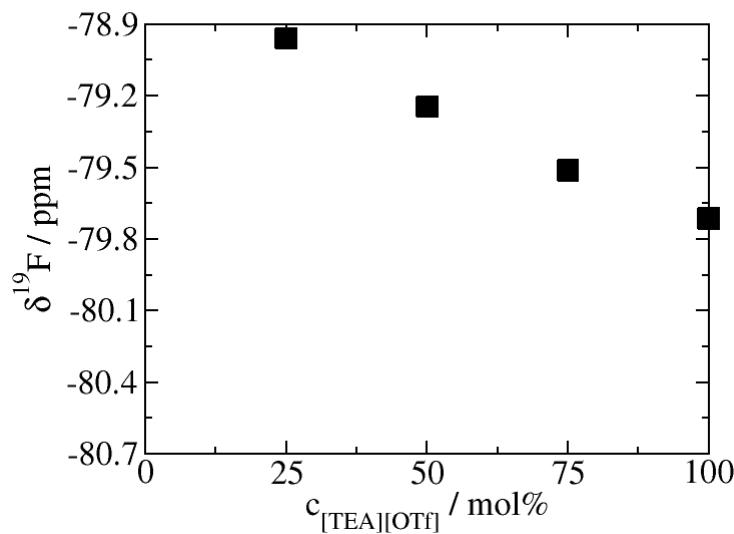


Abbildung 4.41:  $\delta^{19}\text{F}$ -Spektren der Mischungen von [TEA][OMs] und [TEA][OTf]. Die Graphen wurden von oben nach unten mit steigender [TEA][OTf]-Konzentration aufgetragen (0, 25 mol%, 50 mol%, 75 mol% und 100 mol%).

das reine [TEA][NTf<sub>2</sub>] und für die 25 mol% Mischung nahezu identisch sind, so gibt es deutliche Abweichungen für die anderen Werte. Das Deuterium-Signal ist in reinem [TEA][OMs] stärker hochfeldverschoben, während die Mischungen von 50 mol% und 75 mol% mit Wasser stärker verschoben sind. Auch folgen die Werte für das D<sub>2</sub>O dem Verlauf der ND-Werte mit zugesetztem Wasser. Dies spricht für eine verstärkte Wechselwirkung zwischen den Ionen und dem Wasser.

Der Verlauf der chemischen Verschiebung des Deuteriums am [TEA]<sup>+</sup>-Kation und des D<sub>2</sub>O ähneln sich, was bedeutet, dass die Wechselwirkung zwischen Anion und Wasser sich ähnlich verhält wie zwischen Anion und Kation. Auch wird wieder die Reihenfolge der Wechselwirkungsstärken bestätigt, wie sie bereits bei den  $\delta^1\text{H}$ - und  $\delta^{19}\text{F}$ -Messungen der Fall war: [OMs]<sup>-</sup> > [OTf]<sup>-</sup> > [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Der Einfluss des Wassers selbst ist größtenteils vernachlässigbar, wenn überhaupt scheint es die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation eher zu verstärken als abzuschwächen. Dies soll im folgenden Abschnitt geklärt werden.

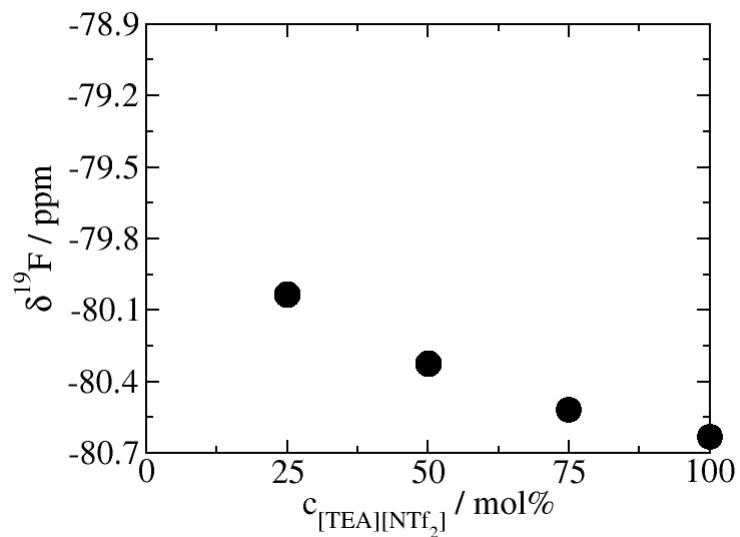


Abbildung 4.42:  $\delta^{19}\text{F}$ -Spektren der Mischungen von  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$  und  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$ . Die Graphen wurden von oben nach unten mit steigender  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$ -Konzentration aufgetragen (0, 25 mol%, 50 mol%, 75 mol% und 100 mol%).

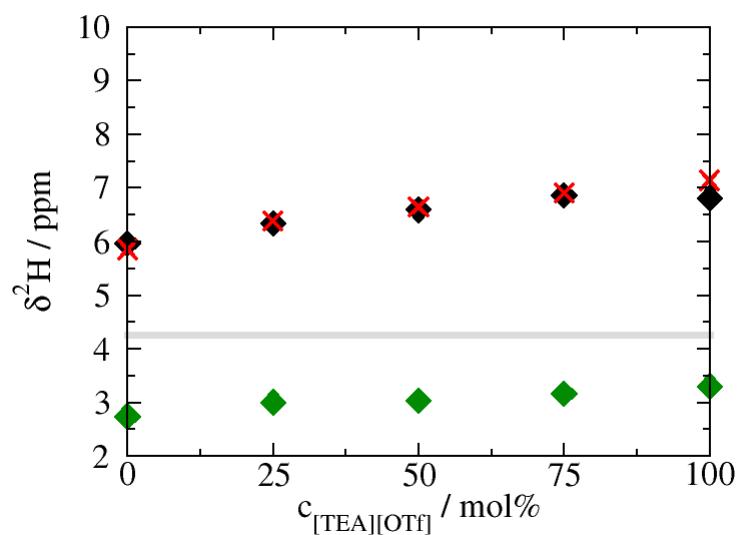


Abbildung 4.43:  $\delta^2\text{D}$ -chemische Verschiebung der Mischungen aus  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$  und  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$ , aufgetragen über die Konzentration von  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$ . Dabei steht Schwarz für die  $[\text{TEA}]^+$ -Kationen der Wasserfreien Mischungen, die roten Kreuze für die  $[\text{TEA}]^+$ -Kationen der Mischungen mit Wasser und Grün für das am Wasser gebundene Deuterium. Grau ist der Wert für reines Wasser.

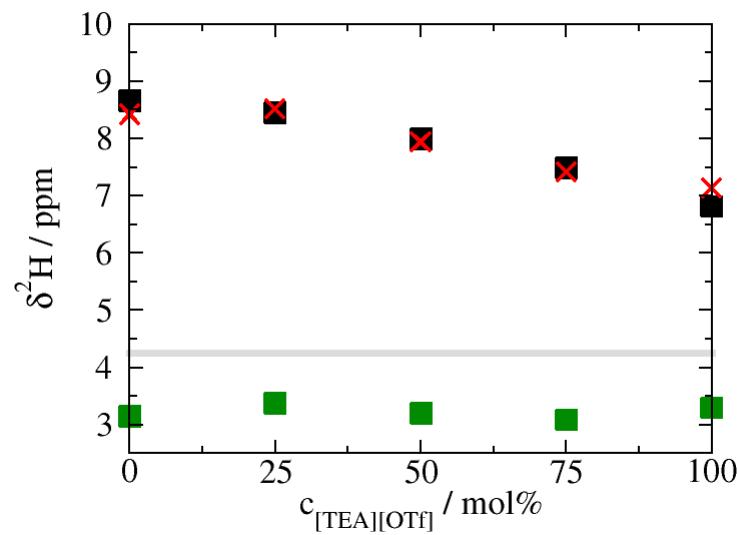


Abbildung 4.44:  $\delta^2\text{D}$ -chemische Verschiebung der Mischungen aus  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$  und  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$ , aufgetragen über die Konzentration von  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$ . Dabei steht Schwarz für die  $[\text{TEA}]$ -Kationen der Wasserfreien Mischungen, die roten Kreuze für die  $[\text{TEA}]$ -Kationen der Mischungen mit Wasser und Grün für das am Wasser gebundene Deuterium. Grau ist der Wert für reines Wasser.

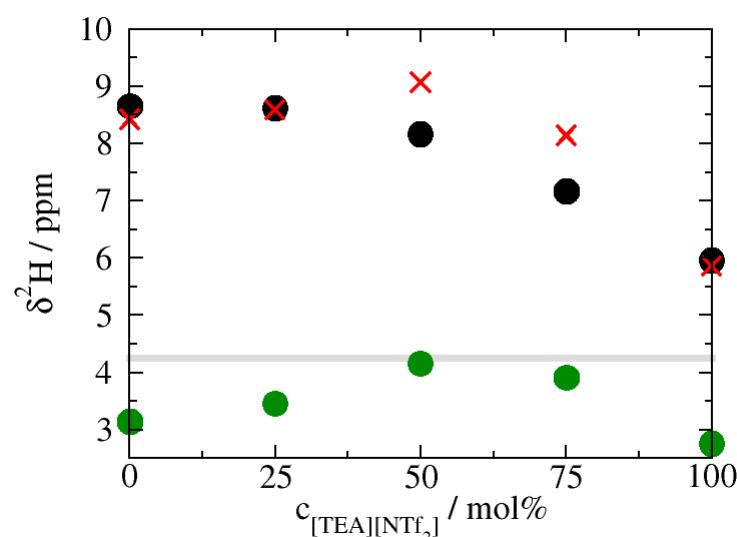


Abbildung 4.45:  $\delta^2\text{D}$ -chemische Verschiebung der Mischungen aus  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$  und  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$ , aufgetragen über die Konzentration von  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$ . Dabei steht Schwarz für die  $[\text{TEA}]$ -Kationen der Wasserfreien Mischungen, Rot für die  $[\text{TEA}]$ -Kationen der Mischungen mit Wasser und Grün für das am Wasser gebundene Deuterium. Grau ist der Wert für reines Wasser.

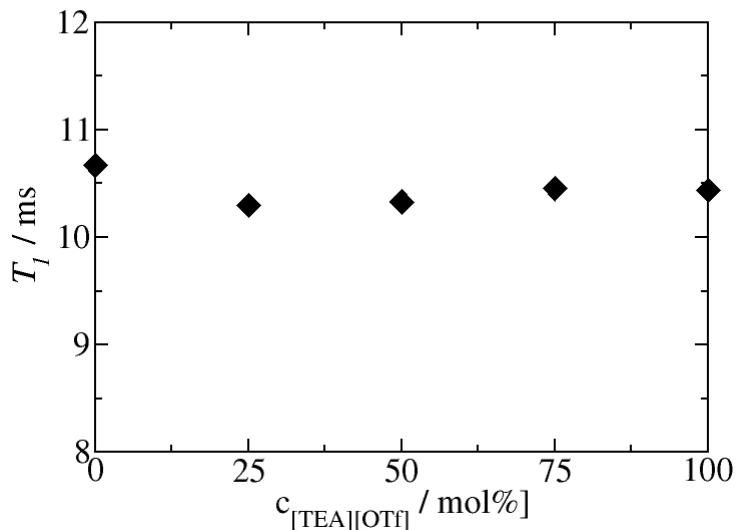


Abbildung 4.46:  $T_1$ -Relaxationszeiten der Mischungen aus  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  und  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$ , aufgetragen über die Konzentration von  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$ .

### Relaxationszeitmessungen des Wassers sowie des Triethylammonium-Kations

#### Deuterierte PILs ohne Wasser

Für die deuterierten Mischungen wurden zusätzlich zu den chemischen Verschiebungen auch die  $T_1$ -Relaxationszeiten des Deuteriums an der IL als auch im  $\text{D}_2\text{O}$  (soweit vorhanden) gemessen. In Abbildung 4.46 ist die Relaxationszeit gegen die  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$ -Konzentration für die Mischungen aus  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  und  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$  aufgetragen, in Abbildung 4.47 für  $[\text{TEA}][\text{OTf}]/[\text{TEA}][\text{OMs}]$  gegen  $[\text{OTf}]$  und in Abbildung 4.48 für  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]/[\text{TEA}][\text{OMs}]$  gegen  $[\text{NTf}_2]$ .

Die Relaxationszeit nimmt, beginnend beim reinen  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$  bis ca. 25 mol% ab bevor sie dann zu einem Maximum bei 75 mol% ansteigt. Der Wert für das reine  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  liegt wieder leicht darunter

In Abbildung 4.47 sind die Relaxationszeiten für die Mischungen aus  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  und  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$  über die Konzentration von  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  aufgetragen. Hier nimmt die Relaxationszeit mit steigendem  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$ -Anteil zu, insbesondere im reinen  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  steigt  $T_1$  deutlich an.

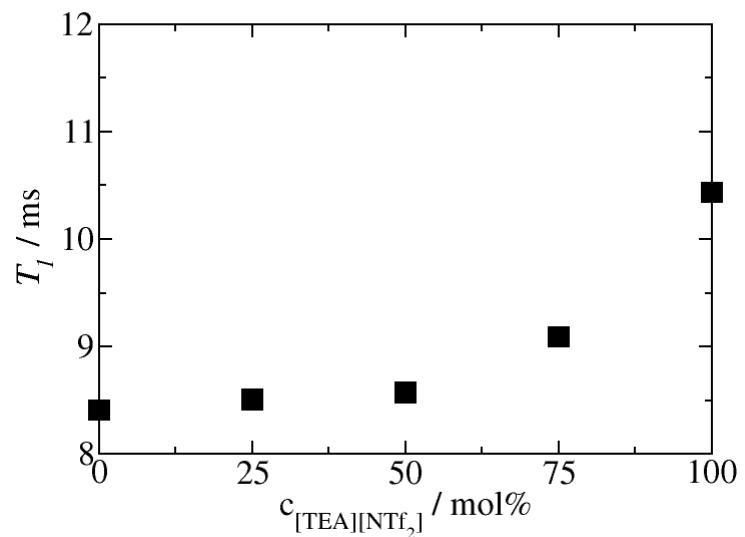


Abbildung 4.47:  $T_1$ -Relaxationszeiten der Mischungen aus  $[TEA][OTf]$  und  $[TEA][OMs]$ , aufgetragen über die Konzentration von  $[TEA][OTf]$ .

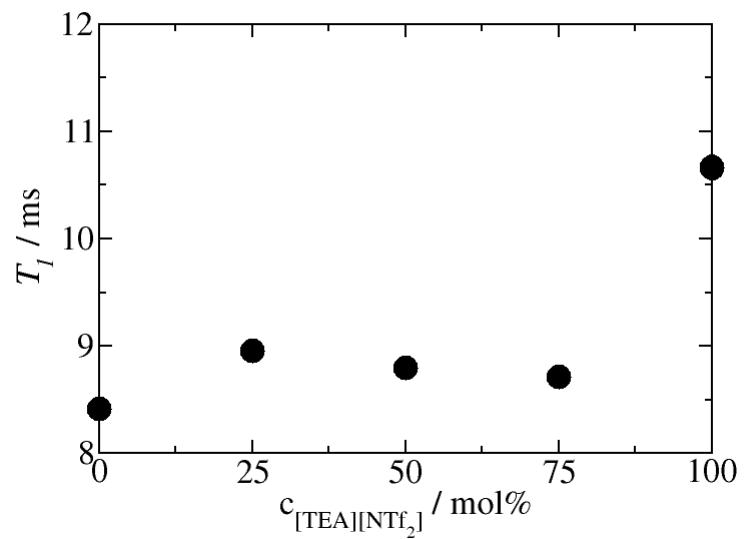


Abbildung 4.48:  $T_1$ -Relaxationszeiten der Mischungen aus  $[TEA][NTf_2]$  und  $[TEA][OMs]$ , aufgetragen über die Konzentration von  $[TEA][NTf_2]$ .

Der Verlauf des Graphen für die  $T_1$ -Zeiten der Mischungen aus [TEA][NTf<sub>2</sub>] und [TEA][OTf] in Abbildung 4.48 zeigt Merkmale der beiden vorangegangenen Mischungen (Abb. 4.46 und Abb. 4.47) Die Relaxationszeiten zeigen ein lokales Maximum bei 25 mol%, nach welchem sie auf ein Minimum bei 75 mol% abfallen. Danach steigen sie wieder an, das reine [TEA][NTf<sub>2</sub>] zeigt hierbei die höchste Relaxationszeit.

Die kürzeste Relaxationszeit hat das reine [TEA][OMs], die längste das reine [TEA][NTf<sub>2</sub>] während das reine [TEA][OTf] dazwischen liegt. Eine kurze Relaxationszeit bedeutet hierbei, dass es eine starke Wechselwirkung zwischen den beteiligten Ionen gibt. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass das [TEA][OMs] die stärkste Wechselwirkung zeigt, gefolgt vom [TEA][OTf]. Das [TEA][NTf<sub>2</sub>] bildet mit der schwächsten Wechselwirkung den Abschluss. Dies bestätigt die im vorangegangenen Kapitel gefundene Reihenfolge der Wechselwirkungsstärke der Anionen.

## Deuterierte PILs mit Wasser

Für die mit 5 mol% D<sub>2</sub>O versetzten Mischungen wurden sowohl die  $T_1$ -Relaxationszeiten des Deuteriums an der IL als auch im D<sub>2</sub>O gemessen. In Abbildung 4.49 sind diese Messungen für die Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][NTf<sub>2</sub>] zu sehen.

Die Relaxationszeiten der IL zeigen ein Minimum bei 25 mol% und ein Maximum bei 75 mol%. Das D<sub>2</sub>O hat sein Maximum bei 50 mol%, das Minimum liegt hier beim reinen [TEA][NTf<sub>2</sub>]. Dies hat seine Ursache in der höheren Anzahl der Wechselwirkungszentren die das [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Anion liefert, neben dem zentralen Stickstoffatom gibt es hier auch noch die vier Sauerstoffatome. Durch das Einbringen des [TEA][OTf] können diese mit steigender [OTf]<sup>-</sup>-Konzentration nach und nach Wechselwirkungspartner ([TEA]<sup>+</sup>-Kationen) finden. Erst wenn der Gehalt des [TEA][NTf<sub>2</sub>] unter 50 mol% fällt, wirkt die höhere Wechselwirkungsstärke des [OTf]<sup>-</sup>-Anions, da die geringere [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> Konzentration zu weniger Wechselwirkungen führt.

In Abbildung 4.50 sind die  $T_1$ -Relaxationsraten der Kationen und des Wassers

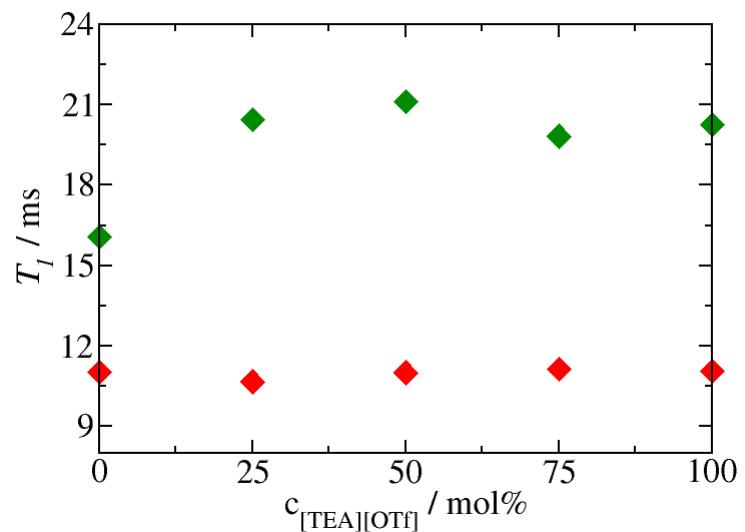


Abbildung 4.49: Deuterium- $T_1$ -Relaxationszeiten der IL-Kationen (rot) sowie des  $\text{D}_2\text{O}$ s (grün) in ternärer Mischung aus  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$ ,  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$  und 5 mol%  $\text{D}_2\text{O}$ , aufgetragen über die Konzentration von  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$ . Der Wert für das reine Wasser beträgt 628,9 ms.

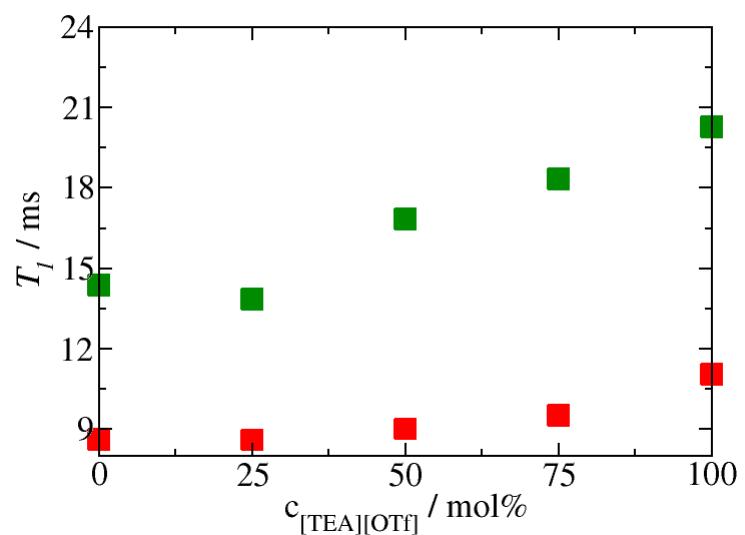


Abbildung 4.50: Deuterium- $T_1$ -Relaxationszeiten der IL-Kationen (rot) sowie des  $\text{D}_2\text{O}$  (grün) in ternärer Mischung aus  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$ ,  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$  und 5 mol%  $\text{D}_2\text{O}$ , aufgetragen über die Konzentration von  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$ . Der Wert für das reine Wasser beträgt 628,9 ms.

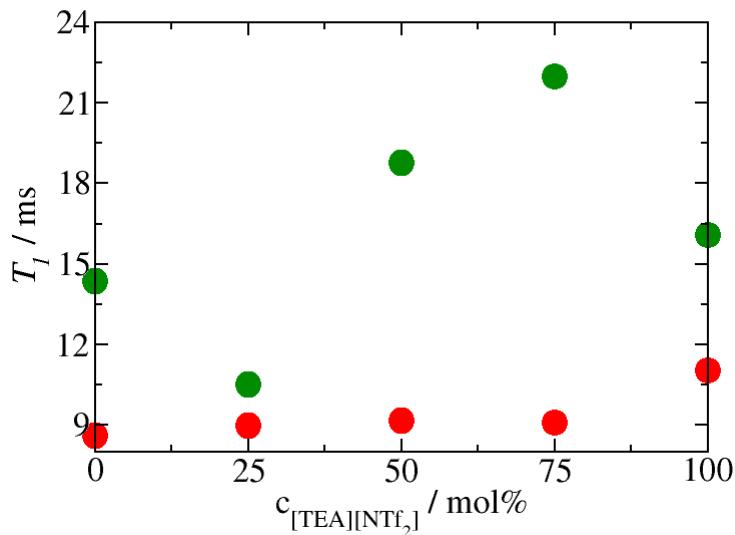


Abbildung 4.51: Deuterium- $T_1$ -Relaxationszeiten der IL-Kationen (rot) sowie des  $\text{D}_2\text{O}$  (grün) in ternärer Mischung aus  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$  und 5 mol%  $\text{D}_2\text{O}$ , aufgetragen über die Konzentration von  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$ . Der Wert für das reine Wasser beträgt 628,9 ms.

für die mit Wasser versetzte Mischung aus  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  und  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$  zu sehen. Das IL-Kation zeigt hier ein exponentielles Verhalten, die Relaxationszeit steigt mit steigender  $[\text{OTf}]^-$ -Konzentration an. Das Wasser verhält sich anders, durch die Zugabe von  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  wird die Relaxationszeit bei kleinen Konzentrationen abgesenkt während sie mit steigender Konzentration stark linear ansteigt. Dies deutet darauf hin, dass das Wasser bei kleinen  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$ -Konzentrationen stärker eingebunden wird - es wechselwirkt sowohl mit dem  $[\text{OTf}]^-$ - als auch dem  $[\text{OMs}]^-$ -Anion. Durch die erhöhte Elektronegativität des  $[\text{OMs}]^-$ -Anions kommt es mit steigender Konzentration zu einer vollständigen Anbindung sowohl des Wassers als auch des Kations.

In Abbildung 4.51 sind die Relaxationszeiten für die Mischungen aus  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$  und  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$  sowie die des  $\text{D}_2\text{Os}$  dargestellt. Das IL-Kation zeigt hier nur einen leichten Anstieg für das reine  $[\text{NTf}_2]^-$ . Das  $\text{D}_2\text{O}$  zeigt ein starkes Minimum bei 25 mol% sowie ein ähnlich starkes Maximum bei 75 mol%. Das Kation und in noch stärkerem Maße das Wasser zeigen eine Überschneidung der Effekte aus Abbildung 4.49 und Abbildung 4.50. Anfangs kommt es zu einer Tieffeldverschiebung wenn das  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$  eingebracht wird, da

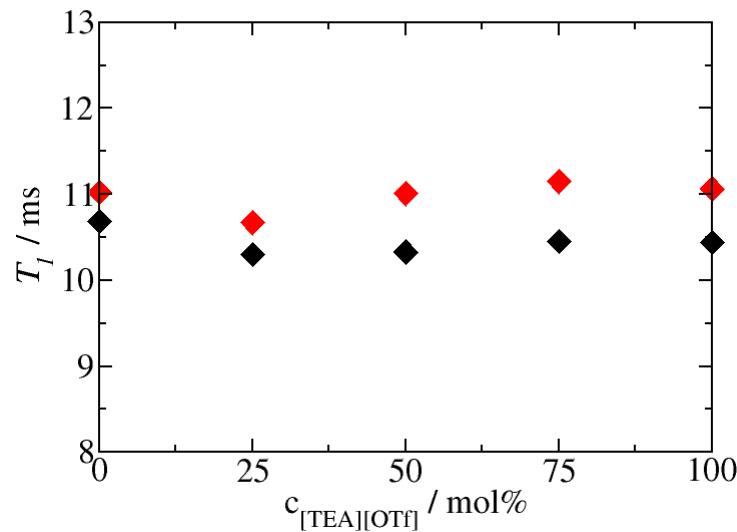


Abbildung 4.52: Deuterium-T<sub>1</sub>-Relaxationszeiten der IL-Kationen in ternären Mischungen mit D<sub>2</sub>O (rot) sowie in binären Mischungen ohne D<sub>2</sub>O (schwarz) [TEA][NTf<sub>2</sub>] und [TEA][OTf] aufgetragen über die Konzentration von [TEA][OTf].

das Verhältnis zwischen [TEA]<sup>+</sup>-Kation und [OMs]<sup>-</sup>-Anion verändert wird. Trotz der erhöhten Wechselwirkungsstärke des [OMs]<sup>-</sup> ergibt sich mit steigendem [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Anteil eine Hochfeldverschiebung. Aufgrund der hohen Anzahl an Wechselwirkungszentren erhöht sich die Wahrscheinlichkeit eines Kontaktes zwischen [TEA]<sup>+</sup> und [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> trotz der stärkeren Wechselwirkungsstärke des [OMs]<sup>-</sup>.

### Vergleich der deuterierten PILs mit und ohne Wasser

In den nachfolgenden Abbildungen 4.52, 4.53 und 4.54 sind die T<sub>1</sub>-Relaxationszeiten des IL-Kations für die Mischungen mit und ohne 5 mol% D<sub>2</sub>O dargestellt.

Es ist deutlich zu sehen, dass die Relaxationszeiten der IL-Kationen für die Mischungen mit D<sub>2</sub>O oberhalb der der Mischungen ohne D<sub>2</sub>O liegen. Jedoch nimmt die Relaxationszeit hierbei nicht um einen konstanten Beitrag zu. Die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation wird durch die Zugabe des Wassers geschwächt, da mit dem Wasser ein weiterer Wechselwirkungspartner zur

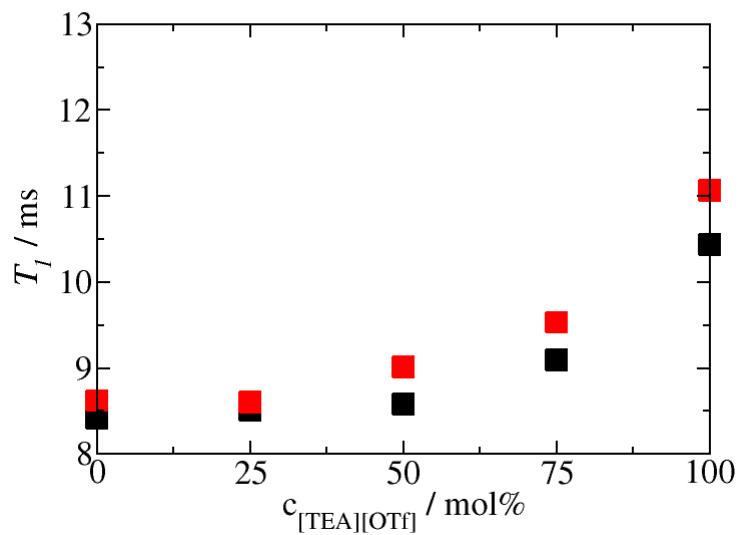


Abbildung 4.53: Deuterium-T<sub>1</sub>-Relaxationszeiten der IL-Kationen in ternären Mischungen mit D<sub>2</sub>O (rot) sowie in binären Mischungen ohne D<sub>2</sub>O (schwarz) [TEA][OMs] und [TEA][OTf] aufgetragen über die Konzentration von [TEA][OTf].

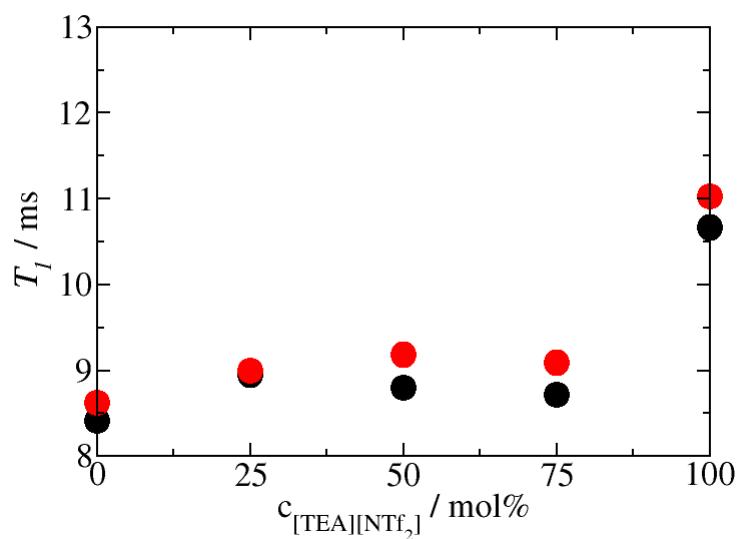


Abbildung 4.54: Deuterium-T<sub>1</sub>-Relaxationszeiten der IL-Kationen in ternären Mischungen mit D<sub>2</sub>O (rot) sowie in binären Mischungen ohne D<sub>2</sub>O (schwarz) [TEA][NTf<sub>2</sub>] und [TEA][OMs] aufgetragen über die Konzentration von [TEA][NTf<sub>2</sub>].

Verfügung steht. Der Effekt ist für das reine [TEA][OTf] am stärksten, am schwächsten ist die Abweichung beim reinen [TEA][OMs]. Daraus lässt sich schließen, dass die Wechselwirkungsstärke zwischen Wasser und Kation stärker ist als zwischen Kation und Anion. Um dies genauer zu untersuchen werden im nächsten Kapitel die Quadrupolkopplungskonstanten sowie die molekularen Reorientierungszeiten bestimmt.

#### 4.6.2 Bestimmung der Reorientierungszeiten in protischen Ionischen Flüssigkeiten

In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass die in Abschnitt 3.3.2 vorgestellte Methode auch für N-H Bindungen in den drei protischen ionischen Flüssigkeiten **I**, **II** und **III** gilt. Hierbei wurde die N-H Gruppe wieder durch N-D ersetzt, um den intra- vom intermolekularen Teil der Wechselwirkung zu trennen. Die Hauptkomponente des elektrischen Feldgradienten liegt parallel zur N-H Bindung, sodass die Korrelationszeit für N-D gleichbedeutend mit der für N-H ist. [89] Aufgrund des gleichbleibenden Kations können Unterschiede in der Wechselwirkungsstärke ihre Ursache nur in den unterschiedlichen Wechselwirkungspotentialen mit den Anionen haben. Eine wichtige Eigenschaft der Triethylammonium-Kationen ist die einzelne N-H Bindung, die als einziger möglicher Donor für die direkte Interaktion mit dem Anion fungiert. Diese Bindung zeigt isolierte Schwingungsbanden im fernen Infrarot, welche klar der durch H-Brücken verstärkten Anion-Kation-Wechselwirkung zugeordnet werden können. Die gewählten Anionen zeigen eine unterschiedliche Wechselwirkungsstärke der Reihenfolge  $[NTf_2]^- < [CF_3SO_3]^- < [CH_3SO_3]^-$ . (Siehe Abschnitt 4.6.1)

Wie auch in Abschnitt 4.4 wurden zuerst die  $^1H$ -chemischen Verschiebungen  $\delta^{1H}$  der N-H-Gruppe am Ammonium-Kation gemessen. Wieder wurde TMS als Referenz verwendet, sodass sich für 303 K chemische Verschiebungen von 5,96 ppm für **I**, 6,81 ppm für **II** und 8,66 ppm für **III** ergaben. Dies zeigt die erwartete Ordnung der ansteigenden Wechselwirkungsstärke der Anionen in der Reihenfolge  $[NTf_2]^- < [CF_3SO_3]^- < [CH_3SO_3]^-$ , wie sie bereits aus FIR-Messungen bekannt ist. [90–94] Zusätzlich deuten die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen von  $\Delta(\delta^{1H}) = 0,85$  ppm für **II** - **I** und  $\Delta(\delta^{1H}) = 1,85$  ppm für **III** - **II** auf eine verstärkte Kation-Anion Wechselwirkung bei **III** hin. Der induktive Effekt wird offensichtlich von den bei **I** und **II** vorhandenen Fluoratomen geschwächt. Dies bestätigt außerdem die Reihenfolge der Wechselwirkungsstärken.

Weiterhin wurden die  $T_1$ -Relaxationszeiten gemessen und daraus die Relaxationsraten bestimmt. Diese lagen bei 303 K bei  $93,74\text{ s}^{-1}$  (**I**),  $95,79\text{ s}^{-1}$  (**II**) und  $118,88\text{ s}^{-1}$  (**III**) (Tabelle 4.9). Außerdem wurden für verschiedene Cluster die Kopplungskonstanten berechnet. Wie auch für O-D ist der Asymmetriepa-

Tabelle 4.9: Deuteron Relaxationsraten  $R_1 = 1/T_1$  in  $s^{-1}$  für die protischen ILs **I-III**

PIL	293 K	303 K	313 K
<b>I</b>	112,6	93,74	69,98
<b>II</b>	109,78	95,79	71,84
<b>III</b>	124,01	118,88	100,99

rameter für N-D klein und muss nicht berücksichtigt werden (siehe Gleichung 4.3). Dies wurde bereits für molekulare Systeme wie Ammoniak, Formamid, N-Methylformamid und N-Methylacetamid gezeigt. [95–100]. Die Berechnungen wurden mit dem B3LYP/6-31+G\* Verfahren durchgeführt. Dies wurde sowohl mit als auch ohne die Dispersionskorrektur D3, die von Grimme et al. [66, 101, 102] eingeführt wurde.

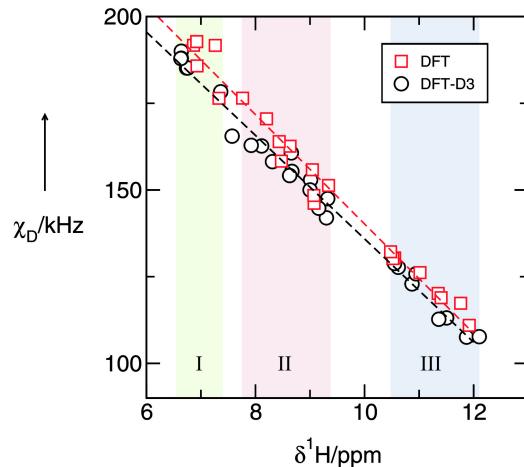


Abbildung 4.55: Mithilfe von DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31+G\*) bestimmte Deuteron-Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_D$ , aufgetragen gegen die protonchemischen Verschiebungen  $\delta^1\text{H}$  der N-H Gruppen unterschiedlich großer Cluster der protischen, ionischen Flüssigkeiten **I** bis **III**.  $\chi_D$  wird mit steigender Wechselwirkungsstärke kleiner, sodass sich in den PILs die Reihenfolge  $[\text{NTf}_2]^- < [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- < [\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$  ergibt. Das Hinzuziehen der Dispersionskorrektur D3 (schwarz) ergibt etwas niedrigere Werte für die Kopplungskonstante.

In Abbildung 4.55 ist deutlich ein linearer Anstieg, gleich denen in Abbildung 3.1, zu erkennen. Es zeigt sich, dass eine stärkere Kation-Anion-Wechselwirkung zu größeren Tieffeldverschiebungen und kleineren Kopplungskonstanten führt. Die schwächste Wechselwirkung zeigt sich in **I** durch kleine  $\delta^1\text{H}$  und große  $\chi_D$ -Werte. Dabei spielt die Größe der Cluster wie auch die jeweilige Konfiguration innerhalb der Cluster keine Rolle, die lineare Abhängigkeit gilt in

jedem Fall. Das ist jedoch nicht verwunderlich, da sowohl  $\delta^1\text{H}$  als auch  $\chi_D$  empfindlich für lokale Interaktionen wie Wasserstoffbrücken sind. In diesem Zusammenhang verhalten sich N-H-Bindungen wie O-H-Bindungen in Wasser und Alkoholen. [6, 103] Wenn die Werte nun zu null ppm extrapoliert werden, so erwartet man an dieser Stelle keine Wechselwirkung mehr, was dem Gasphasenwert von  $\chi_D$  entspricht. Es zeigt sich, dass der Wert für  $\chi_D$  in PILs von 297,9 kHz sehr nah an gemessenen Gasphasenwerten und berechneten Monomerwerten für Ammoniak (290,6 kHz), Formamid (292 kHz) und N-Methylformamid (294 kHz) liegt. [95–100] Die vor einiger Zeit von Seipelt und Zeidler vorgestellte  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Methode zur Bestimmung der Korrelationszeit  $\tau_{NH}$  für N-Methylformamid (NMF) und N-Methylacetamid (NMA) in der flüssigen Phase wurde genutzt um die Quadrupolkopplungskonstanten aus den Relaxationszeitmessungen zu bestimmen. [104] Werden nun die gemessenen chemischen Verschiebungen sowie die Quadrupolkopplungskonstanten für NMF und NMA in Abbildung 4.55 eingebunden, so befinden sie sich vollkommen auf den extrapolierten Geraden (Abbildung 4.56). Auch dies zeigt, dass die Kopplungskonstanten für jeden Zustand zuverlässig bestimmt werden können, solange die chemische Verschiebung gemessen werden kann.

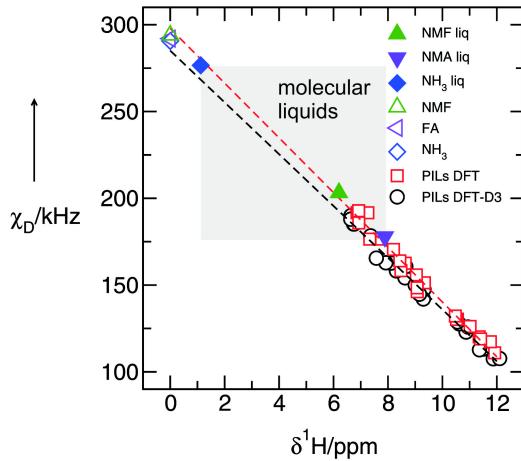


Abbildung 4.56: DFT-berechnete Deuteron-Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_D$  der PILs I-III im Bereich 0–12 ppm. Zusätzlich sind die gemessenen Gasphasenwerte beziehungsweise berechnete Monomerwerte von Formamid (FA), N-Methylformamid (NMF) und Ammoniak (NH<sub>3</sub>) sowie die Werte der flüssigen Phase für NMF, NH<sub>3</sub> und N-Methylacetamid (NMA) dargestellt. [95–100, 104] Die  $\chi_D$  Werte für die molekularen Flüssigkeiten zeigen dieselbe lineare Abhängigkeit wie die PILs

An dieser Stelle soll kurz auf den Einfluss der Dispersionswechselwirkungen

eingegangen werden. In Abbildung 4.55 ist zu sehen, dass sich unabhängig von der Dispersionskorrektur ein linearer Zusammenhang zwischen  $\delta^1\text{H}$  und  $\chi_D$  ergibt. Die Berücksichtigung der Dispersionswechselwirkung führt zu kleineren Kopplungskonstanten sowie zu etwas stärkeren Tieffeldverschiebungen durch die stärkere Wechselwirkung zwischen Anion und Kation in den PILs. Die größte Abweichung von 10 kHz wird für die am schwächsten interagierende PIL I bei hohen  $\chi_D$  und tiefen  $\delta^1\text{H}$  gefunden. Für größere Cluster nimmt die Wichtigkeit der Dispersionskräfte im Vergleich zu den Coulombkräften sowie den Wasserstoffbrücken ab. Im flüssigen Bereich liegt der Unterschied lediglich bei wenigen kHz. Es lässt sich schlussfolgern, dass die Dispersionskräfte berücksichtigt werden müssen, vor allem wenn es sich um schwach wechselwirkende Anion-Kation-Konzentrationen handelt.

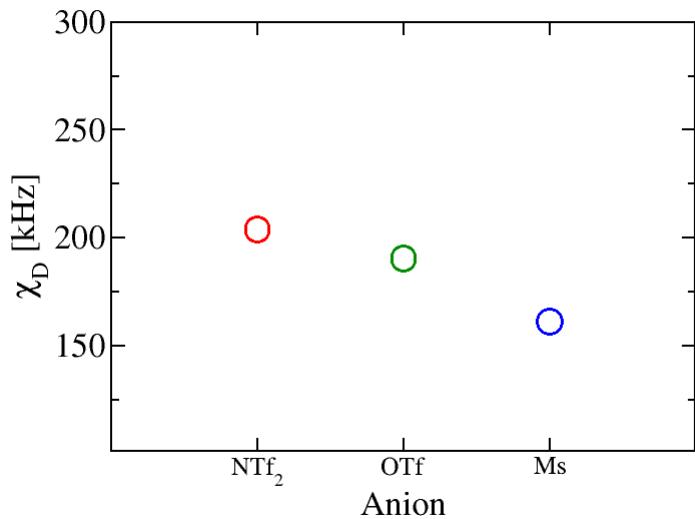


Abbildung 4.57: Deuteron Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_D$  für die N-D-Deuteronen der Triethylammoniumkationen der PILs I-III, berechnet aus gemessenen Protonchemischen Verschiebungen  $\delta^1\text{H}$  mit der aus Abbildung 4.56 gewonnenen Relation. Zum Vergleich sind die experimentell bekannten Werte der molekularen Flüssigkeiten NMF und NMA eingetragen, die durch Isotopenaustausch gemessen wurden. [104]

Wird dieser lineare Zusammenhang nun auf die gemessenen  $\delta^1\text{H}$ -Verschiebungen angewendet, ergeben sich Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_D$  von 203,9 kHz, 190,5 kHz und 161,3 kHz für die PILs I-III, zu sehen in Abbildung 4.57. Die Reihenfolge der  $\chi_D$  folgt der der Wechselwirkungsstärke zwischen Kati-

on und Anion, wie es auch schon in FIR-Spektren zu sehen war. [90–94] Das am stärksten wechselwirkende Anion in PIL **III**, Methylsulfonat, bildet die stärksten Wasserstoffbrücken aus, was wiederum zum niedrigsten Wert für  $\chi_D$ , 152,3 kHz, führt. Offensichtlich ist die Quadrupolkopplungskonstante eine empfindliche Sonde für Wasserstoffbrücken in Ionischen Flüssigkeiten, wie es auch schon für molekulare Flüssigkeiten gezeigt wurde. [105, 106]. Da es keine N-D-Deuteron-Quadrupolkopplungskonstanten von anderen protischen Ionischen Flüssigkeiten gibt, wurden die Werte der molekularen Flüssigkeiten NMF und NMA zu Abbildung 4.57 hinzugefügt. [95–100]

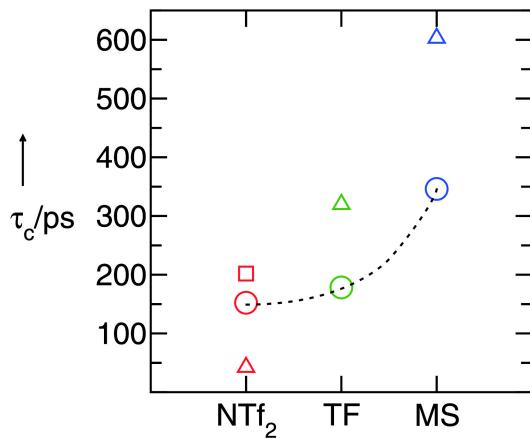


Abbildung 4.58: Reorientierungs-Korrelationszeiten des N-H-Vektors der protischen Ionischen Flüssigkeiten **I-III** (Kreise) aus den NMR-Deuteron-Relaxationszeitmessungen bei 303 K und den berechneten Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_D$ . Die gepunktete Linie dient nur als Richtlinie für das Auge. Zusätzlich wurden Werte aus den Molekular-dynamischen Simulationen bei 360 K (Dreiecke) und 300 K für PIL **I** (Quadrat) eingefügt. Auch wenn die selbe Reihenfolge gefunden wurde, scheint doch die Stärke der H-Brücken im MD-Modell zu hoch geschätzt.

Die mithilfe der linearen Relation gewonnenen Werte für  $\chi_D$  wurden dann in Gleichung 4.3 eingefügt und so die Reorientierungskorrelationszeiten  $\tau_{ND}$  berechnet. Diese lagen bei  $\tau_{ND} = 152,3$  ps für PIL **I**,  $\tau_{ND} = 178,3$  ps für PIL **II** und  $\tau_{ND} = 308,6$  ps für PIL **III** (siehe Abbildung 4.58). Mit steigender Wechselwirkungsstärke der Anionen (in der Reihenfolge  $[\text{NTf}_2]^- < [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- < [\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ ) wird die molekulare Beweglichkeit der Anionen herabgesetzt. Während der Unterschied zwischen PILs **I** und **II** noch moderat ausfällt, so ist die Korrelationszeit  $\tau_{ND}$  für PIL **III** doppelt so groß wie für PIL **I**. Dieselbe Reihenfolge wurde auch in Molekular Dynamischen Simu-

lationen (MD) gefunden (siehe Abbildung 4.58 [107]) und kann auf die Stärke der Wasserstoffbrücken zwischen den TEA-Kationen und den verschiedenen Anionen zurückgeführt werden. Allerdings sind die Werte aus den Simulationen wesentlich größer, was darauf hindeutet, dass die Stärke der Wasserstoffbrücken zwischen den Molekülen hier als viel zu stark angenommen werden. Die beste Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment findet sich für PIL I mit dem  $[\text{NTf}_2]^-$ -Anion. Für dieses hydrophobe Anion konnte das Kraftfeld für imidazolium-basierte, aprotische Ionische Flüssigkeiten parametrisiert werden. [74] Die dort gefundenen Ergebnisse deuten auf eine Überbewertung der Wechselwirkungsstärke in PILs hin, vor allem für die Triflat- und Methylsulfonatanionen. Allerdings ist das Langzeitverhalten der berechneten Reorientierungskorrelationszeit in erster Linie monoexponentiell, passend zu einer Spektraldichte in Lorentzform. Die Werte aus der MD bestätigen also, dass die Berechnung der Reorientierungszeiten aus den Relaxationsraten durchgeführt werden kann.

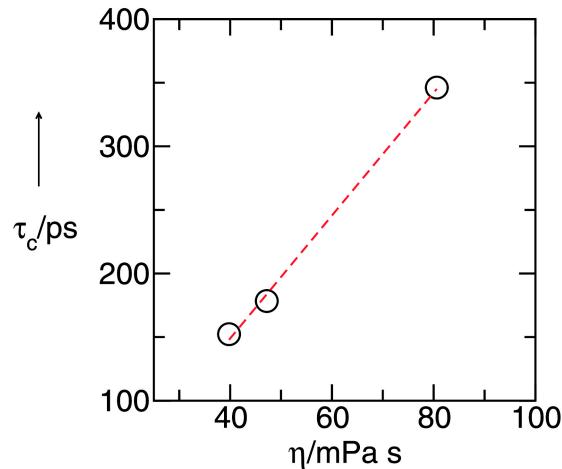


Abbildung 4.59: Reorientierungs-Korrelationszeiten  $\tau_{ND}$  der protischen Ionischen Flüssigkeiten I-III aufgetragen gegen die Viskosität  $\eta$ . Folgt man der Stokes-Einstein-Debye-Relation (Gleichung 4.1), so zeigt dieses lineare Verhalten, dass das effektive Volumen  $V_{\text{eff}}$  für alle PILs sehr ähnlich ist. Es zeigt sich, dass diese Größe mit der berechneten Größe des Triethylammonium-Kations übereinstimmt.

Trägt man nun die gewonnenen Reorientierungszeiten  $\tau_{ND}$  gegen die gemessenen Viskositäten  $\eta$  [58] auf, so sieht man einen linearen Zusammenhang. Aus der Stokes-Einstein-Debye-Beziehung (4.1) würde man dies erwarten, da es auf ein gleichbleibendes, effektives Volumen hindeutet. Berechnet man dieses nun

aus dem Anstieg, so ergibt sich  $V_{\text{eff}} = 0,1217 \text{ nm}^3$ . Geht man von einer sphärischen Form aus, so folgt daraus ein Radius von  $r_{\text{eff}} = 3,07 \text{ \AA}$ , was in etwa der Größe des Triethylammonium-Kations entspricht, für welches eine Größe von  $3,22 \text{ \AA}$  berechnet wurde. [66].

Zusammenfassend konnte hier gezeigt werden, dass die von Wendt und Farrar entwickelte Methode auch bei protischen ionischen Flüssigkeiten mit dem  $[\text{TEA}]^+$  Kation funktioniert. Außerdem gilt für die hier behandelten ionischen Flüssigkeiten die Stokes-Einstein-Debye-Beziehung.

### 4.6.3 Reorientierungszeiten des Wassers sowie des Triethylammonium-Kations in PIL-Mischungen

Nun kann die Methode von Wendt und Farrar [41, 42] dazu genutzt werden, um aus den in Abschnitt 4.6.1 gemessenen chemischen Verschiebungen und den Relaxationszeiten die Quadrupolkopplungskonstanten sowie die molekularen Reorientierungszeiten zu berechnen.

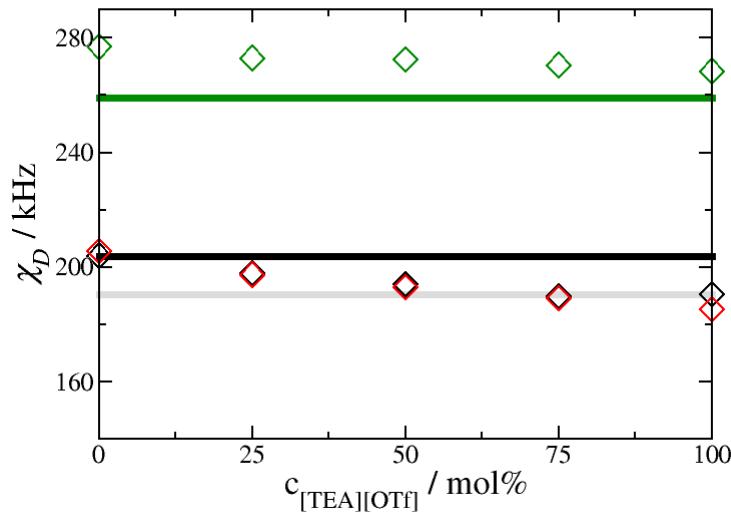


Abbildung 4.60: Quadrupolkopplungskonstante  $\chi_D$  des ND-Deuterons in Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][NTf<sub>2</sub>] mit (rot) und ohne (schwarz) D<sub>2</sub>O sowie für das OD-Deuteron von D<sub>2</sub>O (grün), aufgetragen gegen die Konzentration des [TEA][OTf]. Die durchgezogenen Linien stehen für das reine Wasser (grün), das reine [TEA][NTf<sub>2</sub>] (schwarz) und das reine [TEA][OTf] (grau).

In Abbildung 4.60 sind die Quadrupolkopplungskonstanten der Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][NTf<sub>2</sub>] zu sehen. Die Werte nehmen sowohl für die binäre Mischung als auch die ternäre mit D<sub>2</sub>O ab. Die Werte unterscheiden sich, mit Ausnahme für das reine [TEA][OTf], nicht voneinander und auch dort liegt die Abweichung nur im Bereich weniger Kilohertz. Reines [TEA][NTf<sub>2</sub>] hat dabei eine Kopplungskonstante von 276,9 kHz, reines [TEA][OTf] eine Kopplungskonstante von 268,4 kHz.

Die Kopplungskonstanten der Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][OMs] sind in Abbildung 4.61 zu sehen. Hier ist, angefangen beim reinen [TEA][OMs]

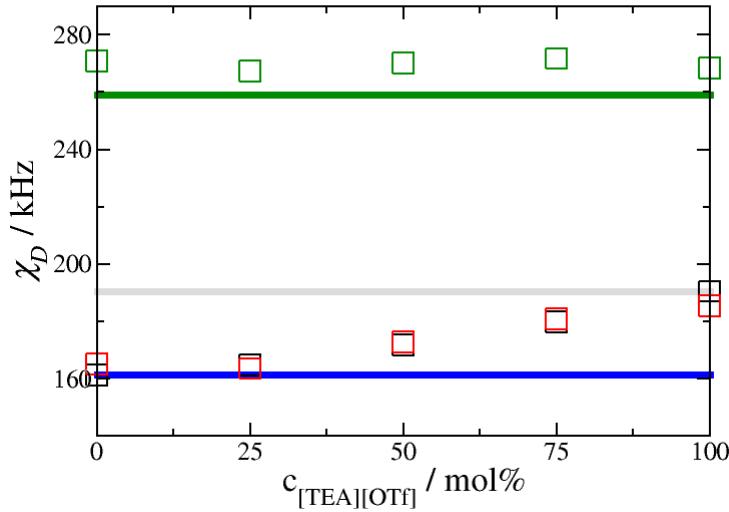


Abbildung 4.61: Kopplungskonstante  $\chi_D$  des ND-Deuterons in Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][OMs] mit (rot) und ohne (schwarz) D<sub>2</sub>O sowie für das OD-Deuteron des D<sub>2</sub>Os (grün), aufgetragen gegen die Konzentration des [TEA][OTf]. Die durchgezogenen Linien stehen für das reine Wasser (grün), das reine [TEA][OTf] (grau) und das reine [TEA][OMs] (blau).

mit 161,3 kHz, mit steigender Konzentration ein nichtlinearer Anstieg zu erkennen, welcher sein Maximum beim reinen [TEA][OTf] mit 190,5 kHz findet. Der Grund dafür findet sich in Abschnitt 4.6.1. Wie schon zuvor ist die Wechselwirkungsstärke zwischen Anion und Kation ausschlaggebend für den Kurvenverlauf. Die Werte für die Mischung mit zugesetztem Wasser unterscheiden sich auch hier nicht wesentlich. Der Wert für das reine [TEA][OMs] ist etwas höher, für das reine [TEA][OTf] etwas niedriger. Die Werte für das gelöste D<sub>2</sub>O bleiben gleich.

In Abbildung 4.62 finden sich die Kopplungskonstanten der Mischungen aus [TEA][NTf<sub>2</sub>] und [TEA][OMs]. Den niedrigsten Wert hat hier wieder das reine [OMs] mit 161,3 kHz. Mit steigender [TEA][NTf<sub>2</sub>]-Konzentration folgt eine starke Zunahme, die ihr Maximum beim reinen [TEA][NTf<sub>2</sub>] mit 203,9 kHz hat. Die Differenz der Reinsubstanzen liegt bei 42 kHz. Schaut man sich im Vergleich die Mischungen mit gelöstem D<sub>2</sub>O an, so zeigt sich, dass die Werte für 50 und 75 mol% wesentlich tiefer liegen als in der reinen IL. Hier zeigt das gelöste Wasser ein deutliches Minimum bei 50 mol% mit 255,4 kHz, ein deutlicher Un-

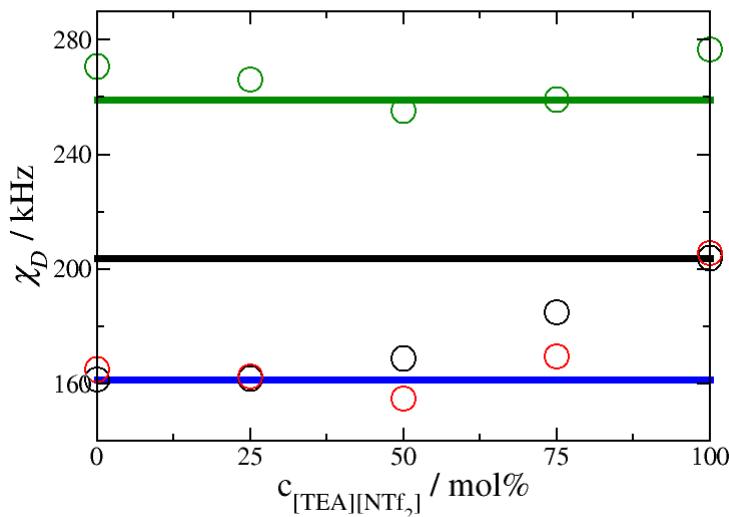


Abbildung 4.62: Kopplungskonstante  $\chi_D$  des ND-Deuterons in Mischungen aus [TEA][NTf<sub>2</sub>] und [TEA][OMs] mit (rot) und ohne (schwarz) D<sub>2</sub>O sowie für das OD-Deuteron von D<sub>2</sub>O (grün), aufgetragen gegen die Konzentration des [TEA][NTf<sub>2</sub>]. Die durchgezogenen Linien stehen für das reine Wasser (grün), das reine [TEA][NTf<sub>2</sub>] (schwarz) und das reine [TEA][OMs] (blau)

terschied zum reinen [TEA][NTf<sub>2</sub>] (276,6 kHz) oder dem reinen [TEA][OMs] (270,8 kHz). Das Verhalten passt jedoch zu den Abweichungen der Mischungen mit D<sub>2</sub>O. Ähnliche Abweichungen wurden bereits in Abschnitt 4.6.1 gefunden und haben ihre Ursache in den unterschiedlichen Wechselwirkungsstärken der Anionen.

Schaut man sich alle Mischungen und die Reinsubstanzen an, so lassen sich die Ergebnisse aus Kapitel 4.6.1 bestätigen. Die Auswirkungen des gelösten Wassers sind für [TEA][OTf], [TEA][NTf<sub>2</sub>] und deren Mischungen sowie für das reine [TEA][OMs] minimal. Lediglich in den Mischungen aus [TEA][NTf<sub>2</sub>] und [TEA][OMs] zeigen sich Abweichungen. Auch bei den mit Wasser versetzten Mischungen zeigt sich kein großer Unterschied, die Kopplungskonstanten liegen im Allgemeinen im selben Bereich wie die der Mischungen ohne Wasser, lediglich bei den Mischungen von [TEA][OMs] und [TEA][NTf<sub>2</sub>] zeigen sich bei 50 und 75 mol% kleinere Kopplungskonstanten. Diese korrelieren mit den ebenfalls kleineren Kopplungskonstanten des gelösten D<sub>2</sub>O, welche ansonsten gleichbleibend sind. Die Ionenpaare bleiben in allen Fällen intakt: Die Kopp-

lungskonstante des gelösten Wassers liegt immer oberhalb von 250 kHz, dem Wert für das reine Wasser. Da eine Absenkung der Kopplungskonstante auf stärkere Wasserstoffbrücken hinweisen würde, kann ein Aufspalten der Ionenpaare ausgeschlossen werden. Somit kommt von den in Kapitel 4 vorgestellten Konfigurationen nur das Kontaktionenpaar (CIP) als Möglichkeit in Frage.

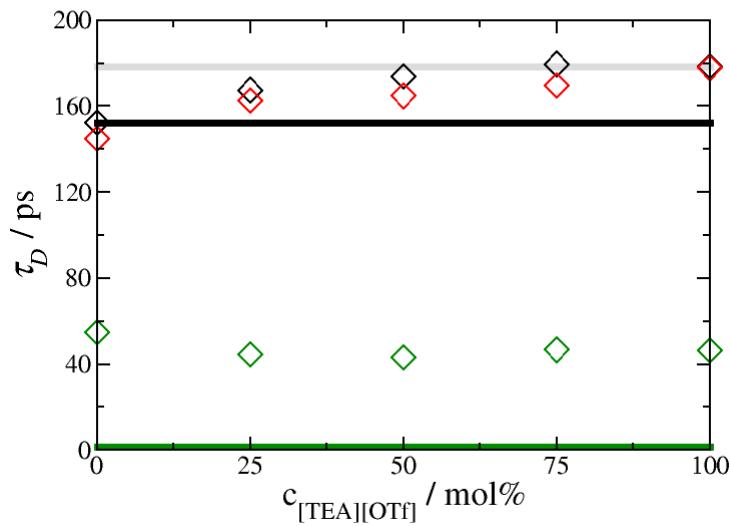


Abbildung 4.63: Reorientierungszeit  $\tau_D$  des ND-Deuterons in Mischungen aus  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  und  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$  mit (rot) und ohne (schwarz)  $\text{D}_2\text{O}$  sowie für das OD-Deuteron des  $\text{D}_2\text{Os}$  (grün), aufgetragen gegen die Konzentration des  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$ . Die durchgezogenen Linien stehen für das reine  $\text{D}_2\text{O}$  (grün), das reine  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$  (schwarz) und das reine  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  (grau).

Die Reorientierungszeiten für die Mischungen aus  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  und  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$  wurden aus den Relaxationszeiten aus den Abbildungen 4.45 und 4.48 sowie den Quadrupolkopplungskonstanten aus Abbildung 4.60 berechnet und in Abbildung 4.63 aufgetragen. (Eine Tabelle mit den Zahlenwerten ist in Anhang A.4 zu finden). Zu sehen ist ein leichter Anstieg bis 179,6 ps bei 75 mol% für die wasserfreie Mischung. Der Wert für das reine  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  liegt mit 178,3 ps ein wenig darunter. Das reine  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$  hat eine Reorientierungszeit von 152,3 ps. Die Werte für die mit Wasser versetzten Mischungen liegen etwas darunter, lediglich für das reine  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  sind die Werte identisch. Die Werte für das  $\text{D}_2\text{O}$  liegen im erwarteten Bereich von 50 ps. Der Wert für das reine  $[\text{TEA}][\text{OTf}]$  liegt bei 46,3 ps leicht unter dem des reinen  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$ . Der

maximale Unterschied liegt bei 11,7 ps.

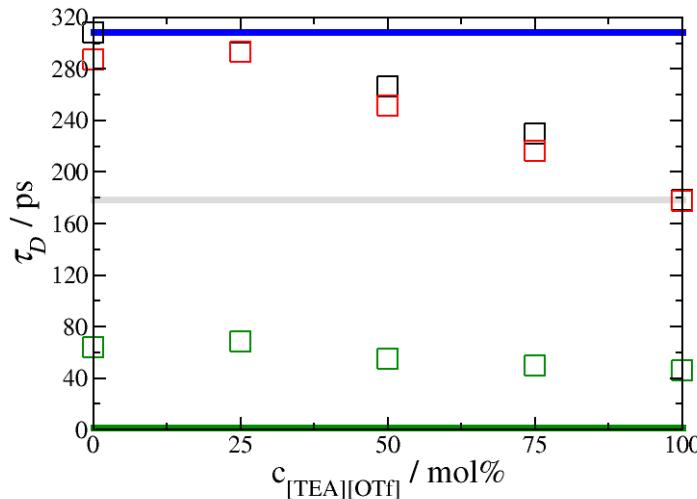


Abbildung 4.64: Reorientierungszeit  $\tau_D$  des ND-Deuterons in Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][OMs] mit (rot) und ohne (schwarz) D<sub>2</sub>O sowie für das OD-Deuteron des D<sub>2</sub>Os (grün), aufgetragen gegen die Konzentration des [TEA][OTf]. Die durchgezogenen Linien stehen für das reine D<sub>2</sub>O (grün), das reine [TEA][OTf] (grau) und das reine [TEA][OMs] (blau).

Die Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][OMs], berechnet aus den Relaxationszeiten aus den Abbildungen 4.46 und 4.49 sowie den Kopplungskonstanten aus Abbildung 4.61 sind in Abbildung 4.64 zu sehen. (Eine Tabelle mit den Zahlenwerten ist in Anhang A.4 zu finden) Hier zeigt sich eine deutliche Veränderung der Reorientierungszeit der wasserfreien Mischungen von 308,6 ps für das reine [TEA][OMs] bis zu 178,3 ps für das reine [TEA][OTf]. Auch die mit Wasser versetzten Mischungen folgen diesem Trend, wie schon in Abbildung 4.63 liegen die Werte meist etwas niedriger. Ausnahmen sind die Werte für 25 und 100 mol% [TEA][OTf], bei welchen die Reorientierungszeiten gut übereinstimmen. Die Werte für das D<sub>2</sub>O schwanken etwas stärker. Der maximale Unterschied liegt hier bei 12,1 ps.

Abschließend sind in Abbildung 4.65 die Reorientierungszeiten für die Mischungen aus [TEA][NTf<sub>2</sub>] und [TEA][OMs] zu sehen. Sie wurden aus den Relaxationszeiten in den Abbildungen 4.47 und 4.50, sowie den Kopplungskonstanten in Abbildung 4.62 berechnet und gegen die Konzentration von [TEA][NTf<sub>2</sub>]

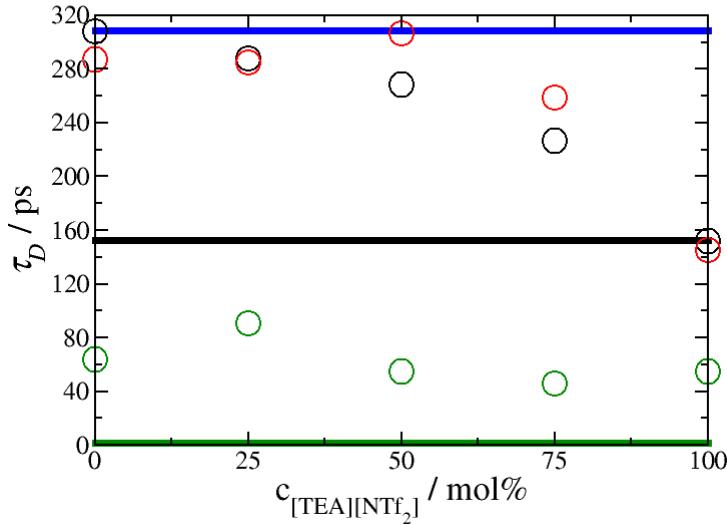


Abbildung 4.65: Reorientierungszeit  $\tau_D$  des ND-Deuterons in Mischungen aus  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$  und  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$  mit (rot) und ohne (schwarz)  $\text{D}_2\text{O}$  sowie für das OD-Deuteron des  $\text{D}_2\text{Os}$  (grün), aufgetragen gegen die Konzentration des  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$ . Die durchgezogenen Linien stehen für das reine  $\text{D}_2\text{O}$ , das reine  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$  (schwarz) und das reine  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$  (blau).

aufgetragen. (Eine Tabelle mit den Zahlenwerten ist in Anhang A.4 zu finden) Die höchste Reorientierungszeit hat, in den wasserfreien Mischungen, das  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$  mit 308,6 ps. Mit steigendem  $[\text{NTf}_2]^-$ -Anteil sinkt die Reorientierungszeit auf 152,3 ps für das reine  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$ . Die Mischungen mit 5 mol%  $\text{D}_2\text{O}$ -Anteil beginnen beim reinen  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$  mit einer kleineren Reorientierungszeit. Allerdings durchläuft diese bei 50 mol% ein Maximum bei 306,6 kHz, welches auf einer Höhe mit dem Wert für das wasserfreie, reine  $[\text{OMs}]$  liegt. Danach nimmt die Reorientierungszeit gleichmäßig ab, bis sie beim reinen  $[\text{TEA}][\text{NTf}_2]$  wieder unterhalb der wasserfreien Mischung liegt. Die Werte für das  $\text{D}_2\text{O}$  zeigen hier, wie schon durch die Kopplungskonstanten in Abbildung 4.62 erwartet ein ungleichmäßigeres Verhalten. Der „Startwert“ liegt im reinen  $[\text{TEA}][\text{OMs}]$  bei 64,1 ps. Darauf folgt ein Maximum bei 25 mol% mit 90,1 ps, was deutlich über allen anderen Werten für das gelöste  $\text{D}_2\text{O}$  liegt. Danach folgt ein Minimum bei 75 mol% mit 45,7 ps. Der starke Anstieg und nachfolgende Abfall können ein Hinweis auf sich bildende Wasser-IL-Strukturen sein.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass auch hier die Reihenfolge der Wechselwir-

kungsstärken bestätigt wird, auch wenn der Unterschied zwischen [TEA][OTf] und [TEA][NTf<sub>2</sub>] nicht so deutlich ist wie beispielsweise bei den Relaxationszeiten. Der Unterschied zwischen [TEA][OTf] und [TEA][OMs] ist mit 130 ps offensichtlich wesentlich größer als der zwischen [TEA][OTf] und [TEA][NTf<sub>2</sub>] mit 26 ps, was sich durch den ähnlichen Aufbau der fluorhaltigen Anionen erklären lässt. Es gibt keine großen Unterschiede zwischen den Werten mit und ohne gelöstem Wasser, was darauf hindeutet, dass die Wassermenge nicht groß genug ist um die Kation/Anion-Wechselwirkung zu stören. Lediglich in den Mischungen aus [TEA][OMs] und [TEA][NTf<sub>2</sub>] scheint dies der Fall zu sein.

Es konnte also gezeigt werden, dass die in Kapitel 4.2 vorgestellten Strukturen mit den Reorientierungszeiten in Zusammenhang stehen.



# Kapitel 5

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Wechselwirkungen in ionischen Flüssigkeiten mit und ohne Zugabe von Lösungsmitteln untersucht. Die untersuchten Ionischen Flüssigkeiten wurden sowohl aus den aprotischen als auch den protischen Ionischen Flüssigkeiten gewählt. Als Lösungsmittel wurden deuteriertes Methanol und D<sub>2</sub>O verwendet sowie DMEP für die Infrarotuntersuchungen. Die verwendeten Methoden umfassen Infrarotmessungen sowie NMR-Messungen der chemischen Verschiebung und Relaxationszeiten.

Die aprotischen ionischen Flüssigkeiten, welche alle dasselbe Kation hatten, wurden mit DMEP versetzt. Aufgrund seiner Größe und Struktur ist das DMEP-Molekül nur in der Lage, Dimere zu bilden, sodass es hier als Sonde verwendet werden konnte. Dadurch war es möglich, die Auswirkung einer O-H-Bindung auf ein Ionenpaar zu untersuchen, da eine Wechselwirkung mit einem zweiten Ionenpaar durch die Form des DMEP unterbunden wird. Es hat sich gezeigt, dass es in Abhängigkeit vom Anion die Wechselwirkung mit der O-H-Gruppe des DMEPs zwei mögliche Konfigurationen gibt: Wenn die Wechselwirkung zwischen Anion und Kation sehr stark ist, lagert sich das DMEP lediglich außen an, ein Kontaktionspaar (CIP - engl.: „Contact Ion Pair“) entsteht. Wenn die Wechselwirkungsstärke jedoch gering ist, wird die O-H-Gruppe zwischen Kation und Anion eingebunden, sodass das Ionenpaar durch das Lösungsmittel getrennt ist (SIP - engl.: „Solvent separated Ion Pair“). Jede der untersuchten ILs ließ sich in eine der beiden Kategorien einordnen.

Die NMR-Messungen an den aprotischen ionischen Flüssigkeiten haben gezeigt, dass sich Methanol-OD bzw. D<sub>2</sub>O nicht in allen lösen. Für die möglichen

Mischungen wurde eine indirekte Methode von Wendt und Farrar [41, 42] verwendet, um aus den chemischen Verschiebungen sowie den T<sub>1</sub>-Relaxationszeiten die Quadrupolkopplungskonstanten zu berechnen, aus denen sich wiederum die molekularen Reorientierungszeiten bestimmen lassen. Diese bestätigen die im ersten Teil gefundenen Ergebnisse. Es zeigte sich, dass die Reorientierungszeiten für die Ionischen Flüssigkeiten, die in Abschnitt 4.2 Kontaktionenpaare (CIPs) gebildet haben, alle kurze Reorientierungszeiten von unter 10 ps sowohl für Methanol als auch für D<sub>2</sub>O haben. Die Ionischen Flüssigkeiten jedoch, die Solvens-separierte Ionenpaare (SIPs) bilden, zeigen deutlich längere Reorientierungszeiten von bis zu 200 ps. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich hier zwei unterschiedliche Strukturen ausbilden, was die Ergebnisse aus Abschnitt 4.2 unterstreicht.

Von diesen ionischen Flüssigkeiten wurde nun [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] und als Lösungsmittel Methanol ausgewählt, um die Gültigkeit der Stokes-Einstein- Beziehungsweise der Stokes-Einstein-Debye-Beziehung zu überprüfen. Es konnte gezeigt werden, dass die Stokes-Einstein- sowie die Stokes-Einstein-Debye- Beziehung, welche das effektive Volumen mit den Größen Reorientierungszeit, Temperatur und Diffusionskoeffizient bzw. Viskosität verknüpfen, für in [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] gelöstes Methanol nicht gelten. Mithilfe der indirekten Methode von Wendt und Farrar [41, 42] konnte aus den chemischen Verschiebungen des Deuteriums am MeOD-Molekül die Deuteron-Quadrupolkopplungskonstante bestimmt werden, aus welcher die Reorientierungszeit berechnet werden konnte. Zusammen mit Messwerten für Temperatur, Diffusionskoeffizienten und Viskositäten wurde dann mit der Stokes-Einstein- bzw. Stokes-Einstein-Debye- Beziehung das Volumen der Methanolmoleküle, die in der IL gelöst waren, berechnet. Diese Volumina lagen unterhalb der Größe eines einzelnen Methanolmoleküls, bestimmt durch DFT-Rechnungen. Zusätzlich nahm die mit Stokes-Einstein- bzw. Stokes-Einstein-Debye-Beziehung berechnete Größe des Methanolmoleküls auch noch mit steigendem IL-Anteil ab. Es lässt sich somit feststellen, dass die Stokes-Einstein- sowie Stokes-Einstein-Debye-Beziehungen für Methanol in [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] nicht gelten.

Für die Untersuchungen von Wasser in Imidazolium-ILs wurde zur bereits verwendeten [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] die IL [C<sub>2</sub>mim][EtSO<sub>4</sub>] hinzugezogen. Grund dafür war zum einen die Mischungslücke, die [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] bei Wasser zeigt, zum

anderen die Ausbildung unterschiedlicher Strukturen, da  $[C_2mim][NTf_2]$  eine SIP-Konfiguration zeigt während  $[C_2mim][EtSO_4]$  eine CIP-Konfiguration bildet. (4.2) Generell verhalten sich beide ILs bei Wasserzugabe sehr ähnlich, es konnte gezeigt werden, dass mit steigendem Wassergehalt die Reorientierungszeiten abnehmen. Der Unterschied zwischen Kontaktionenpaar und Solvenssepariertem Ionenpaar zeigt sich in den Absolutwerten der Reorientierungszeiten: für  $[C_2mim][NTf_2]$  liegen diese selbst bei kleinsten Wassermengen unter 40 ps für die IL und unter 10 ps für das  $D_2O$ . Beim  $[C_2mim][EtSO_4]$  hingegen liegen die Werte für kleine Wasserkonzentrationen bei über 150 ps für die IL und bei 100 ps für das  $D_2O$ . Der Unterschied zwischen den beiden Konfigurationen CIP und SIP zeigt sich auch hier wieder an den Absolutwerten Zusammen mit der Methode von Wendt und Farrar wäre das eine schnelle Möglichkeit, um zu überprüfen ob Wasser, das in eine IL eingebracht wird, die Ionenpaare der IL aufbricht oder sich lediglich „ankoppelt“.

Es konnte gezeigt werden, dass auch für protische Ionische Flüssigkeiten mit dem  $[TEA]^+$ -Kation die Methode zur Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstanten aus den chemischen Verschiebungen angewendet werden kann. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Stokes-Einstein-Debye-Beziehung für die hier untersuchten Mischungen aus protischen Ionischen Flüssigkeiten mit dem  $[TEA]^+$ -Kation gilt. Aus der Auftragung der Reorientierungszeiten gegen die Viskosität wurde der Radius des Triethylammonium-Kations bestimmt, welcher gut mit Berechnungen übereinstimmt. Bei den Untersuchungen von ternären Mischungen mit 5 mol%  $D_2O$  konnten keine großen Abweichungen gegenüber den binären Mischungen ohne  $D_2O$  festgestellt werden. Die Reorientierungszeiten des gelösten  $D_2O$  lagen alle unterhalb von 60 ps, was vermuten lässt, dass sich das Wasser eher an die Ionenstruktur anlagert statt in sie einzudringen, also eher CIP-Strukturen bildet. Weiterhin konnte das nicht-ideale Mischungsverhalten, was in den Viskositätsmessungen gefunden wurde, bestätigt werden.

Zusammenfassend wurden mit dieser Arbeit folgende Ziele erreicht:

- Für eine Reihe aprotische Ionischer Flüssigkeiten mit dem  $[C_2mim]^+$ -Kation konnten zwei mögliche Konfigurationen beim Einbringen von DMEP bestimmt werden: das Kontaktionenpaar (CIP-Konfiguration),

bei der das DMEP sich lediglich an das Ionenpaar anlagert, sowie das separierte Ionenpaar (SIP-Konfiguration), bei der das DMEP-Molekül zwischen Anion und Kation eingebunden wird.

- Es wurde gezeigt das die von Wendt und Farrar entwickelte Methode zur Bestimmung von Quadrupolkopplungskonstanten für Methanol und D<sub>2</sub>O sowie für die Kationen [C<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup> und [TEA]<sup>+</sup> gültig ist und es damit für diese Stoffe einen eleganten Weg gibt, die Reorientierungszeiten zu bestimmen.
- Die Stokes-Einstein- und die Stokes-Einstein-Debye-Beziehung sind nicht allgemein für Lösungsmittel in Ionischen Flüssigkeiten gültig. Für deuteriertes Methanol in [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] konnte eine signifikante Abweichung von der Vorhersage durch beide Beziehungen gezeigt werden.
- Die im ersten Teil gefundenen Strukturen konnten mit den Reorientierungszeiten des Lösungsmittels in den Ionischen Flüssigkeiten in Verbindung gebracht werden.
- Für Mischungen aus protischen ionischen Flüssigkeiten mit dem [TEA]<sup>+</sup>-Kation konnte die Gültigkeit der Stokes-Einstein-Debye-Beziehung gezeigt werden.

## 5.1 Ausblick

Für Methanol in der aprotischen ionischen Flüssigkeit [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] konnte gezeigt werden, dass die Stokes-Einstein-Relation sowie die Stokes-Einstein-Debye-Relation nicht gelten. Für die protischen Ionischen Flüssigkeiten mit [TEA]<sup>+</sup> Kation gilt jedoch die Stokes-Einstein-Debye-Relation. Nun gilt es herauszufinden, wo die Grenzen dieser Relationen liegen. Im vorliegenden Fall liegt die Vermutung nahe, dass die Annahme für die Relationen, nämlich dass sich große Moleküle einer Substanz, hier die IL, in einer Substanz mit deutlich kleineren Molekülen, hier Methanol, lösen. Dies gilt jedoch für die hier untersuchten aprotischen ionischen Flüssigkeiten gerade nicht, da sich speziell beim [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] die Lösungsmittelmoleküle auch zwischen Anion und Kation der IL setzen und es so zu neuen Strukturen kommt, bei denen sich Bereiche mit unterschiedlicher Viskosität ausbilden. Bei den protischen ionischen

Flüssigkeiten jedoch werden die Ionenpaare vom Lösungsmittel umgeben, so dass die Bedingung hier als erfüllt betrachtet werden kann. Weiterhin bleibt zu überprüfen, ob sich die für die aprotischen ILs gefundenen Strukturen CIP und SIP auch in protischen Ionischen Flüssigkeiten eindeutig belegen lassen. Dies könnte die Betrachtung der Ionischen Flüssigkeiten verändern, da es je nach Anwendungsbereich vor Vor- oder Nachteil sein kann, wenn die Ionenpaare in der Struktur aufgebrochen werden. Eine Überprüfung der anderen Eigenschaften, wie Diffusionskoeffizient und Viskosität in Abhängigkeit von den gebildeten Strukturen könnte Aufschluss geben über die Verknüpfung mikroskopischer Prozesse wie Molekülārbordnung und makroskopischer Eigenschaften wie Viskosität. Dies könnte dazu führen, dass einige wenige NMR-Messungen ausreichen, um eine Ionische Flüssigkeit und ihr Verhalten beim Einbringen von Wasser genau zu beschreiben. Auch eine Einteilung Ionischer Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Anion-/Kationkombination wäre möglich.

Weitere Untersuchungen mit anderen Ionischen Flüssigkeiten sowie anderen Lösungsmitteln (bspw. langkettigeren Alkoholen) könnten helfen, eine Art „Periodensystem“ für Ionische Flüssigkeiten anzufertigen, bei dem sich die Eigenschaften einer Flüssigkeit je nach Anion und Kation vorhersagen lassen. Dies setzt jedoch umfangreiche Messungen voraus, die in dieser Menge den Inhalt einer einzelnen Arbeit weit überschreiten. Idealerweise sollten zuerst gut bekannte oder bereits in der Industrie eingesetzte ILs untersucht werden, um mögliche Verbesserungen in der Anwendung voranzutreiben. Das Auffinden und Identifizieren der CIP- bzw. SIP-Strukturen in weiteren ILs ist der nächste Schritt, der in Angriff genommen werden sollte.



# **Anhang A**

## **A.1 Strukturformeln**

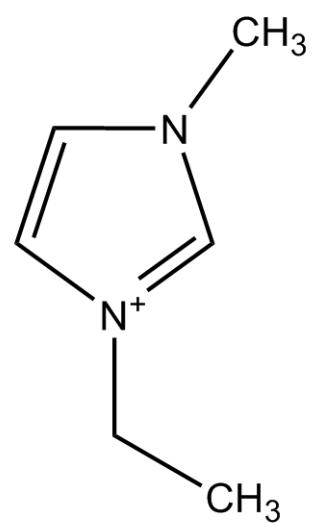


Abbildung A.1: 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-Kation

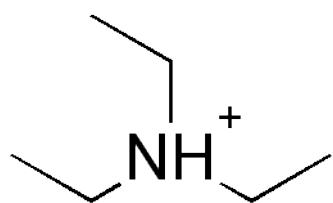


Abbildung A.2: Triethylammonium-Kation

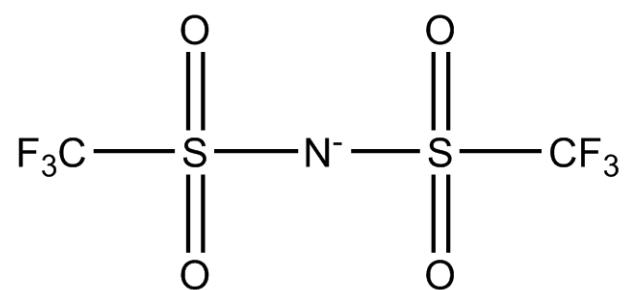


Abbildung A.3: Bis-(trifluor-sulfonsäure)-amid-Anion

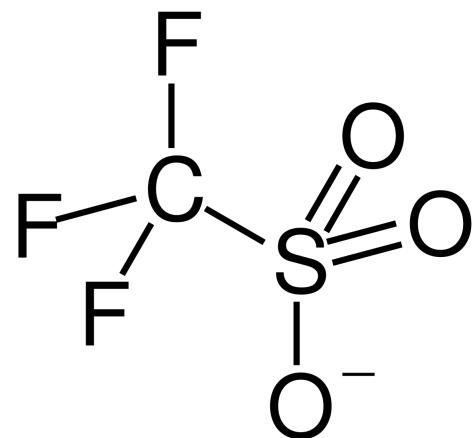


Abbildung A.4: Trifluormethylsulfonat-Anion

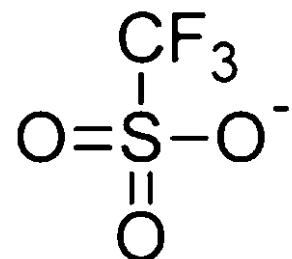


Abbildung A.5: Methylsulfonat-Anion

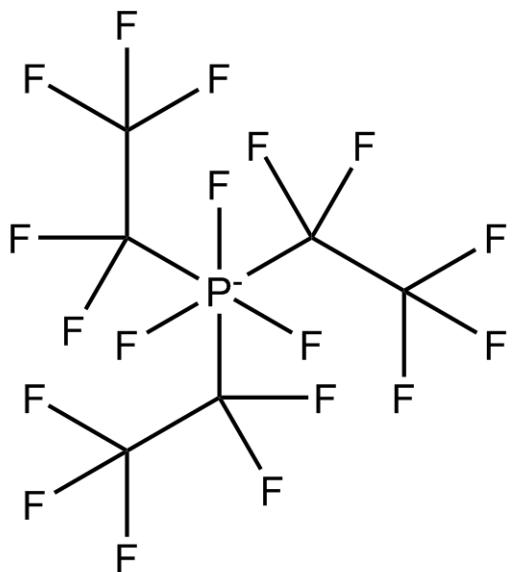


Abbildung A.6: Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat-Anion

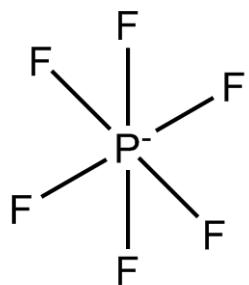


Abbildung A.7: Hexafluorophosphat-Anion

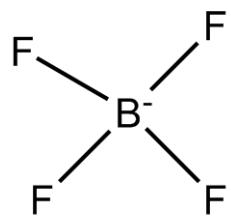


Abbildung A.8: Tetrafluoroborat-Anion

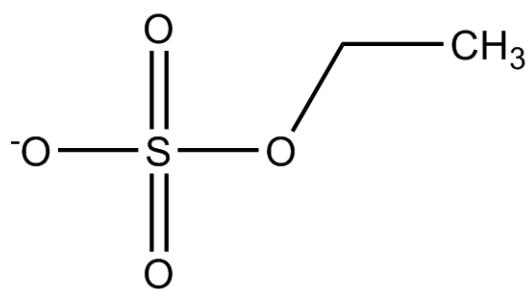


Abbildung A.9: Ethylsulfat-Anion

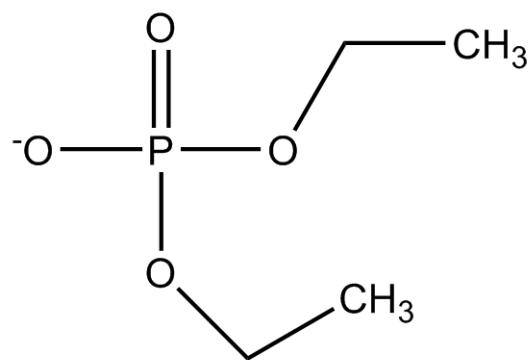


Abbildung A.10: Diethylphosphat-Anion

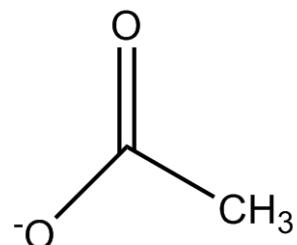


Abbildung A.11: Acetat-Anion

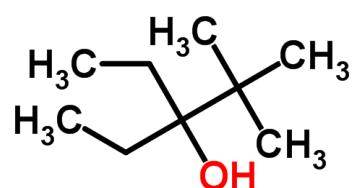


Abbildung A.12: 3-ethyl-2,2-dimethyl-3-pentanol)

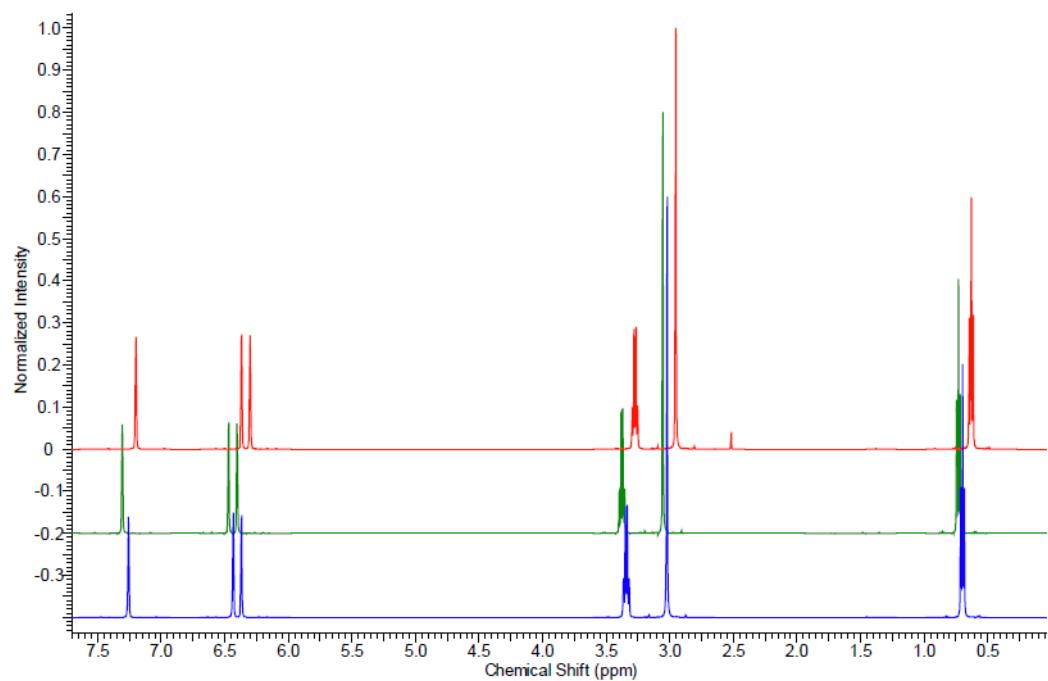


Abbildung A.13:  ${}^1\text{H}$ -Spektrum von 100 mol%  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{[FAP]}$  (blau), 95 mol%  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{[FAP]}$  + 5 mol%  $\text{D}_2\text{O}$  (grün) und 95 mol%  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{[FAP]}$  + 5 mol%  $\text{CH}_3\text{OD}$  (rot).

## A.2 Aprotische Ionische Flüssigkeiten

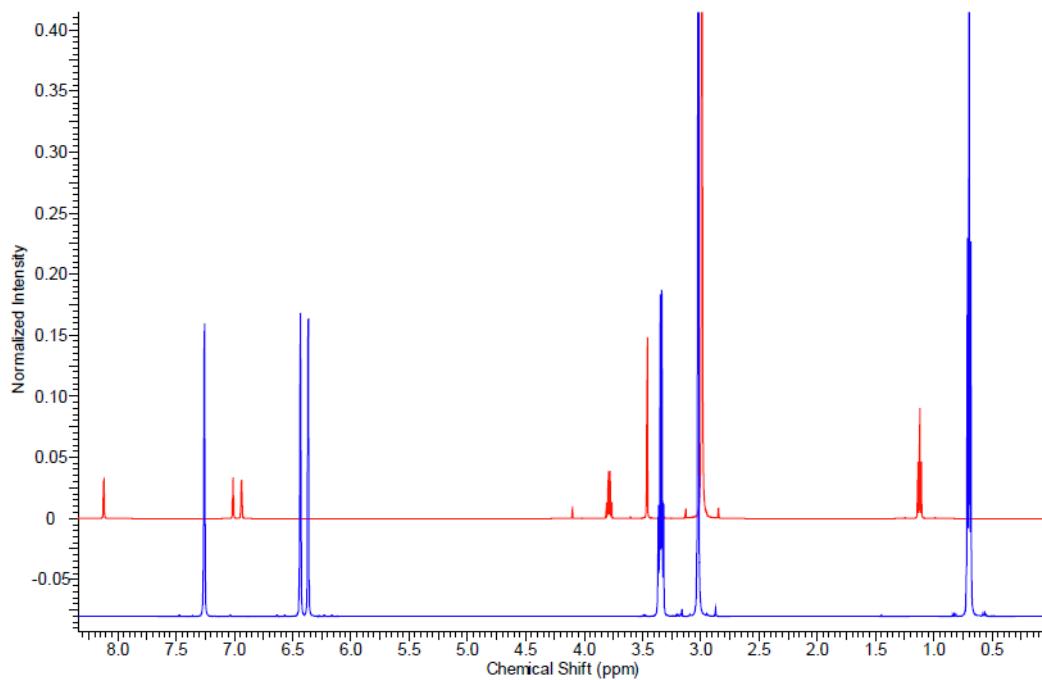


Abbildung A.14:  $^1\text{H}$ -Spektrum von 100 mol% [C<sub>2</sub>mim][FAP] (blau), 10 mol% [C<sub>2</sub>mim][FAP] + 90 mol% CH<sub>3</sub>OD (rot).

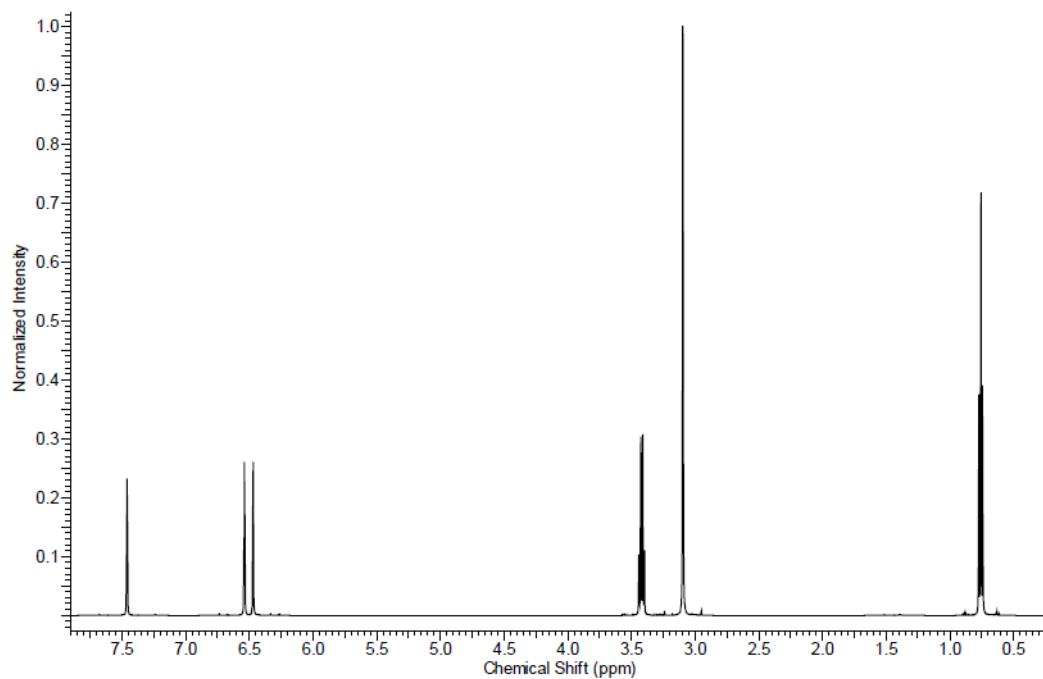


Abbildung A.15:  $^1\text{H}$ -Spektrum von 95 mol% [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] und 5 mol% D<sub>2</sub>O.

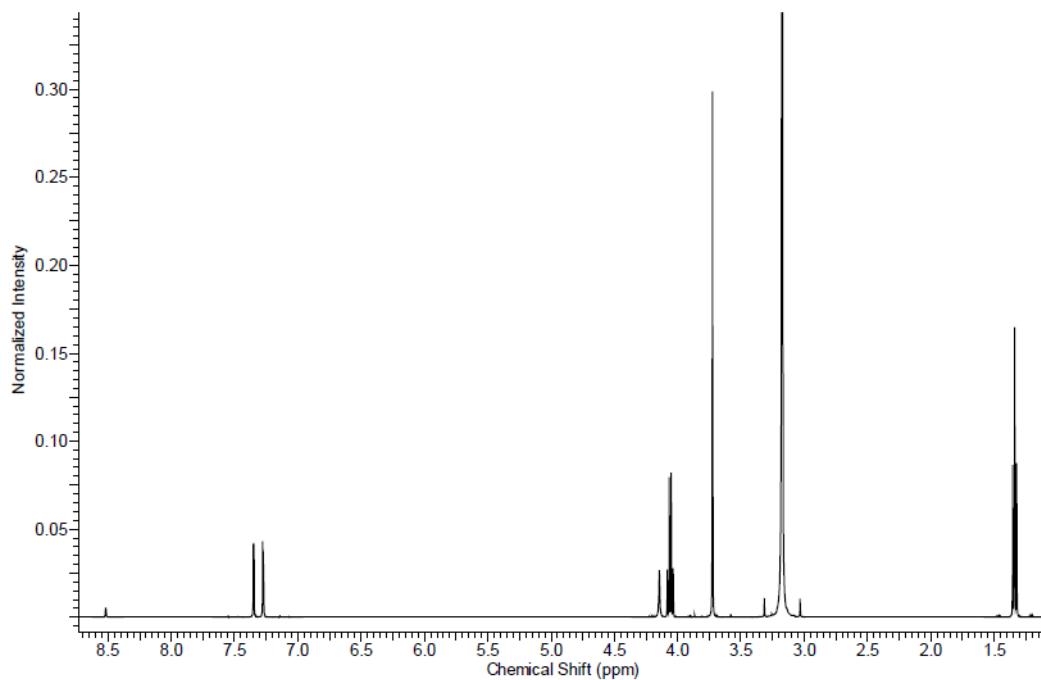


Abbildung A.16:  $^1\text{H}$ -Spektrum von 10 mol%  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{[NTf}_2]$  und 90 mol%  $\text{CH}_3\text{OD}$ .

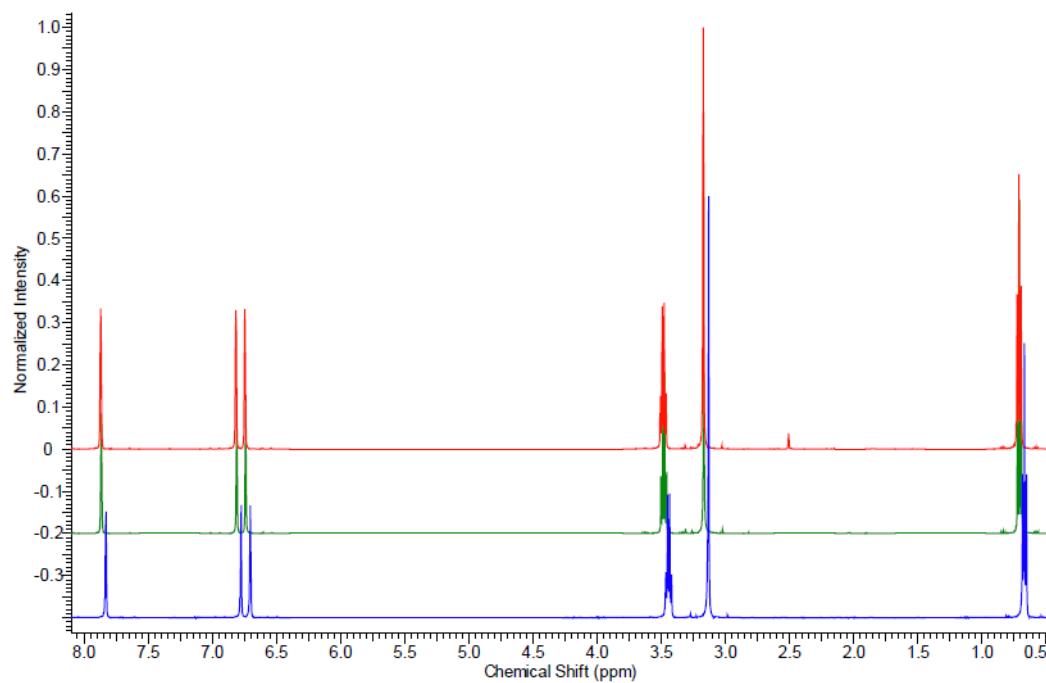


Abbildung A.17:  $^1\text{H}$ -Spektrum von 100 mol%  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{[BF}_4]$  (blau), 95 mol%  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{[BF}_4]$  + 5 mol%  $\text{D}_2\text{O}$  (grün) und 95 mol%  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{[BF}_4]$  + 5 mol%  $\text{CH}_3\text{OD}$  (rot).

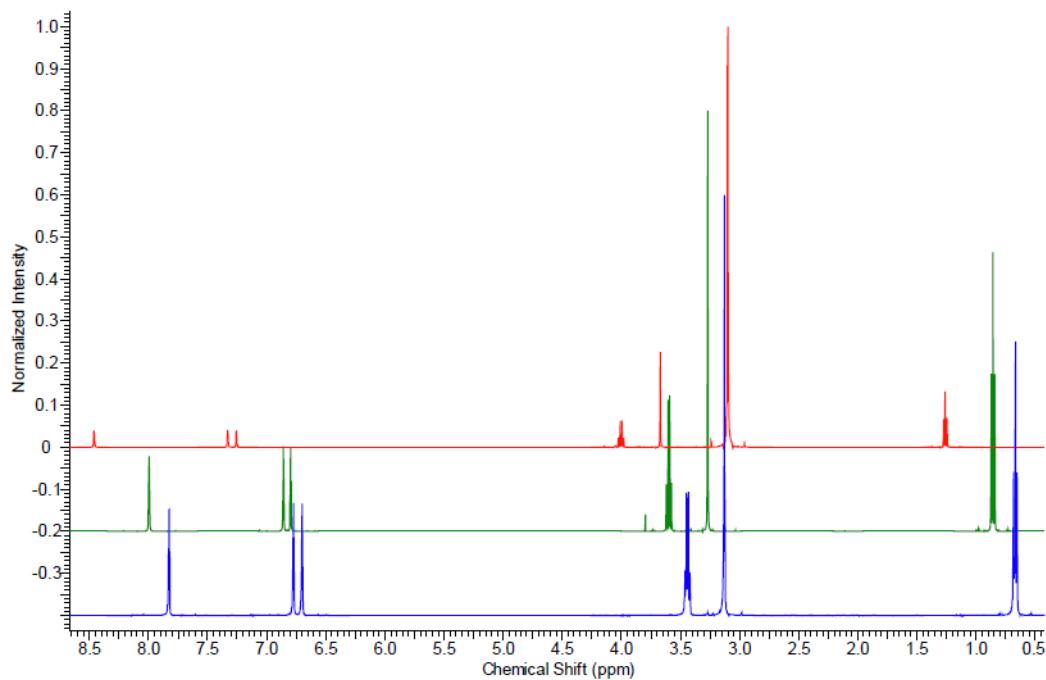


Abbildung A.18: <sup>1</sup>H-Spektrum von 100 mol% [C<sub>2</sub>mim][BF<sub>4</sub>] (blau), 10 mol% [C<sub>2</sub>mim][BF<sub>4</sub>] + 90 mol% D<sub>2</sub>O (grün) und 10 mol% [C<sub>2</sub>mim][BF<sub>4</sub>] + 90 mol% CH<sub>3</sub>OD (rot).

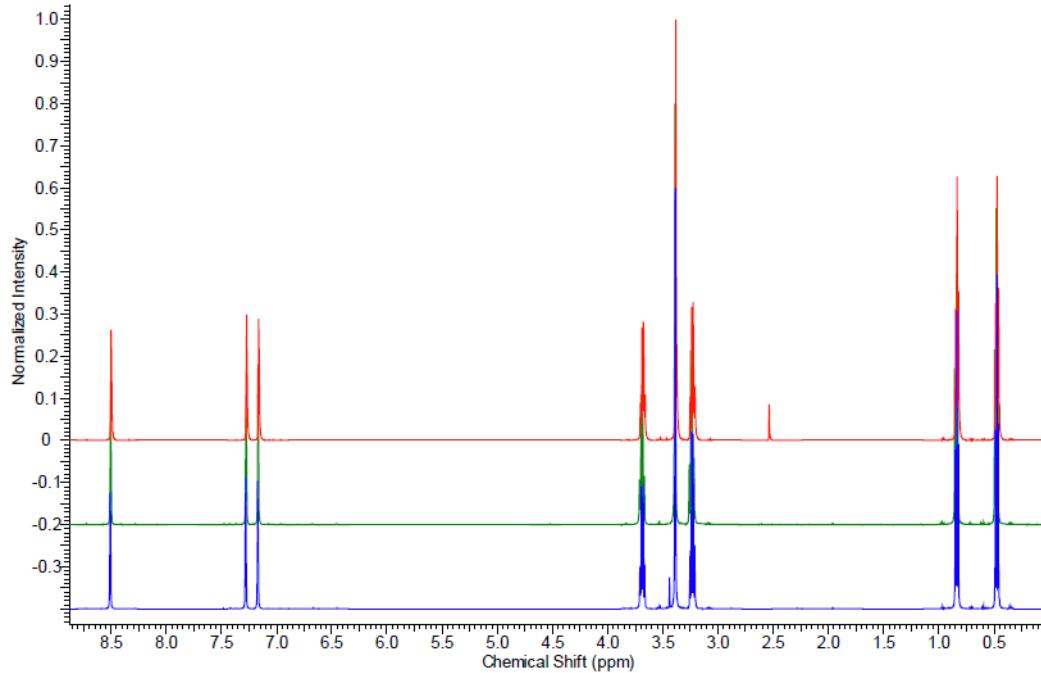


Abbildung A.19: <sup>1</sup>H-Spektrum von 100 mol% [C<sub>2</sub>mim][EtSO<sub>4</sub>] (blau), 95 mol% [C<sub>2</sub>mim][EtSO<sub>4</sub>] + 5 mol% D<sub>2</sub>O (grün) und 95 mol% [C<sub>2</sub>mim][EtSO<sub>4</sub>] + 5 mol% CH<sub>3</sub>OD (rot).

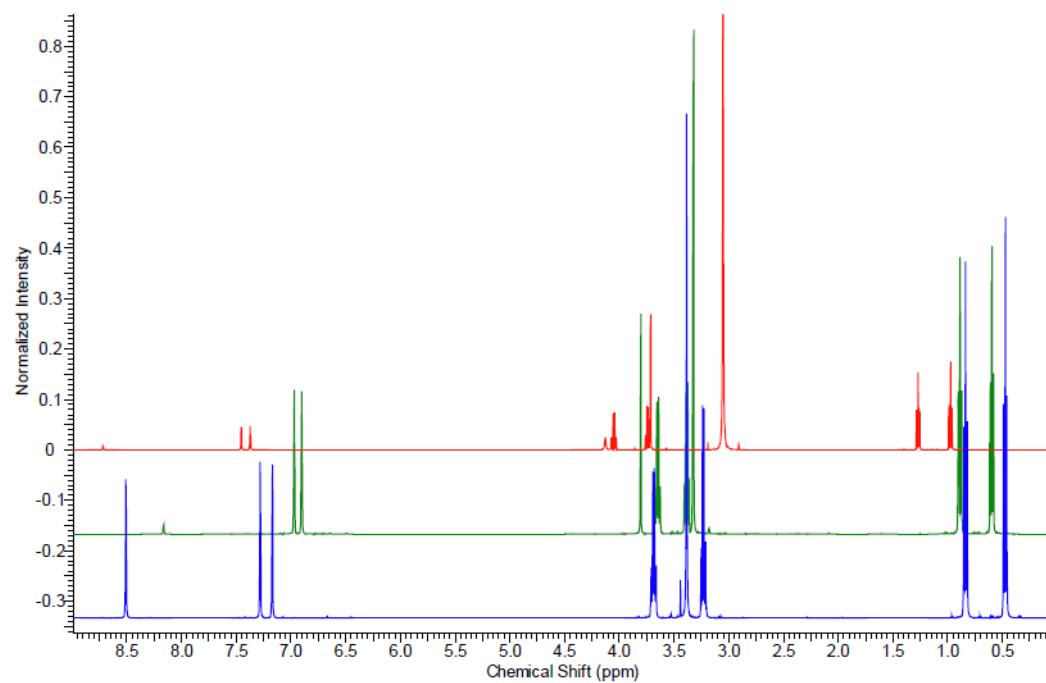


Abbildung A.20: <sup>1</sup>H-Spektrum von 100 mol% [C<sub>2</sub>mim][EtSO<sub>4</sub>] (blau), 10 mol% [C<sub>2</sub>mim][EtSO<sub>4</sub>] + 90 mol% D<sub>2</sub>O (grün) und 10 mol% [C<sub>2</sub>mim][EtSO<sub>4</sub>] + 90 mol% CH<sub>3</sub>OD (rot).

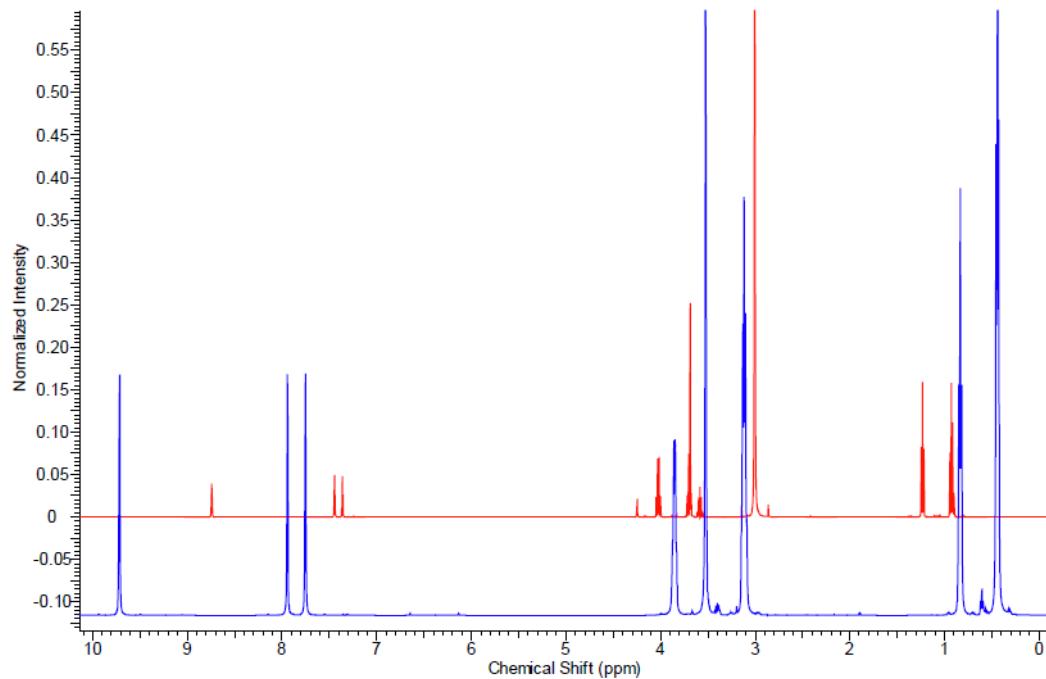


Abbildung A.21: <sup>1</sup>H-Spektrum von 100 mol% [C<sub>2</sub>mim][Et<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] (blau), 10 mol% [C<sub>2</sub>mim][Et<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] + 90 mol% CH<sub>3</sub>OD (rot).

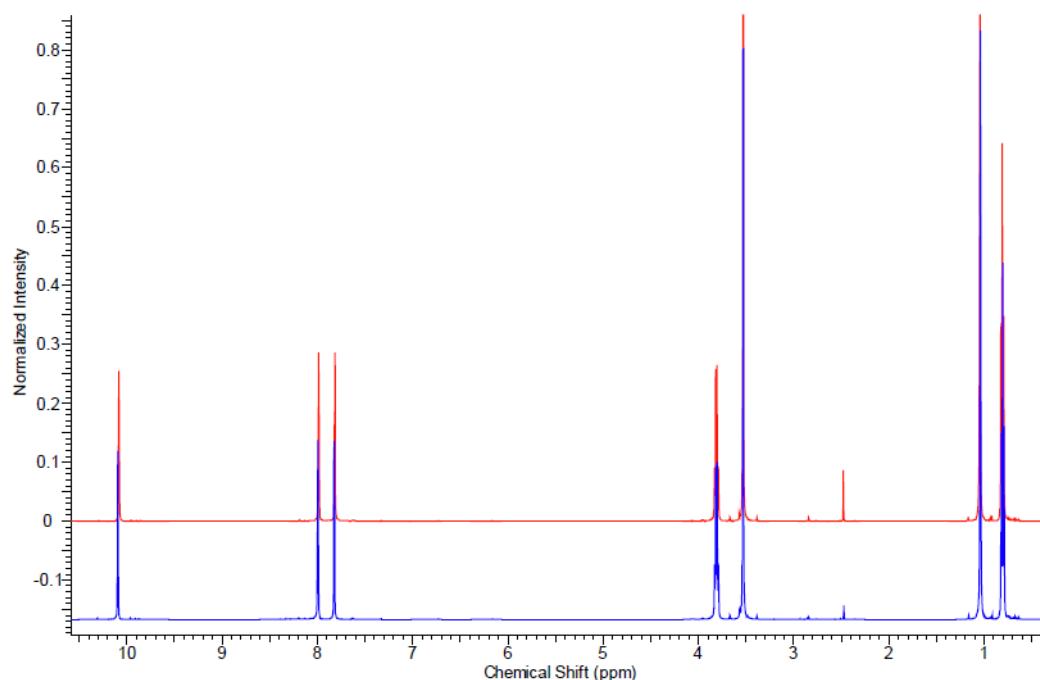


Abbildung A.22:  $^1\text{H}$ -Spektrum von 100 mol%  $[C_2\text{mim}][\text{OAc}]$  (blau), 95 mol%  $[C_2\text{mim}][\text{OAc}]$  + 5 mol%  $\text{CH}_3\text{OD}$  (rot).

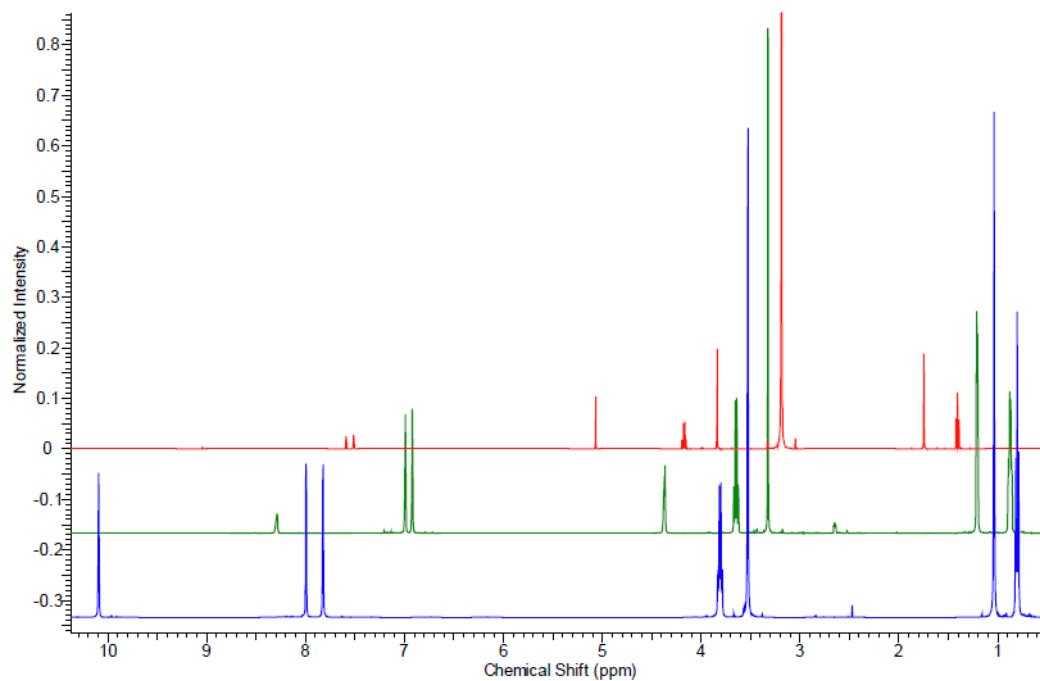


Abbildung A.23:  $^1\text{H}$ -Spektrum von 100 mol%  $[C_2\text{mim}][\text{OAc}]$  (blau), 10 mol%  $[C_2\text{mim}][\text{OAc}]$  + 90 mol%  $\text{D}_2\text{O}$  (grün) und 10 mol%  $[C_2\text{mim}][\text{OAc}]$  + 90 mol%  $\text{CH}_3\text{OD}$  (rot).

$\delta_{\text{OH}}$ ppm	MeOD		$\text{D}_2\text{O}$	
	x = 5 mol%	x = 90 mol%	x = 5 mol%	x = 90 mol%
[C <sub>2</sub> mim][FAP]	0,79	4,09	1,29	a
[C <sub>2</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	b	b	b	b
[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	1,91	4,10	1,4	a
[C <sub>2</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	1,85	4,00	2,28	3,79
[C <sub>2</sub> mim][EtSO <sub>4</sub> ]	3,21	4,08	3,17	3,80
[C <sub>2</sub> mim][Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	c	4,19	5,23	4,60
[C <sub>2</sub> mim][OAc]	6,81	4,97	d	4,34

Tabelle A.1: Übersicht über die Verschiebung der OH-Protonen

a - zwei Phasen (unvollständige Mischung)

b - nicht vollständig geschmolzen/während Messung erstarrt

c - kein <sup>2</sup>H-Signald - vollständiger Austausch, nur C2-Signal im <sup>2</sup>H-Spektrum

$\xi_D$ kHz	MeOD		$\text{D}_2\text{O}$	
	x = 5 mol%	x = 90 mol%	x = 5 mol%	x = 90 mol%
[C <sub>2</sub> mim][FAP]	277,63	229,36	298,92	a
[C <sub>2</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	b	b	b	b
[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	261,10	228,77	297,25	a
[C <sub>2</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	261,98	230,24	275,66	231,68
[C <sub>2</sub> mim][EtSO <sub>4</sub> ]	241,91	229,06	270,34	231,53
[C <sub>2</sub> mim][Et <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	c	227,44	239,02	219,37
[C <sub>2</sub> mim][OAc]	188,76	215,92	d	223,32

Tabelle A.2: Übersicht über die Quadrupulkopplungskonstanten

a - zwei Phasen (unvollständige Mischung)

b - nicht vollständig geschmolzen/während Messung erstarrt

c - kein <sup>2</sup>H-Signald - vollständiger Austausch, nur C2-Signal im <sup>2</sup>H-Spektrum

$T_1$ ms	MeOD		$D_2O$	
	x = 5 mol%	x = 90 mol%	x = 5 mol%	x = 90 mol%
[C <sub>2</sub> mim][FAP]	52,0	208,1	107,0	a
[C <sub>2</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	b	b	b	b
[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	53,0	221,1	112,0	a
[C <sub>2</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	67,8	271,7	89,5	357,5
[C <sub>2</sub> mim][EtSO <sub>4</sub> ]	12,0	180,7	17,4	149,7
[C <sub>2</sub> mim][Et <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	c	149,2	9,3	101,7
[C <sub>2</sub> mim][OAc]	9,9	193,6	d	102,7

Tabelle A.3: Übersicht über die  $T_1$ -Relaxationszeiten

a - zwei Phasen (unvollständige Mischung)

b - nicht vollständig geschmolzen/während Messung erstarrt

c - kein <sup>2</sup>H-Signald - vollständiger Austausch, nur C2-Signal im <sup>2</sup>H-Spektrum

$\tau_D$ in ps	MeOD		$D_2O$	
	x = 5 mol%	x = 90 mol%	x = 5 mol%	x = 90 mol%
[C <sub>2</sub> mim][FAP]	16,85	6,17	7,07	a
[C <sub>2</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	b	b	b	b
[C <sub>2</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	18,71	5,84	6,83	a
[C <sub>2</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	14,51	4,69	9,94	3,52
[C <sub>2</sub> mim][EtSO <sub>4</sub> ]	95,95	7,12	53,09	8,42
[C <sub>2</sub> mim][Et <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	c	8,75	126,26	13,80
[C <sub>2</sub> mim][OAc]	192,47	7,48	d	13,19

Tabelle A.4: Übersicht über die Reorientierungszeiten der OH-Protonen

a - zwei Phasen (unvollständige Mischung)

b - nicht vollständig geschmolzen/während Messung erstarrt

c - kein <sup>2</sup>H-Signald - vollständiger Austausch, nur C2-Signal im <sup>2</sup>H-Spektrum

### A.3 Diffusionskoeffizienten und Viskositäten

Diffusionskoeffizienten und Viskositäten, welche für die Bestimmung der SE- bzw. SED-Relation genutzt wurden.

Die Diffusionskoeffizienten  $D$  wurden mithilfe von MD-Simulationen für die Bestimmung der SE-Relation berechnet. Da in den Simulationen aus technischen Gründen mit anderen  $[C_2mim][NTf_2]/MeOH$  Mischungen als in den Experimenten gearbeitet wurde, wurden die simulierten  $D$ -Werte zwischen 0,96 mol% und 0,20 mol% gegen  $x_{MeOH}$  gefittet. Für die Bestimmung der SE-Relation wurden dann diese gefitteten Werte genutzt. Für reines Methanol, sowie die Molienbrüche 0,95 mol% und 0,90 mol% wurden direkt aus den MD-Simulationen entnommen. Der Maximale Fehler zwischen Regression und Simulation liegt zwischen 3,5% (20 mol%) und 1% (50 mol%). Die Regressionsgleichung lautet:  $y = 2,74 - 0,53 \cdot \ln x$ , die Standartabweichung ist  $s_y = 0,3164$ .

$x_{MeOH}$	$D / 10^{-9}(m^2/s)$	
	Simulation	Fit
0,05	0,3756	-
0,10	0,3633	-
0,20	0,4217	0,4072
0,32	0,5142	-
0,40	-	0,5604
0,50	0,6636	0,6574
0,60	-	0,7762
0,67	0,8294	-
0,70	-	0,9294
0,75	1,0256	-
0,80	-	1,1453
0,83	1,2273	-
0,90	-	1,5143
0,92	1,662	-
0,96	2,014	-
1,00	2,385	-

Tabelle A.5: Übersicht über die simulierten und aus dem Fit entnommenen Diffusionskoeffizienten.

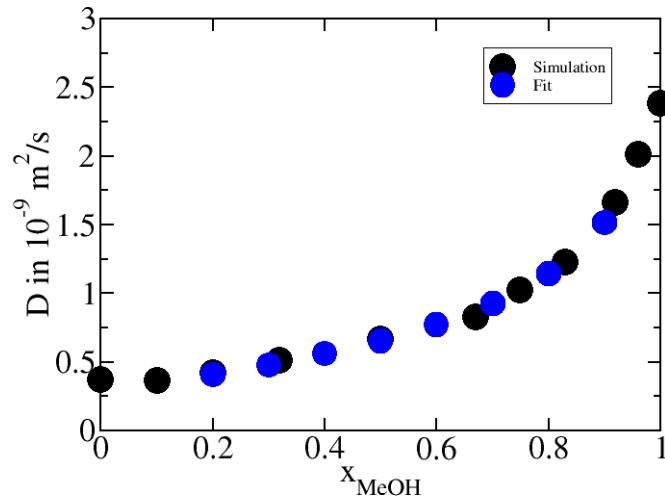


Abbildung A.24: Simulierte Diffusionskoeffizienten sind in schwarz, aus dem Fit gewonnene in blau dargestellt.

Die aus Messungen gewonnenen Viskositäten  $\eta$  wurden gegen ein Polynom zweiten Grades gefittet. Dies war nötig, um die Viskositäten für die genauen Mischungsverhältnisse zu erhalten, bei denen die  $T_1$ -Relaxationszeiten gemessen wurden. Für die Bestimmung der SE- und SED-Relationen wurden die Viskositäten aus der rechten Spalte verwendet. Die Abweichung zwischen Messwerten und Fit beträgt 0,6% ( $X_{\text{IL}} = 0, 10$ ), 4% ( $X_{\text{IL}} = 0, 20$ ), 2% ( $X_{\text{IL}} = 0, 50$ ) und 0,5% ( $X_{\text{IL}} = 1, 00$ ). Die Regressionsgleichung lautet:  $y = 15,7x^2 - 38,9x + 23,7$ , die Standartabweichung beträgt  $s_y = 0,3164$ .

$x_{\text{MeOH}}$	$\eta / \text{mPas}$	
	Messung	Fit
0,10	20,090	19,97551179
0,20	16,011	16,55875185
0,30	-	13,45495147
0,33	13,300	-
0,40	-	10,66411065
0,50	8,006	8,176946277
0,60	-	6,021307669
0,67	4,677	-
0,70	-	4,169345517
0,75	3,341	-
0,77	3,055	-
0,79	2,800	-
0,80	-	2,630342923
0,83	2,249	-
0,85	1,857	-
0,87	1,730	-
0,89	1,597	-
0,90	-	1,404299886
0,91	1,315	-
0,93	1,037	-
0,96	0,841	-
0,98	0,669	-
1,00	0,514	0,491216407

Tabelle A.6: Übersicht über die gemessenen und aus dem Fit entnommenen Viskositäten.

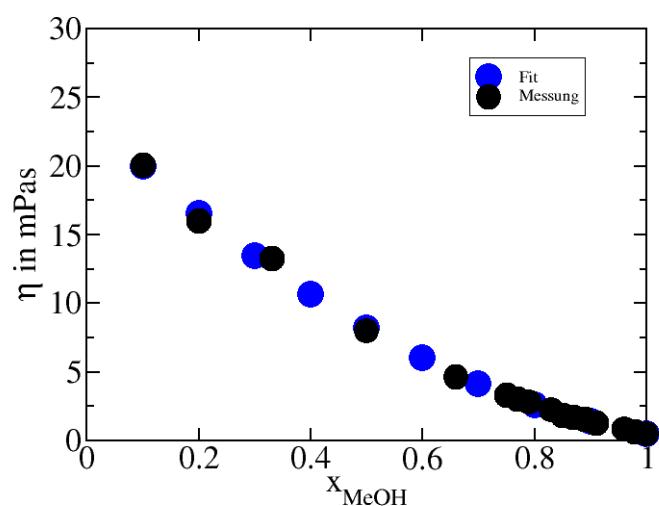


Abbildung A.25: Gemessene Viskositäten sind in schwarz, aus dem Fit gewonnene in blau dargestellt.

## A.4 Protische Ionische Flüssigkeiten

### A.4.1 Mischungen ohne Wasser

$c_{[\text{TEA}][\text{OTf}]}$ [mol%]	$\delta$ ( $^2\text{H ND}$ ) [ppm]	$T_1$ ( $^2\text{H ND}$ ) [ms]	$R_1$ [s $^{-1}$ ]	$\chi_D$ [kHz]	$\tau_D$ [ps]
0	5,96	10,67	93,74	203,89	152,31
25	6,34	10,30	97,09	197,90	167,45
50	6,59	10,33	96,81	193,96	173,82
75	6,86	10,45	95,67	189,70	179,57
100	6,81	10,44	95,79	190,49	178,32

Tabelle A.7: Übersicht über Verschiebungen, Relaxationszeiten, Relaxationsraten, Quadrupolkopplungskonstanten und Reorientierungszeiten für die Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][NTf<sub>2</sub>].

$c_{[\text{TEA}][\text{OTf}]}$ [mol%]	$\delta$ ( $^2\text{H ND}$ ) [ppm]	$T_1$ ( $^2\text{H ND}$ ) [ms]	$R_1$ [s $^{-1}$ ]	$\chi_D$ [kHz]	$\tau_D$ [ps]
0	8,66	8,41	118,88	161,32	308,57
25	8,45	8,51	117,55	164,63	292,97
50	7,99	8,58	116,58	171,88	266,54
75	7,49	9,09	109,96	179,77	229,85
100	6,81	10,44	95,79	190,49	178,32

Tabelle A.8: [  
 $\delta^{2\text{H}}$ ,  $T_1$ ,  $R_1$ ,  $\chi_D$  und  $\tau_D$  für die Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][OMs]] Übersicht über Verschiebungen, Relaxationszeiten, Relaxationsraten, Quadrupolkopplungskonstanten und Reorientierungszeiten für die Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][OMs].

$c_{[\text{TEA}][\text{NTf}_2]}$ [mol%]	$\delta$ ( $^2\text{H}$ ND) [ppm]	$T_1$ ( $^2\text{H}$ ND) [ms]	$R_1$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$\chi_D$ [kHz]	$\tau_D$ [ps]
0	8,65	8,41	118,88	161,47	307,97
25	8,62	8,95	111,69	161,95	287,67
50	8,17	8,80	113,70	169,04	268,77
75	7,17	8,71	114,78	184,81	227,00
100	5,96	10,67	93,74	203,89	152,31

Tabelle A.9: Übersicht über Verschiebungen, Relaxationszeiten, Relaxationsraten, Quadrupolkopplungskonstanten und Reorientierungszeiten für die Mischungen aus [TEA][NTf<sub>2</sub>] und [TEA][Ms].

### A.4.2 Mischungen mit Wasser

c (TEATf) [mol%]	$\delta$ ( $^2\text{H}$ ND) [ppm]	$T_1$ ( $^2\text{H}$ ND) [ms]	$R_1$ [s $^{-1}$ ]	$\chi_D$ [kHz]	$\tau_D$ [ps]
0	5,85	11,03	90,68	205,63	144,86
25	6,38	10,67	93,71	197,27	162,66
50	6,65	11,01	90,84	193,01	164,71
75	6,90	11,15	89,69	189,07	169,47
100	7,14	11,07	90,37	185,29	177,80

Tabelle A.10: Übersicht über Verschiebungen, Relaxationszeiten, Relaxationsraten, Quadrupolkopplungskonstanten und Reorientierungszeiten des Kations für die Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][NTf<sub>2</sub>] mit D<sub>2</sub>O.

c (TEATf) [mol%]	$\delta$ ( $^2\text{H}$ H <sub>2</sub> O) [ppm]	$T_1$ ( $^2\text{H}$ H <sub>2</sub> O) [ms]	$R_1$ [s $^{-1}$ ]	$\chi_D$ [kHz]	$\tau_D$ [ps]
0	2,74	16,07	62,22	150,88	184,60
25	3,00	20,45	48,90	156,31	135,18
50	3,03	21,11	47,37	151,19	139,97
75	3,16	19,82	50,45	149,03	153,42
100	3,30	20,26	49,35	150,31	147,56

Tabelle A.11: Übersicht über Verschiebungen, Relaxationszeiten, Relaxationsraten, Quadrupolkopplungskonstanten und Reorientierungszeiten des D<sub>2</sub>O in den Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][NTf<sub>2</sub>].

c (TEATf) [mol%]	$\delta$ ( $^2\text{H}$ ND) [ppm]	$T_1$ ( $^2\text{H}$ ND) [ms]	$R_1$ [s $^{-1}$ ]	$\chi_D$ [kHz]	$\tau_D$ [ps]
0	8,42	8,62	116,01	165,10	287,48
25	8,52	8,61	116,21	163,52	293,56
50	7,94	9,01	110,95	172,67	251,37
75	7,42	9,53	104,91	180,87	216,62
100	7,13	11,07	90,37	185,44	177,50

Tabelle A.12: Übersicht über Verschiebungen, Relaxationszeiten, Relaxationsraten, Quadrupolkopplungskonstanten und Reorientierungszeiten des Kations für die Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][OMs] und D<sub>2</sub>O.

c (TEATf) [mol%]	$\delta$ ( $^2\text{H}$ ND) [ppm]	$T_1$ ( $^2\text{H}$ ND) [ms]	$R_1$ [s $^{-1}$ ]	$\chi_D$ [kHz]	$\tau_D$ [ps]
0	3,14	14,38	69,56	187,49	133,65
25	3,37	13,84	72,25	187,72	138,50
50	3,19	16,85	59,35	181,52	121,68
75	3,08	18,34	54,53	173,63	122,17
100	3,29	20,26	49,35	150,31	147,56

Tabelle A.13: Übersicht über Verschiebungen, Relaxationszeiten, Relaxationsraten, Quadrupolkopplungskonstanten und Reorientierungszeiten des D<sub>2</sub>O in den Mischungen aus [TEA][OTf] und [TEA][OMs].

c (TEANTf <sub>2</sub> ) [mol%]	$\delta$ ( $^2\text{H}$ ND) [ppm]	$T_1$ ( $^2\text{H}$ ND) [ms]	$R_1$ [s $^{-1}$ ]	$\chi_D$ [kHz]	$\tau_D$ [ps]
0	8,42	8,62	116,01	165,10	287,48
25	8,59	9,00	111,15	162,42	284,60
50	9,07	9,19	108,84	154,85	306,59
75	8,14	9,09	109,99	169,52	258,54
100	5,86	11,03	90,68	205,47	145,08

Tabelle A.14: Übersicht über Verschiebungen, Relaxationszeiten, Relaxationsraten, Quadrupolkopplungskonstanten und Reorientierungszeiten des Kations für die Mischungen aus [TEA][NTf<sub>2</sub>] und [TEA][Ms] und D<sub>2</sub>O.

c (TEANTf <sub>2</sub> ) [mol%]	$\delta$ ( $^2\text{H}$ ND) [ppm]	$T_1$ ( $^2\text{H}$ ND) [ms]	$R_1$ [s $^{-1}$ ]	$\chi_D$ [kHz]	$\tau_D$ [ps]
0	3,14	14,38	69,56	187,49	133,65
25	3,45	10,53	95,00	181,76	194,25
50	4,15	18,79	53,22	178,86	112,37
75	3,90	21,98	45,50	180,32	94,52
100	2,76	16,07	62,22	150,88	184,60

Tabelle A.15: Übersicht über Verschiebungen, Relaxationszeiten, Relaxationsraten, Quadrupolkopplungskonstanten und Reorientierungszeiten des D<sub>2</sub>O in den Mischungen aus [TEA][NTf<sub>2</sub>] und [TEA][Ms].



# Literaturverzeichnis

- [1] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley VCH Verlag GmbH & Co., **2007**.
- [2] P. Walden, Bull Acad. Imp. Sci. St. Petersburg, **1914**, 405–422.
- [3] J. S. Wilkes, Green Chem., **2002**, 4, 73–80.
- [4] M. J. Zaworotko, J. S. Wilkes, J. Chem. Soc. Chem. Comm., **1992**, 23, 965–967.
- [5] F. Endres, S. Z. E. Abedin, Phys. Chem. Chem. Phys., **2006**, 8, 2101–2116.
- [6] H. Weingärtner, Chem. Phys. Lett., **2007**, 439, 323–326.
- [7] N. V. Plechovka, K. R. Seddon, Chem. Soc. Rev., **2008**, 37, 123.
- [8] Y. Marcus, G. Hefter, Chem. Rev., **2006**, 106, 4585–4621.
- [9] J. Dupont, J. Braz, Chem. Soc., **2004**, 15, 341.
- [10] M.-M. Huang, K. Schneiders, P. S. Schulz, P. Wasserscheid, H. Wein-gärtner, Phys. Chem. Chem. Phys., **2011**, 13, 4126–4131.
- [11] J. Hunger, A. Stoppa, R. Buchner, G. Hefter, J. Phys. Chem. B, **2008**, 112, 12913–12919.
- [12] Y. Jiang, H. Nadolny, S. Käshammer, S. Weibels, W. Schröer, H. Wein-gärtner, Faraday Discuss., **2012**, 154, 391–407.
- [13] K. R. Seddon, A. Stark, M. J. Torres, Pure Appl. Chem., **2012**, 14, 2275–2287.

- [14] J. Jacquemin, P. Husson, A. A. A. H. Padua, V. Majer, Green Chem., **2006**, 8, 172–180.
- [15] S. Aparicio, M. Atilhan, F. Karadas, Ind. Eng. Chem. Res., **2010**, 49, 9580–9595.
- [16] M. Moreno, F. Castiglione, A. Mele, C. Pasqui, G. Raos, J. Phys. Chem. B, **2008**, 112, 7826–7836.
- [17] H. Shirota, R. Biswas, J. Phys. Chem. B, **2012**, 116, 13765–13773.
- [18] S. Feng, G. A. Voth, Fluid Phase Equilib., **2010**, 294, 148–156.
- [19] A. Bonsa, D. Paschek, D. H. Zaitsau, V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, R. Ludwig, ChemPhysChem, **2017**, 18, 1242–1246.
- [20] M. E. Rose, *Elementary theory of angular momentum*, J. Wiley and Sons Inc., **1957**.
- [21] A. R. Emonds, *Angular momentum in quantum mechanics*, Princeton U.P., **1974**.
- [22] F. Bloch, Phys. Rev., **1946**, 70, 460–485.
- [23] L. G. Werbelow, D. M. Grant, Adv. Magn., **1977**, 9, 189–299.
- [24] T. C. Farrar, J. C. Locker, J. Chem. Phys., **1987**, 87, 3281–3287.
- [25] T. C. Farrar, M. J. Jablonsky, J. Phys. Chem., **1991**, 95, 9159–9166.
- [26] D. Canet, Prog. N.M.R. Spectr., **1989**, 21, 237–291.
- [27] T. C. Farrar, *NMR Spectroscopy*, The Farragut Press Chicago, Madison, **1997**.
- [28] J. M. Hollas, *Moderne Methoden der Spektroskopie*, Vieweg & Sohn GmbH, Braunschweig/Wiesbaden, **1995**.
- [29] R. Ludwig, Angew. Chem., **2001**, 113, 1856–1876.
- [30] E. Zoidis, J. Yarwood, T. Tassaing, Y. Danten, M. Besnard, J. Mol. Liq., **1995**, 64, 167–210.

- [31] B. C. Bricknell, T. A. Ford, T. M. Letcher, *Acta Part A*, **1997**, 53, 299–315.
- [32] P. Backx, S. Goldmann, *J. Phys. Chem.*, **1981**, 85, 2975–2979.
- [33] S. G. Kazarian, N. M. B. Flichy, D. Coombs, G. Poulter, *Am. Lab.*, **2001**, 33, 44–49.
- [34] J. R. Scherer, *Advances in Infrared Raman Spectroscopy*, R. J. H. Clark, R. E. Hester, Hexden, London, 5. edition, **1978**.
- [35] G. G. Devyatlykh, P. G. Sennikov, *Usp. Khim.*, **1995**, 64, 817–830.
- [36] L. F. Scatena, M. G. Brown, G. L. Richmond, *Science*, **2001**, 292, 908–912.
- [37] D. Kerl, Unveröffentlichte Daten.
- [38] E. Herold, *Messung von NMR-Relaxationszeiten  $T_1$  in Mischungen aus ionischen Flüssigkeiten und Alkoholen*, Bachelorarbeit, **2013**.
- [39] Bruker. *OPUS Referenzhandbuch, Version 6.*, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, **2006**.
- [40] P. L. Cummins, G. B. Bacskay, S. Engström, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 2002–2013.
- [41] M. A. Wendt, T. C. Farrar, *Mol. Phys.*, **1998**, 95, 1077–1081.
- [42] M. A. Wendt, Z. Zeidler, T. C. Farrar, *Mol. Phys.*, **1999**, 97, 753–756.
- [43] D. T. Edmonds, A. Zussmann, *Phys. Lett.*, **1972**, 41A, 167–169.
- [44] D. T. Edmonds, A. L. Mackay, *J. Magn. Reson.*, **1975**, 20, 515–519.
- [45] D. T. Edmonds, S. D. Goren, A. L. Mackay, A. A. L. White, W. F. Sherman, *J. Magn. Reson.*, **1976**, 23, 505–514.
- [46] E. A. C. Lucken, *Nuclear Quadrupole Coupling Constant*, Academic Press, **1969**.
- [47] P. Thaddeus, L. C. Krisher, J. H. N. Loubser, *J. Chem. Phys.*, **1964**, 40, 257–273.

- [48] J. Verhoeven, A. Dynamus, H. Bluysen, *J. Chem. Phys.*, **1969**, 50, 3330–3338.
- [49] R. Ludwig, *Chem. Phys.*, **1995**, 195, 329–337.
- [50] D. Lankhorst, J. Schriever, J. C. Leyte, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 215–221.
- [51] J. R. C. V. der Maarel, D. Lankhorst, J. D. Bleijser, J. C. Leyte, *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 122, 541–544.
- [52] J. R. C. V. der Maarel, D. Lankhorst, J. D. Bleijser, J. C. Leyte, *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, 90, 1470–1478.
- [53] R. Ludwig, D. S. Gill, Z. Zeidler, *Naturforsch.*, **1991**, 46a, 89–94.
- [54] R. Ludwig, Z. Zeidler, *Mol. Phys.*, **1994**, 82, 313–323.
- [55] R. Ludwig, Z. Zeidler, T. C. Farrar, *Z. Phys. Chem.*, **1995**, 189, 19–27.
- [56] H. Bluysen, J. Verhoeven, a. Dynamus, *Phys. Lett.*, **1967**, 25A, 214–215.
- [57] K. H. Casleton, S. Kukolich, *Chem. Phys. Lett.*, **1973**, 22, 331–334.
- [58] A. Bonsa, Unveröffentlichte Daten.
- [59] K. Fumino, T. Peppel, M. Geppert-Rybczynska, D. H. Zaitsau, J. K. Lehmann, S. P. Verevkin, M. Köckerling, R. Ludwig, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 14064–14075.
- [60] S. Grimme, W. Hujo, B. Kirchner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 4875–4883.
- [61] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A., Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 5192–5200.
- [62] T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, R. Ludwig, *Angew. Chem.*, **2006**, 118, 3780–3878.
- [63] A. Wulf, T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, R. Ludwig, *Z. Phys. Chem.*, **2006**, 220, 1361–1376.

- [64] C. Roth, A. Rose, R. Ludwig, ChemPhysChem, **2012**, 13, 3102–3105.
- [65] R. Ludwig, F. Weinhold, T. C. Farrar, Mol. Phys., **1999**, 465–477; 479–486.
- [66] Gaussian 09(Revision B.01), M. J. Frisch *et al.*; see ESI.
- [67] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, Chem. Rev., **1988**, 899–926.
- [68] F. Weinhold, C. R. Landis, *Valency and Bonding A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, **2005**.
- [69] R. Ludwig, Angew. Chem. Int. Ed., **2001**, 40, 1808–1827.
- [70] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer & J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, **1986**.
- [71] P. Debye, *Polar Molecules*, Chemical Catalog Co., **1929**.
- [72] A. Einstein, *Investigations on the Theory of Brownian Movement*, Dover, **1956**.
- [73] C. Roth, A. Appelhagen, N. Jobst, R. Ludwig, ChemPhysChem, **2012**, 13, 1708–1717.
- [74] T. Köddermann, D. Paschek, R. Ludwig, ChemPhysChem, **2007**, 8, 2464–2470.
- [75] H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. A. B. H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, J. Phys. Chem. B, **2006**, 110, 19593–19600.
- [76] A. Gierer, K. Wirtz, Z. Naturforsch, **1953**, 8a, 532–538.
- [77] Der Korrekturfaktor der rotatorischen Microviskosität  $f$  der Gierer-Wirtz Theory hängt von den hydrodynamischen Bindungsbedingungen und der Form des Rotators ab. Der Parameter  $f$  ist 0,211 für Methanol in [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>].
- [78] R. Ludwig, Unveröffentlichte Daten.
- [79] E. Herold, M. Strauch, D. Michalik, A. Appelhagen, R. Ludwig, ChemPhysChem, **2014**, 50, 3040–3048.

- [80] L. van Hove, Phys. Rev., **1954**, 95, 249–262.
- [81] W. Kob, C. Donati, S. J. Plimpton, P. H. Poole, S. C. Glotzer, Phys. Rev. Lett., **1997**, 79, 2827–2830.
- [82] J. Qian, R. Hentschke, A. Heuer, J. Chem. Phys., **1999**, 111, 10177–10182.
- [83] T. Köddermann, dissertation, UniversitÄxt Rostock, **2008**.
- [84] A. Rahman, Phys. Rev., **1964**, 136, A405–A411.
- [85] M. G. D. Pópolo, G. A. Voth, J. Phys. Chem., **2004**, 108, 1744–1752.
- [86] A. Appelhagen, Unveröffentlichte Daten.
- [87] M. D. Edinger, Annu. Rev. Phys. Chem., **2000**, 51, 99–128.
- [88] K. Fumino, A. Bonsa, B. Golub, D. Paschek, R. Ludwig, ChemPhysChem, **2015**, 16, 299–304.
- [89] H. Huber, J. Chem. Phys., **1985**, 83, 4591–4598.
- [90] K. Fumino, P. Stange, V. Fossog, R. Hempelmann, R. Ludwig, Angew. Chem. Int. Ed., **2013**, 52, 12439–12442.
- [91] P. Stange, K. Fumino, R. Ludwig, Angew. Chem. Int. Ed., **2013**, 52, 2990–2994.
- [92] K. Fumino, V. Fossog, K. Wittler, R. Hempelmann, R. Ludwig, Angew. Chem. Int. Ed., **2013**, 52, 2368–2372.
- [93] K. Fumino, V. Fossog, P. Stange, K. Wittler, W. Polet, R. Hempelmann, R. Ludwig, ChemPhysChem., **2014**, 15, 2604–2609.
- [94] K. Fumino, A. Bonsa, B. Golub, D. Paschek, R. Ludwig, Chem. Phys. Chem., **2015**, 16, 299–304.
- [95] R. Ludwig, F. Weinhold, T. C. Farrar, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **1998**, 102, 197–204.
- [96] R. Ludwig, F. Weinhold, T. C. Farrar, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **1985**, 102, 205–212.

- [97] R. Ludwig, F. Weinhold, T. C. Farrar, *J. Chem. Phys.*, **1995**, *102*, 5118–5125.
- [98] R. Ludwig, F. Weinhold, T. C. Farrar, *J. Chem. Phys.*, **1995**, *103*, 3636–3642.
- [99] R. Ludwig, F. Weinhold, T. C. Farrar, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *101*, 8861–8870.
- [100] R. Ludwig, F. Weinhold, T. C. Farrar, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 499–507.
- [101] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, **2010**, *132*, 154104.
- [102] S. Ehrlich, J. Moellmann, W. Reckien, T. Bredow, S. Grimme, *ChemPhysChem*, **2011**, *12*, 3414–3420.
- [103] A. Wulf, K. Fumino, D. Michalik, R. Ludwig, *ChemPhysChem*, **2007**, *8*, 2265–2269.
- [104] C. G. Seipelt, M. D. Zeidler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1997**, *101*, 1501.
- [105] R. Ludwig, T. C. Farrar, M. D. Zeidler, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 6684–6687.
- [106] R. Ludwig, T. C. Farrar, M. D. Zeidler, *J. Chem. Phys.*, **1995**, *103*, 6941–6950.
- [107] M. Strauch, A. Bonsa, B. Golub, V. Overbeck, D. Michalik, D. Paschek, R. Ludwig, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 17788–17794.