

Natalia Cherta Roig

ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO Y QUIMIOMÉTRICO DEL
EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LÍQUIDOS IÓNICOS.
ESTUDIO PREVIO DE SU CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE
AGUA.

TRABAJO FIN DE GRADO

Dirigido por la Dra. M. Soledad Larrechi

Grau en Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2017

Abstract

Keywords: ionic liquids, spectroscopy, near infrared

Ionic Liquids (IL) are non-flammable, non-volatile liquid-room sales that recently emerged offering a wide range of applications in the industry. Today, they are considered the great alternative in solvents, electrolytes, lubricants, etc. Their chemical and physical properties make IL the innovative liquids for chemical processes. Recently Ionic Liquids have been proposed as absorbents in the absorption and refrigeration cycles.

The main objective of this project is the analysis of the effect of the temperature in the near infrared spectrum of four ionic liquids. A second objective, which previous results are presented, is evaluate IL ability to absorb water as a function of temperature.

The spectra obtained was performed using spectral analysis and chemometric analysis were carried out through PCA and EFA. From this analysis, we can see that in ionic liquids the cation-cation interactions decrease as the temperature increases and cation-anion interactions are favored which are closely linked to the viscosity.

In addition, with the IL-water mixtures, the capacity to absorb water is modified according to the mass fraction of water present in the mixture.

Índice

1. Introducción.....	4
2. Objetivos.....	5
3. Fundamentos Teóricos.....	5
3.1. Líquidos iónicos.....	5
3.2. Espectroscopia Infrarrojo cercano	6
3.3. Análisis Quimiométrico de datos espectrales	7
3.3.1. Pretratamientos de datos espectrales.....	7
3.3.2. Análisis de componentes principales	7
3.3.3. Análisis de factores emergentes.....	9
4. Parte experimental	10
4.1. Muestras analizadas	10
4.1.1. Líquidos Iónicos (IL)	10
4.1.2. Mezclas acuosas de los líquidos iónicos.....	10
4.2. Procedimiento de análisis y adquisición de espectros NIR	11
4.2.1. Análisis de los IL puros en la región del infrarrojo cercano entre 1100-2500nm	12
4.2.2. Análisis de las mezclas de IL con agua en la región del infrarrojo cercano entre 800-1100nm (SW-NIR)	13
4.3. Software	14
5. Resultados i discusión	15
5.1. Análisis espectral de los líquidos iónicos puros	15
5.2 Análisis quimiométrico de las matrices espectrales de los líquidos iónicos puros	23
5.3. Análisis espectral de las mezclas de líquido iónico con agua.....	30
6.a Conclusiones.....	35
6.b. Conclusions	36
7. Bibliografía.....	37

1. Introducción

Los líquidos iónicos (IL) son un grupo de sales líquidas a temperatura ambiente que tienen propiedades fisicoquímicas únicas.¹ Hoy en día, son considerados los líquidos con mayor potencial de revolucionar la industria química ya que generalmente son no inflamables y no volátiles en condiciones ambientales. Los líquidos iónicos se utilizan en la industria química como disolventes, lubricantes, electrolitos, etc. Recientemente, se han propuesto como absorbentes en los ciclos de absorción y refrigeración donde se buscan alternativas ecológicas integrando los IL con refrigerantes naturales (agua, amoníaco o dióxido de carbono).

Dado que las propiedades químicas y de transporte de los líquidos iónicos están íntimamente relacionadas con sus estructuras químicas, en los últimos años se han llevado a cabo diversos estudios que ayudan a entender su comportamiento. En la bibliografía consultada es frecuente observar estudios basados en cálculos teóricos. La espectroscopia de infrarrojo, junto con tratamientos matemáticos de sus espectros, es habitualmente referenciada para el estudio y caracterización de diversas interacciones entre el catión y el anión de los líquidos iónicos.

Así, Shiguo Zhang et al.² investigaron, mediante cálculos teóricos basados en la teoría del funcional de la densidad (*Density functional theory, DFT*) las estructuras e interacciones catión-anión de una serie de líquidos basados en el 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio y el metilimidazolio con diferentes aniones. Los cationes basados en el 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio también han sido importantes en el estudio realizado por Ralf Ludwig et al.³ en que se han evidenciado, mediante espectroscopia infrarroja y métodos de deconvolución, interacciones catión-catión que pueden formar hasta tetrámeros cíclicos. Estos mismos autores también han estudiado, aplicando métodos de deconvolución a espectros infrarrojo, las interacciones catión-catión y anión-catión de los bis(trifluorometilsulfonil)imida de (2-Hidroxietil)trimetilamonio y bis(trifluorometilsulfonil)imida de N-propil-N-trimetilamonio, ambos líquidos iónicos derivados de la colina⁴.

En este trabajo se analiza el efecto de la temperatura en los espectros de estos líquidos iónicos derivados de la colina y el imidazol. El estudio se lleva a cabo empleando espectroscopia de infrarrojo cercano; región espectral que se caracteriza porque los compuestos presentan absorptividades muy bajas que permiten medir el espectro de

muestras puras sin efectuar ningún tratamiento previo de ellas y que representa un gran interés para desarrollar métodos de análisis susceptibles de ser incorporados para la medida “in-situ”. El análisis se ha llevado a cabo en el intervalo de temperaturas comprendido entre 20°C a 105°C. El estudio se aborda empleando métodos basados en el análisis del factor^{5,6}, concretamente se emplea el método de análisis de componentes principales (PCA) y el método de análisis de factores emergentes (EFA).

Por otra parte, los líquidos iónicos a temperatura ambiente son conocidos por ser higroscópicos y pueden absorber cantidades significativas de agua de la atmósfera. Las propiedades de los líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTIL), incluyendo su solubilidad, polaridad, viscosidad y conductividad, no sólo se modifican sino que también dependen de la cantidad de agua absorbida.^{7,8}

Dado que la espectroscopia de infrarrojo cercano es idónea para el análisis del contenido de agua en muestras, en este trabajo se presentan unas primeras pruebas para analizar la capacidad de absorción de agua de estos líquidos iónicos.

2. Objetivos

El objetivo principal del presente proyecto es el análisis del efecto de la temperatura en el espectro infrarrojo cercano de los líquidos iónicos bis(trifluorometilsulfonil)imida de (2-Hidroxietil)trimetilamonio (IL42) , bis(trifluorometilsulfonil)imida de N-propil-N-trimetilamonio (IL44), tetrafluoroborato de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio (IL41) y bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio (IL52).

Un segundo objetivo, del cual se presentan unos resultados previos, es evaluar su capacidad de absorber agua en función de la temperatura.

3. Fundamentos Teóricos

3.1. Líquidos iónicos⁹

Los líquidos iónicos son un grupo de sales que habitualmente son líquidas a temperatura ambiente. Estos líquidos ofrecen una amplia gama de propiedades las cuales tienen distintas aplicaciones en los ámbitos de la ciencia e industria.

El catión del líquido iónico generalmente es una estructura orgánica de baja simetría. El centro del catión acostumbra a ser un nitrógeno o fósforo cargado positivamente. Algunos de los más utilizados hasta ahora están basados en cationes substituidos de amonio, fosfonio, imidazolio, piridinio, pirrolidinio y tiazolio. Los aniones que forman los

líquidos iónicos son generalmente compuestos inorgánicos u orgánicos débilmente básicos que tienen una carga negativa difusa. Los más importantes son derivados de amidas, fosfatos, sulfatos, tetrafluoroborato, hexafluoroposfato y cloruro.

3.2. Espectroscopia Infrarrojo cercano¹⁰

La región espectral del infrarrojo cercano (NIR) se encuentra desde los 780nm a los 2500nm (13.000cm^{-1} a 4.000cm^{-1}). Las bandas de absorción de esta zona son armónicos o combinaciones de las bandas vibracionales de tensión fundamentales, especialmente *stretching* y *bending*. Los principales enlaces que se observan son C-H, N-H y O-H con absorptividades molares pequeñas.

Cuando la radiación infrarroja interacciona con la materia, se pueden producir diferentes fenómenos: absorción, transmisión y reflexión de la radiación. En función del fenómeno considerado, los diferentes modos de adquisición de un espectro (Fig 3.1) son: medidas por transmisión, por reflexión o la combinación de las dos, por transflectancia. La primera de ellas habitualmente es empleada para medir líquidos, y la última para sólidos y líquidos. En las medidas por transflectancia, la radiación pasa a través de la muestra hacia la superficie reflectante (cerámica o acero inoxidable) donde es reflejada y regresa atravesando la muestra de nuevo hasta el detector (Fig 3.1.d). En el presente trabajo las medidas realizadas se han basado en las dos modalidades transmisión y transflectancia. En ambos casos la intensidad de la radiación absorbida será proporcional a la concentración, y seguirá la ley de Lambert-Beer si en la muestra no existen partículas o turbidez que ocasionen la dispersión de la radiación.

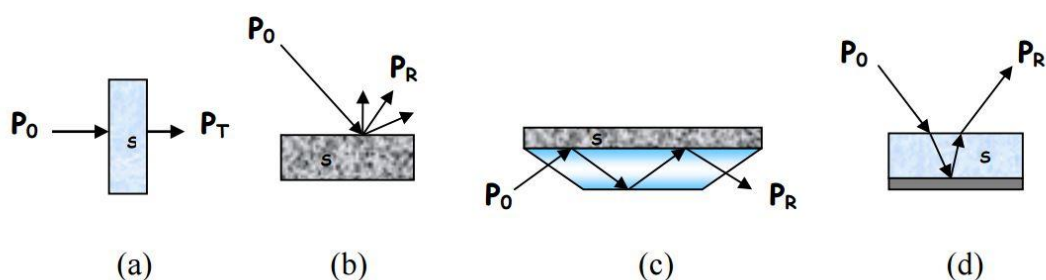


Figura 3.1. Diferentes tipos de medida en la región NIR. (a) Transmisión, (b) Reflectancia difusa, (c) reflectancia total interna, (d) transflectancia. S: muestra, P_0 : potencia de radiación incidente, P_T : potencia de radiación transmitida, P_R : potencia de radiación reflejada

3.3. Análisis Quimiométrico de datos espectrales^{5,6}

La Quimiometría es la disciplina, o área de la química, que emplea herramientas matemáticas y estadísticas para extraer la información relevante de un gran conjunto de datos. Su importancia ha ido aumentando con los avances instrumentales y la capacidad de procesamiento de los sistemas informáticos. En esta sección se describen brevemente los tratamientos de los espectros registrados.

3.3.1. Pretratamientos de datos espectrales

Corrección del desplazamiento vertical (*Offset-correction*). Cuando se trabaja con un espectrofotómetro NIR con un solo haz de luz, es habitual observar a lo largo de la experimentación un desplazamiento vertical de los espectros. Este efecto debe ser corregido antes de efectuar un análisis cuantitativo de las variaciones producidas en los espectros.

Una forma de hacerlo es sustituir los valores de absorbancia a cada longitud de onda, por los valores que resultan de restarle el valor de absorbancia de una longitud de onda tomada como referencia. Normalmente se considera aquella longitud de onda para la cual el valor de absorbancia es el más bajo.

3.3.2. Análisis de componentes principales

Un componente principal es una combinación lineal de las variables originales. El análisis de componentes principales (*Principal Component Analysis*, PCA) nos permite pasar desde un espacio en el cual una muestra está definida por el valor de múltiples variables a un espacio reducido en el cual una muestra está definida por los valores en componentes principales.

La técnica consiste en una transformación matemática abstracta de la matriz de respuestas experimentales $\mathbf{R}$ ($I \times J$) en el producto de dos matrices $\mathbf{T}$ y $\mathbf{P}$ (Figura 3.2), donde $\mathbf{T}$ ($I \times N$) es la matriz de *scores* que posee información sobre las filas de la matriz $\mathbf{R}$, por lo que expresará las relaciones entre los objetos (muestras); $\mathbf{P}$ ($J \times N$) es la matriz de *loadings* que contiene información referida a las columnas de la matriz $\mathbf{R}$, y por lo tanto refleja la relación existente entre variables; y $\mathbf{E}$ es la matriz de los residuales, en la que se encuentra la proporción de información no recogida por el producto $\mathbf{TP}^T$. Las filas de la matriz $\mathbf{P}^T$

son llamados componentes principales de $\mathbf{R}$, y son combinaciones lineales de las J variables originales.

$$\begin{matrix} & J \\ \begin{matrix} I \\ \boxed{\mathbf{R}} \end{matrix} & = & \begin{matrix} N \\ \boxed{\mathbf{T}} \\ I \end{matrix} \begin{matrix} J \\ \boxed{\mathbf{P}^T} \\ N \end{matrix} + \begin{matrix} J \\ \boxed{\mathbf{E}} \\ I \end{matrix} \end{matrix}$$

Figura 3.2 Representación matricial de la descomposición en componentes principales

La cantidad de componentes principales será siempre igual que el mínimo valor entre I y J . Cabe decir, que no todos los componentes principales aportan información relevante. De hecho, solo algunos explican significativamente la variabilidad de los datos de la matriz original debido a que existe cierta colinealidad entre los datos experimentales. Por lo tanto, la información principal presente en la matriz $\mathbf{R}$ puede ser condensada en un conjunto más pequeño de N variables, representadas por los componentes principales significativos.

El análisis de componentes principales de una matriz de datos puede llevarse a cabo utilizando diferentes algoritmos. Entre ellos, la descomposición en valores singulares (*Singular Value Decomposition*, SVD) es el que se ha utilizado en este trabajo para el análisis del número de fuentes de variabilidad presentes en los datos experimentales. Este algoritmo se basa en el teorema del álgebra matricial que establece que una matriz $\mathbf{R}$ de dimensiones $I \times J$ puede descomponerse en el producto de tres matrices $\mathbf{U}$ ($I \times K$), $\mathbf{W}$ ($K \times K$) y $\mathbf{V}^T$ ($K \times J$), siendo K igual al menor valor entre I y J .

$$\mathbf{R} = \mathbf{U}\mathbf{W}\mathbf{V}^T$$

Los elementos de la diagonal de $\mathbf{W}$ están definidos como valores positivos, mientras que los valores fuera de la diagonal son cero. Los vectores (columnas) de las matrices $\mathbf{U}$ y $\mathbf{V}$ son ortonormales, lo que implica que los productos $\mathbf{U}^T\mathbf{U}$ y $\mathbf{V}^T\mathbf{V}$ son iguales a la matriz identidad.

El producto de las matrices $\mathbf{U}$ y $\mathbf{W}$ sería equivalente a la matriz de scores ($\mathbf{P}$) mientras que la matriz $\mathbf{V}^T$ equivale a la matriz de loadings ($\mathbf{T}$). Los valores de la diagonal de la

matriz $\mathbf{W}$ son llamados *valores singulares*, están ordenado de mayor a menor y corresponden a la raíz cuadrada de los valores propios (λ).

Cuando los valores propios singulares se representan frente al número de componentes, es posible extraer información acerca del número de factores o componentes que contienen información útil sobre el sistema de estudio.

3.3.3. Análisis de factores emergentes

El análisis de factores emergentes (*Evolving Factor Analysis*, EFA) es un cálculo evolutivo del número global de factores en el sistema analizado. Cuando los datos contenidos en la matriz a analizar son representativos de un proceso evolutivo, por ejemplo los espectros de una muestra cuya temperatura se ha incrementado de forma paulatina, el análisis mediante EFA de la matriz que contiene estos datos permite seguir la evolución del rango de la matriz de datos a medida que avanza el proceso evolutivo. La aparición de una nueva situación química estará asociado al incremento del rango de la matriz.

El proceso empieza calculando los valores propios de la submatriz constituida por las dos primeras filas de la matriz de datos a analizar. Una vez hecho se añade la tercera fila y así hasta tener toda la matriz. El análisis se lleva a cabo en los dos sentidos de la matriz.

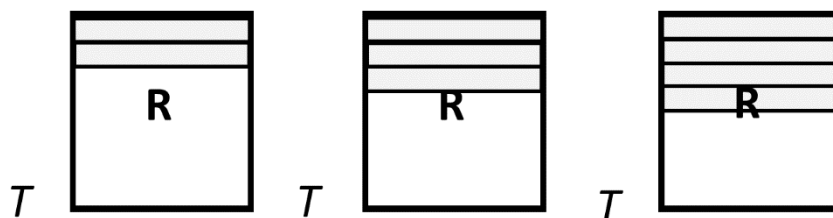


Figura 3.3 Ejemplo de los tres primeros pasos en un análisis EFA de una matriz de datos.

4. Parte experimental

4.1. Muestras analizadas

A continuación se describen las características de los líquidos iónicos analizados y de las soluciones acuosas preparadas.

4.1.1. Líquidos Iónicos (IL)

En la figura 4.1 se muestra la estructura química de los cuatro líquidos iónicos considerados en el estudio. Forman parte de una serie y vienen identificados por un número que facilita su enumeración.

- El bis(trifluorometilsulfonil)imida de (2-Hidroxietil)trimetilamonio (o IL-42) y el bis(trifluorometilsulfonil)imida N-propil-N-trimetilamonio (o IL-44), son derivados de la colina. A temperatura ambiente el IL42 es sólido y el IL-41 es líquido.
- El tetrafluoroborato de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio (o IL-41) y el bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio (o IL-52). son derivados del imidazol. Ambos son líquidos a temperatura ambiente.

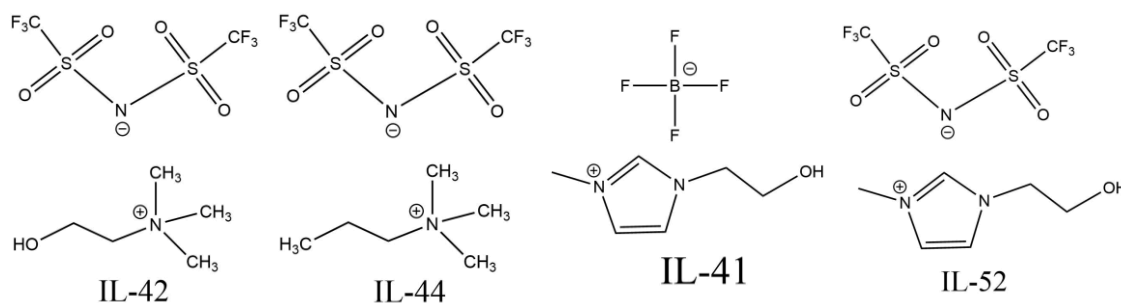


Figura 4.1. Estructura química de los 4 líquidos iónicos estudiados

4.1.2. Mezclas acuosas de los líquidos iónicos

Antes de realizar la preparación de las muestras que se indican a continuación se realizaron pruebas de solubilidad de los IL en agua con la intención de separar las muestras totalmente miscibles de las que no lo eran. Para ello, se añadió 1 ml de líquido iónico y 1 ml de agua en un vial y después de agitar se observó la presencia o ausencia de 2 fases. A excepción del tetrafluoroborato de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio (IL-41), en todos se separaban dos fases.

En la tabla 4.1, se muestran los valores de fracción másica de agua de las muestras preparadas con cada uno de los líquidos iónicos inmiscibles en agua.

Tabla 4.1. Muestras preparadas de cada líquido iónico inmiscible con agua.

IL	Muestra	g de líquido iónico	g de H₂O	Fracción másica de agua (X_{agua})
IL42	1	0,7277	0,0727	0,0908
	2	0,7723	0,1491	0,1618
	3	0,8673	0,2681	0,2361
	4	0,7730	0,3357	0,3028
	5	0,7856	0,7777	0,4975
	6	0,7395	1,3228	0,6414
IL44	7	0,6198	0,1345	0,1783
	8	0,6635	0,0804	0,1081
	9	0,6144	0,2890	0,3199
IL52	10	0,7627	0,0054	0,0070
	11	0,7543	0,0507	0,0630
	12	0,7459	0,2911	0,2807
	13	0,7110	0,2947	0,2930
	14	0,6863	0,6927	0,5023
	15	0,7679	1,3419	0,6360

4.2. Procedimiento de análisis y adquisición de espectros NIR

Todos los líquidos iónicos se secaron mediante una bomba de vacío durante 6-12 horas para eliminar la máxima cantidad de agua posible. Los líquidos iónicos puros se analizaron empleando un espectrofotómetro Bran+Luebbe que trabaja en la región de 1100-2500nm, mientras que las mezclas acuosas de los líquidos iónicos inmiscibles se analizaron en un UV-Vis+NIR que abarca la región de las longitudes de onda más cortas del infrarrojo cercano (780-1100nm). A continuación se describe de forma detallada el procedimiento de análisis en los instrumentos en los que se ha trabajado.

4.2.1. Análisis de los IL puros en la region del infrarrojo cercano entre 1100-2500 nm

La Figura 4.2 muestra el equipo Bran+Luebbe, un InfraAlyzer 500 equipado con celdas termostatzadas mediante su unión a un baño termostático PolyScience 9106 con un controlador digital de temperatura donde se puede calentar y enfriar la muestra en un rango de -20°C a $+150^{\circ}\text{C}$ con un a estabilidad de $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$.

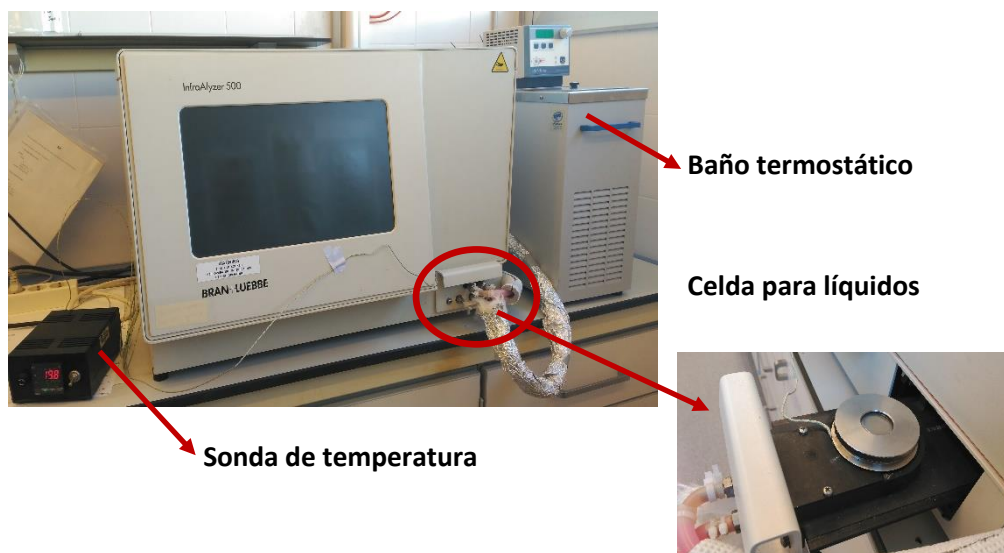


Figura 4.2. Espectrofotómetro InfraAlyzer y su celda de líquidos

Para realizar el análisis se extrajo 0.1mL de líquido iónico, se depositó sobre la superficie reflectante de acero inoxidable de la celda de líquidos y se cerró la celda con una ventana de cuarzo.

Los espectros se registraron entre 1100nm y 2500nm cada 4nm. Para estudiar el efecto que tiene la temperatura en la estructura de los IL se registraron los espectros en intervalos de 20°C a 105°C cada 5°C . Para controlar la temperatura del interior de la celda se insertó una sonda en la parte interior tocando directamente la superficie de acero inoxidable. La temperatura se modificó gradualmente y se registró el espectro inmediatamente después de comprobar que la temperatura en el baño termostático y la sonda era la misma.

Se adquirieron un total de 18 espectros para cada uno de los cuatro líquidos iónicos.

Cada espectro fue exportado al entorno de Matlab, donde fueron agrupados en filas para construir las matrices de datos espectrales **D**, cuyas dimensiones se indican en la Tabla 4.2 y contienen los espectros obtenidos al variar la temperatura entre 20°C y 105°C .

Tabla 4.2. Matrices de datos obtenidas de los IL puros

Líquido iónico	Matriz D (<i>nº de espectros x nº de valores de absorbancia</i>)
IL-41	D_{IL41} (18 x 276)
IL-42	D_{IL42} (18 x 276)
IL-44	D_{IL44} (18 x 276)
IL-52	D_{IL52} (18 x 276)

4.2.2. Análisis de las mezclas de IL con agua en la region del infrarrojo cercano entre 800-1100 nm (SW-NIR)

Las muestras acuosas de los líquidos iónicos en las que se observaba la aparición de 2 fases fueron analizadas en el espectrofotómetro Cary 8453 UV-Vis de Agilent, Figura 4.3. El espectro infrarrojo se registró entre 800nm y 1100nm, con un intervalo de medida de 1nm.

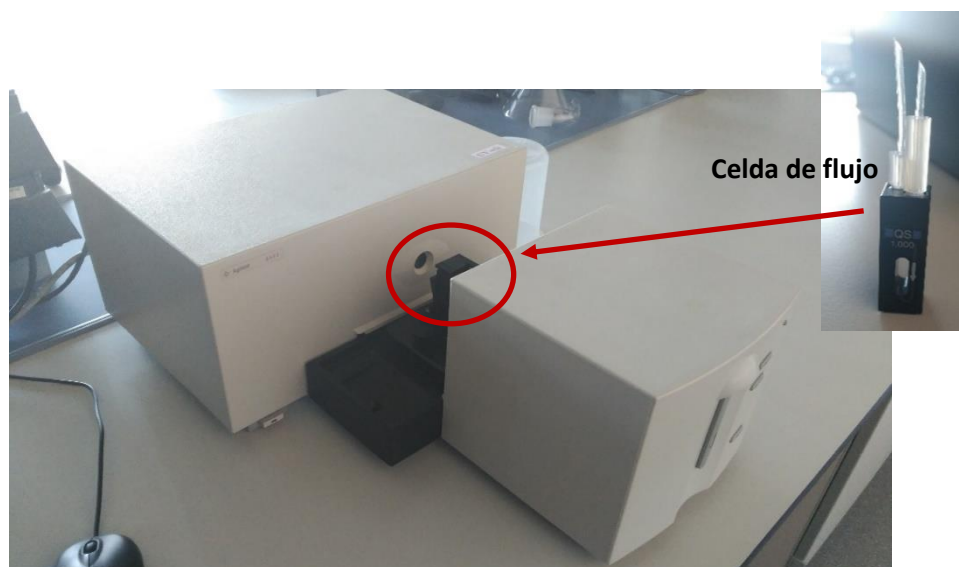


Figura 4.3. Espectrofotómetro Cary 8453UV-Vis y su celda de flujo

El análisis de las muestras de mezclas IL en agua se realizó siguiendo dos estrategias.

La primera consiste en medir una vez preparada la mezcla. Para ello se agita durante un minuto la muestra y se deja reposar hasta ver las dos fases. Con la ayuda de una jeringa se extrajeron 0,5 ml de líquido iónico y se inyectaron en la celda de flujo del espectrofotómetro. Este primer procedimiento se realizó para el análisis de las muestras 1-3 y 7-12 con las fracciones másicas (X_{agua}) indicadas en la Tabla 4.1.

La segunda estrategia consiste en analizar la muestra después de haberla llevado a una temperatura en la que se había conseguido homogeneizar la muestra. Para ello las mezclas que son miscibles a partir de una temperatura (IL42 e IL52), se sumergen en un baño de agua/etilenglicol a 100°C y se espera hasta obtener una sola fase. A continuación, se sacan del baño y se dejan enfriar 5 minutos a temperatura ambiente, hasta ver las dos fases. Con la ayuda de una jeringa se extrajeron 0,5 ml de líquido iónico y se inyectaron en una celda de flujo del espectrofotómetro. Este segundo procedimiento se realizó para las 4-6 y 13-15 con las fracciones másicas (X_{agua}) indicadas en la Tabla 4.1

Los espectros adquiridos fueron también exportados al entorno de Matlab para su posterior análisis. El conjunto de matrices espectrales analizadas **A** y **B**, cuyas dimensiones se indican en la Tabla 4.3, contienen los espectros obtenidos al variar la fracción másica del agua desde 0 (IL puro) hasta el valor X_{agua} máximo realizado.

Tabla 4.3. Matrices de datos obtenidas de las muestras de IL en agua

Líquido iónico	Matriz (<i>nº de espectros x nº de valores de absorbancia</i>)
IL-42 agua T ^a ambiente	$A_{\text{IL42}} (4 \times 276)$
IL-42 agua T ^a 100°C	$B_{\text{IL42}} (4 \times 276)$
IL-44 agua T ^a ambiente	$A_{\text{IL44}} (4 \times 276)$
IL-52 agua T ^a ambiente	$A_{\text{IL52}} (4 \times 276)$
IL-52 agua T ^a 100°C	$B_{\text{IL52}} (4 \times 276)$

4.3. Software

Los espectros NIR de los líquidos iónicos puros se registraron mediante el software SESAME 3.01 de Bran+Luebbe y se exportaron como archivos JCAMP-DX. Estos se convirtieron a archivos compatibles con formato MATLAB mediante el uso de The Unscrambler.

Los espectros NIR adquiridos con el espectrofotómetro Cary 8453 se registraron con el software 8453UV-VISIBLE ONLINE y se exportaron como archivos CSV. Estos se trataron en Excel para poder crear la matriz de datos en MATLAB.

Todos los tratamientos quimiométricos realizados se llevaron a cabo empleando subrutinas de MATLAB.

5. Resultados i discusi3n

5.1. An3lisis espectral de los l3quidos i3nicos puros

Las Figuras 5.1 y 5.3 muestran los espectros a temperatura ambiente, 20°C, de los diferentes l3quidos i3nicos analizados. En cada figura, con el fin de facilitar el an3lisis, se han agrupado los IL con el mismo cat3n base, la colina o el imidazol.

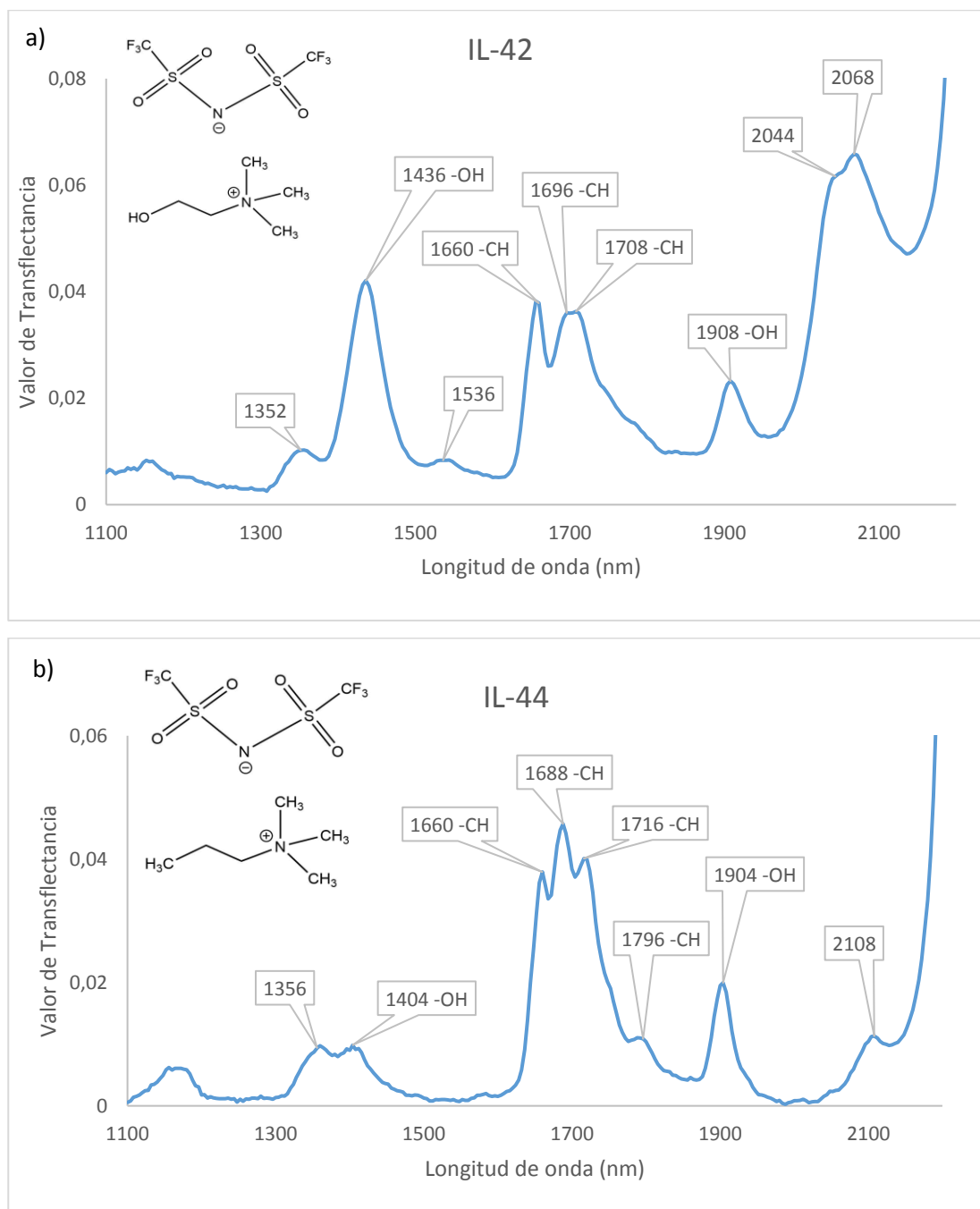


Figura 5.1. Espectros a 20°C de los IL derivados de la colina entre 1100nm y 2200nm.

a) bis(trifluorometilsulfonil)imida de (2-Hidroxietil)trimetilamonio (IL42)

b) bis(trifluorometilsulfonil)imida de N-propil-N-trimetilamonio (IL44)

Mirando la Figura 5.1 se puede observar que tal y como cabía esperar, los dos espectros presentan bandas de absorción semejantes aunque su intensidad varía de forma significativa. La asignación a los diferentes grupos funcionales de la molécula característica de los IL está basada en la bibliografía consultada¹¹.

Se observan las bandas características del grupo funcional –OH alrededor de 1430nm, presente en el IL42. Cabe resaltar que aunque con menos intensidad también se observa en el espectro del IL44. El pico de absorción alrededor de 1900nm es también característico de las bandas de combinación del grupo –OH. Esta señal, presente en ambas muestras, induce a pensar que podrían existir pequeñas cantidades de agua ocluidas en el líquido iónico bis(trifluorometilsulfonil)imida de N-propil-N-trimetilamonio.

Los picos de absorción alrededor de 1660nm, 1690nm, 1710nm y 1790nm son característicos de los grupos funcionales –CH presentes en ambos IL como –CH₃ y –CH₂.

El distinto perfil de las bandas entre 1600-1800nm características de los enlaces –CH, puede estar relacionada con la diferente viscosidad de estos líquidos. Las señales más definidas son las del IL44, el líquido iónico con una viscosidad más baja. Las viscosidades de los 4 líquidos iónicos en el intervalo de temperaturas considerados en el presente trabajo se han obtenido como información confidencial de la tesis que ha realizado el Dr. Andry Cera, y cuyos datos están en fase de publicación. Los valores de la viscosidad a 20°C, 40°C y 100°C se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Viscosidades de los líquidos iónicos a 20°C, 40°C y 100°C

Tª (K)	IL-42 (η/mPa·s)	IL-44 (η/mPa·s)	IL-41 (η/mPa·s)	IL-52 (η/mPa·s)
293.15	-	97.6	143.7	123.2
313.15	62.1	40.8	52.7	47.0
373.15	11.1	7.9	9.0	8.9

En el caso del IL42 se observa una pequeña banda alrededor de 1536nm, que no está presente en el caso del IL44. En la región de 1480-1540 nm es habitual encontrar referenciadas bandas características de los grupos –NH, lo que induce a pensar en la interacción entre el N⁻ del anión y algún protón metílico o etílico del catión tal y como se describe en la bibliografía. En un estudio reciente⁴, Ralf Ludwig investigó este tipo de interacciones en este líquido iónico. En la Figura 5.2, se muestran las interacciones

planteadas por el autor. Son puentes de hidrogeno entre el grupo OH del catión y el grupo O=S del anión (a) y entre los grupos OH de dos cationes (b).

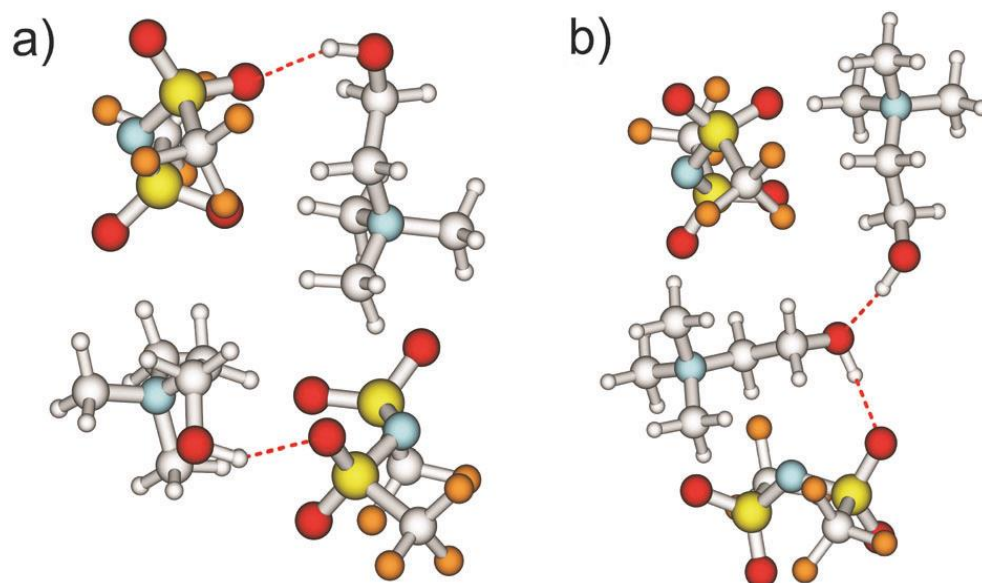


Figura 5.2. Cálculos con DFT-D3 de las estructuras del IL42. (a) interacción catión-anión formando un enlace $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{S}$ (b) Interacción catión-catión formando un enlace $\text{OH}\cdots\text{OH}\cdots\text{O}=\text{S}$.

Por último, en la Figura 5.1, se observan diversas bandas alrededor de 2050nm en el IL42 y a 2108nm en el IL44, todas ellas características de bandas de combinación de los grupos funcionales -OH y -NH.

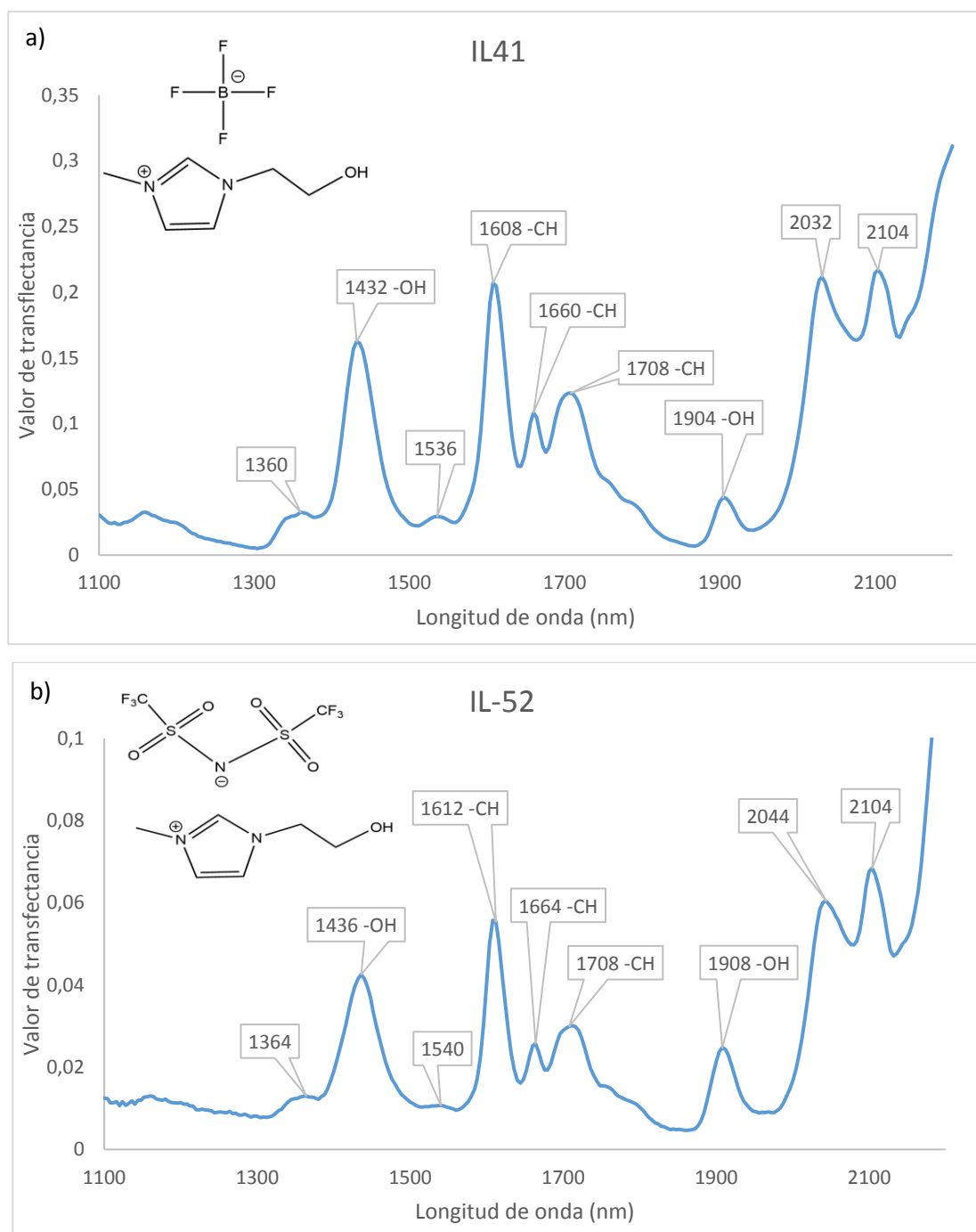


Figura 5.3. Espectros a 20°C de los IL derivados del imidazol entre 1100nm y 2200nm.

a) tetrafluoroborato de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio (IL41)

b) bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio (IL52)

De la misma forma, los espectros obtenidos para los compuestos de imidazol (IL41 e IL52) son muy semejantes, Figura 5.3.

Las bandas de absorción características de los grupos funcionales –CH y –OH, ya han sido comentados. Cabe añadir que, en la región característica de los enlaces –CH, aparece

un pico muy definido con máximos a 1608nm (IL41) y 1612nm (IL52), que puede ser atribuido a los enlaces –CH del grupo aromático.

Es preciso señalar nuevamente la presencia de una pequeña banda de absorción alrededor de 1536nm, un poco más pronunciada en el espectro del IL que presenta una viscosidad un poco mayor (el IL41).

Como se ha dicho, esta región del grupo funcional –NH y podrían ser características de los enlaces formados como consecuencia de la interacción entre el H del C2 del grupo aromático y el N⁻ del anión, en el caso del IL 52. Esta atribución sería afín con lo reportado por Shiguo Zang et al.², que calculó las geometrías optimizadas de este IL por cálculos basados en DFT, Figura 5.4.a.

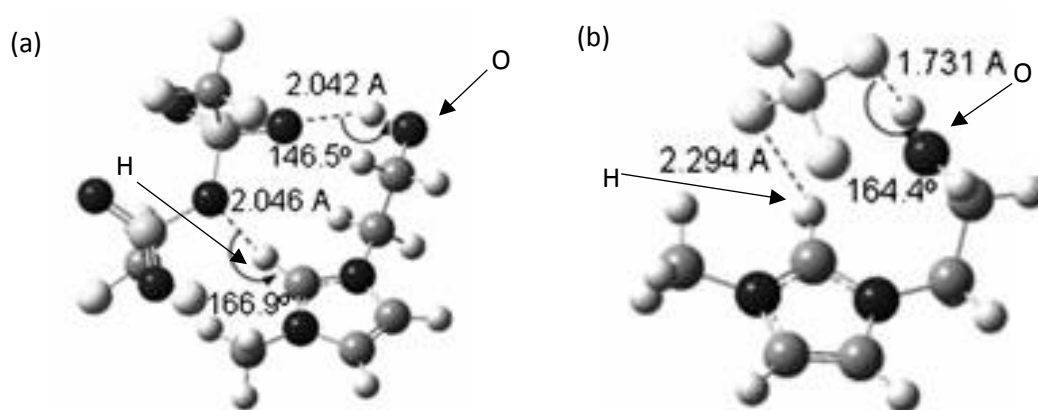


Figura 5.4. Geometrías optimizadas, usando el método (B3LYP)/6-31+G(d,p), de los IL derivados de imidazol. (a) Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-(2-hidroxietyl)-3-metilimidazolio con las interacciones CH···N (2.046Å) y OH···O=S (2.042Å). (b) Tetrafluoroborato de 1-(2-hidroxietyl)-3-metilimidazolio con las interacciones CH···F (2.294Å) y OH···F (1.731Å).

Es más difícil explicar la banda alrededor de 1536nm en el caso del IL41 como representativa de una interacción N···H entre el anión y el catión. En la figura 5.4.b se muestran las geometrías para este IL de los mismos autores que referencian posibles interacciones entre el catión y el anión mediante la formación de enlaces CH···F y OH···F. En los estudios experimentales y teóricos de realizados por Sh. Sh. Nabiev^{12,13} se ha estudiado la aparición del enlace –HF en los espectros NIR. El trabajo se realizó para un análisis atmosférico de contaminantes como el gas HF y los resultados indicaron que las señales aparecerían entre 1200nm y 1400nm, lejos de la señal a 1536nm. En

nuestro caso el líquido iónico estudiado, se encuentran en estado líquido y quizás no se podría descartar un desplazamiento de la señal a longitudes de onda más largas, pero otra explicación sería pensar en una banda representativa del enlace –OH como consecuencia de la interacción entre el anión y el catión, pero que está desplazada como consecuencia de la fuerte interacción entre catión y anión debida a su elevada viscosidad.

Con el propósito de efectuar un análisis rápido del efecto de la temperatura, se muestran los espectros de los IL analizados, a 20°C y a 105°C, en las figuras 5.5 y 5.6.

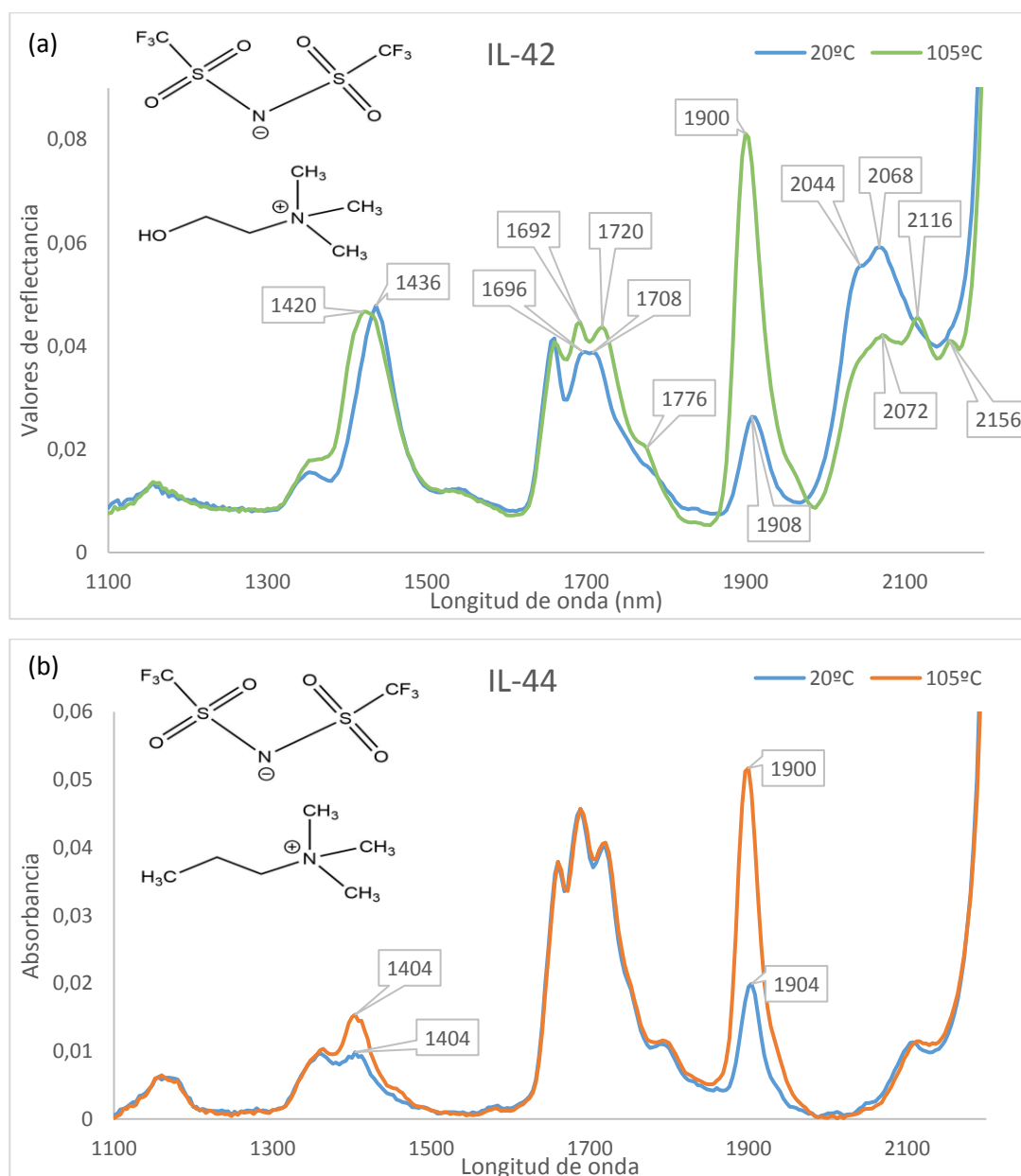


Figura 5.5. Espectro en función de la temperatura, 20°C y 105°C.

(a) bis(trifluorometilsulfonil)imida de (2-Hidroxietil)trimetilamonio (IL42)

(b) bis(trifluorometilsulfonil)imida de N-propil-N-trimetilamonio (IL44)

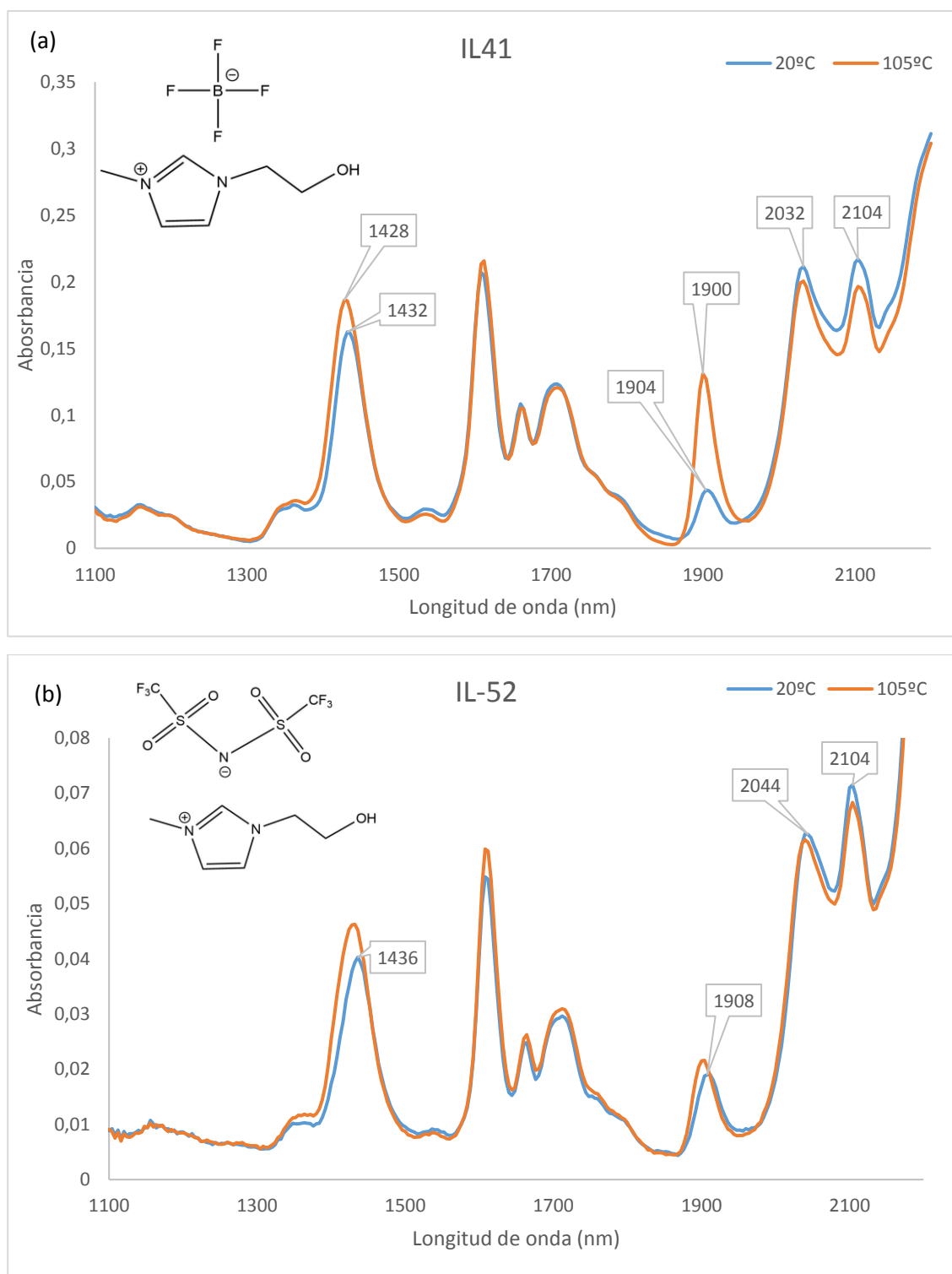


Figura 5.6. Espectro en función de la temperatura, 20°C y 105°C.

(a) tetrafluoroborato de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio (IL41)

(b) bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio (IL52)

Mirando las Figuras se puede observar que los espectros presentan similitudes en la modificación de las bandas con el aumento de temperatura.

Todos los IL analizados tienen dos señales que se desplazan a longitudes de onda más cortas. Dichas bandas, ya comentadas y asignadas, se encuentran alrededor de 1430nm y 1900nm. También se observa una disminución de las señales a 2044 y 2100nm, presentes en la zona de combinación.

Los picos de absorción de los grupo $-CH$ no presentan cambios con la temperatura a excepción, como se puede observar, del IL42 que aumentan de intensidad. Las señales a 1696nm y 1708nm se desplazan hasta 1692nm y 1720nm, respectivamente.

Al aumentar la temperatura, en este líquido iónico (IL42) también aparecen nuevas señales. La primera a 1776nm característica de enlaces $-CH$ y las otras dos a 2116nm y 2156nm, como bandas de combinación $-OH$ y $-NH$.

Un análisis más detallado de los cambios producidos por el incremento de temperatura, se obtiene del análisis mediante componentes principales del conjunto de todos los espectros registrados al variar la temperatura de la muestra.

5.2 Análisis quimiométrico de las matrices espectrales de los líquidos iónicos puros

Cuando se trabaja con matrices de datos espectrales, para determinar el número de componentes que recogen información es necesario no sólo observar el % de varianza retenida por cada componente principal, si no también analizar la representación espectral de cada vector propio. Cuando un componente principal no aporta información útil, su vector propio es característico del ruido instrumental. Por ello a lo largo de la discusión de este apartado se visualizarán y analizarán estos vectores propios. De la misma forma, se discutirán de forma conjunta los resultados obtenidos del análisis de componentes principales cuando se ha realizado siguiendo la estrategia de los factores emergentes (EFA) que nos permite detectar el valor de la temperatura a partir de la cual un componente comienza a ser relevante.

En la Tabla 5.1 y Figura 5.7 se muestran respectivamente el % de varianza retenido por los cinco primeros componentes principales de las matrices indicadas en la Tabla 4.2 y el gráfico de factores emergentes de estas matrices.

Tabla 5.1. Porcentaje de varianza (%) de los primeros 5 componentes principales de cada matriz de datos de los líquidos iónicos

Matriz	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
D_{IL41} (18 x 276)	94.72	4.55	0.43	0.22	0.03
D_{IL42} (18 x 276)	97.10	2.32	0.37	0.09	0.06
D_{IL44} (18 x 276)	98.08	1.09	0.35	0.22	0.07
D_{IL52} (18 x 276)	89.23	8.18	0.69	0.25	0.23

En la Figura 5.7 se observa que desde el inicio, temperatura de 20°C y hasta los 45°C, cuando se han analizado un pequeño conjunto de datos espectrales se necesita más de un componente principal para representar la variabilidad de los datos experimentales analizados.

En todos los casos, el primer componente principal recoge la máxima variabilidad de los datos, que es la temperatura, y el perfil espectral asociado a este componente es por tanto representativo de este cambio.

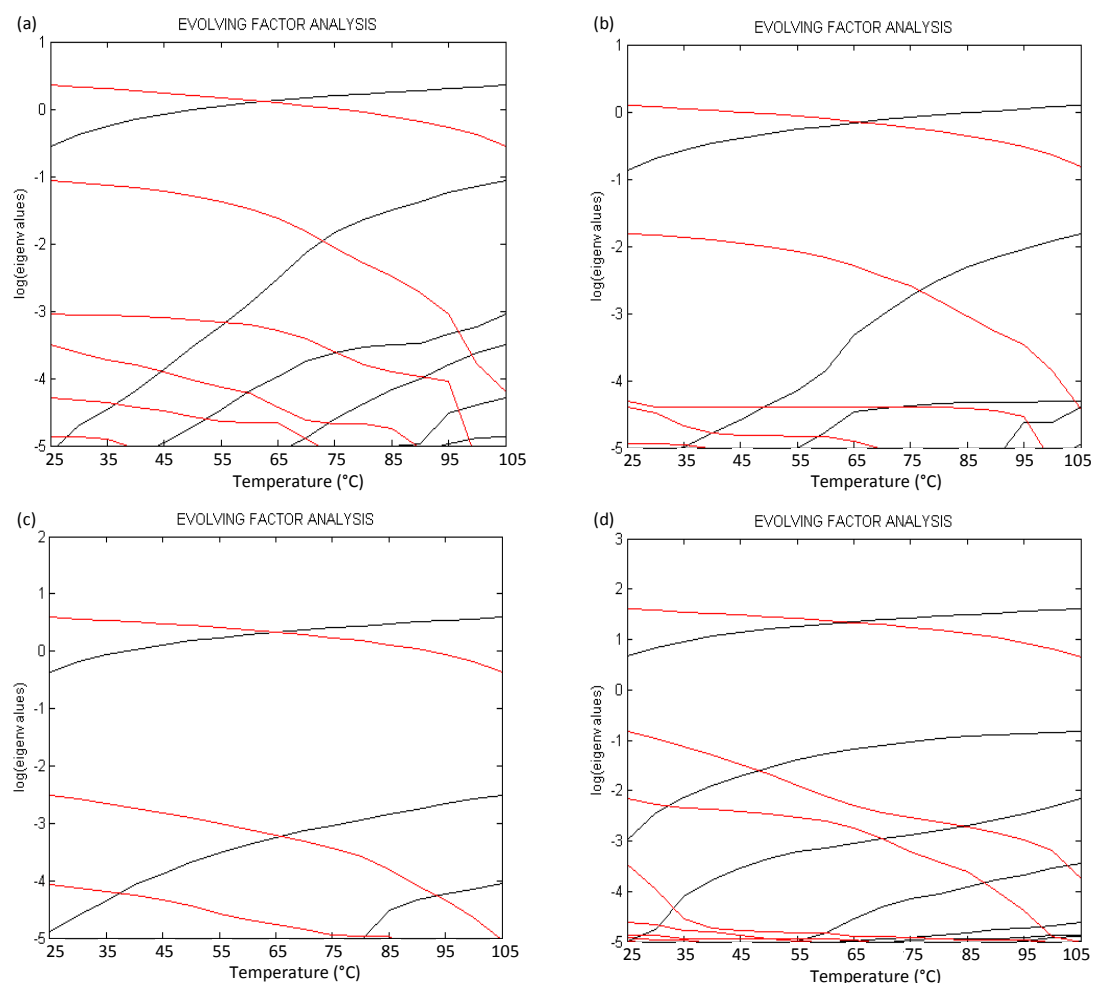


Figura 5.7. Resultado de análisis EFA de las matrices de datos de los IL puros

(a) bis(trifluorometilsulfonil)imida de (2-Hidroxietil)trimetilamonio (IL42)

(b) bis(trifluorometilsulfonil)imida de N-propil-N-trimetilamonio (IL44)

(c) bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio (IL52)

(d) tetrafluoroborato de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio (IL41)

A modo de ejemplo, en la Figura 5.8 se representa el perfil espectral del vector propio relacionado con el primer componente principal de la matriz de datos $\mathbf{D}_{IL52}$. El valor del coeficiente a cada longitud de onda aporta información sobre cómo se modifica el valor de absorbancia del espectro de la muestra a lo largo de la matriz analizada (es decir, si aumenta o disminuye su valor). El análisis de cada uno de los picos nos conduce al análisis ya realizado en el apartado anterior y representa el efecto de la temperatura.

Mayor interés desde el punto de vista espectral tiene la información recogida en los otros 4 vectores propios, incluidos en las Figuras 5.9, 5.10 y 5.11. Para simplificar la discusión se ha restringido el análisis a la región espectral entre 1300 y 1600nm, donde se visualiza

el efecto de la temperatura en las bandas de absorción características de los grupos OH y NH.

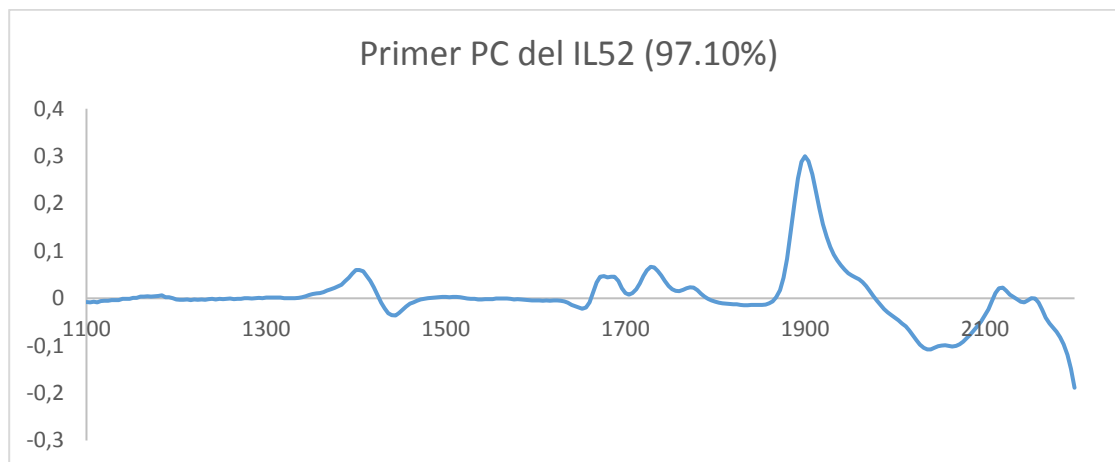
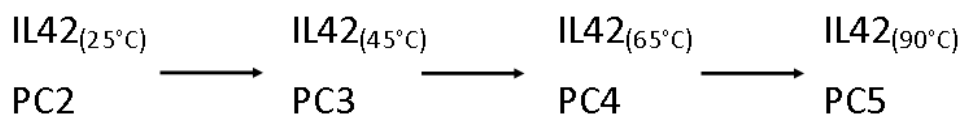


Figura 5.8. Representación del loading del PC1 del bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio (IL52)

En el caso del IL 42, Figura 5.9, la primera observación es que incluso para los componentes principales que representan poca variabilidad sus vectores propios muestran un perfil no atribuible al ruido.

Como ya se ha indicado cada PC es representativo de situaciones químicas diferentes, que se pueden producir en el IL como consecuencia de las interacciones anión-catión o catión-catión. En este punto cabe indicar que si bien consideramos que no es posible relacionar de forma unívoca un espectro NIR con una determinada configuración, si se evidencia que en el intervalo de temperaturas considerado el líquido iónico ha cambiado desde un estado inicial hasta un estado final pasando por cuatro situaciones químicas diferentes representadas en el siguiente esquema:



Si se analiza la evolución del máximo de absorción de la banda del –OH en los diferentes PC, se observa que al pasar del PC2 al PC5 la evolución de la banda se desplaza desde 1440nm hacia longitudes de onda más cortas, pero no de forma secuencial, en el PC3 el máximo es a 1416nm mientras que en PC4 es a 1424nm y en el PC5 el máximo aparece a 1452nm es decir a longitudes más largas que 1440nm.

Este líquido iónico no se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente y se funde a 40°C. Esto estaría relacionado con la temperatura en la que aparece el PC3 dando lugar a la nueva situación química. A partir de ese punto cabe pensar que podrían darse las interacciones comentadas en la sección previa. Las interacciones catión-catión tendrían frecuencias más pequeñas o longitudes de onda más largas. Al contrario ocurriría con las interacciones catión-anión que tendrían longitudes de onda más cortas. Las interacciones catión-anión se darían a temperaturas más elevadas donde se ocasionaría la ruptura de los grandes clúster y darían lugar a una menor viscosidad. En el caso de este IL42, la viscosidad a una temperatura de 40°C es de 62.1 η /mPa·s mientras que a 105°C es de 11.1 η /mPa·s. Esta explicación sería concordante con el desplazamiento de la señal en el análisis espectral realizado en el apartado anterior. La evolución de la banda en el PCA se relacionaría con la ruptura de estas interacciones catión-catión.

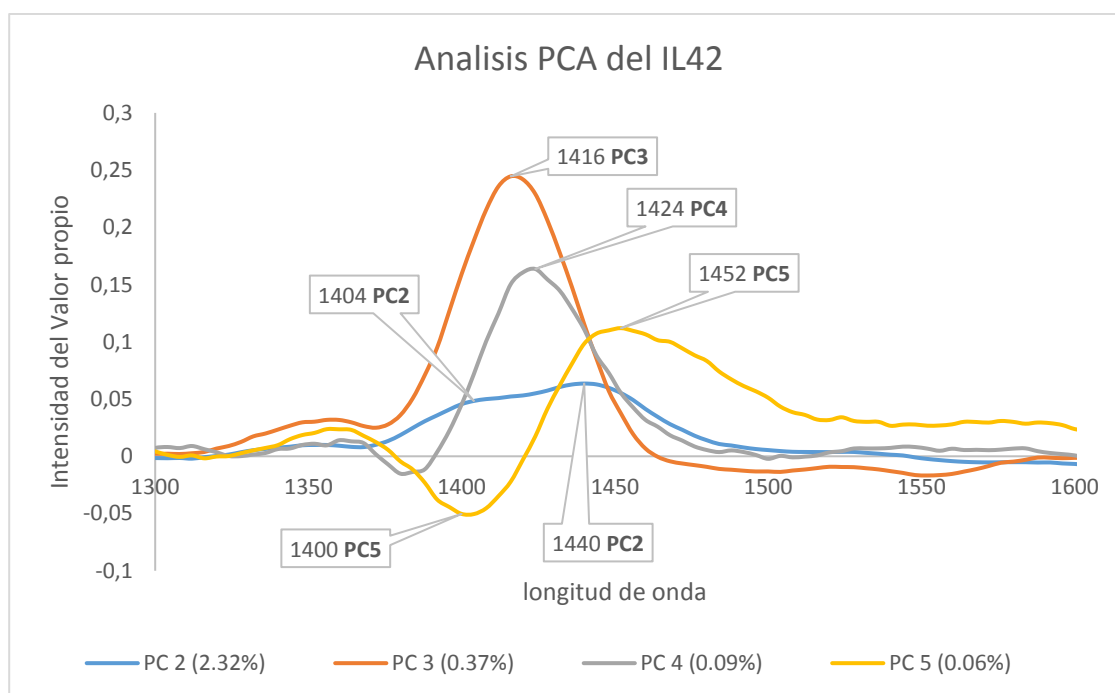


Figura 5.9 Representación de los vectores propios del análisis PCA entre 1300-1600nm del bis(trifluorometilsulfonil)imida de (2-Hidroxietil)trimetilamonio (IL42).

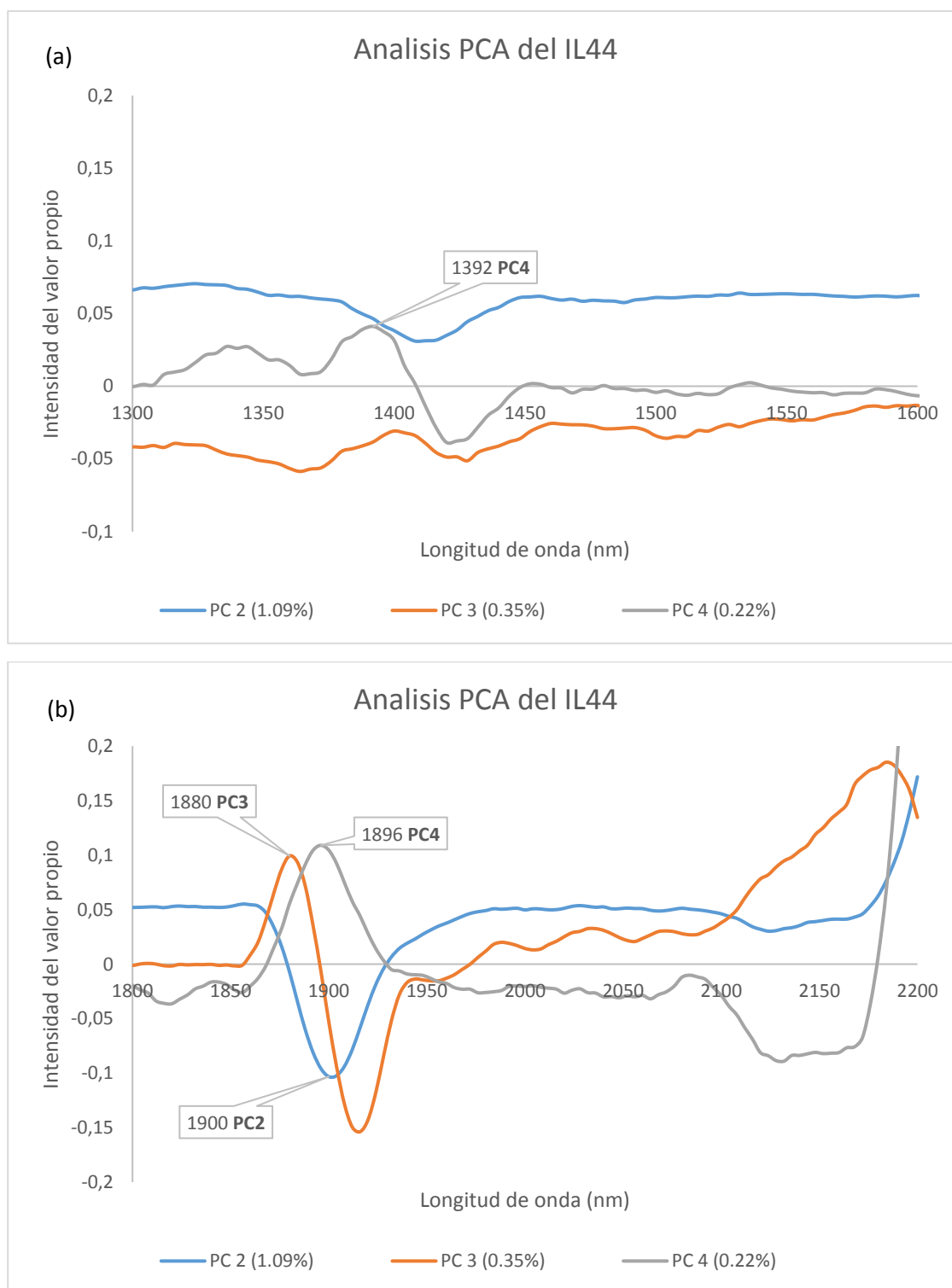
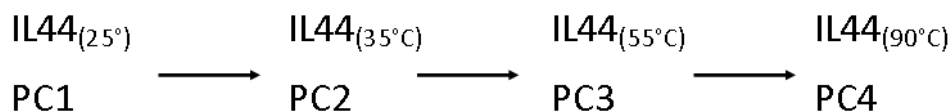


Figura 5.10 Representación de los vectores propios del análisis PCA del bis(trifluorometilsulfonil)imida de N-propil-N-trimetilamonio (IL44).

(a) entre 1300-1600nm

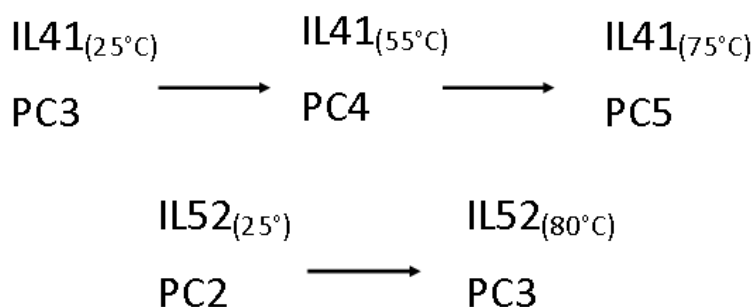
(b) entre 1800-2200nm

Para el IL44, el líquido iónico ha cambiado desde un estado inicial hasta un estado final pasando por cuatro situaciones químicas diferentes representadas en el siguiente esquema:



Si se analiza la zona, entre 1300-1600nm (Fig.5.10.a), los vectores propios del PC2 y PC3 muestran un perfil atribuible al ruido y el máximo de absorción de la banda del –OH en el PC4 es muy poco intensa. Al no poder obtener una información relevante se ha analizado la zona de 1800-2200nm (Fig.5.10.b). Si se analiza la evolución del máximo de absorción de la banda del –OH, se observa que al pasar del PC3 al PC4 la banda se desplaza desde 1880nm hacia una longitud de onda más larga de 1896nm. Este comportamiento vendría definido con lo ya comentado por el IL42. En este líquido iónico no está presente un grupo hidroxilo en el catión y las situaciones químicas podrían ser consecuencia del comportamiento de las pequeñas cantidades de agua absorbidas en el IL.

Los líquidos iónicos derivados del imidazol cambian de un estado inicial hasta un estado final pasando por 3 y 2 situaciones químicas diferentes, para el IL41 y el IL52 respectivamente, y vienen representadas en los siguientes esquemas:



Se observa en el IL41 que a la temperatura inicial de 25°C se necesitan 3 componentes principales para representar la variabilidad de los datos experimentales. Analizando de forma sistemática la evolución del máximo de absorción de la banda del –OH en los diferentes PC, a una temperatura de 25°C hay un máximo y un mínimo de absorción a la misma longitud de onda. Al aumentar la temperatura la evolución de la banda positiva sigue el mismo comportamiento que el ya comentado en los otros líquidos iónicos.

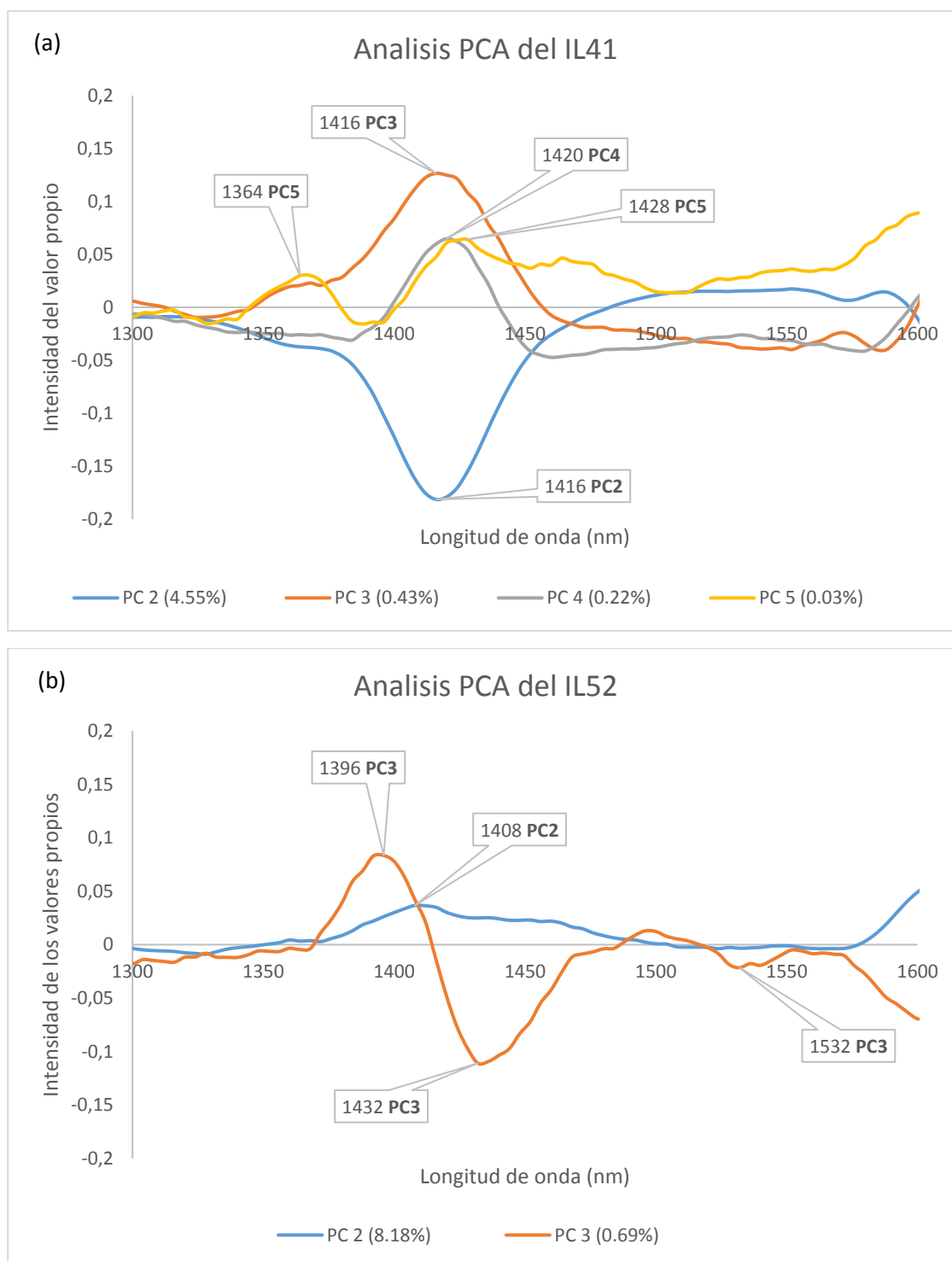


Figura 5.11. Representación de los vectores propios del análisis PCA entre 1300-1600nm.

(a) tetrafluoroborato de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio (IL41)

(b) bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio (IL52)

El IL52 tiene 2 situaciones químicas diferentes donde hasta los 80°C su variabilidad viene definida por dos componentes principales donde hay máximo de absorción poco intenso a 1408nm. A partir de los 80°C aparece un máximo desplazado a longitudes de onda más cortas y aparece también dos mínimos a 1432nm y 1532nm, este último característico de enlaces -NH como una posible interacción catión-anión. Siguiendo el mismo razonamiento que en el IL42, las interacciones catión-anión darían lugar a una disminución de la viscosidad y se vería reflejado en los máximos y mínimos como la aparición de estas interacciones o la desaparición (o ruptura) de las interacciones catión-catión.

5.3. Análisis espectral de las mezclas de líquido iónico con agua

Como ya se ha indicado en la introducción, en la bibliografía se referencia la capacidad que tienen los líquidos iónicos de absorber agua. El proceso de absorción-desorción de estos IL es relevante en aplicaciones donde se trabaja con mezclas acuosas de IL, como son los fluidos de trabajo empleados en sistemas de refrigeración por absorción. Las primeras pruebas para evaluar esta capacidad de absorción se discuten a continuación.

Los resultados de las pruebas de solubilidad de los líquidos iónicos se muestran en la Figura 5.12. Con objetivo de visualizar claramente la existencia o no de dos fases líquidas, en todos los casos se añadió naranja de metilo como colorante. Tres de los líquidos iónicos analizados son inmiscibles en agua; IL42, IL44 e IL52. De ellos, el colorante se encuentra en la fase del IL a excepción del IL44 que el colorante también está presente en la fase acuosa.

El hecho de que el IL42 y el IL52 que contienen grupos OH en el catión, no sea totalmente soluble en agua es indicativo de las fuertes interacciones entre el catión y el anión de estos compuestos. Por otra parte, los tres IL inmiscibles en agua tienen en común el anión bis(trifluorometilsulfonil)imida (TF_2N^-), con poca tendencia a interaccionar con las moléculas de agua.

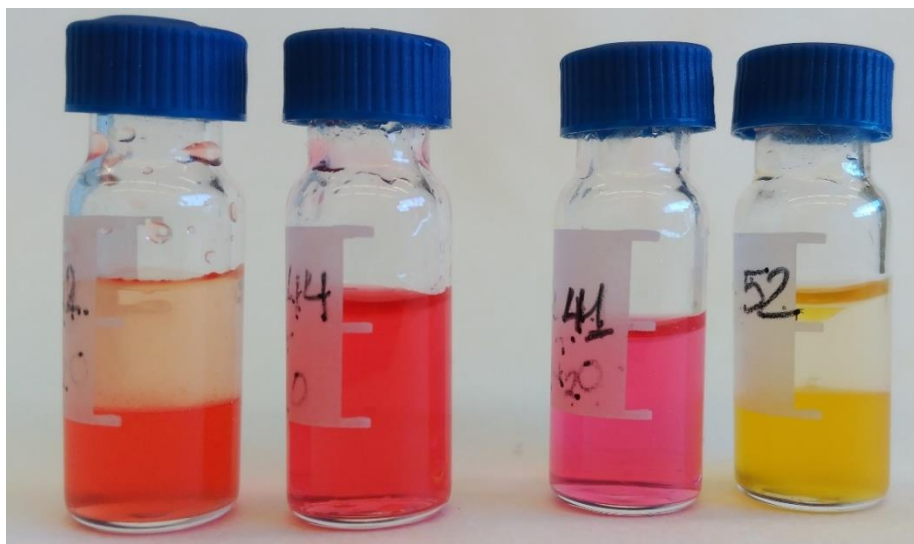
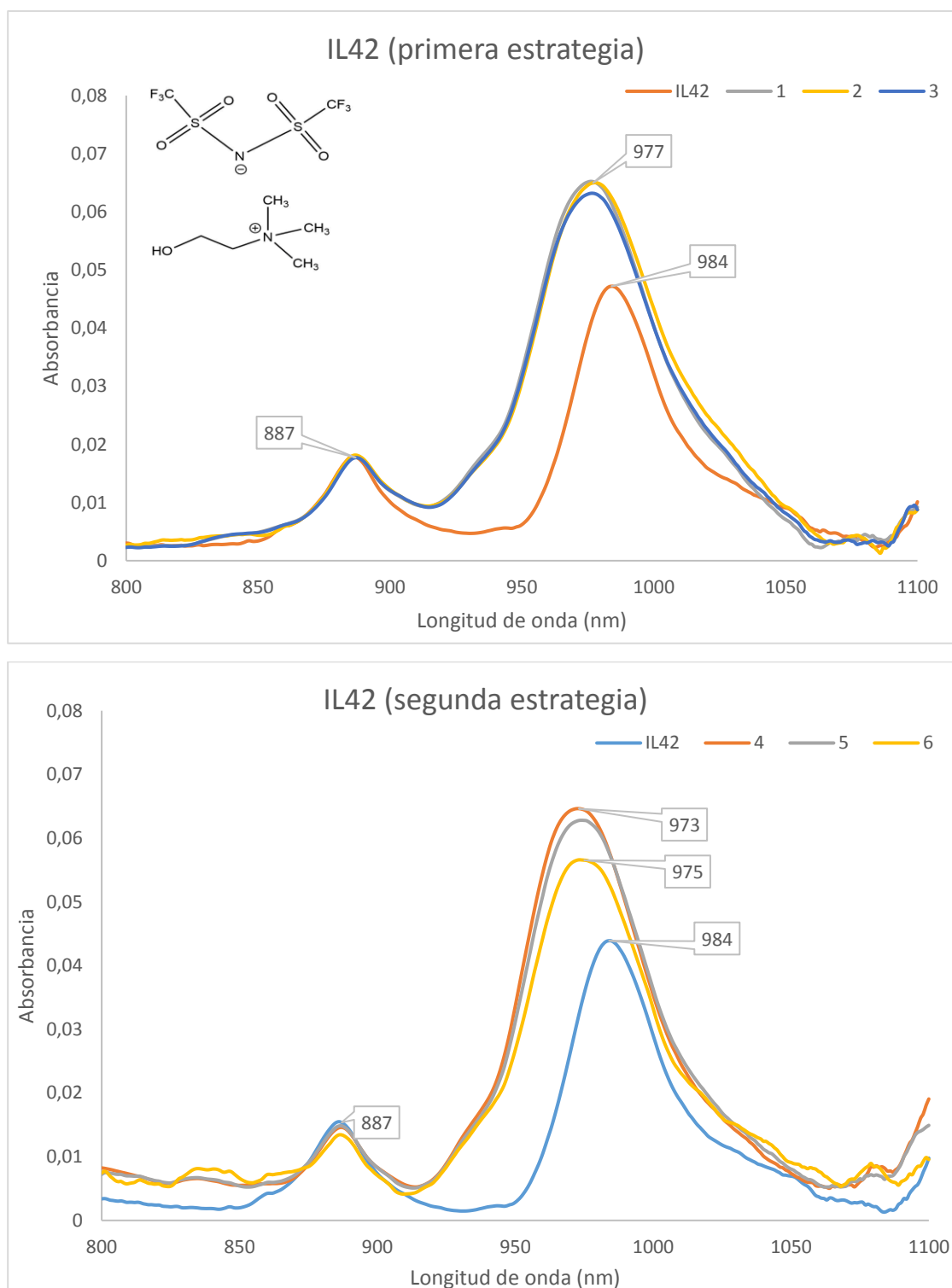


Figura 5.12. Mezclas de líquido iónico con agua y naranja de metilo como colorante. De izquierda a derecha: bis(trifluorometilsulfonil)imida de (2-Hidroxietil)trimetilamonio (IL42) ; bis(trifluorometilsulfonil)imida de N-propil-N-trimetilamonio (IL44); tetrafluoroborato de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio (IL41); bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio (IL52)

En la Figura 5.13 se muestran los resultados del análisis del IL42 cuando se mide el espectro de la fase de la mezcla en la que se está el líquido iónico. La Figura 5.13.a muestra los espectros obtenidos cuando se ha realizado la primera estrategia descrita en la página 13. El IL42 tiene dos bandas, la primera a 887nm no se modifica al realizar las mezclas y puede asignarse como el segundo armónico de los grupos funcionales -CH. En cambio, la de 984nm, característica del grupo funcional -OH aumenta de intensidad y se desplaza hasta una longitud de 977nm. Esta otra señal se ha asignado al grupo funcional -OH donde el desplazamiento podría ser causado por la interacción del grupo hidroxilo del catión y pequeñas moléculas de agua. Las tres mezclas realizadas a diferente concentración, Tabla 4.1, tienen la misma intensidad en la señal a 977nm dando a entender que en ese rango de fracciones la concentración el agua ocluida no varía.

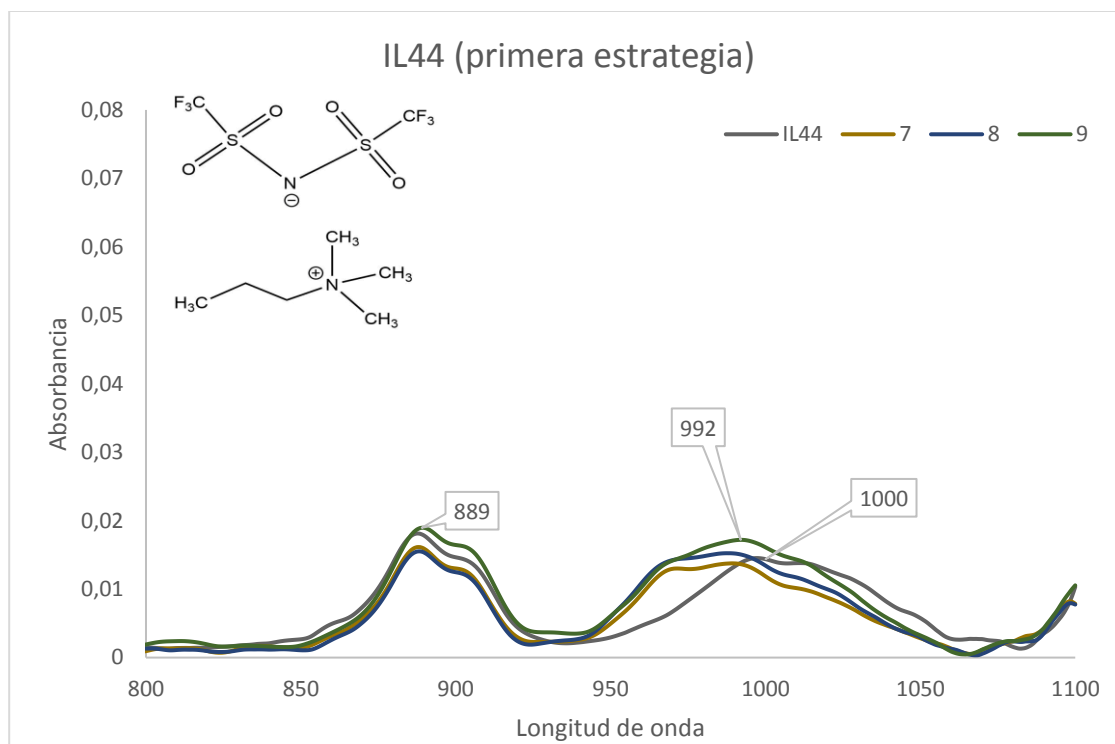
Los espectros obtenidos cuando se ha realizado la segunda estrategia, descrita en la página 14, contienen las mismas dos bandas, Figura 5.13.b. A diferencia de la otra estrategia, la señal a 975nm, de la muestra 6, tiene una intensidad inferior a las otras dos. Cabría pensar que a partir de cierta fracción másica la cantidad de agua absorbida sería menor debido a equilibrios entre las dos fases.



5.13. Espectros de las dos estrategias realizadas con las mezclas de líquido iónico con agua del bis(trifluorometilsulfonil)imida de (2-Hidroxietil)trimetilamonio.

Cuando se registran los espectros del IL44 (Fig.5.14) se observa que las dos señales presentes en el espectro son muy poco intensas y no aumentan de intensidad. Este líquido iónico no tiene grupos polares en la estructura química y, consecuentemente, no tendría

capacidad de absorber agua. Aun así, la señal alrededor de 1000nm nos indica que una pequeña cantidad de agua si se encuentra ocluida como también se ha visto en el análisis espectral del líquido iónico puro.



5.14. Espectro de las mezclas de líquido iónico con agua del bis(trifluorometilsulfonil)imida de N-propil-N-trimetilamonio.

En la figura 5.15 se muestran los resultados del análisis del IL52 cuando se mide el espectro de la fase de la mezcla en la que se está el líquido iónico. Como en los otros dos líquidos iónicos, la banda a 891nm puede asignarse como el segundo armónico de los grupos funcionales $-CH$ y la banda a 983, característica de los enlaces $-OH$, como el grupo hidroxilo del catión. En este IL también aparecen dos bandas, la primera a 837nm característica de los enlaces $-NH$ y a 1098nm característica del grupo $-CH$ armónico presente en el anillo de imidazol. Se han considerado que todas las señales se mantienen con la misma intensidad a excepción del 983nm. Esta banda se mantiene constante para la muestra 10 pero aumenta en las muestras 11 y 12. La muestra 10 contiene solo $X_{\text{agua}}=0,007$ y podría ser que, debido a tener tan poca cantidad, no se haya podido absorber agua en el IL.

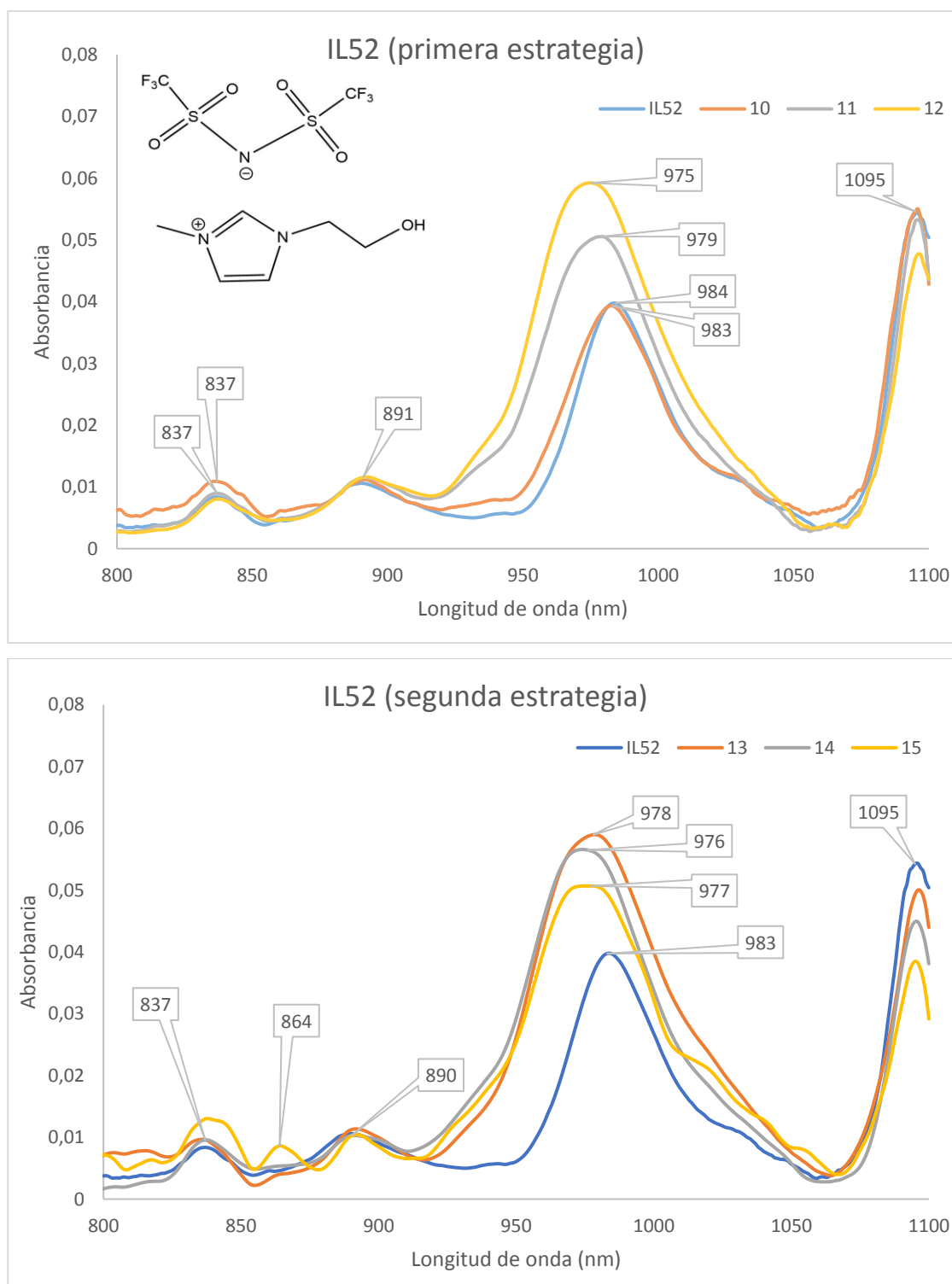


Figura 5.14. Espectros de las dos estrategias realizadas con las mezclas de líquido iónico con agua del bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio

Los resultados la segunda estrategia del IL52 se muestran en la Figura 5.15.b. En este caso, la banda de alrededor de 983nm disminuye al aumentan la proporción de agua en la

mezcla. Este comportamiento podría estar relacionado con los equilibrios entre las dos fases. En esta estrategia también disminuye la señal de 1095nm asignada como enlaces –CH aromáticos. La muestra 15 tiene el valor más pequeño de absorbancia en la banda de 977nm con un pico muy ancho. Esta señal podría ser combinación de diversas bandas con longitudes de onda similares, siendo así distintas conformaciones o interacciones del IL con el agua. En esta muestra también aparece una nueva señal a 864nm difícil de asignar aunque una opción podría ser los enlaces –CH aromáticos.

6.a. Conclusiones

Del trabajo realizado se puede concluir que la espectroscopia de infrarrojo cercano, junto con el análisis de componentes principales de los espectros, es una buena herramienta para analizar el efecto de la temperatura en el espectro de los IL considerados.

De los resultados discutidos se concluye que en los líquidos iónicos las interacciones catión-catión disminuyen al aumentar la temperatura y se favorecen las interacciones catión-anión que están muy ligadas con la viscosidad.

La región de longitudes de onda más cortas del infrarrojo cercano (800-1100nm) es muy útil para el análisis de la capacidad que tienen los líquidos iónicos de absorber agua.

De los primeros resultados con las mezclas de IL con agua se concluye que el tetrafluoroborato de 1-(2-hidroxietil)-3-metilimidazolio (IL41) es totalmente soluble en agua y el anión bis(trifluorometilsulfonil)imida (TF_2N^-) tiene poca tendencia a interaccionar con las moléculas de agua siendo así los otros tres líquidos iónicos inmiscibles en agua.

La capacidad de absorber agua se modifica considerablemente según la fracción másica de agua presente en la mezcla y no se observa un efecto de la temperatura en los espectros analizados.

6.b. Conclusions

In this work, it can be concluded that the near infrared spectroscopy, together with the principal component analysis, is a good tool to analyze the effect of the temperature in the spectrum of the IL considered.

From the results discussed, it is concluded that in ionic liquids the cation-cation interactions decrease as the temperature increases and cation-anion interactions are favored which are closely linked to the viscosity.

The region of short wavelengths in the near infrared (800-1100nm) is very useful for the analysis of the capacity to absorb water of each ionic liquid.

From the first results with the IL-water mixtures it is concluded that 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (IL41) is completely soluble in water and the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (TF2N-) anion has little tendency to interact with the water molecules thus being the other three ionic liquids immiscible in water.

The capacity to absorb water is considerably modified according to the mass fraction of water present in the mixture and no effect of the temperature on the analyzed spectra is observed.

7. Bibliografía

- (1) Domanska, U. General review of ionic liquids and their properties. En *Ionic liquids in chemical analysis*; Koel, M., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2009; pp 1-72.
- (2) Zhang, S.; Qi, X.; Ma, X.; Lu, L.; Zhang, Q. Investigation of cation – anion interaction in ion pairs by density functional theory calculations and experiments. *J. Phys. Org. Chem* **2012**, 25 (July 2011), 248-257 DOI: 10.1002/poc.1901.
- (3) Knorr, A.; Stange, P.; Fumino, K.; Weinhold, F.; Ludwig, R. Spectroscopic Evidence for Clusters of Like-Charged Ions in Ionic Liquids Stabilized by Cooperative Hydrogen Bonding. *Chem Phys Chem* **2016**, 17, 458-462 DOI: 10.1002/cphc.201501134.
- (4) Knorr, A.; Fumino, K.; Bónsa, A.; Ludwig, R. Spectroscopic evidence of «jumping and pecking» of cholinium and H-bond enhanced cation-cation interaction in ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 30978-30982 DOI: 10.1039/c5cp03412d.
- (5) Massart, D. L. (Desiré L.; Vandeginste, B. G. M.; Buydens, L. M. C.; de Jong, S.; Lewi, P. J.; Smeyers-Verbeke, J. *Handbook of chemometrics and qualimetrics. Part A*; Elsevier: Amsterdam, 1997.
- (6) Vandeginste, B. G. M.; Massart, D. L. (Desiré L.; Buydens, L. M. C.; de Jong, S.; Lewi, P. J.; Smeyers-Verbeke, J. *Handbook of chemometrics and qualimetrics. Part B*; Elsevier: Amsterdam, 1998.
- (7) Francesco, F. Di; Calisi, N.; Creatini, M.; Melai, B.; Salvo, P.; Cinzia, C. Water sorption by anhydrous ionic liquids. *Green Chem.* **2011**, 13, 1712-1717 DOI: 10.1039/c1gc15080d.
- (8) Tran, C. D.; Lacerda, S. H. D. E. P.; Oliveira, D. Absorption of Water by Room-Temperature Ionic Liquids: Effect of Anions on Concentration and State of Water. *Applied Spectrosc.* **2003**, 57 (2), 152-157.
- (9) Kirchner, B.; Clare, B.; Welton, T. Synthesis, Purification and Characterization of Ionic Liquids. En *Ionic liquids*; Kirchner, B., Ed.; Springer: Berlin, 2009; pp 1-40.

- (10) Osborne, B. G.; Fearn, T.; Hindle, P. T. (Peter T. .; Osborne, B. G. *Practical NIR spectroscopy with applications in food and beverage analysis*; Longman Scientific & Technical: England, 1993.
- (11) Workman, J.; Weyer, L. *Practical guide and spectral atlas for interpretive near-infrared spectroscopy*; CRC Press, 2012.
- (12) Nabiev, S. S.; Ivanov, S. V.; Ponurovskii, Y. Y. Near IR TDLS study of HF first overtone line shape. I. Experimental results. *Atmos. Ocean. Opt.* **2012**, 25 (1), 19-26 DOI: 10.1134/S1024856012010101.
- (13) Nabiev, S. S.; Ivanov, S. V.; Ponurovskii, Y. Y. Near IR TDLS study of the HF first overtone line shape. II. Theoretical analysis. *Atmos. Ocean. Opt.* **2012**, 25 (2), 118-126 DOI: 10.1134/S1024856012020121.