

UvA-DARE (Digital Academic Repository)

Schnelle kollektive Wasserstoffbrückenbindungsdynamik in Hexafluorisopropanol im Kontext seiner chemischen Aktivität

Caporaletti, F.; Gunkel, L.; Fernandez-Ibanez, M.Á.; Hunger, J.; Woutersen, S.

DOI

[10.1002/ange.202416091](https://doi.org/10.1002/ange.202416091)

[10.1002/anie.202416091](https://doi.org/10.1002/anie.202416091)

Publication date

2024

Document Version

Final published version

Published in

Angewandte Chemie

License

CC BY

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Caporaletti, F., Gunkel, L., Fernandez-Ibanez, M. Á., Hunger, J., & Woutersen, S. (2024). Schnelle kollektive Wasserstoffbrückenbindungsdynamik in Hexafluorisopropanol im Kontext seiner chemischen Aktivität. *Angewandte Chemie*, 136(52), Article e202416091. <https://doi.org/10.1002/ange.202416091>, <https://doi.org/10.1002/anie.202416091>

General rights

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Disclaimer/Complaints regulations

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

UvA-DARE is a service provided by the library of the University of Amsterdam (<https://dare.uva.nl>)



Wasserstoffbrückenbindung Hot Paper

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202416091

doi.org/10.1002/anie.202416091

Schnelle kollektive Wasserstoffbrückenbindungsdynamik in Hexafluorisopropanol im Kontext seiner chemischen Aktivität

Federico Caporaletti,* Lucas Gunkel,* M. Ángeles Fernández-Ibáñez^{https}, Johannes Hunger, und Sander Woutersen

Abstract: Die Verwendung von fluorierten Monoalkoholen, insbesondere von Hexafluorisopropanol (HFIP), als Lösungsmittel kann chemische Reaktion auf spektakuläre Weise beschleunigen. Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass diese erhöhte Reaktivität mit der Wasserstoffbrückenbindungsstruktur dieser Flüssigkeiten zusammenhängt. Hier untersuchen wir die Wasserstoffbrückenbindungsdynamik von HFIP und vergleichen sie mit der seines nicht fluorierten Analogons, Isopropanol. Ultraschnelle Infrarotspektroskopie zeigt, dass die Dynamik einzelner Wasserstoffbrückenbindungen in HFIP etwa doppelt so langsam ist wie in Isopropanol. Überraschenderweise legen dielektrische Spektren das umgekehrte Verhalten für die Dynamik von Wasserstoffbrücken-gebundenen Clustern nahe: kollektive Umlagerungen sind in HFIP dreimal schneller als in Isopropanol. Dieser Unterschied deutet darauf hin, dass die Wasserstoffbrücken-gebundenen Cluster in HFIP kleiner sind als in Isopropanol. Die Unterschiede in der Clustergröße lassen sich durch Unterschiede in den Stärken der Wasserstoffbrückenbindungen erklären. Die geringere Clustergröße in HFIP kann Reaktionen beschleunigen, da die Konzentration der reaktiven, endständigen OH-Gruppen der Cluster erhöht ist, während die schnelle kollektive Dynamik die Geschwindigkeit der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit den Reaktanden begünstigen kann. Die längere Lebensdauer der einzelnen Wasserstoffbrückenbindungen in HFIP kann die Stabilität der Wasserstoffbrücken-gebundenen Cluster erhöhen und damit die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Reaktanden und Lösungsmittel steigern.

Einleitung

Fluorierte Monoalkohole, insbesondere Hexafluorisopropanol (HFIP), können chemische Reaktionen auf spektakuläre Weise beschleunigen, und viele Reaktionen finden nur in diesen Lösungsmitteln statt.^[1–3] Insbesondere im Vergleich zu seinem nicht fluorierten Analogon, Isopropanol, zeigt HFIP eine überlegene Effizienz als Reaktionsmedium.^[4] Ein bekanntes Beispiel sind metallkatalysierte C–H-Funktionalisierungen, bei denen HFIP das am häufigsten verwendete Lösungsmittel geworden ist.^[1,2,5] HFIP kann auch sehr effektiv helikale Strukturen von Proteinen stabilisieren.^[2,6] Die Entschlüsselung der molekularen Ursprünge des sogenann-

ten “Booster-Effekts”^[7] von fluorierten Alkoholen ist ein aktives Forschungsgebiet. Es wird vermutet, dass der “Booster-Effekt” je nach chemischer Reaktion auf die Aktivierung der Reaktanden durch Solvation/Protonierung der Reaktanden oder auf die Stabilisierung ionischer Spezies/Übergangszustände zurückzuführen ist.^[2] Generell sind alle Aktivierungswege über Solvation und Protonierung, unabhängig vom spezifischen Reaktionsmechanismus, eng mit den Wasserstoffbrückenbindungseigenschaften von HFIP verbunden. Auf der Grundlage kombinierter ab-initio-Rechnungen mit dem B3LYP-Dichtefunktional und NMR-Titrations- und Reaktionskinetikexperimenten haben Berkessel et al.^[7] überzeugend gezeigt, dass die Wasserstoffbrückenbindungseigenschaften von HFIP eine entscheidende Rolle spielen.^[7] Insbesondere erhöht die Aggregation von HFIP-Molekülen zu Wasserstoffbrücken-gebundenen Clustern die Fähigkeit des endständigen Hydroxylprotons, Wasserstoffbrücken auszubilden, und reaktionskinetische Experimente zeigen, dass 2 bis 3 HFIP-Moleküle an der Aktivierung beteiligt sind.^[7] Somit sind Wasserstoffbrücken-gebundene Cluster (und nicht Monomere) entscheidend für die einzigartigen katalytischen und solvolytischen Eigenschaften von HFIP. Während die Wasserstoffbrückenbindungsstruktur und -energetik von HFIP experimentell und rechnerisch untersucht wurde,^[7–13] ist nur wenig über die Dynamik der Wasserstoffbrückenbindungen in fluorierten Alkoholen bekannt. Die Dynamik der HFIP-Wasserstoffbrücken ist jedoch von entscheidender Bedeutung für das Verständnis der Aktivierung reaktiver Zwischenstufen durch Wasserstoffbrückenbindungen.^[14] Hier untersuchen

[*] F. Caporaletti, M. Á. Fernández-Ibáñez^{https}, S. Woutersen
Van't Hoff Institute for Molecular Sciences,
University of Amsterdam, Amsterdam, The Netherlands
E-mail: s.woutersen@uva.nl

F. Caporaletti
Laboratory of Polymer and Soft Matter Dynamics,
Experimental Soft Matter and Thermal Physics (EST),
Université libre de Bruxelles (ULB), Brussels, Belgium
E-mail: federico.caporaletti@ulb.be

L. Gunkel, J. Hunger
Max Planck Institut für Polymerforschung, Mainz, Deutschland
E-mail: hunger@mpip-mainz.mpg.de

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

wir die Unterschiede in der Wasserstoffbrückenbindungsdynamik von HFIP und seinem nicht fluorinierten Gegenstück (Isopropanol) durch die Kombination von Ultrakurzzeit-Infrarot- und dielektrischer Spektroskopie. Diese Methoden liefern komplementäre Informationen über die Dynamik der Wasserstoffbrückenbindungen:^[15,16] zeitaufgelöste Infrarotspektroskopie detektiert die zufällige Orientierungsbewegung einzelner OH-Gruppen,^[17–20] zweidimensionale Infrarotspektroskopie (2D-IR) gibt Einblicke in die Verteilung und Fluktuation der Wasserstoffbrückenbindungen^[20–31] und dielektrische Spektroskopie kann die Dynamik kollektiver Umlagerungen verfolgen, insbesondere die Orientierungsdynamik von Wasserstoffbrücken-gebundenen Aggregaten.^[32–35] Unsere Ergebnisse zeigen, dass die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in flüssigem HFIP schwächer sind als in Isopropanol. Überraschenderweise sind die Fluktuationen der Wasserstoffbrückenbindungen und die Rotation einzelner OH-Gruppen (gemessen mit zeitaufgelöster Infrarotspektroskopie) in HFIP langsamer als in Isopropanol, während die kollektive Dynamik des Wasserstoffbrückennetzwerks (gemessen mit dielektrischer Spektroskopie) deutlich schneller ist. Diese Beobachtungen legen nahe, dass in HFIP die Wasserstoffbrücken-gebundenen Cluster kleiner sind und ihre kollektive Umlagerung viel schneller erfolgt als in Isopropanol, während die individuellen Wasserstoffbrücken, deren Dynamik sich in der Einzelmoleküldynamik widerspiegelt, langlebiger sind. Diese Unterschiede lassen sich durch das subtile Gegenspiel zwischen von Wasserstoffbrückendonorstärke und -akzeptorstärke erklären: HFIP ist ein stärkerer Wasserstoffbrückendonator und ein schwächerer Wasserstoffbrückenakzeptor als Isopropanol, was zu kleineren, aber langlebigeren Wasserstoffbrücken-gebundenen Clustern in HFIP führt. Die daraus resultierende größere Anzahl freier Wasserstoffbrückenbindungsdonoren in HFIP, die zudem stärkere Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, kann die Geschwindigkeit von Reaktionen in HFIP erhöhen.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Untersuchung der Wasserstoffbrückenbindungen in HFIP und Isopropanol verwenden wir die OH- (oder OD-) Streckschwingung der Alkohole, die eine empfindliche Sonde für die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen ist.^[36] Um exzitonische Kopplungseffekte zu vermeiden,^[37,38] untersuchen wir Isotopen-verdünnte Flüssigkeiten (HFIP-OD in HFIP-OH, oder umgekehrt). Im Einschub von Abbildung 1 zeigen wir die OH-Streckschwingungsbande von Isotopen-verdünntem HFIP und Isopropanol (siehe Hintergrundinformationen für die OD-Streckschwingung). Für HFIP zeigt das Spektrum schwache Peaks bei $\sim 3590\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 3630\text{ cm}^{-1}$ (OD: $\sim 2650\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 2680\text{ cm}^{-1}$, siehe Abbildung S1), die auf die antiperiplanaren und synklinalen Konformere der nicht Wasserstoffbrücken-gebundenen Moleküle zurückzuführen sind.^[8,39] Diese nicht-Wasserstoffbrücken-gebundenen OH-Gruppen in der Flüssigkeit sind im Vergleich zur Gasphase etwas ($\sim 30\text{ cm}^{-1}$) rotverschoben,^[8] vermutlich aufgrund schwacher Wechselwirkungen mit den

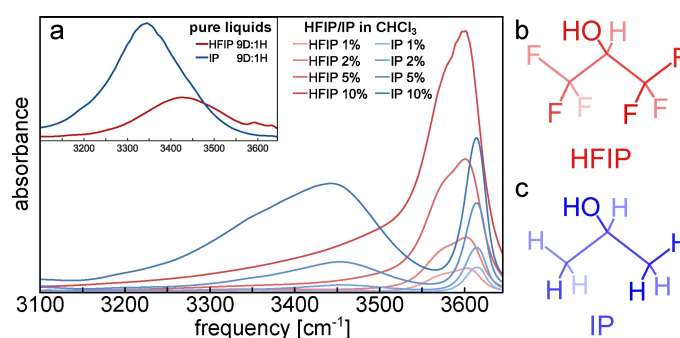


Abbildung 1. IR-Absorptionsspektren mit steigenden Konzentrationen (in mol%) von HFIP (rot) und Isopropanol (blau) in Chloroform. Die Spektren der reinen, Isotopen-verdünnten (H/D=0,1) Alkohole sind im Einschub dargestellt. Chemische Strukturen von (b) Hexafluoropropanol (HFIP) und (c) Isopropanol (IP).

F-Atomen,^[40,41] aber die Frequenzverschiebung zwischen antiperiplanarem und synklinalem Konformer ist in der Flüssig- und Gasphase sehr ähnlich.^[8] Die intensive, rotverschobene OH-Streckschwingungsbande bei $\sim 3350\text{ cm}^{-1}$ in Isopropanol und bei $\sim 3420\text{ cm}^{-1}$ in HFIP ist auf Wasserstoffbrücken-gebundene OH-Gruppen zurückzuführen. Da die Rotverschiebung relativ zur Frequenz der nicht-Wasserstoffbrücken-gebundenen OH-Gruppen proportional zur Wasserstoffbrückenbindungstärke ist,^[36] deutet der Unterschied in der Frequenz der Wasserstoffbrücken-gebundenen OH-Gruppen zwischen HFIP und Isopropanol darauf hin, dass HFIP mit sich selbst schwächere Wasserstoffbrückenbindungen bildet als Isopropanol. Um dies zu bestätigen, zeigen wir Spektren der beiden Alkohole in Chloroformlösungen mit steigenden Alkoholkonzentrationen in Abbildung 1. Bei niedriger Konzentration werden die Spektren von den freien OH-Peaks dominiert (bei $\sim 3620\text{ cm}^{-1}$ für Isopropanol und $\sim 3570\text{ cm}^{-1}$ und $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ für HFIP). Mit zunehmender Konzentration zeigen Isopropanol und HFIP ein sehr unterschiedliches Verhalten: Bei Isopropanol erscheint bereits bei niedrigen Konzentrationen ein Peak bei $\sim 3450\text{ cm}^{-1}$, der auf Wasserstoffbrücken-gebundene Alkoholcluster zurückzuführen ist,^[42] während bei HFIP die Spektren selbst bei der höchsten Konzentration noch vom freien OH-Peak dominiert werden. So bildet HFIP mit sich selbst schwächere Wasserstoffbrückenbindungen als Isopropanol. Dies mag widersprüchlich erscheinen, da der “Booster-Effekt” von HFIP augenscheinlich mit der Fähigkeit zusammenhängt, starke Wasserstoffbrücken zu bilden,^[7–12] aber im Folgenden zeigen wir, dass dies trotzdem in Einklang mit unseren Beobachtungen ist.

Um die Dynamik einzelner Wasserstoffbrückenbindungen zu untersuchen, verfolgen wir die Umorientierung der OD- (oder OH-) Gruppen in HFIP und Isopropanol in Echtzeit mit ultraschneller Infrarotspektroskopie.^[15,16,22,38,43–45] In den Experimenten regt („markiert“) ein kurzer ($\sim 180\text{ fs}$) Infrarotpuls die Streckschwingung eines kleinen Teils der OD- (oder OH-) Bindungen der Flüssigkeit an. Das Infrarotlicht ist polarisiert und regt vorzugsweise OD- (oder OH-) Bindungen an, die parallel zur Polarisation des Anregungspulses ausgerichtet sind. Dies führt zu

einer anisotropen Verteilung der angeregten OD- (oder OH-) Bindungen, welche durch den sogenannten Anisotropieparameter R charakterisiert werden kann (definiert als $R = (\Delta A_{\parallel} - \Delta A_{\perp}) / (\Delta A_{\parallel} + 2\Delta A_{\perp})$, wobei $\Delta A_{\parallel, \perp}$ die anregungsinduzierten Absorptionsänderungen parallel und senkrecht zur Anregungspolarisation sind). Die Bewegung der OD-Gruppen randomisiert die anisotrope Verteilung, was zu einer Abnahme der Anisotropie führt, und dieser Abfall von R spiegelt direkt die Rotationskorrelationsfunktion der OD-Gruppen wider.^[15,16,22] $R(t)$ ist ein Maß für die Einzelmoleküldynamik der OH- (oder OD-) Gruppen.^[15,16]

Wir erhalten $R(t)$ aus den polarisationsabhängigen transienten Absorptionsänderungen der Wasserstoffbrücken-gebunden OH- (oder OD-) Gruppen, nachdem wir die Daten um einen kleinen thermischen Beitrag korrigiert haben, analog zu dem Verfahren wie in Ref. [46] beschrieben (siehe Hintergrundinformationen für Details, Abbildungen S2–S6). Abbildung 2 zeigt den Anisotropieabfall der OD-Gruppen von HFIP (rote Kreise) und Isopropanol (blaue Rauten), wie er in verdünnten OD/OH-Isotopenmischungen beobachtet wurde (die Pfeile in Abb. S1 zeigen die Frequenzen, bei denen der Anisotropieabfall bestimmt wurde). Die Zeitabhängigkeit von $R(t)$ lässt sich durch einen einfachen exponentiellen Zerfall gut beschreiben, und wir stellen fest, dass die Zerfallszeit in Isopropanol ungefähr doppelt so schnell ist wie in HFIP (ein ähnliches Ergebnis erhält man für Isotopen-verdünntes HFIP-OH in HFIP-OD, siehe Abbildung S7). Trotz der schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen in HFIP (siehe Abbildung 1), orientieren sich also

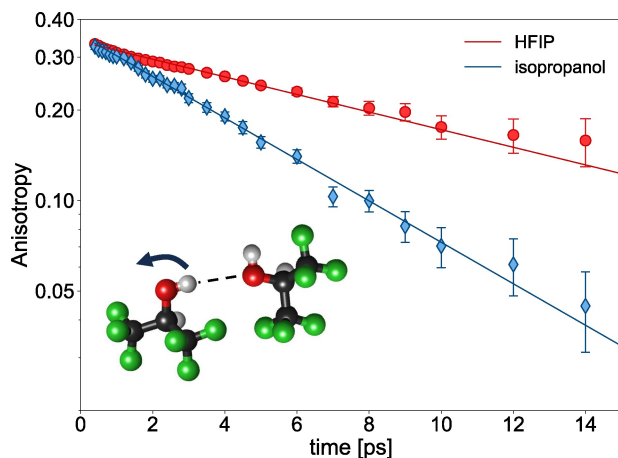


Abbildung 2. Abfall der Anisotropie der OD-Streckschwingung von Hexafluorisopropanol (rote Kreise) und Isopropanol (blaue Rauten), gemessen bei 2534 cm^{-1} bzw. 2483 cm^{-1} . Die Proben wurden Isotopen-verdünnt ($D/H=0,1$), um eine Kopplung der molekularen Oszillatoren zu vermeiden. Die durchgezogenen Linien zeigen eine Kurvenanpassung mit einem einfachen exponentiellen Abfall. Der Einschub illustriert die in diesen Experimenten untersuchte Einzelmolekül-Rotation. Die Fehlerbalken von $R(t)$ entsprechen einer Standardabweichung von ± 1 und wurden anhand der Kovarianzmatrixelemente der Kurvenanpassung, die zur Extraktion der Reorientierungsfunktion aus der Anisotropiemessung verwendet wurde, geschätzt. Weitere Einzelheiten zum Auswertungsverfahren sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

einzelne OD-Gruppen in HFIP langsamer um als in Isopropanol.

Der Abfall von $R(t)$ für Wasserstoffbrücken-gebundene Flüssigkeiten kann über verschiedene molekulare Mechanismen erfolgen. Auf kurzen Zeitskalen ($< 0,5\text{ ps}$) können Trägheits-begrenzte Bewegungen, wie z. B. Librationen, zu einer Verringerung der Orientierungskorrelation führen.^[47] Unsere Daten zeigen jedoch keine Hinweise auf einen ausgeprägten, schnellen $R(t)$ -Abfall bei kurzen Zeiten. Auf längeren Zeitskalen führen molekulare Reorientierungen durch Sprünge um große Winkel, bei denen OH-Gruppen Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren austauschen, zusammen mit der Rotation intakter Wasserstoffbrückenbindungen – der so genannten Rahmenorientierung – zum Abfall des Orientierungsgedächtnisses.^[47] Für flüssiges Wasser wird der Verlust der Orientierungskorrelation durch diese Sprünge dominiert, da der Sprungwinkel sehr groß ist, während die Rahmenorientierung etwas langsamer ist. Bei Alkoholen ist die Orientierung intakter Wasserstoffbrückenbindungen sogar noch langsamer als in Wasser (siehe Diskussion der dielektrischen Spektren weiter unten), und die Beiträge aufgrund der langsameren Rahmenorientierung zum $R(t)$ -Abfall sind sehr schwach.^[19] Darüber hinaus klingt die Schwingungsanregung für unsere Proben auf einer Zeitskala von $\sim 1\text{ ps}$ ab, was das zugängliche Zeitfenster für die Aufzeichnung der $R(t)$ -Zerfälle begrenzt. Somit ist ultraschnelle Infrarotspektroskopie für langsame Dynamiken nur wenig empfindlich. Aus diesen Gründen wird der beobachtete Abfall von R von der Dynamik des Wasserstoffbrücken-Austauschs dominiert. In diesem Fall wird die Rotationsdynamik durch die Verfügbarkeit potenzieller Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren für die Bildung neuer Wasserstoffbrückenbindung, nach dem Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen, begrenzt, d. h. durch die Dichte der OH-Gruppen.^[47–49] In der Tat hat flüssiges HFIP eine geringere Hydroxylgruppendichte ($5,7\text{ OH-Gruppen/nm}^3$) als Isopropanol ($7,9\text{ OH-Gruppen/nm}^3$), was die langsamere Wasserstoffbrückenbindungsdynamik in dem untersuchten Zeitfenster erklären kann. Ebenso kann sterische Blockierung eine wichtige Rolle bei der Verlangsamung der Austauschdynamik in HFIP spielen, ähnlich wie dies bei MD-Simulationen anderer Monohydroxyalkohole beobachtet wurde.^[48] Um die genauen Details, die der beobachteten Rotationsdynamik der OH-Gruppen zugrunde liegen, auf molekularer Ebene zu klären wären jedoch Molekulardynamiksimulationen erforderlich, und wir hoffen, dass unsere Ergebnisse Arbeiten in diese Richtung anregen werden. Unabhängig vom genauen Rotationsmechanismus zeigen unsere Ergebnisse aber, dass einzelne Wasserstoffbrückenbindungen in HFIP auf der ps-Zeitskala weniger dynamisch sind als in Isopropanol.

Darüber hinaus untersuchen wir die Dynamik einzelner Wasserstoffbrückenbindungen mit Hilfe zweidimensionaler Infrarot-Spektroskopie (2D-IR)^[22] (die Beschreibung des experimentellen Aufbaus findet sich in Refs. [49,50]). Bei diesen Pump-Probe-Experimenten variieren wir die Infrarot-anregungs- und -detektionsfrequenzen und messen die Absorptionsänderung in Abhängigkeit von diesen beiden Frequenzen.^[22] Die Steigung der zweidimensionalen Signale

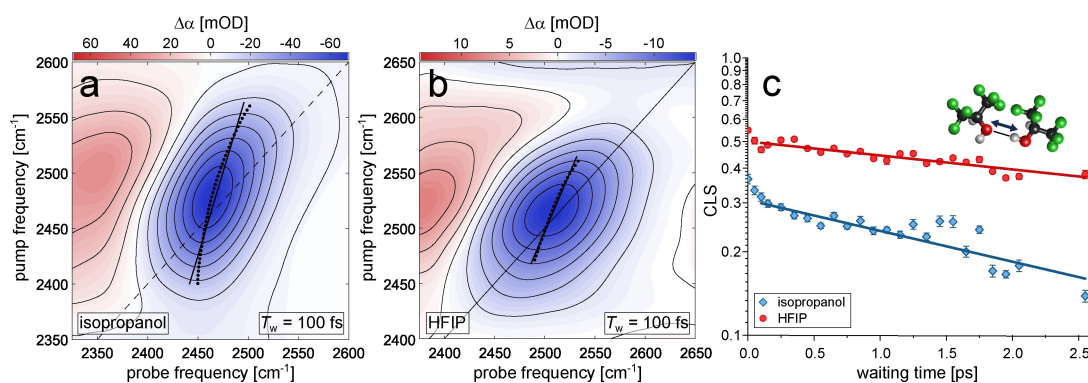


Abbildung 3. 2D-IR-Spektren (parallele Pulspolarisationen) bei 100 fs für die OD-Streckungsbande von a) Isopropanol und b) HFIP ($D/H=0,1$). Die schwarzen Symbole zeigen die Minima des Bleichsignals bei einer bestimmten Anregungsfrequenz zusammen mit einer linearen Anpassung – der Mittellinie (durchgezogene Linie). c) Zeitabhängige Mittelliniensteigung (CLS) für Isopropanol (blau) und HFIP (rot). Die CLS sind die inversen Steigungen der in den Feldern a) und b) dargestellten Linien. Die Symbole zeigen experimentelle Daten und die durchgezogenen Linien monoexponentielle Kurvenanpassungen. Die Fehlerbalken sind die Standardfehler, die sich aus der linearen Regression der Mittellinienpunkte ergeben. Der Einschub veranschaulicht die Fluktuationen der Wasserstoffbrückenbindungen, die in diesen Experimenten untersucht werden.

(die “Mittelliniensteigung” oder CLS) im 2D-IR-Spektrum (Abbildung 3a,b; siehe Abbildung S8 für andere Wartezeiten) zeigt, inwieweit die Antwort von der Anregungsfrequenz abhängt, und die Zeitabhängigkeit dieser Steigung (Abbildung 3c) spiegelt die Korrelationsfunktion der OD-Streckschwingungsfrequenz^[21,22] und damit die Fluktuationen der Wasserstoffbrückenbindungslänge wider.^[21] Unsere Daten zeigen, dass die Steigung zum Zeitpunkt Null in Isopropanol kleiner ist als in HFIP (0,37 gegenüber 0,55), was auf eine heterogenere Verteilung der Wasserstoffbrückenbindungen in HFIP im Vergleich zu Isopropanol schließen lässt.^[22] Der Abfall der Steigung in den beiden Flüssigkeiten (Abbildung 3c) zeigt, dass die Fluktuationen der OD-Streckschwingungsfrequenz in HFIP etwas langsamer sind als in Isopropanol (siehe Tabelle 1 für die Zeitkonstanten; die Unsicherheiten in dieser Tabelle unterschätzen die tatsächlichen Unsicherheiten, da die statistisch ermittelten Fehler unserer Daten kleiner sind als die systematischen Fehler). Diese Frequenzfluktuationen sind auf das Brechen und die Neubildung von Wasserstoffbrücken zurückzuführen (erforderlich für die Rotation der OD-Bindungen, die in dem Experiment in Abbildung 2 untersucht wurde) sowie auf Fluktuationen der Länge und des Winkels der Wasserstoffbrückenbindungen.^[20] Die CLS-Dynamik bestätigt also, dass die Wasserstoffbrückenbindungen in HFIP weniger dynamisch sind als in Isopropanol.

Um die kollektive Dynamik von Wasserstoffbrücken gebundenen Clustern in HFIP und Isopropanol zu untersuchen,

verwenden wir dielektrische Spektroskopie. Mit dieser Methode wird die molekulare Bewegung als Antwort auf ein externes elektrisches Wechselfeld detektiert, und die Spektren sind sowohl für die Dynamik einzelner Moleküle als auch für die kollektive Dynamik des Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerks empfindlich, wodurch eine komplexere Bild der Struktur und Dynamik der Wasserstoffbrücken zugänglich ist.^[15] Diese kollektive Dynamik supramolekularer Strukturen ist in Alkoholen typischerweise deutlich langsamer als die individuelle Neuausrichtung einzelner Alkoholmoleküle, da dazu eine kooperative Neuordnung mehrerer Moleküle erforderlich ist.

Die Orientierungsbewegungen elektrischer Dipole (entweder aufgrund der Bewegung einzelner Moleküle oder von Clustern) führen zu breiten Peaks in den dielektrischen Verlustspektren $\epsilon''(\omega)$ einer Flüssigkeit, wobei die Peakfrequenzen durch die charakteristischen Zeitskalen dieser Bewegungen bestimmt werden.^[51] Die dielektrischen Spektren von Monoalkoholen zeigen im MHz- bis GHz-Frequenzbereich im Allgemeinen drei verschiedene Peaks. Die beiden Peaks bei hohen Frequenzen sind überwiegend auf schnelle Umlagerungen einzelner Moleküle zurückzuführen.^[52] Der Peak bei niedrigen Frequenzen wird, trotz gelegentlich unterschiedlicher Interpretationen,^[34,35,53–61] in der Regel langsameren, kollektiven Umlagerungen von supramolekularen Strukturen oder auch Kreuzkorrelationen der Bewegung der Dipole zugeschrieben: Da das äußere elektrische Feld Fluktuationen aller Moleküle zur gleichen Zeit hervorruft, wird die Bewegung eines einzelnen dipolaren Moleküls sowohl von dem variierenden äußeren Feld als auch von der Bewegung der Dipole in seiner unmittelbaren Umgebung beeinflusst (Dipol-Dipol-Korrelationen). Daher spiegelt der niederfrequente dielektrische Peak die durchschnittliche Größe der Wasserstoffbrücken-gebundenen Cluster wider (je niedriger seine Frequenz, desto größer die durchschnittliche Clustergröße/Dipolkorrelationen).^[34] Abbildung 4 zeigt die dielektrischen Spektren von HFIP und Isopropanol. Beide Spektren können gut durch eine Kombination von drei (Debye-) Peaks beschrieben werden, und mit Hilfe von

Tabelle 1: Relaxationszeiten τ_i , die aus Kurvenanpassungen an die zeitaufgelösten Anisotropie-, Mittelliniensteigungs- und dielektrischen Spektroskopiedaten gewonnen wurden. Siehe Hintergrundinformationen für Details der Datenanalyse.

	TRIR		2D-IR			Dielektrische Spektroskopie		
	$\tau_{\text{or}}/\text{ps}$	$\tau_{\text{CLS}}/\text{ps}$	τ_1/ps	τ_2/ps	τ_3/ps	τ_1/ps	τ_2/ps	τ_3/ps
Isopropanol	7 ± 1	$3,9 \pm 0,4$	408 ± 5	$12,6 \pm 0,8$	$1,7 \pm 0,2$			
HFIP	14 ± 1	$8,6 \pm 0,7$	140 ± 11	$17,5 \pm 2,7$	$2,4 \pm 0,3$			

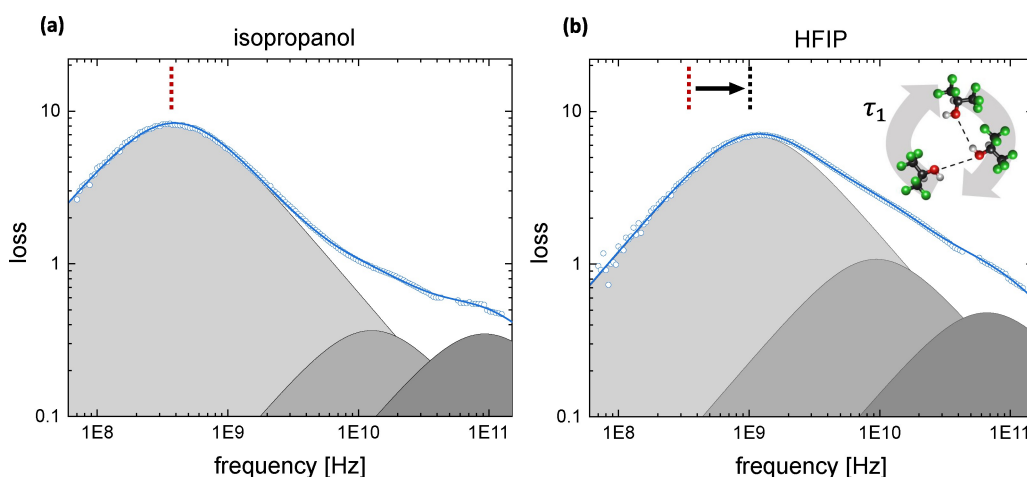


Abbildung 4. Dielektrische Verlustspektren von (a) Isopropanol und (b) HFIP. Symbole zeigen experimentelle Daten, durchgezogene Linien zeigen die Kurvenanpassungen mit einer Kombination aus drei Debye-Peaks (Einzelheiten siehe Hintergrundinformationen). Die schattierten Bereiche zeigen die Beiträge der einzelnen Debye-Peaks zum Spektrum. Die geringfügigen Abweichungen in den Daten bei Frequenzen von > 50 GHz sind auf die Verwendung unterschiedlicher Koaxialprobenköpfe und Phaseninstabilitäten des externen Frequenzwandlers zurückzuführen (siehe Hintergrundinformationen). Der Einschub veranschaulicht die Art der Prozesse, die bei diesen Experimenten durch den niederfrequenten Peak untersucht werden, schematisch.

Kurvenanpassung (siehe durchgezogene Linien in Abbildung 4; siehe Hintergrundinformationen und Refs. [62–66] für Details) erhalten wir die Zeitkonstanten und Amplituden, die mit jedem der drei Peaks verbunden sind. Die Zeitkonstanten sind in Tabelle 1 aufgeführt (siehe Hintergrundinformationen für die Amplituden). Die Dynamik auf schnellen Zeitskalen, charakterisiert durch die Zeitkonstanten τ_2 und τ_3 , zeigt denselben Trend, den wir bei den zeitaufgelösten Infrarotexperimenten beobachtet haben: Beide Relaxationszeiten sind für Isopropanol kürzer als für HFIP, was darauf hindeutet, dass einzelne Wasserstoffbrückenumlagerungen in HFIP langsamer ablaufen als in Isopropanol. Die τ_2 und τ_{or} Werte haben eine ähnliche Größenordnung, was auf eine nicht-diffusive Dynamik hindeutet (im Grenzfall einer Diffusions-kontrollierten Rotation sollte die dielektrische Relaxationszeit etwa dreimal langsamer sein als die Zeitkonstante der zeitaufgelösten Infrarotexperimente).^[67] Eine solche nicht-diffusive Dynamik könnte sich aus einer eingeschränkten Rotation ergeben, bei der die Wasserstoffbrücken-gebundene Struktur die Winkel-Freiheitsgrade der Moleküle einschränkt und Rotationen um kleine Winkel verhindert.

Während die zeitaufgelösten Infrarot- und dielektrischen Spektren zeigen, dass individuelle Wasserstoffbrücken-Umlagerungen in HFIP langsamer ablaufen als in Isopropanol, finden wir das gegenteilige Verhalten für die kollektive Dynamik: Der intensive, niederfrequente Peak im dielektrischen Spektrum liegt für HFIP bei einer viel höheren Frequenz als für Isopropanol (hellgrauer Peak in Abbildung 4), und die zugehörigen Zeitkonstanten τ_1 sind für HFIP fast dreimal kürzer (Tabelle 1).

Die kürzere τ_1 -Zeit für die kollektive Bewegung von HFIP-Clustern im Gegensatz zur langsameren Dynamik einzelner Wasserstoffbrückenbindungen in HFIP im Vergleich zu Isopropanol impliziert eine geringere Kooperativität

der beobachteten dielektrischen Relaxation im unteren Frequenzbereich. Diese geringeren Korrelationen lassen sich durch deutlich kleinere Wasserstoffbrücken-gebundene Aggregate in HFIP als in Isopropanol erklären. Diese geringere Clustergröße steht auch im Einklang mit den Ergebnissen für fluoridiertes und nicht fluoridiertes tert-Butanol^[68] und ist konsistent mit der höheren Spannung (und damit niedrigeren Barriere für das Aufbrechen von OH...O Wasserstoffbrückenbindungen) in kleinen ringförmigen HFIP-Clustern, die in der Gasphase beobachtet wurde.^[13] Dieser Unterschied in der Clustergröße wird auch durch die größere spektrale Heterogenität der OD-Streckschwingungsbande in den 2D-IR-Experimenten bestätigt (kleine Aggregate haben einen größeren Anteil terminaler Wasserstoffbrückenbindungen, die sich in ihrer Stärke von den Wasserstoffbrückenbindungen im Inneren des Aggregats unterscheiden, was sich in einer breiteren Verteilung von OD-Streckschwingungsfrequenzen niederschlägt).^[20,42,69,70] In ähnlicher Weise führen heterogenere Wasserstoffbrückenbindungen zu einer breiteren Verteilung der Schwingungsdauern (Abbildung S9),^[70] und auch die größere Anzahl von nicht gebundenen OH-Gruppen in HFIP (Abbildung 1) untermauert die geringere Clustergröße in HFIP.

Fazit

Zusammenfassend deuten unsere Messungen darauf hin, dass HFIP im Vergleich zu Isopropanol aus kleineren, sich schneller bewegend wasserstoffgebundenen Clustern besteht, in denen die internen, etwas schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen weniger dynamisch sind. Wie hängen diese Unterschiede zwischen HFIP und Isopropanol aber nun mit den unterschiedlichen Reaktivitäten in beiden Alkoholen zusammen? Die schwächeren Wasserstoffbrü-

ckenbindungen in HFIP im Vergleich zu Isopropanol mögen auf den ersten Blick überraschen, da Fluorierung von Alkoholen die Wasserstoffbrückenbindungsdonorstärke und damit oft auch die Acidität erhöht.^[71–73] Durch die Fluorierung werden Alkohole jedoch auch zu schlechteren Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren.^[72,73] Dichtefunktionaltheorierechnungen von Wasserstoffbrücken-gebundenen Dimeren deuten darauf hin, dass die Wechselwirkungsenergie von 2 HFIP Molekülen und 2 Isopropanol Molekülen in der Tat vergleichbar ist (siehe Abb. S10, technische Details sind im Hintergrundinformationen und in Refs. [74–83] zu finden), wohingegen ein Aggregat in dem HFIP eine Wasserstoffbrücke hin zu Isopropanol ausbildet energetisch viel günstiger ist als ein Aggregat in dem Isopropanol eine Wasserstoffbrücke hin zu HFIP bildet (Abbildung S10). Diese energetische Betrachtung ist auch im Einklang mit früheren NMR-Titrations von Berkessel et al.^[7] Berkessel et al. haben gezeigt, dass die katalytische Aktivität von HFIP durch Wasserstoffbrücken-gebundene Cluster in diesem Lösungsmittel hervorgerufen wird. Interessanterweise zeigen ihre Berechnungen, dass die Wasserstoffbrückendonorstärke eines endständigen HFIP-Moleküls in einem Wasserstoffbrücken-gebundenen Cluster mit der Clustergröße zunimmt, dieser Effekt aber bereits ab einer Clustergröße von 3 abflacht; zudem haben Reaktionskinetiken gezeigt, dass Aggregate von nur 2–3 Alkoholmonomeren für die Aktivierung der Reaktanden verantwortlich sind.^[7] Unsere Ergebnisse deuten darauf hin, dass HFIP aus vielen, kleinen Wasserstoffbrücken-gebundenen Clustern besteht, die groß genug sind und eine ausreichend lange Lebensdauer haben, um chemische Umsetzungen effizient zu katalysieren, und dennoch klein genug sind (kleiner als in Isopropanol) so dass eine große Anzahl aktiver terminaler OH-Gruppen, die eine Wasserstoffbrückenbindung mit Reaktanden ausbilden können, verfügbar sind.

Diese aktiven, endständigen OH-Gruppen von HFIP können die chemische Reaktivität effizient erhöhen, indem sie die Reaktanden durch starke Wasserstoffbrückenbindun-

gen aktivieren. Die Wasserstoffbrücken, die HFIP mit Reaktanden ausbilden kann, sind tatsächlich stärker als die Bindungen von Isopropanol, wie wir für die Wasserstoffbrücken zwischen den Alkoholen und dem Modellreaktant Diethylether in Chloroformlösung zeigen (siehe Abbildung 5). Die Infrarotspektren von 1 mol % HFIP oder Isopropanol werden von den nicht-Wasserstoffbrücken-gebundenen OH-Peaks bei $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ dominiert. Nach Zugabe des Wasserstoffbrückenbindungsakzeptors Diethylether zeigen sich OH-Streckschwingungsbanden der Wasserstoffbrücken-gebundenen OH \cdots OEt₂-Gruppen. Diese befinden sich bei $\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ für Isopropanol und $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ für HFIP, wobei hier die Umkehr der Peakpositionen im Vergleich zu Abbildung 1 (Einschub) hervorzuheben ist. Dieser deutliche Unterschied in den Frequenzen der Wasserstoffbrücken-gebundenen OH-Streckschwingungen zeigt, dass HFIP viel stärkere Wasserstoffbrückenbindungen zu dem Ether bildet als Isopropanol. Der Unterschied in der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen wird auch durch die spektralen Amplituden belegt: Nichtgebundene OH-Gruppen verschwinden bei 10 mol % Diethylether für HFIP fast vollständig, während ein großer Teil nichtgebundener OH-Gruppen für Isopropanol vorhanden bleibt (Abb. S11a). Um die Bindungsstärken zu quantifizieren, bestimmen wir den Assoziationsgrad aus den spektralen Amplituden als Funktion des Diethylether-Gehalts (Abbildung S11b–c, siehe Hintergrundinformationen für Details). Die Daten in Abbildung S11c lassen sich durch eine bimolekulare Assoziation^[84] mit Assoziationskonstanten $K_{\text{ass}}(\text{IP}) = 0,8\frac{\text{L}}{\text{mol}}$ und $K_{\text{ass}}(\text{HFIP}) = 3,9\frac{\text{L}}{\text{mol}}$, qualitativ übereinstimmend mit DFT-Rechnungen (Abb. S10), beschreiben. Unsere Experimente deuten somit auf eine bedeutend stärkere Wasserstoffbrückenbindung von HFIP mit Diethylether im Vergleich zu Isopropanol hin.

Unsere Ergebnisse zeigen, dass das subtile Wechselspiel von Donor- und Akzeptorstärke zu einem weniger ausgedehnten Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk in HFIP führt. Infolgedessen ist (1) die Konzentration terminaler

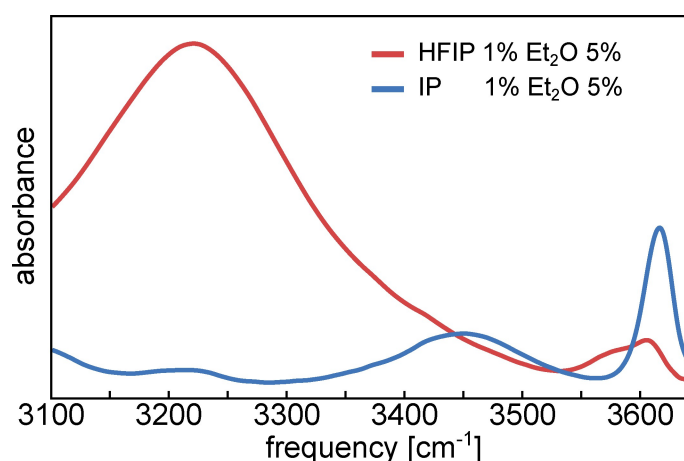


Abbildung 5. IR-Absorptionsspektren von Lösungen von 5 mol % Et₂O und 1 mol % HFIP oder Isopropanol in CHCl₃. Man beachte die umgekehrte Reihenfolge der Wasserstoffbrücken-gebundenen OH-Streckschwingungspeakpositionen von HFIP und Isopropanol im Vergleich zu den Wasserstoffbrücken-gebundenen Peaks in den reinen Flüssigkeiten in Abbildung 1.

(d.h. reaktiver OH-Wasserstoffbrückenbindungsdonoren)^[7] bei Raumtemperatur in reinem HFIP größer als in Isopropanol; (2) aufgrund der schnelleren kollektiven Dynamik (d.h. der Bewegung der Aggregate als Ganzes) treffen diese reaktiven terminalen OH-Gruppen häufiger auf reaktive Moleküle; (3) die Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der HFIP-Cluster sind weniger dynamisch (wie aus der langsameren OH-Rotation und CLS-Dynamik ersichtlich ist); Und, (4) die endständigen OH-Gruppen der HFIP-Cluster können als starke Wasserstoffbrückenbindungsdonoren für Reaktanden agieren. Letzteres geht aus den linearen Absorptionsspektren und den berechneten Wasserstoffbrückenbindungsstärken zwischen den Alkoholen und Diethylether, welcher als Stellvertreter für eine große Klasse von Reaktanden dient, hervor.^[7]

Zusammen mit dem von Berkessel et al.^[7] berichteten "Booster-Effekt" ergänzen unsere dynamischen Ergebnisse somit das Verständnis der erhöhten Reaktivität im Lösungsmittel HFIP im Vergleich zu herkömmlichen Alkoholen wie Isopropanol.

Danksagung

Die Autoren danken Martina Knecht für das Aufnehmen der dielektrischen Spektren. F.C. ist ein Chargé de Research des Fonds de la recherche scientifique-FNRS. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich.

Stichwörter: Fluorierte Lösungsmittel · Wasserstoffbrückenbindung · IR-Spektroskopie · zeitaufgelöste Spektroskopie · dielektrische Spektroskopie

- [1] I. Colomer, A. E. Chamberlain, M. B. Haughey, T. J. Donohoe, *Nat. Rev. Chem* **2017**, *1*, 0088.
- [2] H. F. Motiwala, A. M. Armaly, J. G. Cacioppo, T. C. Coombs, K. R. Koehn, V. M. Norwood IV, J. Aubé, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 12544–12747.
- [3] S. Cai, H. Tang, B. Li, Y. Shao, D. Zhang, H. Zheng, T. Qiao, X. Chu, G. He, X.-S. Xue, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 5952–5963.
- [4] T. Bhattacharya, A. Ghosh, D. Maiti, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 3857–3870.
- [5] V. Sukowski, M. van Borselen, S. Mathew, M. Á. Fernández-Ibáñez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202201750.
- [6] N. Hirota, Y. Goto, K. Mizuno, *Prot. Sci.* **1997**, *6*, 416–421.

- [7] A. Berkessel, J. A. Adrio, D. Hüttenhain, J. M. Neudörfl, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8421–8426.
- [8] H. Schaal, T. Häber, M. A. Suhm, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 265–274.
- [9] B. Czarnik-Matusiewicz, S. Pilorz, L.-P. Zhang, Y. Wu, *J. Mol. Struct.* **2008**, *883*, 195–202.
- [10] X. Zeng, J. Li, C. K. Ng, G. B. Hammond, B. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *130*, 2974–2978.
- [11] J. M. Ramos-Villaseñor, E. Rodríguez-Cárdenas, C. E. B. Díaz, B. A. Frontana-Urbe, *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 155509.
- [12] N. Yoneda, H. Iyama, T. Nagata, M. Katahira, Y. Ishii, K. Tada, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *J. Phys. Chem. Lett.* **2024**, *15*, 1677–1685.
- [13] S. Oswald, N. A. Seifert, F. Bohle, M. Gawrilow, S. Grimme, W. Jäger, Y. Xu, M. A. Suhm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5080–5084.
- [14] F. Hibbert, J. Emsley, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 255–379.
- [15] M. Tros, L. Zheng, J. Hunger, M. Bonn, D. Bonn, G. J. Smits, S. Woutersen, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 904.
- [16] B. Ensing, A. Tiwari, M. Tros, J. Hunger, S. R. Domingos, C. Pérez, G. Smits, M. Bonn, D. Bonn, S. Woutersen, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2893.
- [17] C. P. Lawrence, J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 264–272.
- [18] K. Ramasesha, S. T. Roberts, R. A. Nicodemus, A. Mandal, A. Tokmakoff, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 054509.
- [19] K. Mazur, M. Bonn, J. Hunger, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 1558–1566.
- [20] K. Shinokita, A. V. Cunha, T. L. Jansen, M. S. Pshenichnikov, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 212450.
- [21] T. Elsaesser, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1220–1228.
- [22] P. Hamm, M. T. Zanni, *Concepts and Methods of 2D Infrared Experiments*, Cambridge University Press, Oxford, UK, **2011**.
- [23] B. A. Marekha, J. Hunger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 20672–20677.
- [24] D. Czurlok, M. von Domaros, M. Thomas, J. Gleim, J. Lindner, B. Kirchner, P. Vöhringer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 29776–29785.
- [25] S. Hume, G. M. Greetham, P. M. Donaldson, M. Towrie, A. W. Parker, M. J. Baker, N. T. Hunt, *Anal. Chem.* **2020**, *92*, 3463–3469.
- [26] C. A. Johnson, A. W. Parker, P. M. Donaldson, S. Garrett-Roe, *J. Chem. Phys.* **2021**, *154*, 134502.
- [27] F. Caporaletti, D. Bonn, S. Woutersen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 5951–5956.
- [28] K. A. Lorenz-Ochoa, C. R. Baiz, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 27800–27809.
- [29] N. T. Hunt, *Acc. Chem. Res.* **2024**, *57*, 685–692.
- [30] C. J. Feng, A. Tokmakoff, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 085101.
- [31] A. A. Ehrhard, L. Gunkel, S. Jäger, A. C. Sell, Y. Nagata, J. Hunger, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 12689–12700.
- [32] G. Williams, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 55–69.
- [33] R. Buchner, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 1239–1252.
- [34] R. Böhmer, C. Gainaru, R. Richert, *Phys. Rep.* **2014**, *545*, 125–195.
- [35] S. Patil, R. Sun, S. Cheng, S. Cheng, *Phys. Rev. Lett.* **2023**, *130*, 098201.
- [36] D. Hadži, S. Bratos in *The Hydrogen Bond, Vol. II* (Eds.: P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy), Elsevier, Amsterdam, **1976**, Chapter 12.
- [37] S. Woutersen, H. J. Bakker, *Nature* **1999**, *403*, 507–509.
- [38] M. Cowan, B. D. Bruner, N. Huse, J. Dwyer, B. Chugh, E. Nibbering, T. Elsaesser, R. Miller, *Nature* **2005**, *434*, 199–202.
- [39] B. Czarnik-Matusiewicz, S. Pilorz, D. Bieńko, D. Michalska, *Vib. Spectrosc.* **2008**, *47*, 44–52.

- [40] Y. Futami, S. Kudoh, M. T. and Munetaka Nakata, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 3–4, 209–216.
- [41] B. Biswas, P. C. Singh, *J. Fluorine Chem.* **2020**, 235, 109414.
- [42] U. Liddel, E. Becker, *Spectrochim. Acta* **1957**, 10, 70–84.
- [43] A. Huerta-Viga, D. J. Shaw, S. Woutersen, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 15212–15220.
- [44] T. I C Jansen, B. Auer, M. Yang, J. Skinner, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 224503.
- [45] M. Yang, F. Li, J. Skinner, *J. Chem. Phys.* **2011**, 135, 164505.
- [46] R. Cota, E. P. van Dam, S. Woutersen, H. J. Bakker, *J. Phys. Chem. B* **2020**, 124, 8309–8316.
- [47] D. Laage, G. Stirnemann, F. Sterpone, R. Rey, J. T. Hynes, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2011**, 62, 395–416.
- [48] O. O. Mesele, A. A. Vartia, D. Laage, W. H. Thompson, *J. Phys. Chem. B* **2016**, 120, 1546–1559.
- [49] C. S. Krevort, L. Gunkel, C. Haese, J. Hunger, *Commun. Chem.* **2022**, 5, 1–10.
- [50] C. S. Krevort, D. Chavez, S. Chatterjee, L. S. Stelzl, S. Pütz, S. J. Roeters, J. F. Rudzinski, N. L. Fawzi, M. Girard, S. H. Parekh, J. Hunger, *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, 14, 11224–11234.
- [51] C. J. F. Böttcher, P. Bordewijk, *Theory of Electric Polarization, Vol. II: Dielectrics in time-dependent fields*, Elsevier, Amsterdam, **1978**.
- [52] P. Wieth, M. Vogel, *J. Chem. Phys.* **2014**, 140, 144507.
- [53] J. Barthel, K. Bachhuber, R. Buchner, H. Hetzenauer, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 165, 369–373.
- [54] T. Fukasawa, T. Sato, J. Watanabe, Y. Hama, W. Kunz, R. Buchner, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 197802.
- [55] C. Gainaru, R. Meier, S. Schildmann, C. Lederle, W. Hiller, E. Rössler, R. Böhmer, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 105, 258303.
- [56] J. Gabriel, F. Pabst, T. Blochowicz, *J. Phys. Chem. B* **2017**, 121, 8847–8853.
- [57] D. Xu, S. Feng, J.-Q. Wang, L.-M. Wang, R. Richert, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, 11, 5792–5797.
- [58] J. Bolle, S. P. Bierwirth, M. Požar, A. Perera, M. Paulus, P. Münzner, C. Albers, S. Dogan, M. Elbers, R. Sakrowski, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, 23, 24211–24221.
- [59] F. Pabst, J. P. Gabriel, T. Bohmer, P. Weigl, A. Helbling, T. Richter, P. Zourchang, T. Walther, T. Blochowicz, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, 12, 3685–3690.
- [60] K. Koperwas, M. Paluch, *Phys. Rev. Lett.* **2022**, 129, 025501.
- [61] T. Böhmer, F. Pabst, J. P. Gabriel, T. Blochowicz, *Phys. Rev. Lett.* **2024**, 132, 206101.
- [62] D. V. Blackham, R. D. Pollard, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **1997**, 46, 1093–1099.
- [63] U. Kaatze, *Meas. Sci. Technol.* **2012**, 24, 012005.
- [64] W. Ensing, J. Hunger, N. Ottosson, H. Bakker, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 12930–12935.
- [65] V. Balos, H. Kim, M. Bonn, J. Hunger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 8125–8128.
- [66] S. Schrödle, G. Hefter, W. Kunz, R. Buchner, *Langmuir* **2006**, 22, 924–932.
- [67] D. Laage, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 14230–14242.
- [68] M. I. Cabaco, M. Besnard, C. Cruz, P. Morgado, G. M. Silva, E. J. Filipe, J. A. Coutinho, Y. Danten, *J. Phys. Chem. B* **2022**, 126, 1992–2004.
- [69] J. B. Asbury, T. Steinel, M. D. Fayer, *J. Lumin.* **2004**, 107, 271–286.
- [70] S. Knop, T. L. C. Jansen, J. Lindner, P. Vöhringer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 4641–4650.
- [71] W. Middleton, R. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4948–4952.
- [72] D. Vuluga, J. Legros, B. Crousse, A. M. Slawin, C. Laurence, P. Nicolet, D. Bonnet-Delpon, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 1126–1133.
- [73] S. Spange, N. Weiß, C. H. Schmidt, K. Schreiter, *Chem. Methods* **2021**, 1, 42–60.
- [74] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *J. Chem. Phys.* **2020**, 152, 224108.
- [75] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [76] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [77] H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200–1211.
- [78] J. Stephens, F. Devlin, C. Chabalowski, M. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623–11627.
- [79] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650–654.
- [80] A. Klamt, G. Sürmann, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans.* **1993**, 2, 799–805.
- [81] J. Andzelm, C. K. Imel, A. Klamt, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 9312–9320.
- [82] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1995–2001.
- [83] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 669–681.
- [84] A. A. Ehrhard, S. Jäger, C. Malm, S. Basaran, J. Hunger, *J. Mol. Liq.* **2019**, 296, 111829.

Manuskript erhalten: 22. August 2024

Akzeptierte Fassung online: 10. Oktober 2024

Endgültige Fassung online: 18. November 2024