

Direkter spektroskopischer Nachweis spezifischer Orientierungen freier OH-Gruppen in Methylactat-(Wasser)_{1,2}-Clustern: Hydratation eines chiralen Hydroxyesters**

Javix Thomas, Oleksandr Sukhorukov, Wolfgang Jäger und Yunjie Xu*

Abstract: Die Hydratation chiraler Moleküle ist von aktuellem Interesse, vor allem im Hinblick auf kürzliche experimentelle Beobachtungen von Chiralitätstransfers von gelösten chiralen Molekülen auf Wasser und die wichtige Rolle von Wasser in biologischen Vorgängen. Mit Breitband-Chirppuls- und Resonator-Mikrowellenspektroskopie konnten wir spektrale Signaturen der Mono- und Dihydrate von Methylactat, einem chiralen Hydroxyester, beobachten. Überraschenderweise zeigen diese kleinen Hydratcluster spezielle Bindungspräferenzen. Sie bevorzugen nicht nur die Insertions-Topologie von H-Brücken, sondern auch spezielle Orientierungen ihrer nicht durch H-Brücken gebundenen Hydroxygruppen. Wir beobachteten ferner, dass das spektroskopisch identifizierte Dihydrat-Konformer nicht das am stabilsten vorhergesagte Konformer ist. Diese Arbeit unterstreicht die überlegenen Möglichkeiten hochauflösender Spektroskopie, um spezifische Topologien von Wasserbindungen zu identifizieren und quantitative Daten zur Überprüfung von Theorien auf aktuellem Stand der Forschung zu liefern.

Es ist bekannt, dass die chirale Erkennung eines Moleküls stark durch dessen Solvatation und Desolvatation mit Wasser beeinflusst wird.^[1-3] Dies ist nicht überraschend, da die mit diesen Prozessen verbundene Energie vergleichbar mit der Wechselwirkungsenergie zwischen chiralen Kontaktpaaren in einem Prozess der chiralen Erkennung ist. Es wurden ausgesprägte Signaturen in Schwingungscirculardichroismus-(VCD)-Spektren im Bereich der Biegeschwingungsbande von Wasser experimentell beobachtet und spezifischen, in Lösung gebildeten, chiralen Molekül-Wasser-Clustern zugeordnet.^[4-6] Aufgrund der Komplexität der kondensierten Phase und der Unsicherheit von theoretischen Studien zur Erfassung der stabilsten Konformationen dieser chiralen solvatisierten Cluster, gab es Diskussionen über die Existenz und die Bedeutung dieser spezifischen Cluster. Detaillierte Kenntnisse über die chiralen Molekül-Wasser-Wechselwir-

kungen auf molekularer Ebene sind entscheidend, um ein umfassendes Verständnis der beobachteten Phänomene zu erhalten.

Im Unterschied zu Messungen an der kondensierten Phase lassen sich mit Methoden hochauflösender Spektroskopie an ultrakalten Düsenstrahlen Konformationen von isolierten chiralen Molekül-Wasser-Clustern mit sehr ähnlicher Struktur unterscheiden und Informationen über genaue Geometrien und relative Stabilitäten erhalten. Hochauflösende spektroskopische Methoden wurden zwar erfolgreich auf Untersuchungen von Addukten kleiner (organischer) Moleküle mit Wasser angewendet, z.B. Salpetersäure-Wasser,^[7] Formamid-(Wasser)_{1,2},^[8] Glycin-(Wasser)_{1,2}^[9] und Trifluoressigsäure-(Wasser)_{1,2,3},^[10] allerdings wurde nur über einige wenige Wassercluster von chiralen Molekülen berichtet, wie Alaninamid-Wasser,^[11] 3-Hydroxytetrahydrofuran-Wasser,^[12] Glycidol-Wasser^[13] und Propylenoxid-(Wasser)_{1,2}.^[14]

Hier berichten wir über rotationsspektroskopische Untersuchungen und Ab-initio-Rechnungen von Methylactat(ML)-(Wasser)_{1,2}-Clustern. ML ist ein α -Hydroxyester mit mehreren funktionellen Gruppen, die als Bindungsstellen für Wasserstoffbrückenbindungen dienen können. Zuerst konzentrieren wir uns auf die empfindliche Konkurrenz von intra- und intermolekularen H-Brücken in den ML-(Wasser)_{1,2}-Clustern. Zweitens ist kürzlich berichtet worden, dass geringe Konformationsänderungen aufgrund unterschiedlicher Orientierungen der nicht durch H-Brücken gebundenen, d.h. freien OH-Gruppen von Wasser in diesen Clustern deutlich unterschiedliche Signaturen in den VCD-Spektren bedingen.^[4-6] Solche flexiblen OH-Gruppen an Grenzflächen sind von aktuellem Interesse.^[15] Es ist deshalb unser Ziel, die Vorteile hochauflösender Spektroskopie zur Identifizierung solch geringfügig unterschiedlicher Konformationen zu nutzen.

Das dominante ML-Konformer, das auch als einziges in einer Düsenstrahl-Expansion beobachtet wurde,^[16] wird durch einen intramolekularen, durch H-Brücken gebundenen Ring zwischen den OH- und C=O-Gruppen stabilisiert. Wir haben mit Ab-initio-Rechnungen sieben Monohydrat-Konformere identifiziert, die auf diesem dominanten ML-Konformer basieren, und diese, mit Fehlen negativer Schwingungsfrequenzen, als echte Potentialminima bestätigt. Davon sind vier Insertions- und drei Additions-Konformationen, wobei Wasser entweder in den vorhandenen, durch H-Brücken gebundenen Ring von ML eingefügt ist oder als H-Donor für eines der Sauerstoffatome von ML dient, ohne dass der intramolekulare, durch H-Brücken gebundene Ring des ML-Monomers gebrochen wird. Im Falle der Dihydrat-

[*] J. Thomas, Dr. O. Sukhorukov, Prof. Dr. W. Jäger, Prof. Dr. Y. Xu
Department of Chemistry, University of Alberta
Edmonton, AB, T6G2G2 (Kanada)
E-Mail: yunjie.xu@ualberta.ca

[**] Diese Arbeit wurde von der University of Alberta und dem Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada unterstützt. Wir danken dem Shared Hierarchical Academic Research Computing Network (SHARCNET: www.sharcnet.ca), dem Western Canada Research Grid (Westgrid) und Compute/Calcul Canada für Rechenzeit. Y.X. und W.J. sind Canada Research Chairs (Tier I).

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201308466> zu finden.

cluster wurden insgesamt 16 ternäre Konformere gefunden, wobei die binären Konformere als Ausgangsstrukturen angenommen wurden. Von diesen sind sieben reine *Insertions*-, und alle anderen gemischte *Insertions-Additions*- oder ausschließlich *Additions*-Konformere. Alle energetisch tiefstliegenden ternären $ML\text{-}(\text{Wasser})_2$ -Konformere besitzen ausschließlich *Insertions*-Topologie. Die Strukturen und spektroskopischen Konstanten der Mono- und Dihydrate von ML sind in den Tabellen S1 bzw. S2 in den Hintergrundinformationen zusammengefasst. Monohydrat-Konformere werden als i-I, i-II usw. bezeichnet, Dihydrat-Konformere als ii-I, ii-VII usw. Die römische Ziffer gibt die relative Stabilität in der entsprechende Klasse an (mit I am stabilsten), „i“ bzw. „a“ bezeichnen die *Insertions*- bzw. *Additions*-Topologie von Wasser. Die Strukturen einiger der stabilsten Konformere sind in Abbildung 1 dargestellt.

Spektroskopische Suchen nach den Mono- und Dihydraten von ML wurden mit einem neu konstruierten Breitband-Chirp-Puls-FTMW-Spektrometer durchgeführt.^[17] Experimentelle Details und ein Beispiel für ein Übersichtsspektrum finden sich in den Hintergrundinformationen und in Abbildung S1. Die Resonanzfrequenzen der Übergänge wurden

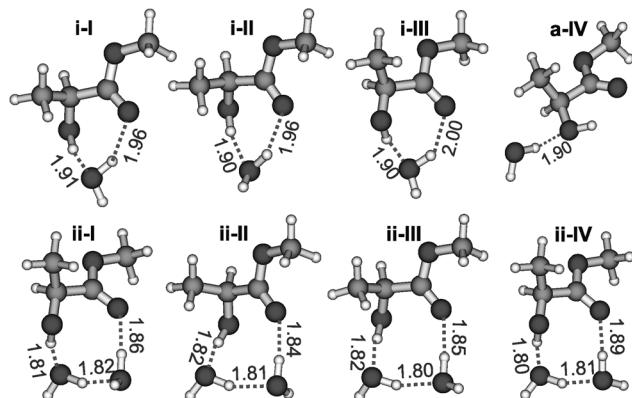


Abbildung 1. Strukturen der stabilsten Konformere der Mono- und Dihydrate von ML .

mit einem Resonator-FTMW-Spektrometer ermittelt.^[18] Für das Monohydrat-Konformer beobachteten wir Übergänge vom *a*-, *b*- und *c*-Typ. Für das Dihydrat beobachteten wir nur Übergänge vom *a*-Typ; *b*- und *c*-Übergänge konnten trotz beträchtlicher Anstrengungen nicht gefunden werden.

Umfangreiche Untersuchungen an Isotopologen wurden ebenfalls durchgeführt. Für das Monohydrat wurden Rotationsspektren von $ML\text{-D}_2\text{O}$, $ML\text{-DOH}$, $ML\text{-HOD}$, $MLOD\text{-DOH}$ ($MLOD$: an der OH-Gruppe von ML deuteriert) und $MLOD\text{-HOD}$ aufgenommen und analysiert, sowie auch von $ML\text{-H}_2^{18}\text{O}$. Für das Dihydrat wurden drei zusätzliche Isotopologen untersucht, und zwar $ML\text{-}(\text{H}_2^{18}\text{O})_2$, $ML\text{-H}_2^{18}\text{O}\text{-H}_2^{16}\text{O}$ und $ML\text{-H}_2^{16}\text{O}\text{-H}_2^{18}\text{O}$. Die gemessenen Linienfrequenzen wurden mit dem Programm XIAM für interne Rotation analysiert,^[19] wobei Watsons Hamilton-Operator für halbstarre Kreisel in der S-Reduktion und I'-Repräsentation benutzt wurde.^[20] Einige der spektroskopischen Konstanten für die Isotopologen der Mono- und Dihydrate sind in Tabelle 1 zusammengefasst, eine vollständige Liste findet sich in den Tabellen S3 und S4. Die ermittelten Übergangsfrequenzen sind mit den zugeordneten Quantenzahlen für alle Isotopologen in den Tabellen S5 bis S15 angegeben.

Obwohl die vier *Insertions*-Monohydratkonformere sehr ähnliche Strukturen aufweisen, sind die relativen Beträge ihrer Dipolmomentkomponenten ziemlich unterschiedlich, da sie empfindlich von der Orientierung der freien Hydroxygruppe abhängen. Die experimentellen Rotationskonstanten liegen sowohl für i-I als auch i-II sehr nahe bei den quantenchemisch berechneten Werten. Aus den optimierten Mikrowellenpulsbreiten und den Linienintensitäten lassen sich die Beträge der Dipolmomentkomponenten zu $\mu_a \approx 2\mu_b \approx 2\mu_c$ abschätzen. Dieser Trend stimmt mit den Voraussagen für i-I überein, steht aber im Gegensatz zu i-II mit praktisch verschwindender *b*-Dipolmomentkomponente. Wir ordnen deshalb i-I dem beobachteten Monohydrat zu. Zur Abschätzung der Potentialbarriere zwischen Konformer i-II und i-I wurde die Abhängigkeit der Potentialenergie vom Diederwinkel $C\text{=O-OH}$ (von Wasser) auf dem MP2/6-311++G(d,p)-Niveau berechnet (siehe Abbildung S2). Diese

Tabelle 1: Experimentelle spektroskopische Konstanten der beobachteten Isotopologen von i-I und ii-II.^[a]

Parameter ^[a]	i-ML-H ₂ O	i-ML-H ₂ ¹⁸ O	i-ML-DOD	i-ML-DOH	i-ML-HOD	i-MLOD-DOH	i-MLOD-HOD
A [MHz]	2566.4940(6)	2511.3532(5)	2478.541(1)	2529.399(1)	2511.849(1)	2529.862(1)	2512.3057(8)
B [MHz]	1278.7597(2)	1238.8016(1)	1241.9619(7)	1271.2273(5)	1249.2938(6)	1257.7016(4)	1236.4447(2)
C [MHz]	1011.8730(2)	979.5511(1)	975.8648(5)	1001.7533(4)	985.2618(5)	994.9089(4)	978.7656(2)
V_3 [k mol ⁻¹]	5.12(2)	5.05(2)	5.12(1)	5.071(9)	5.11 (1)	5.125(8)	5.11(3)
N	106	104	49	62	62	68	85
σ [kHz]	4.0	3.3	6.8	6.8	7.4	7.2	4.6
Parameter ^[a]	ii-ML-2 H ₂ O	ii-ML-H ₂ ¹⁸ O-H ₂ ¹⁸ O	ii-ML-H ₂ ¹⁸ O-H ₂ ¹⁶ O	ii-ML-H ₂ ¹⁶ O-H ₂ ¹⁸ O			
A [MHz]	1703.2142(53)	1647.0764(32)	1694.604(13)	1656.6878(58)			
B [MHz]	915.85211(37)	872.66301(30)	887.98776(72)	898.66724(78)			
C [MHz]	681.15852(31)	650.40411(23)	666.26735(51)	664.31504(56)			
V_3 [k mol ⁻¹]	5.1887(79)	5.1944(83)	5.187(18)	5.223(18)			
N	64	61	44	51			
σ [kHz]	3.5	3.2	4.8	5.8			

[a] Vollständige Listen der spektroskopischen Konstanten von i-I und ii-II sind in Tabelle S3 bzw. S4 angegeben. N ist die Anzahl der in der Anpassung berücksichtigten Übergänge, σ ist die Standardabweichung des Kurvenangleichs. Die in Klammern angegebenen Standardfehler sind in Einheiten der am wenigsten signifikanten Stellen gegeben.

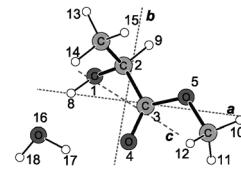
Barriere ist ziemlich niedrig und kann leicht in der Molekularstrahlexpansion überwunden werden.

Kraitchmanns Substitutionskoordinaten^[21] der Wasser-Untereinheit werden in den Tabellen S16 mit den entsprechenden Ab-initio-Werten verglichen. Offensichtlich zeigt i-I eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, was die obige Zuordnung des Konformers stützt. Die experimentellen Rotationskonstanten wurden verwendet, um eine verbesserte Partialstruktur zu erhalten (Tabelle 2). Die

Tabelle 2: Partialstruktur des Konformers i-I.

Parameter ^[a]	Exp. ^[b]	Theo. ^[c]
O16-H8	1.968(4)	1.9102
O16-H18-O1	162.2(1)	163.1
O16-H8-O1-C2	-55.3(5)	-44.8
H17-O16-H8	78.2(19)	87.4
H17-O16-H8-O1	-2.5(11)	-11.9
H17-O16	1.038(44)	0.968
H18-O16	0.964(33)	0.960
H8-O16	1.968 ^[d]	1.910
H17-O4	1.846 ^[d]	1.958

[a] Abstände in Å, Winkel in °. [b] Siehe Text für Details. Die in Klammern angegebenen Fehler sind in Einheiten der am wenigsten signifikanten Stellen gegeben. [c] MP2/6-311 + + G(d,p). [d] Aus den angepassten Parametern berechnet.



Bindungsabstände, Winkel und Diederwinkel, die die Position von Wasser relativ zu ML bestimmen, wurden an die experimentellen Rotationskonstanten aller Isotopologen angepasst, wobei für verbleibende Strukturparameter die Ab-initio-Werte angenommen wurden. Der *Insertions*-Typ der intermolekularen H-Bindungen ist klar aus den Parametern in Tabelle 2 ersichtlich. Eine vollständige Liste der Koordinaten ist in Tabelle S17 angegeben.

Im Falle der Dihydrate von ML ist der Sachverhalt noch komplizierter. Anfänglich wurden die zugeordneten Übergänge versuchsweise ii-I, dem laut Vorausrechnung stabilsten Konformer, zugeschrieben. Die Tatsache, dass jedoch keine c-Typ-Übergänge beobachtet wurden, war verwirrend, da für ii-I eine beträchtliche Dipolmomentkomponente in c-Richtung vorausgesagt war. Weitere Berechnungen für andere Konformere mit geringfügig unterschiedlichen Strukturen ergeben eine Anzahl weiterer Möglichkeiten (Tabelle S2). Es ist ersichtlich, dass alle vorausgesagten, reinen *Insertions*-Konformere, außer ii-II, entweder starke b- oder c-Typ-Übergänge aufweisen. Die beobachteten Übergänge wurden folglich ii-II zugeordnet, was auf dem Vergleich von gemessenen und berechneten Rotationskonstanten und Dipolmomentkomponenten beruht.

Für das Dihydrat-Konformer sind die Substitutionskoordinaten des Sauerstoffatoms der beiden Wasser-Untereinheiten in Tabelle 3 zusammen mit den entsprechenden Ab-initio-Werten für die Dihydrat-Konformere ii-I und ii-II angegeben. Die experimentellen Koordinaten stimmen offensichtlich mit den berechneten Werten von ii-II gut überein, währenddessen keine Übereinstimmung mit den Werten von ii-I besteht. Dieser Befund stützt unsere Zuordnung des beobachteten ML-Dihydrat-Konformers zu ii-II.

Tabelle 3: Substitutionskoordinaten [Å] der O-Atome von Wasser in ML-(Wasser)₂ und die entsprechenden MP2/6-311 + + G(d,p)-Werte für ii-I und ii-II.

Atom	Exp.	ii-I	ii-II	
O16				
a	± 2.857	-2.370	2.748	
b	± 0.455	0.239	0.438	
c	± 0.767	1.469	-0.871	
O19				
a	± 2.269	-2.632	2.289	
b	± 2.091	1.104	-2.065	
c	± 0.142	-1.126	0.147	

Mehrere Versuche, weitere *Insertions*-ML-(Wasser)_{1,2}-Konformere zu beobachten, waren nicht erfolgreich. Im Nachhinein ist dies für das Monohydrat nicht überraschend, da es in der Düsenstrahlexpansion zu einer Konformationsrelaxation kommt bzw. die Anfangspopulation vernachlässigbar ist. Im Weiteren wurden alle Linien, die im Breitbandspektrum beobachtet, aber nicht zugeordnet werden konnten, im Resonator-Spektrometer überprüft, wobei Proben mit getrennten Mischungen von ML + H₂¹⁶O und ML + H₂¹⁸O verwendet wurden. Wir konnten bestätigen, dass die meisten dieser Linien nicht zu hydratisierten ML-Clustern gehören, da sie mit beiden Proben beobachtet wurden, während Übergänge von ML-H₂¹⁶O bzw. ML-H₂¹⁸O nur entweder mit Proben aus ML + H₂¹⁶O bzw. ML + H₂¹⁸O nachweisbar waren. Wir ziehen hieraus den Schluss, dass die beiden beobachteten Konformere die stabilsten Formen des Mono- und Dihydrats sind.

Es ist interessant, dass in den hier untersuchten hydratisierten chiralen Clustern eine ganz bestimmte Ausrichtung der freien OH-Gruppen des Wassers gegenüber den anderen Möglichkeiten stark begünstigt ist, wie es auch von unseren Zuordnungen zu bestimmten Ab-initio-Strukturen erwartet wurde. Auf der anderen Seite ist dies etwas überraschend, da in Säure-Wasser-Komplexen mit „planarer Symmetrie“, wie beispielsweise HNO₃-H₂O^[7] und CF₃COOH-H₂O^[10] mit einem ähnlichen intermolekularen H-gebundenen Ring, vielfach Effekte beobachtet wurden, die mit großamplitudigen Schwingungen und Tunnelbewegungen der Wasser-Untereinheiten assoziiert sind. Zum Beispiel wurde für den Komplex Trifluoressigsäure-Wasser eine H-Tunnelbewegung angenommen, die auf einer Rotation um die Richtung der intermolekularen H-Brücke von H(Säure)-O(Wasser) mit einem geschätzten Hinderungspotential von 12 kJ mol⁻¹ beruht (vgl. Mode II in Lit. [10]). In den hier untersuchten Fällen würden ähnliche Bewegungen zwei nicht-äquivalente Minima wie i-I und i-III oder i-II und i-IV verbinden. Aufgrund der beträchtlichen Energiedifferenz zwischen den beiden Minima ist die stabile Konfiguration stark begünstigt, während die instabile im Molekularstrahl nicht beobachtet wird. In den zuvor erwähnten Säure-Wasser-Komplexen wurde für die H-Wippschwingung, bei der das nicht gebundene H-Atom von Wasser zwischen zwei Positionen oberhalb und unterhalb der H-Brückenbindungsringebene oszilliert, eine sehr kleine Barriere vorhergesagt, die zwei äquivalente Geometrien verbindet (Abbildungen 3 und 4 in

Lit. [10]). Diese Schwingungsmoden lässt sich am besten durch eine großamplitudige Bewegung in diesen Komplexen beschreiben, wie es von Leopold et al. angenommen wurde, um das Fehlen von *c*-Typ-Übergängen zu erklären.^[7] Eine ähnliche Wippschwingung in ML-Wasser verbindet hingegen zwei nicht-äquivalente Potentialminima, d. h. Konformere i-I und i-II, mit einer sehr geringen Barriere von i-II nach i-I und einer deutlich höheren Barriere von 3.8 kJ mol^{-1} von i-I nach i-II (Abbildung S2). Diese komplexe Potentialenergiefläche führt zu spezifischen und wohldefinierten Konformeren, die von der Orientierung der OH-Gruppen bestimmt werden und in dieser Arbeit beobachtet wurden.

Wir bemerken ferner, dass die Ab-initio-Rechnungen das stabilste, experimentell verifizierte Monohydrat-Konformer korrekt vorhersagen, aber im Fall des Dihydrats nicht erfolgreich waren. Wie mit der vorliegenden Untersuchung gezeigt, sind umfangreiche experimentelle spektroskopische Daten für die eindeutige Identifizierung der spezifischen Konformationen in der Gasphase offensichtlich entscheidend.

Die experimentell ermittelten Barrierenhöhen der internen Rotation der Ester-Methylgruppe beträgt ca. 5.1 bzw. 5.2 kJ mol^{-1} für das Mono- bzw. Dihydrat von ML, was höher ist als die entsprechende Barriere des ML-Monomers von 4.76 kJ mol^{-1} .^[16] Dies beruht auf einer Abnahme des Van-der-Waals-Abstands von C=O-H (der Ester-Methylgruppe), wenn die intramolekulare H-Brücke in ML durch den intermolekularen H-Brücken-gebundenen Ring bei der Hydratation ersetzt wird. In ML-Wasser sind die Van-der-Waals-Abstände O4-H11 und O4-H12 im Vergleich zum Monomer geringfügig kleiner, und zwar um 0.016 bzw. 0.013 Å. Im Dihydrat sind die entsprechenden Abstände mit 0.019 und 0.029 Å sogar noch kürzer. Der Einbau von ein oder zwei Wassermolekülen führt zu einer größeren Flexibilität, wodurch sowohl die intermolekularen H-Brücken als auch die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen dem O-Atom der Carbonylgruppe und den H-Atomen der Ester-Methylgruppe optimiert werden können, woraus eine Zunahme der internen Rotationsbarrieren in der Reihe von ML über ML-Wasser bis ML-(Wasser)₂ resultiert.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass für ML-(Wasser)_{1,2} die kompakte *Insertions*-Topologie im Vergleich zur *Additions*-Topologie aufgrund der empfindlichen Konkurrenz zwischen intra- und intermolekularen Wechselwirkungen von H-Brücken stark bevorzugt ist. Das hier identifizierte Monohydrat-Konformer ist auch die dominante Form, die für die Induzierung von VCD-Signaturen von Wasser in Lösung verantwortlich ist. Dies deutet darauf hin, dass eine solch fest gebundene Struktur ziemlich robust ist, obwohl man beachten muss, dass die umgebende Volumenphase von Wasser in Lösung die relative Stabilität der Konformere stark beeinflussen kann. Das einzige identifizierte Dihydrat-Konformer ist nicht das als stabileste Konformer

vorausgesagte. Dieser Befund unterstreicht die Bedeutung hochauflösender Spektroskopie zur Ermittlung quantitativer Daten, um Theorien zur Identifizierung spezifischer Topologien der Anbindung von Wasser zu überprüfen und damit eine solide Basis für die Interpretation von Messungen in der Lösungsphase zu erhalten.

Eingegangen am 28. September 2013,
veränderte Fassung am 21. Oktober 2013
Online veröffentlicht am 4. Dezember 2013

Stichwörter: Hydratation · Interne Rotation · Konformationen · Rotationsspektroskopie · Wasserstoffbrücken

- [1] Y. Levy, J. N. Onuchic, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **2006**, *35*, 389–415.
- [2] J. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, **1991**.
- [3] A. Zehnacker, M. A. Suhm, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7076–7100; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6970–6992.
- [4] a) J. Sadlej, J. C. Dobrowolski, J. E. Rode, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1478–1488; b) G. Yang, Y. Xu, *Top. Curr. Chem.* **2011**, *298*, 189–236.
- [5] M. Losada, Y. Xu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3127–3135.
- [6] M. Losada, H. Tran, Y. Xu, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 014508; M. Losada, P. Nguyen, Y. Xu, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5621–5627; G. Yang, Y. Xu, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 164506.
- [7] M. Canagaratna, J. A. Phillips, M. E. Ott, K. R. Leopold, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1489–1497.
- [8] S. Blanco, J. C. López, A. Lesarri, J. L. Alonso, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12111–12121.
- [9] J. L. Alonso, I. Peña, M. E. Sanz, V. Vaquero, S. Mata, C. Cabezas, J. C. López, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3443–3445.
- [10] B. Ouyang, T. G. Starkey, B. J. Howard, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6165–6175.
- [11] J. Lavrich, M. J. Tubergen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2938–2943.
- [12] R. J. Lavrich, C. R. Torok, M. J. Tubergen, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8317–8322.
- [13] A. R. Conrad, N. H. Teumelsan, P. E. Wang, M. J. Tubergen, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 336–342.
- [14] Z. Su, Q. Wen, Y. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6755–6760; Z. Su, Y. Xu, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6275–6278; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6163–6166.
- [15] J. G. Davis, B. M. Rankin, K. P. Gierszal, D. Ben-Amotz, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 796–802.
- [16] P. Ottaviani, B. Velino, W. Caminati, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *428*, 236–240; N. Borho, Y. Xu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1324–1328.
- [17] S. Dempster, O. Sukhrukov, Q. Y. Lei, W. Jäger, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 174303/1–8; J. Thomas, J. Yiu, J. Rebling, W. Jäger, Y. Xu, *J. Phys. Chem. A* **2013**, DOI: 10.1021/jp402552t.
- [18] Y. Xu, W. Jäger, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 7968–7980.
- [19] H. Hartwig, H. Dreizler, *Z. Naturforsch. A* **1996**, *51*, 923–932.
- [20] J. K. G. Watson in *Vibrational and Structure*, Vol. 6 (Hrsg.: J. R. Durig), Elsevier, New York, **1977**, S. 1–89.
- [21] J. Kraitchmann, *Am. J. Phys.* **1953**, *21*, 17–25.