



Computer-gestütztes Design ionischer Flüssigkeiten zur CO₂-Absorption**

Dzmitry S. Firaha, Oldamur Hollóczki* und Barbara Kirchner*

Abstract: Ionische Flüssigkeiten (ILs) variieren stark in ihrer Wechselwirkung mit CO₂. Es wird ein einfaches theoretisches Verfahren vorgeschlagen, mit dem sich das Absorptionsverhalten von ILs vorhersagen lässt. Während starke Wechselwirkungen der IL-Anionen mit CO₂ chemische Absorption bedeuten, weisen schwache auf physikalische Absorption hin. Eine Abschätzung mit klarer Trennung zwischen chemischer und physikalischer Absorption kann leicht erhalten werden, indem die Geometrie in Gegenwart eines Solvationsmodells optimiert wird statt wie bisher nur in der Gasphase. Aus diesen solvatisierten Geometrien lassen sich Gibbs-Energien erhalten, die sehr gut mit experimentellen Werten übereinstimmen. Somit können die berechneten Gibbs-Energien mit vermessenen Kapazitäten korreliert werden. Vielversprechende Anionen für den Entwurf von ILs für reversible chemische CO₂-Absorption können durch berechnete Gibbs-Reaktionsenergien definiert werden. Für diese Kandidaten lassen sich wiederum die Kapazitäten aus der eben erwähnten Korrelation abschätzen.

Ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs) eignen sich als Lösungsmittel für die Absorption von CO₂ aus verschiedenen Abfallgasen – eine Eigenschaft, die im letzten Jahrzehnt für starkes Interesse sowohl von akademischer als auch von technologischer Seite gesorgt hat. Um bezüglich des Transports und der Regenerierung eine maximale Energiebedarfseffizienz zu erhalten, sollten die Werte der Absorptionseenthalpie in einem relativ engen Bereich liegen,^[1–3] wobei sie natürlich je nach Ziel und Umständen davon abweichen können. Wegen der sehr großen Vielfalt von ILs (die geschätzte Zahl von potenziellen IL-Kandidaten beläuft sich auf 10¹⁵) können die Löslichkeit und die Absorptionseenthalpie des Schadstoffs stark modifiziert werden. Hierin liegt die Möglichkeit einer Anpassung an spezielle Prozesse. Auf der anderen Seite bereitet die große Anzahl an ILs Schwierigkeiten beim heuristischen Design, insofern als viel Material und Aufwand benötigt werden.

Ein möglicher Ausweg aus dieser Situation besteht darin, eine einfache Computer-gestützte Prozedur zu entwickeln, die eine Abschätzung der Löslichkeit des vorhandenen Gases in der besagten IL und damit ein Auswählen aus vielen Kandidaten ermöglicht. Gleichzeitig werden mithilfe gezielter Veränderung der IL-Struktur die Eigenschaften zum gewünschten Wert hin abgestimmt, und somit wird die beste neue Substanz für eine experimentelle Inspektion ausgewählt. Aus diesem Grund wurden in den vergangenen Jahren sehr viele theoretische Daten publiziert, wobei man darauf abzielte, die CO₂-IL-Wechselwirkung in der Tiefe zu verstehen, und auch darauf, das experimentelle Absorptionsverhalten vorhersagbar zu machen. Aus diesem Grund wurden Bindungsenergien mit Löslichkeiten^[4,5] und mit Kapazitäten^[6] korreliert. Es wurden weiterhin Gasphasen-Reaktionseenthalpien^[2] aus Berechnungen elektronischer Strukturen bestimmt, um den experimentellen Wert entweder gut zu treffen oder diesen gar vorherzusagen.^[3]

Durch Ab-initio-Simulationsstudien^[7] weiß man, dass IL-Kationen nur schwache, dafür aber zahlreiche Dispersions-Wechselwirkungen mit dem CO₂-Molekül eingehen, während die Anionen häufig nur in einer spezifischen, aber sehr viel stärkeren Beziehung zum CO₂-Molekül stehen,^[7–9] die man generell als ein Lewis-Säure-Base-Paar – CO₂-Anion-Paar – verstehen kann. Obwohl vermutet wird, dass beide Wechselwirkungen insgesamt ähnlich stark in der Lösung sind,^[7] werden zur Veränderung der CO₂-Löslichkeit häufiger die Anionen bearbeitet,^[10] da die eben erwähnte starke und sehr ausgerichtete Wechselwirkung enorm von den Moleküleigenschaften des Anions abhängt, z. B. seiner Basizität.^[11]

Hier wird ein einfaches Verfahren vorgeschlagen, das auf Geometrien von solvatisierten Molekülen beruht, die wiederum Gibbs-Energien in guter Übereinstimmung mit dem Experiment liefern und hervorragende Korrelationen zu den experimentell beobachtbaren Kapazitäten (mol CO₂ pro mol IL) ermöglichen. Gleichzeitig wird eine Charakterisierung der Wechselwirkungen erreicht, die ein weiteres Abstimmen von verwandten IL-Absorptions-Kandidaten möglich macht. Als Ergebnis dieser Studie präsentieren wir mehrere neuartige ILs, die voraussichtlich exzellente Absorptionseigenschaften vorweisen werden.

Die hier berechneten Bindungsenergien liegen zwischen 0 und –250 kJ mol^{–1} für die Gasphase sowie zwischen 0 und –160 kJ mol^{–1} für die solvatisierten Geometrien. Winkel für das CO₂-Molekül im Komplex zwischen 130 und 180° werden für beide Rechnungen gefunden (Abbildung 1). Für die chemische Reaktion, die CO₂ bindet, wird eine wesentliche Krümmung des ansonsten linearen Gasmoleküls erwartet – ähnlich dem Extrembeispiel des basischen Hydroxidations,

[*] D. S. Firaha, Dr. O. Hollóczki, Prof. Dr. B. Kirchner
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Universität Bonn, Mulliken Center for Theoretical Chemistry
Beringstraße 4 + 6, Bonn, 53115 (Deutschland)
E-Mail: kirchner@thch.uni-bonn.de
holloczki@gmail.com

[**] Wir danken für finanzielle Unterstützung durch den DAAD (für D.F.) sowie durch die DFG über das Projekt KI-768/12-1 und das SPP 1708.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201502296> zu finden.

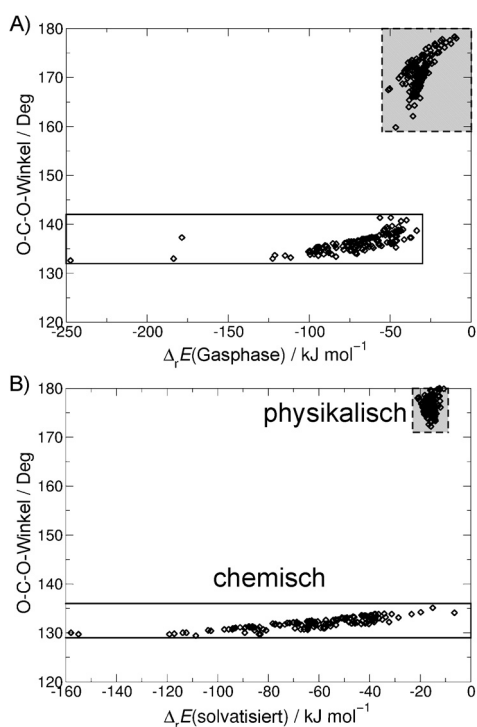


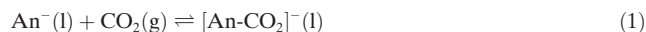
Abbildung 1. Bindungsenergie gegen den O-C-O-Winkel im Anion-CO₂-Komplex. A) Die Bindungsenergie wurde durch Standard-Geometrie-Optimierung in der Gasphase (isoliertes Molekül) erhalten. B) Die Bindungsenergie wurde aus einer Optimierung in Gegenwart eines Kontinuummodells (siehe auch Hintergrundinformationen) erhalten. Der Vergleich von (A) und (B) zeigt, dass durch die solvatisierten Geometrien ein sehr viel ausgeprägteres Bild erhalten wird.

bei dem die Reaktion zum Hydrogencarbonatanion mit einem O-C-O-Winkel von ca. 130° führt.

Interessanterweise lassen sich, wenn man den O-C-O-Winkel gegen die zugehörigen Bindungsenergien aufträgt, zwei klar getrennte Bereiche mit zwei verschiedenartigen Komplexarten (Kästen mit weißem und grauem Hintergrund in Abbildung 1) identifizieren. Eine Gruppe von Anionen bewirkt weniger als 10° Beugung des CO₂-Moleküls, während die andere Gruppe untersuchter Strukturen viel deutlichere Abweichungen von der Linearität zeigt. Die beiden Komplexsorten lassen sich jeweils der chemischen (weißer Kasten) und physikalischen (grauer Kasten) Absorption zuordnen; somit erhält man durch diesen Ansatz ein exaktes Kriterium für den Begriff „chemisch“ im vorliegenden Prozess. Unten wird gezeigt, dass die solvatisierten Geometrien zu einer viel besseren Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen führen, während die Gasphasenwerte fehlerhaftes Verhalten aufweisen. Aus diesen Ergebnissen lernt man auch, dass sich ein guter Kandidat für die CO₂-Absorption eher bei den chemisch absorbierenden Anionen finden lässt, denn das Bindungsenergie-Intervall dieser Anionen ist viel breiter, was die Anpassung der Flüssigkeit an den gewünschten Prozess erleichtert.

Auch wenn die Kationen sehr viele und damit insgesamt starke Wechselwirkungen^[7] mit dem gelösten Gasmolekül eingehen, weiß man durch bisherige experimentelle Untersuchungen,^[9,12,13] dass sich die Absorptionseigenschaften

leichter durch die Modifikation der Anionen einstellen lassen – es sei denn, man wählt auch beim Kation den Weg der chemischen Absorption.^[7,17] Somit hilft die Kenntnis der Enthalpie der Bindungsreaktion (1) als Maßstab. Ein Wert



für die Gleichgewichtskonstante von > 1 zeigt eine beachtliche Absorptionskapazität der IL bei Raumtemperatur und mäßigem Druck an,^[3] dies erfordert wiederum eine Gibbs-Reaktionsenergie ($\Delta_r G_{\text{exp}}$) von –20 bis 6 kJ mol⁻¹ für die Hinreaktion. Stärkere Bindungsenergien würden den Desorptionsprozess verhindern. Um nun diese Werte abschätzen zu können, wird ein Ansatz verfolgt, der im Unterschied zu früheren Studien^[2,3,14,15] die thermische Korrektur für die relevanten Spezies der Reaktion (1), nämlich Anion (An⁻) und [An-CO₂]⁻, berücksichtigt und dem Beitrag des Lösungsmittels^[16] dadurch Rechnung trägt, dass die IL durch eine [Cat][An]-Gruppe (Cat = Kation) genähert wird (siehe Hintergrundinformationen für weitere Details).

Für eine Reihe von Anionen, für die mit je dem gleichen Kation (Trihexyltetradecylphosphonium, [P_{6,6,6,14}]⁺) auch $\Delta_r G_{\text{exp}}$ -Daten vorhanden sind, werden die berechneten und experimentellen^[3] Werte in Tabelle 1 gezeigt. Die beiden

Tabelle 1: Berechnete Reaktions-Gasphasenenthalpie ($\Delta_r H$), solvatisierte Gibbs-Energien ($\Delta_r G_{\text{ber}}$) und abgeleitete^[a] experimentelle Gibbs-Energien ($\Delta_r G_{\text{exp}}$) bei 298.15 K für die Reaktion (1) und die Anionen von Lit. [3]. Kugel-Stab-Darstellungen der zugehörigen Abkürzungen finden sich in Abbildung 2A. Alle Energien in kJ mol⁻¹.

Anion ^[b]	$\Delta_r H$	$\Delta_r G_{\text{ber}}$	$\Delta_r G_{\text{exp}}$	abs. Kap. ^[c]
[Inda] ⁻	–63	–26	–16	0.92
[Bnlm] ⁻	–67	–23	–13	0.91
[6-Br-Bnlm] ⁻	–57	–11	–9	0.90
[2-CN-Pyr] ⁻	–47	–7	–6	0.88
[3-CF ₃ -Prz] ⁻	–52	–9	–6	0.87
[1,2,4-Tril] ⁻	–60	–9	–4	0.76
[2-SCH ₃ -Bnlm] ⁻	–48	1	–3	0.72
[3-Me-5-CF ₃ -Prz] ⁻	–49	3	–2	0.63
[1,2,3-Tril] ⁻	–53	–1	2	0.25

[a] Die experimentelle Gleichgewichtskonstante aus Lit. [3] wurde verwendet, um $\Delta_r G_{\text{exp}}$ bei 293 K zu berechnen. [b] Erklärung der Abkürzungen und weitere Details siehe Hintergrundinformationen. [c] Absorptionskapazitäten in mol CO₂ pro mol IL. Die Daten wurden auf den Druck von 0.9 bar der beiden benachbarten experimentellen Punkte aus Lit. [1, 3] interpoliert.

$\Delta_r G$ -Spalten stimmen sowohl in absoluten Werten als auch im Trend, mit einer größten absoluten Differenz von 10 kJ mol⁻¹, sehr gut überein. Dies bedeutet, dass mögliche Kandidaten in einen Bereich von –30 bis 16 kJ mol⁻¹ kollabieren. Diese hervorragende Übereinstimmung stützt deutlich den Vergleich von Theorie und Experiment, während sie es ermöglicht, die detaillierten Vorgänge der IL-CO₂-Wechselwirkung auf molekularer Ebene zu verstehen. Offensichtlich bewirkt die Substitution der Anionen mit elektronenziehenden (–I- und –M-Effekt) oder elektronschiebenden Gruppen (+I- und +M-Effekt) eine Veränderung von Kapazität und $\Delta_r G$ auf logische Weise. Wird beispielsweise der aromatische Ring

des Anions mit einem Bromatom substituiert, wie in $[6\text{-Br-BnIm}]^-$ im Vergleich zu $[\text{BnIm}]^-$, äußert sich dies in einer Verringerung der Absorptionseigenschaften und somit in einer leicht reduzierten Kapazität. Wird eine sperrige SCH_3 -Gruppe zwischen die beiden Stickstoffatome addiert, wie im $[2\text{-SCH}_3\text{-BnIm}]^-$ -Anion, führt dies zu schlechteren Absorptionseigenschaften als beim $[6\text{-Br-BnIm}]^-$ -Anion. Der +I-Effekt der Me-Gruppe in $[3\text{-Me-5-CF}_3\text{-Prz}]^-$ gegenüber $[3\text{-CF}_3\text{-Prz}]^-$ wirkt sich wegen der sterischen Hinderung unvorteilhaft aus, was in den zusätzlichen Strukturen der beiden Carboxylatkomplexe und ihrem Rotationsprofil (Abbildung 2) zu sehen ist. Es ist wichtig festzustellen, dass die häufig zum Vergleich mit $\Delta_r G_{\text{exp}}$ angewendeten $\Delta_r H$ -Werte^[2,3,14,15] viel schlechter übereinstimmen, weil diesen Werten sowohl die Solvatations- als auch die Entropiekorrektur fehlt.

Abbildung 1 zeigt, dass eine Unterscheidung zwischen physikalischer und chemischer Absorption auf Grundlage der Kenntnis von sehr einfachen Energien und berechneten O-C-O-Winkeln möglich ist. Dabei muss aber beachtet werden, dass, wie Tabelle 2 belegt, in der einige kritische phenolatbasierte ILs gelistet sind, die richtigen Geometrien verwendet werden. Experimentelle Kapazitäten lassen klar in allen Fällen auf chemische Absorption^[14] schließen – eine physikalische Absorption bei gleichen Bedingungen würde

Tabelle 2: O-C-O-Winkel, Gibbs-Reaktionsenergie ($\Delta_r G_{\text{ber}}$) bei solvatisierten Geometrien und die experimentelle CO_2 -Absorptionskapazität für Trihexyltetradecylphosphonium-ILs.^[a] Kugel-Stab-Modelle der Phenolat-anionen in Abbildung 2 C.

Anion	O-C-O-Winkel		$\Delta_r G_{\text{ber}}$	Kapazität ^[a]
	gas.	solv.		
$[3\text{-NMe}_2\text{-PhO}]^-$	138	132	−3	0.94
$[4\text{-MeO-PhO}]^-$	137	132	−14	0.92
$[4\text{-Me-PhO}]^-$	138	132	−9	0.91
$[\text{PhO}]^-$	138	132	−7	0.85
$[4\text{-Cl-PhO}]^-$	140	132	0	0.82
$[3\text{-Cl-PhO}]^-$	141	132	12	0.72
$[2\text{-Cl-PhO}]^-$	164	132	11	0.67
$[4\text{-CF}_3\text{-PhO}]^-$	166	133	16	0.61
$[2,4\text{-Cl}_2\text{-PhO}]^-$	167	133	19	0.48
$[4\text{-NO}_2\text{-PhO}]^-$	171	134	32	0.30
$[2,4,6\text{-Cl}_3\text{-PhO}]^-$	171	134	39	0.07

[a] Daten von Lit. [14]. Für die $[\text{P}_{6,6,6,14}][4\text{-NO}_2\text{-PhO}]$ -ILs wurde die CO_2 -Kapazität bei 20 °C bestimmt, während die restlichen ILs bei 30 °C vermessen wurden.

0.04 mol CO_2 pro mol IL nicht übersteigen. Zudem belegen gemessene FT-IR-Spektren zusätzliche Peaks bei $\tilde{\nu} \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ ^[14,17] während ^{13}C -NMR-Spektren neue Banden bei $\delta = 161 \text{ ppm}$ im Verlauf der CO_2 -Absorption aufweisen und somit auch die Bildung des Carboxylatsalzes^[14]

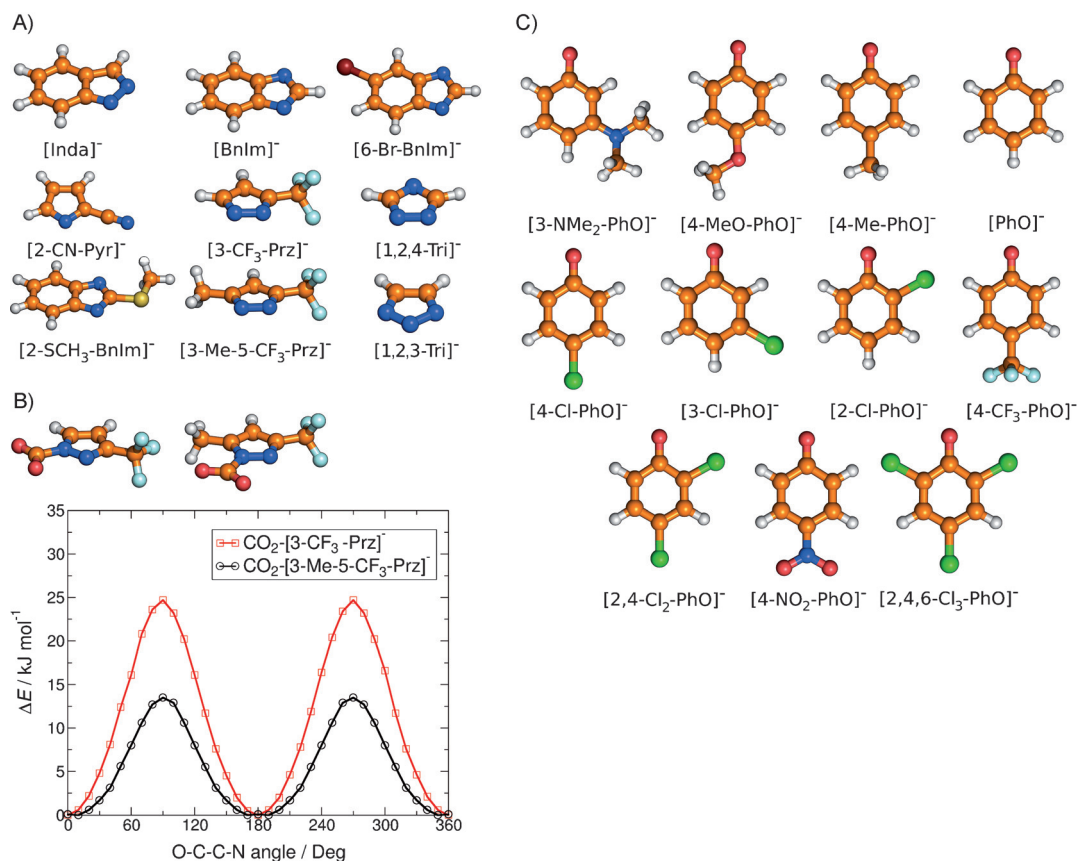


Abbildung 2. Kugel-Stab-Darstellung zusammen mit den Abkürzungen des Anionen-Testsets aus A) Lit. [3] und C) Lit. [14]. Weiß H, braun C, blau N, dunkelrot Br, hellblau F, gelb S, grün Cl. B) Optimierte Geometrien zweier Carboxylatanionen und berechnetes Rotationsprofil für beide. Trotz +I-Effekt kann sterische Hinderung die Kapazität verringern. Die Abkürzungen Ph, Pyr usw. werden hier entgegen den IUPAC-Empfehlungen auch für substituierte Reste verwendet, z. B. steht Ph auch für C_6H_4 und C_6H_3 .

belegen. Die Gasphasengeometrien (O-C-O-Winkel in Tabelle 2) können diese Tendenz nicht widerspiegeln, aber interessanterweise verhalten sich die solvatisierten Geometrien gemäß den experimentellen Trends, indem sie Winkel von 133° vorweisen.

Nachdem nun eine einfache Prozedur etabliert wurde, um chemische Absorption zu bestimmen –nämlich der O-C-O-Winkel von solvatisierten Carboxylatgeometrien –, wird eine weitere Verfeinerung zur Vorhersage von passenden CO_2 -Absorbentien vorgeschlagen. Um zu einem solchen prädiktiven Hilfsmittel zu gelangen, werden in Abbildung 3 alle berechneten $\Delta_r G_{\text{ber.}}$ -Werte mit den experimentellen Kapazitäten korreliert, was die Anwendbarkeit des Ansatzes zeigt. Außer bei den 1,2,3-Triazolidanionen (die mit Vorsicht zu behandeln sind), trifft die quadratische Anpassung die Punkte gut genug, um eine Abschätzung zu erhalten und um den Energiebereich von 16 bis -30 kJ mol^{-1} zu bestätigen; man beachte das Konvergenzverhalten bei -30 kJ mol^{-1} .

Um mögliche Azalidkandidaten^[11,18] vorzustellen, wurden optimierte Geometrien und der bekannte $\Delta_r G_{\text{ber.}}$ -Wertebereich verwendet (siehe Abbildung 4, in der die Energien und die abgeschätzten Kapazitäten gezeigt werden). Wegen des abweichenden Verhaltens (Abbildung 3) sollten 1,2,3-Triazolidanionen mit besonderer Vorsicht behandelt werden.

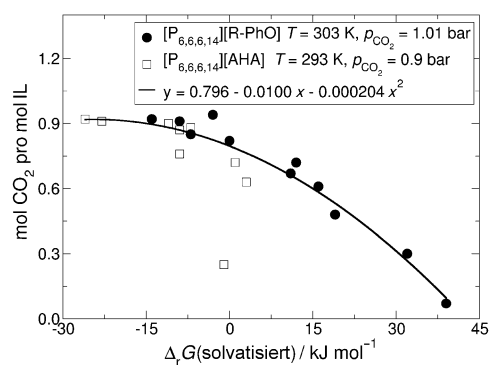


Abbildung 3. Korrelation der berechneten $\Delta_r G_{\text{ber.}}$ -Werte und der Kapazitäten. [R-PhO] steht für die Phenolat anionen aus Tabelle 2 und Abbildung 2 C; [AHA]: aprotische heterocyclische Anionen.

Während die Pyrrolid anionen einen schwachen Trend mit Substitution und gute Kapazitäten im Bereich von 0.81–0.89 (bei Energien von -2 und -8 kJ mol^{-1}) zeigen, erreichen die Pyrazolid anionen höhere Kapazitäten, besonders wenn sie in α -Position mit elektronegativen Atomen substituiert sind. Während die Imidazolid anionen überlegene Kapazitäten (0.91 bei $\Delta_r G_{\text{ber.}} = -17 \text{ kJ mol}^{-1}$) vorweisen, haben die Tri-

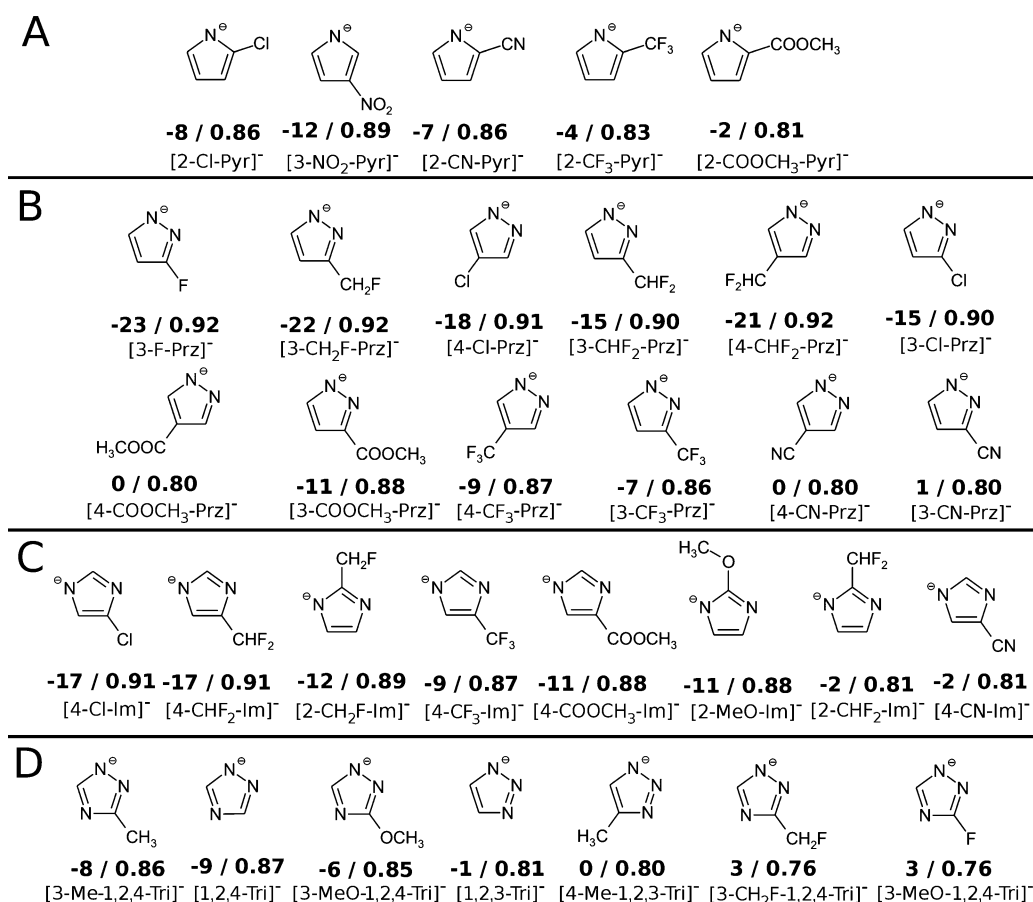


Abbildung 4. Liste der Anionen, die sich zur chemischen Absorption von CO_2 eignen. A) Pyrrolid-basierte Anionen, B) Pyrazolid-basierte Anionen, C) Imidazolid-basierte Anionen, D) Triazolid-basierte Anionen. Die $\Delta_r G_{\text{ber.}}$ -Werte und die berechneten Kapazitäten aus der quadratischen Anpassung der Abbildung 3 sind unter jeder Lewis-Struktur gelistet.

azolidanionen nur moderate (0.76) bis gute (0.86) Kapazitäten.

Fazit: Wenn die berechneten solvatisierten Carboxylat-geometrien O-C-O-Winkel $< 140^\circ$ zeigen, liegt sehr wahrscheinlich eine chemische Absorption vor. Aufbauend darauf lassen berechnete $\Delta_r G_{\text{ber}}$ -Werte und korrelierte Kapazitäten – falls $\Delta_r G_{\text{ber}}$ im Bereich von 16 bis -30 kJ mol^{-1} liegt – auf mögliche Kandidaten für eine gute bis hervorragende chemische Absorption schließen. Mehrere Beispiele vorgeschlagener möglicher Kandidaten können nun durch Experimente getestet werden.

Stichwörter: Absorption · Computerchemie · Ionische Flüssigkeiten · Kohlendioxid

How to cite: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7805–7809
Angew. Chem. **2015**, *127*, 7916–7920

-
- [1] B. Gurkan, B. F. Goodrich, E. M. Mindrup, L. E. Ficke, M. Massel, S. Seo, T. P. Senftle, H. Wu, M. F. Glaser, J. K. Shah, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, W. F. Schneider, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3494–3499.
- [2] C. Wu, T. P. Senftle, W. F. Schneider, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13163–13170.
- [3] S. Seo, M. Quiroz-Guzman, M. A. DeSilva, T. B. Lee, Y. Huang, B. F. Goodrich, W. F. Schneider, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 5740–5751.
- [4] B. L. Bhargava, S. Balasubramanian, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4477–4487.
- [5] S. S. Yamini, A. Khanna, *World Acad. Sci. Eng. Technol.* **2009**, *33*, 539–542, (conference proceedings).
- [6] A. Indarto, J. Palgunadi, *Ionics* **2012**, *18*, 143–150.
- [7] O. Hollóczki, Z. Kelemen, L. Könczöl, D. Szieberth, L. Nyulászi, A. Stark, B. Kirchner, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 315–320.
- [8] C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5300–5308.
- [9] J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6366–6374.
- [10] E. M. Mindrup, W. F. Schneider in *Ionic Liquids: From Knowledge to Application* (Hrsg.: N. V. Plechkova, R. D. Rogers, K. R. Seddon), American Chemical Society, Washington, DC, **2010**, S. 419–430.
- [11] C. Wang, X. Luo, H. Luo, D.-e. Jiang, H. Li, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4918–4922; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5020–5024.
- [12] M. Gonzalez-Miquel, J. Bedia, C. Abrusci, J. Palomar, F. Rodriguez, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 3398–3406.
- [13] L. X. Dang, C. D. Wick, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 6964–6970.
- [14] C. Wang, H. Luo, H. Li, X. Zhu, B. Yu, S. Dai, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2153–2160.
- [15] R. L. Thompson, W. Shi, E. Albenze, V. A. Kusuma, D. Hopkinson, K. Damodaran, A. S. Lee, J. R. Kitchin, D. R. Luebke, H. Nulwala, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 12748–12755.
- [16] S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9955–9964.
- [17] M. Thomas, M. Brehm, O. Hollóczki, Z. Kelemen, L. Nyulászi, T. Pasinszki, B. Kirchner, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 024510.
- [18] C. Wang, H. Luo, D.-e. Jiang, H. Li, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5978–5981; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6114–6117.

Eingegangen am 11. März 2015
Online veröffentlicht am 26. Mai 2015