

Enantiomerenbestimmung chiraler Moleküle in Stoffgemischen mittels Breitband-Mikrowellenspektroskopie**

V. Alvin Shubert, David Schmitz, David Patterson, John M. Doyle und Melanie Schnell*

Abstract: Wir analysieren Enantiomeren- und Konformerengemische von Carvon mittels chiralitätsselektiver Breitband-Mikrowellenspektroskopie. Dabei können wir zeigen, dass wir Enantiomere voneinander unterscheiden, Enantiomerüberschüsse messen und absolute Konfigurationen bestimmen können. Unsere Methode verwendet Drei-Wellen-Mischung im Mikrowellenfrequenzbereich und ist für die Untersuchung von Stoffgemischen hervorragend geeignet – ein Vorteil gegenüber anderen Techniken. Im Unterschied zur konventionellen Mikrowellenspektroskopie verwenden wir auch die Phase des Molekülsignals. Diese Phase hängt von den Vorzeichen der Dipolmomentskomponenten der Moleküle ab und erlaubt die Bestimmung des Überschusseantiomers, wohingegen sich die Höhe des Überschusses über die Signalamplitude bestimmen lässt. In unseren Experimenten untersuchen wir zwei Carvon-Konformere gleichzeitig und zeigen damit die Eignung der Methode für die Mischungsanalyse. Aus quantenchemischen Berechnungen und den gemessenen Phasen können wir zudem die absoluten Konfigurationen der Enantiomere bestimmen.

Chiralität spielt in vielen chemischen und biologischen Prozessen eine zentrale Rolle. Ein großer Anteil biologisch relevanter Moleküle ist chiral – die Chemie des Lebens beruht fast ausschließlich auf linkshändigen Aminosäuren und rechtshändigen Zuckern, was auch als „Homochiralität des Lebens“ bezeichnet wird. Trotz der Bedeutung chiraler Moleküle ist die Bestimmung des Enantiomerüberschusses („enantiomeric excess“, ee), d. h. des Anteils rechtshändiger zu linkshändiger Moleküle, insbesondere für kleine ee und in Gemischen chiraler Moleküle immer noch schwierig. Hier zeigen wir die eindeutige Enantiomerunterscheidung chi-

raler Moleküle an einem Konformerengemisch mittels Breitbandrotationsspektroskopie.^[1,2] Zudem können wir den Enantiomerüberschuss in Mischungen und die absolute Konfiguration chiraler Moleküle bestimmen.

Etablierte spektroskopische Methoden zur Identifizierung von Enantiomeren und zur Bestimmung des Enantiomerüberschusses beruhen auf der Wechselwirkung der Moleküle mit linear oder zirkular polarisiertem Licht. Diese Wechselwirkung ist vergleichsweise schwach,^[3] so dass hochkonzentrierte Proben oder intensive Lichtstrahlung verwendet werden müssen. Diese Methoden, wie Zirkulardichroismus („circular dichroism“, CD), Schwingungs-Zirkulardichroismus („vibrational circular dichroism“, VCD) und optische Aktivität, sind kommerziell erhältlich und weit verbreitet. Für die Mischungsanalyse chiraler Moleküle sind sie allerdings weniger geeignet. Uns ist lediglich eine Mischungsanalyse bekannt, die auf Fourier-Transformations-VCD-Messungen basiert.^[4] Neuere Entwicklungen in diesem Bereich verwenden Synchrotronstrahlung und Femtosekundenlaser, um die optische Aktivität, die Photoionisierung und den Zirkulardichroismus in der Photoelektronenverteilung chiraler Moleküle zu untersuchen.^[5–9]

Wir haben vor kurzem eine neue Methode zur Enantiomerunterscheidung chiraler Moleküle in der Gasphase vorgestellt. Diese Methode beruht auf dem Prinzip der Mikrowellenspektroskopie und kann als Drei-Wellen-Mischung im Mikrowellenfrequenzbereich bezeichnet werden.^[10] Sie ist breit anwendbar auf alle chiralen Moleküle mit von Null verschiedenen Dipolmomentskomponenten ($\mu_a, \mu_b, \mu_c \neq 0$). Der zugrundeliegende physikalische Mechanismus lässt sich vollständig durch den Hamilton-Operator eines asymmetrischen Kreisels in einem externen elektrischen Feld beschreiben. Da, abgesehen von kleinen Unterschieden aufgrund des paritätsverletzenden Charakters der schwachen Wechselwirkung, die Rotationskonstanten und die Absolutwerte der Dipolmomentskomponenten ($|\mu_a|, |\mu_b|$ und $|\mu_c|$) für beide Enantiomere eines chiralen Moleküls gleich sind, weisen sie auch identische Rotationsspektren auf. Hierbei können alle erlaubten Rotationsübergänge als reine a-Typ-, b-Typ- und c-Typ-Übergänge klassifiziert werden, d. h. sie hängen entweder ausschließlich von μ_a , von μ_b oder von μ_c ab. Das Produkt $\mu_a \mu_b \mu_c$ weist allerdings unterschiedliche Vorzeichen für die Enantiomere eines chiralen Moleküls auf, da die Dipolmomente gespiegelt sind. Diesen Vorzeichenwechsel nutzen wir in unserer Methode aus, indem wir geschlossene Zyklen von Rotationsübergängen benutzen, die von allen drei Dipolmomentskomponenten abhängen (Abbildung 1A).^[11,12] Die Methode kann daher auch als polarisationsabhängiges Doppelresonanzexperiment angesehen werden. Auf diese Weise erhalten wir ein eindeutiges chirales

[*] Dr. V. A. Shubert, D. Schmitz, Dr. M. Schnell
Max-Planck-Institut für Struktur und Dynamik der Materie
Luruper Chaussee 149, 22761 Hamburg (Deutschland)
und

Center for Free-Electron Laser Science
Notkestraße 85, 22607 Hamburg (Deutschland)
E-Mail: melanie.schnell@mpsd.mpg.de

Dr. M. Schnell
The Hamburg Centre for Ultrafast Imaging
Universität Hamburg
Luruper Chaussee 149, 22761 Hamburg (Deutschland)

Dr. D. Patterson, Prof. J. M. Doyle
Department of Physics, Harvard University
Cambridge, MA (USA)

[**] Finanzielle Unterstützung durch den Fonds der Chemischen Industrie, die Deutsche Forschungsgemeinschaft und das United States Department of Energy wird dankend anerkannt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201306271> zu finden.

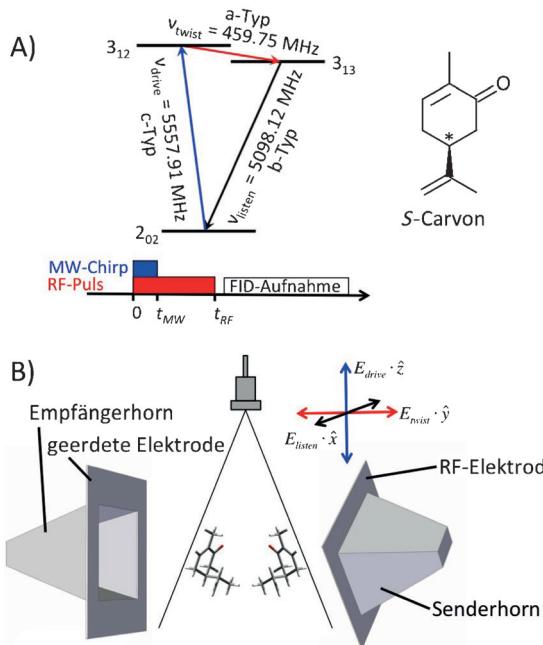


Abbildung 1. A) Energieniveauschema und Zeitleiste für die Drei-Wellen-Mischung am Beispiel des Carvon-Konformers EQ2. ν_{drive} , ν_{twist} und ν_{listen} entsprechen den c-, a- und b-Typ-Übergangsfrequenzen. B) Anordnung der Hornantennen mit zusätzlichen RF-Elektroden. Die Überschallexpansionszone befindet sich zwischen beiden Hornantennen. Das Koordinatensystem beschreibt die Polarisationsrichtungen der Anregungs- und emittierten Felder. Das Senderhorn ist um 45° im Vergleich zum Empfängerhorn gedreht, um sowohl konventionelle Mirowellenspektroskopie als auch die Detektion des chiralen Signals zu ermöglichen.

Signal für nichtracemische Mischungen. Indem wir beispielsweise erst einen a-Typ- und einen c-Typ-Übergang mit zwei zueinander senkrechten Feldern anregen (Abbildung 1 A), erhalten wir für die beiden Enantiomere unterschiedliche Phasen des resultierenden freien Induktionszerfalls („free induction decay“, FID) des molekularen Signals in der dritten Richtung, die μ_b einschließt. Der Phasenunterschied beträgt hierbei π (siehe auch die Hintergrundinformationen). Außerdem ist die Amplitude des chiralen Signals direkt proportional zum Enantiomerenüberschuss, was kürzlich an einer puffergasgekühlten Molekülprobe gezeigt werden konnte.^[11] Da, innerhalb der elektrischen Dipolnäherung und unabhängig von der geometrischen Anordnung, die Drei-Wellen-Mischung für Racemate strikt verboten ist, ergibt sich für ein racemisches Gemisch ein wohldefinierter Hintergrund von Null, sodass empfindliche Messungen des Enantiomerenüberschusses möglich werden.

Hier haben wir die Methode auf die Untersuchung von Molekulgemischen erweitert: Wir können Enantiomere in Mischungen unterscheiden und den Enantiomerenüberschuss sowie die absolute Konfiguration in Mischungen bestimmen. Dafür kombinieren wir das Prinzip der Drei-Wellen-Mischung im Mirowellenfrequenzbereich mit Überschallmolekülstrahlen als Quelle für intern kalte Moleküle in der Gasphase. Überschallmolekülstrahlen sind innerhalb der Molekülspektroskopie weit verbreitet, da die Spektren kalter

Moleküle gegenüber denen von Raumtemperaturproben deutlich vereinfacht sind.

Wir konzentrieren uns in der hier beschriebenen Arbeit auf das Terpenmolekül Carvon (Abbildung 1 A). Während R-Carvon nach Minze riecht, erinnert der Geruch des S-Carvons an Kümmel. Dieser Unterschied zeigt eindrucksvoll die unterschiedlichen biologischen Funktionalitäten der Enantiomere chiraler Moleküle. Carvon existiert unter den kalten Bedingungen des Molekülstrahls in zwei Konformeren, die wir entsprechend der Nomenklatur von Moreno et al. als EQ1 und EQ2 bezeichnen.^[13]

Um enantiomerenempfindliche Messungen durchzuführen, waren nur kleine Änderungen an dem von uns in Hamburg betriebenen, breitbandigen Fourier-Transformations-Mirowellenspektrometer COMPACT^[14] notwendig, die in den ergänzenden Informationen genauer beschrieben sind. Die Molekül-Mirowellen-Wechselwirkungszone des modifizierten COMPACT-Spektrometers^[14] ist in Abbildung 1 B schematisch dargestellt. Die verwendeten Mirowellen- und Radiofrequenzfelder werden mit demselben Arbitrarwellenformgenerator erzeugt, sodass Phasenstabilität gegeben ist. Wir benutzen Zyklen bestehend aus drei Energieniveaus, die durch a-, b- und c-Typ-Übergänge miteinander verbunden sind (Abbildung 1 A). Für das EQ2-Konformer beispielsweise regen wir einen c-Typ-Übergang (5557.91 MHz) mit einem linear polarisierten, intensiven Mirowellenchirp („drive“-Chirp) an, dann koppeln wir den Übergang mit einem resonanten Radiofrequenz- (RF-)Puls (a-Typ-Übergang bei 459.75 MHz, „twist“-Übergang), der orthogonal zur Polarisationsrichtung des Mirowellenpulses polarisiert ist. Schließlich messen wir den phasenabhängigen FID, welchen wir in der dritten, zu beiden Anregungspulsen senkrechten Richtung aufnehmen. Da sich in diesem Schema die Anregungs- („drive“) und die Messfrequenzen („listen“) um die RF-Frequenz unterscheiden, ist die Verwendung eines Mirowellenspektrometers, das auf einer Kavität basiert, aufgrund der Schmalbandigkeit des Resonators nicht möglich.

In Tabelle 1 sind die unabhängig voneinander gemessenen Ergebnisse der Drei-Wellen-Mischung für die beiden Konformere EQ1 und EQ2 zusammengefasst, d.h. es wurde jeweils nur ein Konformer pro Messung angeregt (obwohl beide in der Molekülprobe vorlagen). Phase und Amplitude des „listen“-Signals werden über die Fourier-Koeffizienten an

Tabelle 1: Phasen (Bogenmaß) für enantiomerenreines R- und S-Carvon, die für beide Konformere EQ1 und EQ2 unabhängig voneinander sowie zusätzlich mit um π zueinander phasenverschobenen RF-Pulsen, $\text{RF}^- = -(\text{RF}^+)$, aufgenommen wurden.

| Konformer | <i>S</i> | <i>R</i> | $\Delta\varphi^{[c]}$ |
|---------------|--------------------|-----------|-----------------------|
| RF^+ | EQ1 ^[a] | -2.18(10) | 0.83(21) |
| | EQ2 ^[b] | -1.37(14) | 1.77(9) |
| RF^- | EQ1 ^[a] | 0.92(20) | -2.06(18) |
| | EQ2 ^[b] | 1.81(9) | -1.36(11) |

[a] „Drive“-Chirp 3.0→2.9 GHz (0.250 μs), RF-„twist“ bei 118.4 MHz (0.500 μs), „listen“ bei 2811.40 MHz. [b] „Drive“-Chirp 5.52→5.58 GHz (1 μs), RF-„twist“ bei 459.75 MHz (5 μs), „listen“ bei 5098.12 MHz.

[c] $\Delta\varphi$ beschreibt den konformerenspezifischen Phasenunterschied zwischen den beiden Enantiomeren für einen Satz an Experimenten.

der „listen“-Frequenz bestimmt. Für die beiden Enantiomere besteht ein stabiler Phasenunterschied von π . Als Test haben wir für beide Enantiomere die Phase der RF-Strahlung um π verschoben, woraus sich, wie zu erwarten, auch eine Phasenverschiebung um π im chiralen Signal ergab. Zudem konnte kein Signal an der „listen“-Frequenz detektiert werden, wenn kein RF-Puls angelegt war.

Der Wert der gemessenen Phase hängt allerdings von den experimentellen Bedingungen ab, die den genauen Zeitpunkt der FID-Aufnahme definieren, wie die jeweiligen Pulslängen und instrumententypische Verzögerungen. Demnach sind die gemessenen Phasen aus Tabelle 1 zu den absoluten Phasen des FID verschoben. Da für beide Konformere unterschiedliche MW- und RF-Pulse verwendet wurden, ist diese Phasenverschiebung nicht einheitlich, so dass es sogar zu unterschiedlichen Vorzeichen für die beobachteten Phasen kommen kann (siehe auch die Hintergrundinformationen). Für die eindeutige Unterscheidung der beiden Enantiomere wird allerdings nur der Phasenunterschied, d. h. die Differenz der relativen Phasen, benötigt.

In einem nächsten Schritt haben wir die Methode auf Molekülmischungen angewendet. Wir konzentrieren uns hier auf Mischungen aus verschiedenen Konformeren, die für konventionelle Techniken zur Unterscheidung chiraler Moleküle (wie die (V)CD-Methode) aufgrund der sehr ähnlichen Molekülstruktur eine große Herausforderung darstellen. Ihre Rotationsspektren sind jedoch klar verschieden, da die Trägheitsmomente und damit auch die Rotationskonstanten sehr empfindlich gegenüber selbst kleinen geometrischen Veränderungen sind. Als Konsequenz lassen sich Moleküle eindeutig über ihre Rotationsspektren identifizieren, was gerade für Mischungsanalysen wichtig ist.

Für die gleichzeitige Aufnahme der chiralen Antwort der beiden Carvon-Konformere EQ1 und EQ2 haben wir die entsprechenden MW-Chirps (mit 100 und 60 MHz Bandbreite) zur Anregung der „drive“-Übergänge miteinander kombiniert. Die Zeitleiste in Abbildung 2 verdeutlicht das experimentelle Vorgehen bei diesen Messungen. Die entsprechenden, resonanten RF-Pulse wurden ebenfalls zusammengesetzt, welche uns die gleichzeitige, enantiomeren- und konformerenselektive Detektion ermöglichen. Die Breitbandcharakteristika (2.0–8.5 GHz) unseres Spektrometers erlauben es uns nun, das FID-Signal über einen weiten Frequenzbereich aufzunehmen und daraus die relativen Phasen der beiden „listen“-Übergänge der Konformere zu bestimmen (Tabelle 2). Die FID-Signale der beiden Konformere und ihrer Enantiomere sind in Abbildung 2 dargestellt. Sie wurden in einen niedrigeren Frequenzbereich (um 1 MHz) heruntergerechnet, um ihre visuelle Darstellung zu erleichtern. Wie für die oben beschriebenen Einzelmessungen wurden auch hier analoge Ergebnisse für Experimente mit RF⁺ erhalten.

Die absolute Konfiguration eines Moleküls kann über die absolute Phase des FIDs des „listen“-Übergangs bei gleichzeitiger Kenntnis der Vorzeichen der Dipolmomentskomponenten aus Ab-initio-Rechnungen bestimmt werden. In unseren Experimenten können wir die absoluten Phasen aus den beobachteten Phasen der gleichzeitigen Messungen für beide Konformere erhalten. Wie bereits erwähnt, sind die experi-

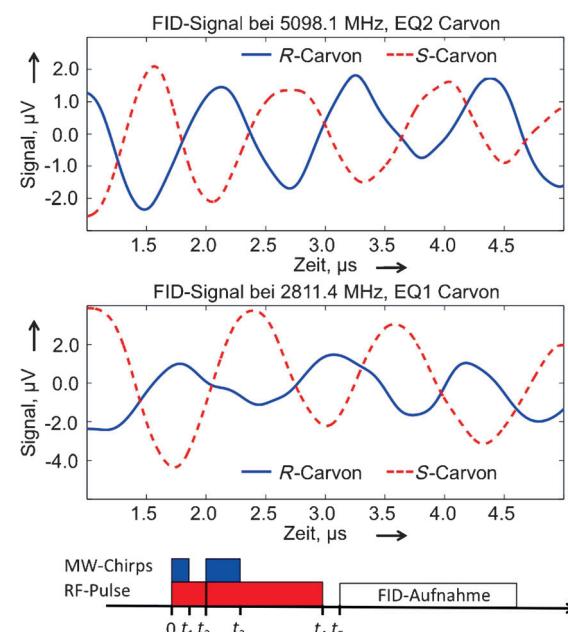


Abbildung 2. Die heruntergerechneten freien Induktionszerfälle (FIDs) der „listen“-Übergänge, die für beide Konformere gleichzeitig detektiert wurden, zeigen klar den Phasenunterschied von π für die jeweiligen Enantiomerenpaare. Die Komponenten des FID-Signals bei 5098.1 MHz (EQ2) und 2811.4 MHz (EQ1) wurden mit Hilfe eines digitalen Bandpassfilters extrahiert und auf ca. 1 MHz heruntergemischt dargestellt. Unterhalb der FIDs befindet sich eine Zeitleiste, die die Zusammensetzung der Anregungsfelder für die gleichzeitige Untersuchung beider Konformere zeigt. Die Zusammensetzung des MW-„drive“-Chirp war: 3.0–2.9 GHz, 0.250 μ s = t_1 und 5.52–5.58 GHz, 1.0 μ s = t_3 – t_2 . Der RF-„twist“-Puls bestand aus den Einzelpulsen: 118.40 MHz, 0.500 μ s = t_2 und 459.75 MHz, 5.0 μ s = t_4 – t_2 . Der FID wurde 10 μ s lang, beginnend mit t_5 = t_4 + 1.2 μ s, aufgenommen.

Tabelle 2: Phasen (Bogenmaß) aus den gleichzeitigen Messungen der beiden Konformere EQ1 und EQ2 für R- und S-Carvon.

| | Konformer | S | R | $\Delta\phi^{[d]}$ |
|-----------------|--------------------|-------|-------|--------------------|
| RF ⁺ | EQ1 ^[a] | –1.98 | 1.23 | –3.21 |
| | EQ2 ^[b] | –0.20 | 2.93 | –3.13 |
| RF [–] | EQ1 ^[a] | 1.30 | –1.87 | 3.17 |
| | EQ2 ^[b] | 2.96 | –0.13 | 3.09 |
| $\sigma^{[c]}$ | | 0.11 | 0.33 | 0.35 |

[a] „Drive“-Chirp 3.0–2.9 GHz (0.250 μ s), RF-„twist“ bei 118.4 MHz (0.500 μ s), „listen“ bei 2811.40 MHz. [b] „Drive“-Chirp 5.52–5.58 GHz (1 μ s), RF-„twist“ bei 459.75 MHz (5 μ s), „listen“ bei 5098.12 MHz.

[c] Messungenauigkeit. Die Phasen aus den RF- und RF⁺-Messungen wurden für jedes Enantiomer kombiniert. Dadurch ergeben sich insgesamt fünf Messungen für das R- und vier für das S-Enantiomer. [d] $\Delta\phi$ gibt den Phasenunterschied zwischen den Enantiomeren und σ die Standardabweichung an.

mentell erhaltenen Phasen zu den absoluten Phasen verschoben, da der Beginn der Aufnahme des FIDs (t_5) nicht mit dem tatsächlichen Beginn des freien Induktionszerfalls der Moleküle (t_0) zusammenfällt. Dieser Zeitunterschied ist nach Berücksichtigung der wohl definierten Verzögerung von 500 ns in der Anregung der beiden Konformere (entsprechend t_2 in der Zeitleiste von Abbildung 2) für beide Kon-

formere identisch. Bei Kenntnis dieser Zeitverzögerung können aus den gemessenen Phasen Werte für t_r bestimmt werden, mit denen sich die beobachteten Phasen rekonstruieren lassen. Dieses Vorgehen ist in den ergänzenden Informationen näher beschrieben.

Obwohl kein eindeutiger Wert für t_r aus den vorliegenden Daten gefunden werden kann, ergeben alle Lösungen, die sich um 2 μs um den Oszilloskop-Triggerimpuls erstrecken, eine absolute Phase von $-1.62(50)$ für *S*-Carvon und $+1.55(50)$ für *R*-Carvon. Für die Bestimmung der absoluten Konfiguration wird eine Vorhersage der absoluten Phase benötigt. Das Signal für den „listen“-Übergang hat die in Gleichung (1) gegebene Form, wobei ν die „listen“-Frequenz und t die Zeit t_0 ist.

$$\text{sig}(t) \propto |\mu_a \mu_b \mu_c| \cdot \cos\left(2\pi\nu t + \frac{\pi}{2} \left(\frac{\mu_a \mu_b \mu_c}{|\mu_a \mu_b \mu_c|} \right) \right) \quad (1)$$

Es ist ersichtlich, dass das Vorzeichen der Phase direkt vom Vorzeichen der Größe $\mu_a \mu_b \mu_c$ für das jeweilige Enantiomer abhängt. Somit wird eine absolute Phase von $\pm\pi/2$ erwartet. Gemäß unseren quantenchemischen Berechnungen (B3LYP/aug-cc-pVDZ und B3LYP/aug-cc-pVTZ-Optimierungen mit Gaussian03^[15]) sind alle drei Dipolmomentkomponenten des *S*-Carvons negativ, aber nur zwei des *R*-Carvons. Dieses gilt für jeweils beide Konformere. Infolgedessen erwarten wir in Übereinstimmung mit unseren experimentellen Beobachtungen eine absolute Phase von $-\pi/2$ für *S*-Carvon und von $+\pi/2$ für *R*-Carvon.

In einer letzten Serie an Experimenten haben wir den Enantiomerenüberschuss für Enantiomerengemische aus Carvon bestimmt, der über die Amplitude des Signals der Drei-Wellen-Mischung direkt zugänglich ist. Die Ergebnisse sind im Vergleich zum Racemat und zu enantiomerenreinem *R*-Carvon in Abbildung 3 für EQ2 gezeigt. Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend, insbesondere wenn berücksichtigt wird, dass auch die Herstellung der Mischung zum Fehler des entsprechenden Enantiomerenüberschusses beträgt.

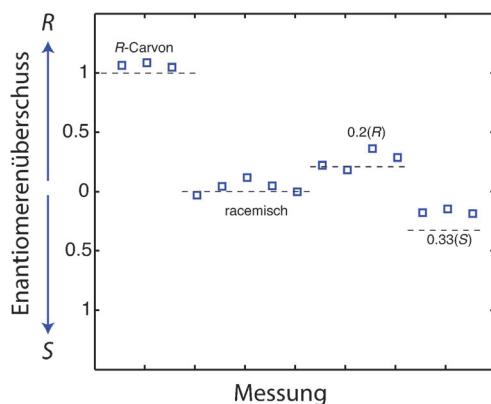


Abbildung 3. Messungen des Enantiomerenüberschusses für Carvon: enantiomerenreines *R*-Carvon, Racemat und Mischungen mit leichtem Überschuss an *R*-Carvon (0.2(R)) sowie *S*-Carvon (0.33(S)).

Zusammenfassend konnten wir die speziesempfindliche Enantiomerenunterscheidung chiraler Moleküle mittels Mikrowellen-Drei-Wellen-Mischung in einem Überschallmolekülstrahl und mit einem modifizierten Breitbandmikrowellenspektrometer zeigen. Nur kleine Änderungen an unserem bereits existierenden experimentellen Aufbau waren notwendig. Die Erweiterung der Drei-Wellen-Mischung auf die weit verbreitete Überschallmolekülstrahltechnik bringt diese Methode einen deutlichen Schritt näher an eine breitere Verwendung. Zudem haben wir die Technik auf die Mischungsanalyse chiraler Moleküle angewendet. Die intrinsisch schmalen Linien in der Rotationsspektroskopie und die charakteristischen Spektren, die wie ein Fingerabdruck für jedes Molekül sind, ermöglichen es uns, die chiralen Signale auch in Gegenwart und bei gleichzeitiger Anregung anderer chiraler Moleküle aufzunehmen. So gelang es uns, den Enantiomerenüberschuss einer Konformerenmischung zu bestimmen. Mit Unterstützung quantenchemischer Methoden zur Berechnung des Vorzeichens von $\mu_a \mu_b \mu_c$ konnten wir zudem die absolute Konfiguration der Enantiomere des Carvons aus unseren Drei-Wellen-Mischungssignalen erhalten.

Eingegangen am 18. Juli 2013

Online veröffentlicht am 6. Dezember 2013

Stichwörter: Absolute Konfiguration · Chirale Mischungen · Chiralität · Enantiomerenunterscheidung · Mikrowellenspektroskopie

- [1] G. G. Brown, B. C. Dian, K. O. Douglass, S. M. Geyer, S. T. Shipman, B. H. Pate, *Rev. Sci. Instrum.* **2008**, *79*, 053103.
- [2] M. Schnell, *Z. Phys. Chem.* **2013**, *227*, 1–21.
- [3] P. J. Stephens, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 748–752.
- [4] C. Guo, R. D. Shah, R. D. Dukor, X. Cao, T. B. Freedman, L. A. Nafie, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 6956–6966.
- [5] L. Nahon, G. A. Garcia, C. J. Harding, E. Mikajli, I. Powis, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 114309.
- [6] H. Rhee, J.-H. Choi, M. Cho, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1527.
- [7] C. Lux, M. Wollenhaupt, T. Bolze, Q. Liang, J. Köhler, C. Sarpe, T. Baumert, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5086–5090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5001–5005.
- [8] N. Bhargava Ram, C. S. Lehmann, M. H. M. Janssen, *EPJ Web Conf.* **2013**, *41*, 02029.
- [9] M. Pitzer, M. Kunitski, A. S. Johnson, T. Jahnke, H. Sann, F. Sturm, L. P. H. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, J. Stohner, J. Kiedrowski, M. Reggelin, S. Marquardt, A. Schießer, R. Berger, M. S. Schöffler, *Science* **2013**, *341*, 1096–1100.
- [10] D. Patterson, M. Schnell, J. M. Doyle, *Nature* **2013**, *497*, 475–477.
- [11] D. Patterson, J. M. Doyle, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 023008.
- [12] J.-U. Grabow, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11914–11916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11698–11700.
- [13] J. R. A. Moreno, T. R. Huet, J. J. L. González, *Struct. Chem.* **2013**, *24*, 1163–1170.
- [14] D. Schmitz, V. A. Shubert, T. Betz, M. Schnell, *J. Mol. Spectrosc.* **2012**, *280*, 77–84.
- [15] Gaussian03 (Revision E.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al., Wallingford CT, **2003**.