



Ionische Flüssigkeiten: nicht nur strukturell, sondern auch dynamisch heterogen**

Zhuan-Ping Zheng, Wen-Hui Fan, Soham Roy, Kamila Mazur, Andreas Nazet, Richard Buchner, Mischa Bonn und Johannes Hunger*

Abstract: Die komplexe und heterogene Struktur von ionischen Flüssigkeiten wurde in den vergangenen Jahren aufgezeigt, ihre Auswirkung auf die Dynamik blieb jedoch offen. Hier verwenden wir Femtosekunden-IR-Spektroskopie, um die lokale strukturelle Dynamik in protischen Alkylammonium-basierten ionischen Flüssigkeiten aufzuklären. Die Strukturrelaxation nach einem ultraschnellen Temperatursprung, der auf die Schwingungsanregung und Schwingungsrelaxation der N-D- (oder N-H-Streckschwingung) folgt, ist in den ionischen und hydrophoben Unterstrukturen sehr unterschiedlich. Die Dynamik der ionischen Domänen wird durch die Länge der Alkylkette kaum beeinflusst und ist folglich von der Viskosität entkoppelt. Die Relaxation in den hydrophoben Bereichen, die durch die Dynamik der C-H-Streckschwingung zugänglich ist, ist um einen Faktor zwei schneller als die Dynamik in den ionischen Bereichen und zeigt eine bemerkenswert niedrige thermische Aktivierungsenergie.

Aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften,^[1,2] wie der hohen thermischen Stabilität, des großen elektrochemischen Fensters und anderer nützlicher Merkmale, werden bei Raumtemperatur flüssige Salze (RTFS) vielfältig eingesetzt,^[3–5] beispielsweise in der Solarenergiegewinnung,^[5] als Wärmetransportmedien und auch als Reaktionsmedien. Obwohl RTFS makroskopisch homogen sind, erwiesen sie sich als mikroskopisch heterogen, mit ionischen und hydrophoben Domänen.^[6,7] Diese Heterogenität eröffnet neue

Möglichkeiten in den Materialwissenschaften,^[8] und es wird angenommen, dass sie die Ursache für das Versagen makroskopischer Theorien zur Vorhersage von Reaktionsgeschwindigkeiten in RTFS ist.^[9] Da die strukturelle Reorganisation um einen Reaktionspartner und das Vermögen, freigesetzte Energie abzuführen, die Reaktionsgeschwindigkeit in einem Medium weitgehend beeinflussen,^[10] nimmt man an, dass die Vorhersagen der Reaktionsgeschwindigkeiten an der Heterogenität der RTFS scheitern. Trotz der offensichtlichen Relevanz der lokalen Energie- und Struktur-dynamik ist erstaunlich wenig über den Einfluss der strukturellen Heterogenität auf derartige lokale Dynamiken bekannt.^[9]

Hier untersuchen wir mithilfe der Femtosekunden(fs)-Infrarotspektroskopie systematisch den Einfluss der Heterogenität auf die Energiedissipation und die lokale Strukturrelaxation nach einem sehr schnellen Temperatursprung.^[11] Durch Untersuchung der thermischen Relaxation in den ionischen und hydrophoben Domänen mit molekularer Spezifität und gleichzeitiger, systematischer Änderung der Alkylkettenlänge in Alkylammoniumformiaten erhalten wir einen detaillierten Einblick in die lokale Dynamik von RTFS.

In der ersten Reihe von Experimenten untersuchen wir die N-D-Streckschwingung von isotonenmarkiertem Ethylammoniumformiat (EAF, $[C_2H_5NH_{3-3x}D_{3x}]^+[COOH]^-$) mit verschiedenen Isotopenaustauschverhältnissen, $x = D/(D + H)$. Mit einem durchstimmbaren, starken fs-IR-Anregungspuls mit dem Intensitätsmaximum bei 2260 cm^{-1} erzeugen wir eine Population im ersten angeregten Schwingungszustand ($v = 1$), die zu einer Abnahme der Absorption aus dem Grundzustand führt ($v = 1 \leftarrow 0$). Diese verringerte Absorption, die wir mit einem zweiten, zeitlich verzögerten Infrarotpuls messen, kann man in den isotropen transienten Spektren (d.h. das Differenzspektrum zwischen angeregter und nicht angeregter Probe) bei kurzen Verzögerungszeiten in Abbildung 1a sehen: Kurz nach der Anregung (0.2 ps; Abbildung 1a) zeigt das transiente Spektrum vornehmlich eine Abnahme der Absorption bei 2240 cm^{-1} ($\Delta\alpha_{\text{iso}} < 0$). Der zeitlichen Entwicklung dieses Signals (Abbildung 1b) kann man entnehmen, dass die Anregung sehr kurzlebig und bei ca. 2 ps vollständig abgeklungen ist. Während des Abklingens der Anregung wird die absorbierte Energie in Moden mit niedrigerer Energie verteilt und führt letztlich zu einem Anstieg der Temperatur um einige Kelvin im Fokus des Lasers.^[12] Als Antwort auf diese thermische Anregung zeigen RTFS eine Strukturrelaxation (z.B. thermische Ausdehnung).^[13,14] Solche Strukturänderungen führen zu einer Aufweitung der intermolekularen Abstände und haben deshalb eine Blauverschiebung der N-D-Schwingungsfrequenz zur Folge, wes-

[*] Z. Zheng, S. Roy, Dr. K. Mazur, Prof. M. Bonn, Dr. J. Hunger
Arbeitskreis Molekulare Spektroskopie
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
E-Mail: hunger@mpip-mainz.mpg.de

Z. Zheng, Prof. W. Fan
State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics
Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics
Chinese Academy of Sciences (China)

A. Nazet, Prof. R. Buchner
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Universität Regensburg (Deutschland)

S. Roy
Graduate School Materials Science in Mainz (Deutschland)

[**] Z. Zheng wurde durch das MPG-CAS Joint Doctoral Promotion Programme (DPP) unterstützt. S. Roy hat ein DFG-Stipendium der Exzellenzinitiative der Graduiertenschule Materialwissenschaften in Mainz (GSC 266) erhalten. Wir danken Marc-Jan van Zadel für technische Unterstützung und Martina Knecht für Ihre Hilfe bei der Probenpräparation.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201409136> zu finden.

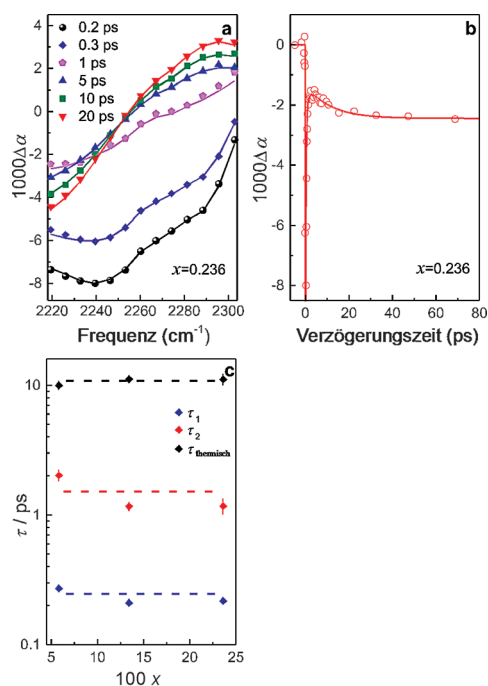


Abbildung 1. a) Isotrope transiente Spektren $\Delta\alpha_{\text{iso}}(\omega)$ bei Frequenzen der N-D-Streckschwingung bei verschiedenen Verzögerungszeiten und b) isotrope transiente Signale $\Delta\alpha_{\text{iso}}(\omega)$ bei $\omega = 2240 \text{ cm}^{-1}$ für EAF (D-Anteil: $x = 0.236$). Die Symbole zeigen experimentelle Daten, die Linien zeigen Kurvenanpassungen mit dem kinetischen Modell (siehe Text). c) Relaxationszeiten für EAF bei verschiedenen Isotopenaustauschwerten $x = 0.058, 0.134$ und 0.236 . Die Fehlerbalken entsprechen einem Anstieg der Summe der Abweichungsquadrate um 2%.

halb sie mit zeitaufgelöster Infrarotspektroskopie verfolgt werden können. Diese langsame thermische Relaxation kann auf einer deutlich längeren Zeitskala (ca. 10 ps) beobachtet werden und zeigt sich in der langsamen Zunahme der Amplitude der transienten Spektren, $\Delta\alpha_{\text{iso}}$ (siehe Abbildungen 1a,b), bei langen Verzögerungszeiten.

Zur quantitativen Analyse verwenden wir ein kinetisches Modell zur Beschreibung der experimentellen isotropen Daten (Details können den Hintergrundinformationen, HI, entnommen werden). Wie bereits zuvor gezeigt,^[13] ist die anfängliche Schwingungsrelaxation bi-exponentiell (τ_1 und τ_2 in unserem Modell, siehe HI) mit anschließender langsamer, thermischer Relaxation mit einer Zeitkonstante $\tau_{\text{thermisch}}$. Wir beobachten eine schnelle Schwingungsrelaxation ($\tau_1 \approx 240 \text{ fs}$, $\tau_2 \approx 1.5 \text{ ps}$) – ähnlich wie bei Ethylammoniumnitrat (EAN)^[13] –, während die thermische Relaxation in EAF mit einer Zeitkonstante $\tau_{\text{thermisch}} \approx 11 \text{ ps}$ stattfindet. Um weitere Einblicke in die Art dieser Thermalisierung zu erhalten, variieren wir die Isotopenzusammensetzung, $x = \text{D}/(\text{D} + \text{H})$ (d.h., wir verändern den mittleren Abstand zwischen den N-D-Oszillatoren in der Probe). Wie Abbildung 1c zu entnehmen ist, sind τ_1 und τ_2 nahezu unabhängig von der Deuteriumkonzentration, was darauf schließen lässt, dass der Mechanismus der Schwingungsrelaxation nur von der lokalen Umgebung des angeregten N-D-Oszillators abhängt. Auch die darauffolgende thermische Relaxation hängt nicht von x ab. Dies legt nahe, dass der mit $\tau_{\text{thermisch}}$ assoziierte Prozess einer lo-

kalen Strukturrelaxation in der direkten Umgebung des N-D-Oszillators entspricht und unabhängig vom mittleren Abstand zwischen den N-D-Chromophoren ist. Dies bedeutet aber auch, dass Wärmediffusion von ursprünglich angeregten zu nicht angeregten N-D-Gruppen nicht signifikant zu $\tau_{\text{thermisch}}$ beiträgt.^[15] Wir möchten anmerken, dass sich die Dynamik bei geringem Isotopenaustausch ($x = 0.05$) leicht von denen bei hohen Deuteriumkonzentrationen unterscheidet (Abbildung 1c). Diese Abweichung hat vermutlich ihren Ursprung in einer schwachen Absorptionsbande in EAF bei 2160 cm^{-1} ($x = 0$, kein D vorhanden; siehe Abbildung S1, HI), die zu den gemessenen Signalen bei kleinen Werten von x beiträgt. Um signifikante Beiträge dieser Hintergrundbande zu vermeiden, konzentrieren wir uns auf Proben mit hohem Isotopenaustausch, da hier der Beitrag dieser Hintergrundbande bei 2160 cm^{-1} vernachlässigbar ist (siehe Abbildung S2, HI). Durch Untersuchung des inversen Systems (Anregung der N-H-Streckschwingung bei 3040 cm^{-1} in EAF mit $x = 0.92$; siehe Abbildung S3, HI) bekräftigen wir, dass die mit $\tau_{\text{thermisch}}$ einhergehende Dynamik der lokalen Äquilibration der ionischen Ammoniumgruppe entspricht. Wie in Abbildung 2a zu

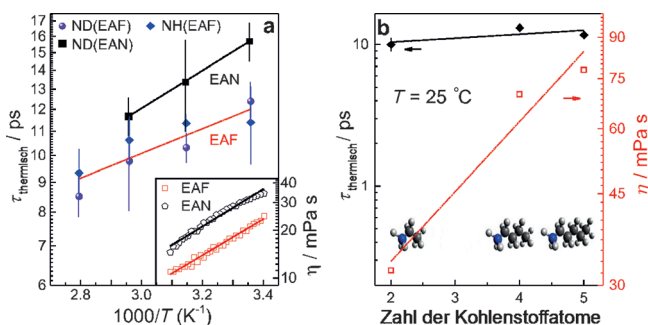


Abbildung 2. a) Thermische Äquilibrationszeiten und Viskosität (Einschub) in EAF und EAN. Die Symbole stellen experimentelle Werte dar, und die Linien zeigen Arrhenius-Kurvenanpassungen. b) Thermische Äquilibrationszeiten und Viskosität für verschiedene Längen der hydrophoben Seitenkette. Die Linien dienen der Augenführung. Die Fehlerbalken entsprechen einem Anstieg der Summe der Abweichungsquadrate um 2%. Viskositätswerte wurden der Literatur entnommen.^[18,20]

sehen ist, stimmen die für die N-H- und die N-D-Streckschwingung gemessenen Äquilibrationszeiten nach dem schnellen Temperatursprung überein.^[16] Dies ist mit der Annahme vereinbar, dass die mit $\tau_{\text{thermisch}}$ einhergehende Dynamik der thermischen Äquilibration der Ammoniumgruppe entspricht.

Um tiefere Einblicke in den zugrundeliegenden molekularen Mechanismus der thermischen Äquilibration zu erhalten, untersuchen wir die Temperaturabhängigkeit von $\tau_{\text{thermisch}}$. Mithilfe der Arrhenius-Auftragung in Abbildung 2a erhalten wir eine Aktivierungsenergie von $E_A(\tau_{\text{thermisch}}) = (4.7 \pm 1.0) \text{ kJ mol}^{-1}$.^[17] Wie bereits zuvor erwähnt führt die Relaxation nur zu Änderungen im Spektrum der N-D- oder N-H-Streckschwingung, wenn sich der intermolekulare Abstand zwischen der Ammoniumgruppe und dem Anion ändert. Daher kann man annehmen, dass die Äquilibration auf molekularer Ebene einer lokalen Translation der Ionen

entspricht. Es ist daher aufschlussreich, unsere Befunde mit der thermischen Aktivierung der Viskosität (Translation unter Scherung; siehe Einschub in Abbildung 2a) zu vergleichen. Interessanterweise zeigt die Scherviskosität eine weitaus höhere Aktivierungsenergie (für EAF, $E_A = (22.1 \pm 0.5) \text{ kJ mol}^{-1}$) als die thermische Äquilibration $E_A(\tau_{\text{thermisch}})$, was darauf schließen lässt, dass die energetische Barriere für die mit $\tau_{\text{thermisch}}$ verknüpfte Translation geringer ist als die der Scherung. Der Unterschied ist vermutlich nicht sehr überraschend, da die Umstrukturierung nach thermischer Anregung lokal begrenzt ist, im Unterschied zur weitreichenden Translation durch Scherung. Eine ähnliche Reduktion der Aktivierungsbarriere findet man auch bei Ethylammoniumnitrat.^[13] Analog zu unseren Beobachtungen für EAF ist die Aktivierungsenergie der thermischen Äquilibration in EAN ($E_A = (6.2 \pm 0.1) \text{ kJ mol}^{-1}$)^[13,17] viel geringer als die der Viskosität ($E_A = (22.8 \pm 0.6) \text{ kJ mol}^{-1}$).^[18] Wir möchten anmerken, dass die Absolutwerte von $\tau_{\text{thermisch}}$ in EAN höher sind, im Einklang mit der höheren Viskosität (gegenüber der von EAF). Dies bedeutet, dass das Anion die lokalen intermolekularen Wechselwirkungen und folglich auch die lokale Dynamik entscheidend beeinflusst.

Im Unterschied zum Austausch des Anions, der ausgeprägte Veränderungen von $\tau_{\text{thermisch}}$ (ca. 11 ps in EAF gegenüber ca. 16 ps in EAN^[13] bei 25°C) mit sich bringt, hat eine Verlängerung der Alkylkettenlänge des Kations von Ethylammonium (EA) zu Pentylammonium (PeA)^[19] (siehe Abbildungen S4 und S5, HI) nur wenig Einfluss auf die lokale Dynamik der Ammoniumgruppe, und $\tau_{\text{thermisch}}$ ist in allen untersuchten Alkylammoniumformaten nahezu konstant (Abbildung 2b). Angesichts des Anstiegs der Viskosität um einen Faktor 2.5^[20] von EA zu PeA ist dies umso überraschender (Abbildung 2b). Des Weiteren unterscheidet sich diese Beobachtung vom Verhalten Wasserstoffbrücken-gebundener Alkohole, bei denen die Länge der Alkylkette die thermische Dynamik der Hydroxygruppe merklich beeinflusst.^[14] Wie Streuexperimente zeigen,^[21] geht der Anstieg der Alkylkette in Alkylammoniumformaten mit einer ausgeprägten Vergrößerung der hydrophoben Domänen einher. Unsere Befunde zeigen, dass die lokale Dynamik der ionischen Bereiche der RTFS bemerkenswert unempfindlich auf eine Vergrößerung dieser hydrophoben Domänen reagiert.

Im Umkehrschluss ist es von Interesse, wie schnell die hydrophoben Domänen nach einem schnellen Temperatursprung äquilibrieren. Wir führen entsprechende Experimente durch, in denen wir vornehmlich die N-H-Streckschwingung in EAF mit $x = 0.92$ bei 3040 cm^{-1} anregen, und verfolgen die Dynamik der C-H-Streckschwingung bei 2985 cm^{-1} . Wir beobachten, dass die thermische Relaxation bei der C-H(Alkyl)-Streckschwingung mit einem Wert von $\tau_{\text{thermisch}} \approx 6 \text{ ps}$ bei Raumtemperatur signifikant schneller abläuft (Abbildungen 3 und S6, HI). Diese Zeitkonstante ist gegenüber der für die in den ionischen Domänen befindliche Ammoniumgruppe (ca. 11 ps) um einen Faktor zwei kürzer. Bemerkenswerterweise ist $\tau_{\text{thermisch}}$ bei Frequenzen der C-H-Streckschwingung beinahe temperaturunabhängig und fällt von 6.4 ps bei 25°C auf 6.1 ps bei 85°C ab, was einer Arrhenius-Aktivierungsenergie von nur ca. $(0.7 \pm 0.1) \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[17] entspricht. Der niedrige E_A -Wert zeigt deutlich, dass die Äquilibration

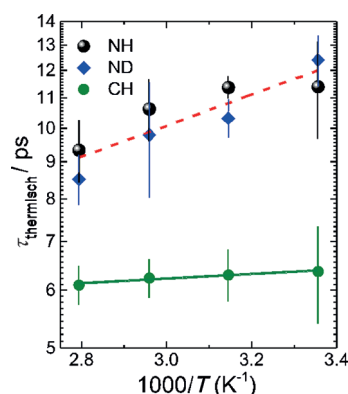


Abbildung 3. Thermische Äquilierungszeiten $\tau_{\text{thermisch}}$ der Ammoniumgruppe, in EAF, bestimmt durch die Dynamik der N-D- und N-H-Streckschwingung, zusammen mit der Dynamik der hydrophoben Domänen (C-H-Streckschwingung) bei verschiedenen Temperaturen. Die Fehlerbalken entsprechen einem Anstieg der Summe der Abweichungsquadrate um 2 %

in den hydrophoben Domänen eine bemerkenswert geringe Aktivierungsbarriere aufweist. Ferner zeigt dieser Befund, dass der amphiphile Charakter des EA-Kations, welcher der strukturellen Heterogenität zugrunde liegt, auch zu verstärkter Heterogenität der Dynamik führt. Unsere Ergebnisse lassen vermuten, dass die hydrophoben Domänen, in denen die molekulare Wechselwirkung von Van-der-Waals Kräften dominiert wird, sehr flexibel sind und sich leicht an die hinzugefügte Energie anpassen können. Im Unterschied dazu machen die Coulomb-Wechselwirkung und die Wasserstoffbrücken zwischen der kationischen Ammoniumgruppe und den Anionen die ionische Unterstruktur sehr steif, sodass für das Aufbrechen und Wiederbilden dieser starken intermolekularen Kräfte eine höhere Aktivierungsenergie benötigt wird. Diese steife Struktur ist vermutlich eine direkte Folge des durch die gerichteten Wasserstoffbrücken verursachten anisotropen Potentials um die ionischen Gruppen.^[22,23] Unsere Befunde zeigen auch, dass die lokalen Dynamiken, obwohl korreliert, weitgehend von der Viskosität entkoppelt sind. Dies ist im Einklang mit der Ansicht, dass die Viskosität durch die lokalen Wechselwirkungen und durch die Größe der hydrophilen und hydrophoben Domänen (die RTFS ihre spezielle Struktur geben) bestimmt wird, wogegen die Dynamik in der Flüssigkeit vor allem durch die lokalen intermolekularen Wechselwirkungen bestimmt wird.

Zusammenfassend haben wir die Strukturrelaxation in RTFS nach einem schnellen Temperatursprung untersucht, der durch Schwingungsanregung und darauffolgende Relaxation erzeugt wird. Wir beobachten, dass diese Strukturrelaxation eher lokal stattfindet. Die Relaxation der Ammoniumgruppe innerhalb der ionischen Unterstrukturen hängt stark vom Gegenion ab, wogegen die Größe der Alkylgruppe nur wenig Einfluss auf diese Dynamik nimmt. Dies lässt darauf schließen, dass die lokale Dynamik in den ionischen Domänen unabhängig von der Größe der hydrophoben Domänen ist. Innerhalb der hydrophoben Domänen sind die molekularen Wechselwirkungen schwächer, und somit erfolgt die Äquilibration schneller. Daher zeigen unsere Befunde, dass ionische Flüssigkeiten nicht nur strukturell heterogen

sind, sondern auch erheblich unterschiedliche Dynamiken in den verschiedenen Unterstrukturen zeigen. Dies wirkt sich auf die Effizienz von RTFS als Reaktionsmedien aus, da die lokale Strukturdynamik und die Fähigkeit, freigesetzte Energie aufzunehmen, Reaktionsgeschwindigkeiten beeinflussen. Unser Befund könnte eine Erklärung dafür liefern, weshalb auf makroskopischen Eigenschaften beruhende Vorhersagen der Reaktionsgeschwindigkeit in RTFS fehlschlagen. Er könnte ferner dazu beitragen, die eher komplizierte Solvatationsdynamik^[24] in diesen Systemen zu verstehen. Die heterogene thermische Dynamik ist vermutlich auch der Grund für den ungewöhnlichen Wärmetransport in RTFS,^[25] der ihre Anwendung als Elektrolyte oder Medien zur Wärmespeicherung nachhaltig beeinflusst.

Eingegangen am 15. September 2014

Online veröffentlicht am 19. November 2014

Stichwörter: Ionische Flüssigkeiten · IR-Spektroskopie · Thermische Äquilibration

- [1] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, *35*, 1475–1517.
- [2] T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 206–237.
- [3] M. Petkovic, K. R. Seddon, L. P. N. Rebelo, C. S. Pereira, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1383–1403.
- [4] C. Giorgio, C. Chiappe, *Green Chem.* **2014**, *16*, 2375–2385.
- [5] M. H. Chakrabarti, F. S. Mjalli, I. M. AiNashef, M. A. Hashim, M. A. Hussain, L. Bahadori, C. T. J. Low, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *30*, 254–270.
- [6] E. J. Maginn, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 373101.
- [7] O. Russina, A. Triolo, L. Gontrani, R. Caminiti, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 27–33.
- [8] C. C. Weber, A. F. Masters, T. Maschmeyer, *Green Chem.* **2013**, *15*, 2655–2679.
- [9] E. W. Castner, C. J. Margulis, M. Maroncelli, J. F. Wishart, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2011**, *62*, 85–105.
- [10] R. A. Marcus, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 599–610.
- [11] H. J. Bakker, J. L. Skinner, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1498–1517.
- [12] D. J. Shaw, M. R. Panman, S. Woutersen, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 227401.
- [13] J. Hunger, T. Sonnleitner, L. Liu, R. Buchner, M. Bonn, H. J. Bakker, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3034–3038.
- [14] A. J. Lock, S. Woutersen, H. J. Bakker, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 1238–1243.
- [15] Man beachte, dass für thermische Diffusion von angeregten zu nicht angeregten N-D-Gruppen eine Abnahme der Amplitude von $\Delta\alpha_{\text{iso}}$ bei längeren Verzögerungszeiten zu erwarten wäre, da die absorbierte Energie über alle Ionen verteilt würde. Folglich nimmt die Energie aller N-D-Gruppen ab. Dies widerspricht den experimentellen Werten (siehe Abbildung 1 a).
- [16] Die Schwingungsrelaxationen der N-H- und N-D-Streckschwingungen sind vergleichbar (N-H: $\tau_1 \approx 160$ fs, $\tau_2 \approx 1.3$ ps).
- [17] Der Fehler der Aktivierungsenergie wurde durch eine gewichtete lineare Regression der Mittelwerte von $\tau_{\text{thermisch}}$ erhalten. Die maximale und minimale Steigung führen zu einem Fehler von ± 3 kJ mol⁻¹ in der Aktivierungsenergie.
- [18] J. A. Smith, G. B. Webber, G. G. Warr, R. Atkin, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 13930–13935.
- [19] Propylammoniumformiat ist bei Raumtemperatur fest.
- [20] T. L. Greaves, A. Weerawardena, C. Fong, I. Krodkiwska, C. J. Drummond, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22479–22487.
- [21] T. L. Greaves, D. F. Kennedy, A. Weerawardena, N. M. K. Tse, N. Kirby, C. J. Drummond, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 2055–2066.
- [22] T. Peppel, C. Roth, K. Fumino, D. Paschek, M. Köckerling, R. Ludwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6661–6665; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6791–6795.
- [23] A. Stark, M. Brehm, M. Brüssel, S. B. Lehmann, A. S. Pensado, M. Schöppke, B. Kirchner, *Top. Curr. Chem.* **2013**, *1*–39.
- [24] A. Samanta, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1557–1562.
- [25] K. Yoshida, K. Iwata, Y. Nishiyama, Y. Kimura, H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 104504.