

Synthesis and Investigation of Hydroxy- and Carboxy-Functionalized Pyridinium Ionic Liquids: Unique Hydrogen Bonding Patterns

Cumulative Dissertation

to obtain the academic degree
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
of the Faculty of Mathematics and Natural
Sciences at the University of Rostock

Submitted by

M.Sc. Loai Al Sheakh
born on 20.06.1988 in Muhanawi (Syria)
ORCID: 0000-0002-9392-8267
Rostock, January 2025

Abstract

This work is exploring and investigating diverse forms of hydrogen bonding within hydroxy and carboxy-functionalized ionic liquids. Focusing on different dependencies, starting with a well-established reference system within our research group. This reference system employs hydroxy-functionalized ionic liquids (IL) as a foundation and investigates variables such as chain length (2 up to 4 C-atoms) and anion strength (halide anions). Through this investigation we were able to demonstrate for the first time the presence of three different types of hydrogen bonds, the “intra ionic” H-bonds, whereby the interaction between the anion and the hydroxy group along with the positively charged ring of the same cation takes place, in contrast to the “inter ionic” H-bonds, wherein the anion interacts with the hydroxy group but with the ring system another cation. The third type of H-bonds represents the interaction between the OH group of the cations in the liquid phase of some molten halide salts. They are formed despite the repulsive interaction between the like-charged ions and compete with the favoured cation anion H-bonds. Additionally, this work investigates the hydrogen bonding (H-bonds) in mixtures of a deuterated hydroxy-functionalized ionic liquid with dimethyl sulfoxide (DMSO), focusing on the geometry, strength, and distribution of three distinct types of H-bonds.

To broaden the scope of our research concerning the interesting third type of hydrogen bonds between the like-charged ions, we opted for a comparable system, substituting the hydroxy group with the carboxy-group. In this context, a weakly interacting anion (bis(trifluoromethanesulfonyl) azanide) has been kept constant, while varying the chain length as a variable. Notably, the study reveals that the stability of hydrogen bonds is influenced by the length of alkyl chains in cations, with shorter chains exhibiting stronger repulsive

interactions between the like-charged cationic head groups, which in turn stabilize the hydrogen bonds between them. Moreover, the research uncovers the dynamic nature of hydrogen bonding in HOOC-ILs, where temperature variations lead to the formation of linear dimers at the expense of cyclic structures. By integrating techniques such as X-ray crystallography, differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, thermodynamic analyses, and density functional theory (DFT) calculations, cryogenic ion vibrational predissociation spectroscopy (CIVPS) in the gaseous phase at low temperature along with the natural bond orbital approach, it becomes possible to comprehensively explore and define the diverse hydrogen bonding patterns found within hydroxy- and carboxy-functionalized ionic liquids (ILs) across their solid, liquid, and gaseous phases.

04.04.2025, Stuttgart

Unterschrift:

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized, cursive script that appears to be 'R. Al'.

Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Erforschung verschiedener Formen von Wasserstoffbrückenbindungen in hydroxy- und carboxy-funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten. Ausgangspunkt ist ein in unserer Arbeitsgruppe etabliertes Referenzsystem auf Basis hydroxy-funktionalisierter ionischer Flüssigkeiten (ILs), bei dem unter anderem der Einfluss der Kettenlänge (von 2 bis 4 Kohlenstoffatome) sowie die Anionenstärke (Halogenid-Anionen) untersucht wird. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnten erstmals drei unterschiedliche Arten von Wasserstoffbrückenbindungen nachgewiesen werden: „intraionische“ H-Brücken, bei denen das Anion mit der Hydroxygruppe und dem positiv geladenen Ring desselben Kations interagiert; „interionische“ H-Brücken, bei denen die Wechselwirkung mit dem Ring eines anderen Kations erfolgt; sowie eine dritte Art, bei der trotz elektrostatischer Abstoßung zwischen gleich geladenen Kationen H-Brückenbindungen zwischen den OH-Gruppen in der flüssigen Phase bestimmter halogenidhaltiger ionischer Flüssigkeiten entstehen, die mit den bevorzugten Kation-Anion-Bindungen konkurrieren. Darüber hinaus wird die Wasserstoffbrückenbindung in Mischungen einer deuterierten hydroxy-funktionalisierten IL mit Dimethylsulfoxid (DMSO) untersucht, wobei der Fokus auf Geometrie, Stärke und Verteilung der drei Bindungstypen liegt.

Zur Erweiterung des Forschungsfokus auf die dritte Bindungsart zwischen gleich geladenen Ionen wurde ein vergleichbares System mit Carboxygruppen anstelle der Hydroxygruppen analysiert. Dabei wurde das schwach wechselwirkende Anion Bis(trifluormethansulfonyl)azanid konstant gehalten, während die Kettenlänge variiert wurde. Die Ergebnisse zeigen, dass die Stabilität der H-Brücken von der Länge der Alkylketten der Kationen abhängt: Kürzere Ketten führen zu stärkeren Abstoßungen zwischen den kationischen Kopfgruppen und stabilisieren somit die Bindungen zwischen diesen. Darüber hinaus offenbart die Arbeit die dynamische Natur der Wasserstoffbrücken in HOOC-ILs, wobei Temperaturveränderungen zur Ausbildung linearer Dimere auf Kosten zyklischer Strukturen führen. Durch den kombinierten Einsatz verschiedener Methoden – darunter Röntgenkristallographie, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Infrarotspektroskopie, thermodynamische Analysen, Dichtefunktionaltheorie (DFT), kryogene Ionen-Vibrationsprädissoziationsspektroskopie (CIVPS) im Gaszustand bei niedriger Temperatur sowie die Natural Bond Orbital-Methode – wird eine umfassende Untersuchung und

Beschreibung der unterschiedlichen Wasserstoffbrückenmuster in hydroxy- und carboxy-funktionalisierten ILs in festen, flüssigen und gasförmigen Phasen ermöglicht.

Stuttgart, 04.04.2025

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized, cursive script.