## Spektroskopische Charakterisierung der lösungsmittelinduzierten Faltung von Dicarboxylatdianionen\*\*

Torsten Wende, Marius Wanko, Ling Jiang, Gerard Meijer, Knut R. Asmis\* and Angel Rubio\*

In vielen Gebieten der Wissenschaft, wie z.B. der Atmosphären-, Bio- und Synthesechemie, spielen Salze der Dicarbonsäuren eine wichtige Rolle. Sie werden u. a. in Medikamenten zur Tumortherapie<sup>[1]</sup> und als Bausteine in metallorganischen Gerüststrukturen<sup>[2]</sup> verwendet und sind Bestandteil von Aerosolen, die im photochemischen Smog enthalten sind.<sup>[3]</sup> Isolierte Dicarboxylatdianionen sind stabil in der Gasphase und dienen als Modellsysteme für mehrfach geladene Anionen.<sup>[4,5]</sup> Sie besitzen zwei Ladungszentren, die durch eine hydrophobe, aliphatische Kette räumlich voneinander getrennt sind und stellen daher idealisierte Systeme zur Untersuchung von Ladungsabschirmung und lösungsmittelinduzierten Effekten dar.<sup>[6]</sup> In dieser Arbeit untersuchen wir mithilfe der Infrarot(IR)spektroskopie und quantenchemischen Rechnungen an mikrohydratisierten (SA) Suberatdianionen die Zusammenhänge zwischen Konformationsänderungen und den zugehörigen spektroskopischen Charakteristika. Anschließend analysieren wir, wie durch Hydratation eine Konformationsänderung im Dianion induziert werden kann und welche Rolle hierbei das Wasserstoffbrückennetzwerk spielt.

Die Wirkungsspektroskopie<sup>[7]</sup> ist eine leistungsfähige Methode, um die Auswirkung der Mikrohydratation, d.h. der schrittweisen Anlagerung einzelner Wassermoleküle, auf die Konfiguration der Dicarboxylatdianionen in der Gasphase zu untersuchen. Mithilfe von Anionenphotoelektronenspektren<sup>[6,8,9]</sup> konnte gezeigt werden, dass die Konfiguration der Dianionen empfindlich vom Hydratationsgrad, der Kettenlänge sowie der Temperatur abhängt. Um einen tieferen Einblick in den Faltungsmechanismus zu erhalten, werden aber Strukturinformationen benötigt, die sich nur schwer aus den Photoelektronenspektren ableiten lassen. Die IR-

[\*] T. Wende, L. Jiang, G. Meijer, K. R. Asmis Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (Germany) E-mail: asmis@fhi-berlin.mpg.de

> M. Wanko, A. Rubio Nano-Bio Spectroscopy Group and ETSF Scientific Development Centre, Departamento de Física de Materiales, Universidad del País Vasco, Centro de Física de Materiales CSIC-UPV/EHU-MPC and DIPC, Av. Tolosa 72, E-20018 San Sebastián (Spain) E-mail: angel.rubio@ehu.es

 [\*\*] Wir danken der "Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (FOM)" für die Strahlzeit und den FELIX-Mitarbeitern für Ihre Hilfe und Unterstützung. Dieses Projekt wurde unterstützt vom Siebten Rahmenprogramm der Europäischen Union (FP7/2007-2013, grant n.°226716), und der Spanischen MEC (FIS2007-65702-C02-01), der "Grupos Consolidados UPV/EHU del Gobierno Vasco" (IT-319-07), CIC NanoGUNE (grant no. CSD2006-53). L.J. bedankt sich bei der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Postdoktorandenstipendium.



Photodissoziationsspektroskopie, kurz IRPD Spektroskopie, an mikrohydratisierten Anionen kombiniert mit quantenchemischen Rechnungen<sup>[10-12]</sup> ist hingegen in der Lage, solche Strukturinformationen aufzudecken, und führt somit zu einem auf molekularer Ebene deutlich tieferen Verständnis des durch Hydratation ausgelösten Faltungsprozesses.



**Abb. 1.** Experimentelle IRPD Spektren (rot) von SA<sup>2-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> Clustern mit n=0-28 und berechnete, lineare IR Absorptionsspektren (blau) für n=0,2,...,16 im Bereich der v<sub>S</sub> und v<sub>A</sub> Carboxylatstreckschwingungen. Die exp. Spektren für n=0 und n=1 sind der Ref. [13] entnommen.

Anhand der IRPD Spektren von SA<sup>2-</sup> und dem Monohydratkomplex SA<sup>2-</sup>·H<sub>2</sub>O konnte kürzlich gezeigt werden, wie die Anlagerung eines Wassermoleküls die spektroskopische Signatur des Dianions beeinflusst.<sup>[13]</sup> Das Wassermolekül bindet an eine der Carboxylatgruppen des quasilinearen Dianions, wodurch sich die Banden der intensiven IR-aktiven Carboxylatstreckschwingungen charakteristisch verschieben. Im Fall von SA<sup>2-</sup> sind jeweils die beiden symmetrischen (v<sub>s</sub>) und antisymmetrischen (v<sub>A</sub>) Streckschwingungen nahezu entartet, da die entsprechenden Schwingungsmoden aufgrund des großen Abstands zwischen den Carboxylatgruppen nur schwach gekoppelt sind. Die Anlagerung eines zusätzlichen Wassermoleküls hebt diese Entartung auf und führt zu einer charakteristischen Aufspaltung beider Banden (siehe dazu die Spektren für n=0 und n=1 in Abb. 1).

Im Rahmen der jetzigen Studie wurden IRPD Spektren von SA<sup>2-</sup>  $(H_2O)_n$  bis *n*=28 gemessen, welche in Abb. 1 dargestellt sind. Der Photodissoziationsquerschnitt  $\sigma$  ist dabei als Funktion der Photonenenergie aufgetragen. Die Dianionen werden in einer Elektrosprayquelle bei Raumtemperatur gebildet und anschließend durch vielfach Stöße in einem vorgekühlten Puffergas (15 K) auf tiefe Temperaturen abgekühlt, bevor sie mit intensiver und durchstimmbarer IR-Strahlung wechselwirken. Als Messsonde nutzen wir die Streckschwingungen der Carboxylatgruppen, welche im spektralen Bereich zwischen 1300 und 1650 cm<sup>-1</sup> liegen. Abb. 2 (links) zeigt die Verschiebung der IRPD Banden als Funktion der Anzahl der Wassermoleküle n im Cluster. Mit steigenden n verschiebt sich die  $v_A$  Bande zu kleineren (1603 cm<sup>-1</sup>  $\rightarrow$  1566 cm<sup>-1</sup>) und die v<sub>s</sub> Bande zu höheren Energien (1344 cm<sup>-1</sup>  $\rightarrow$  1404 cm<sup>-1</sup>), wobei diese Verschiebung annähernd monoton verläuft und für größere n abnimmt. Die Schwingungsfrequenzen gelöster, aliphatischer Dicarboxylatdianionen, z.B. von Pimelinsäure in wässriger Lösung ( $v_A=1545$  cm<sup>-1</sup>,  $v_S=1407$  cm<sup>-1</sup>)<sup>[14]</sup>, werden zwar für  $v_S$  erreicht jedoch nicht für  $v_A$  (Abb. 2). Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass vA im Vergleich zu vS empfindlicher auf langreichweitige Effekte reagiert.



**Abb. 2.** Schwerpunkt der  $v_S$  und  $v_A$  Bande (links) und Intensitätsverhältnis  $I(v_S)/[I(v_S)+I(v_A)]$  (rechts) für mikrohydratisierte SA<sup>2</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> Cluster als Funktion von *n*. Dargestellt sind die experimentellen Werte (rote Kreise), sowie die berechneten Werte für lineare (grüne Diamanten) und gefaltete (blaue Dreiecke) Strukturen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung (Tab. S1) an. Die Verbindungslinien zwischen den Symbolen dienen der Lesbarkeit. Die gepunkteten Linien deuten die Absorptionsfrequenzen in Lösung an.

Während sich die Bandenpositionen als Funktion des Hydratationsgrades eher regelmäßig verschieben, zeigen die Bandenintensitäten eine bedeutend ausgeprägtere Abhängigkeit. Dieses Verhalten wird besonders durch die IRPD Spektren der Clustergrößen  $n \ge 14$  verdeutlicht (Abb. 1). In diesem Bereich fällt die Intensität der v<sub>S</sub> Bande bis n=16 deutlich ab und bleibt in den Spektren der größeren Cluster niedrig. Abb. 2 (rechts) zeigt eine quantitative Analyse der normalisierten Intensität I(v<sub>S</sub>)/[I(v<sub>S</sub>)+I(v<sub>A</sub>)]. Das Verhältnis steigt zunächst von 0.32 bei n=0 auf über 0.50 bei n=11-12 an, fällt anschließend bei n=16 auf 0.11 ab und bleibt dann für alle größeren Cluster niedrig.

Um die Ursache dieses Verhaltens zu bestimmen, haben wir die stabilsten Strukturen für die quasilinearen und gefalteten Geometrien der Cluster mit geradem n bis zu n=16 bestimmt. Die zugehörigen IR Spektren (Abb. 1, blaue Linien) wurden aus den berechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen und IR Intensitäten abgeleitet. Im Vergleich zu den simulierten IR Spektren der quasilinearen Strukturen, zeigen die Spektren der gefalteten Strukturen einen starken Intensitätsabfall der v<sub>S</sub> Moden, während die  $v_A$  Moden intensiv und entkoppelt bleiben (Abb. 2, rechts). Wie in Abb. S3 (siehe Hintergrundsinformationen) gezeigt wird, ist dieser Trend unabhängig von der jeweiligen Struktur des Kleine Abweichungen Wasserclusters. zwischen den experimentellen IRPD Querschnitten und den berechneten linearen Absorptionsspektren sind jedoch wegen des zugrunde liegenden mehrphotonischen Absorptionsprozesses zu erwarten.<sup>[15]</sup>

Die IR Intensität einer Schwingungsmode ist proportional zum Betragsquadrat der Änderung des Dipolmoments µ bei Auslenkung entlang der zugehörigen Normalkoordinate ( $|d\mu/dQ|^2$ ). Eine Auslenkung entlang der Normalkoordinate der vA Mode bricht die Symmetrie der Resonanzstruktur und führt somit zu einem starken Ladungstransfer (LT) zwischen den beiden Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppe. Aufgrund des lokalen Charakters des LT ist dieser unabhängig von der Geometrie der Polyethylenkette und bleibt folglich von der Faltung unbeeinflusst. Im Gegensatz dazu führt die Anregung der v<sub>s</sub> Mode zu einem kleineren, aber langreichweitigerem LT zwischen den Carboxylatgruppen und der Kette, welcher sehr empfindlich auf Änderungen der Diederwinkel der Kette reagiert, die sich durch die Faltung ergeben (Abb. 3). Dieser LT zwischen den hydrophoben und hydrophilen Teilen hängt stark vom Hydratationsgrad ab und wird von der gegenseitigen Polarisierung der Carboxylatgruppen beeinflusst. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen den fluktuierenden Dipolen, die durch die Anregung der  $v_S$  Mode induziert werden (Abb. 3), tritt neben der statischen Polarisierung auch ein schwacher Resonanzeffekt auf. Wir haben diesen Effekt für n=12 isoliert, indem die <sup>16</sup>O-Atome einer Carboxylategruppe durch <sup>18</sup>O ausgetauscht wurden, um die beiden resonanten CO2-Streckmoden zu entkoppeln. Das Ergebnis zeigt, dass I(v<sub>S</sub>) im linearen Fall fällt und im gefalteten Zustand steigt (Tab. S4).



**Abb. 3.** Atomare Ladungsunterschiede (*natural population analysis*, NPA), die durch Auslenkung entlang der  $v_S$  Moden für lineare (links) und gefaltete (rechts) *n*=12 Cluster (Wassermoleküle sind nicht dargestellt) induziert werden.  $|d\mu/dQ|$  ist in 10<sup>-2</sup> a.u. angegeben und die Intensität *I* (in Klammern) in km/mol.

Während der Zusammenhang zwischen Clustergröße und Faltung nunmehr klar hergestellt ist, bleibt die Untersuchung des Faltungsmechanismus bei niedrigen Temperaturen schwierig. Experimente sowie klassische Moleküldynamik(MD)simulationen stehen dem Problem gegenüber, dass ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen linearen und gefalteten Strukturen bei tiefen Temperaturen nicht erreicht werden kann.<sup>[6,9]</sup> Wang et al. haben vorgeschlagen, dass sich dies auf eine Faltungsbarriere zurückführen lässt.<sup>[6,9]</sup> Die Ursache dieser Barriere ist die lange Reichweite der Coulombabstoßung zwischen den geladenen Teilen, die den zusätzlich ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen in den gefalteten Strukturen entgegenwirkt (Tab. S2). Unsere MD Simulationen stützen dieses Model in mehreren Punkten. Selbst bei 230 K finden wir niedrige Faltungs-/Entfaltungsraten. Ein typisches Faltungsereignis entlang einer MD Trajektorie (siehe Video für n=16 in den Hintergrundsinformationen) zeigt einen dreistufigen Prozess. Zuerst verweilt SA2- in einem Zwischenzustand, in dem durch Isomerisierung zweier C-C Bindungen der Abstand zwischen den Carboxylatgruppen reduziert ist, d.h., die äußersten C-C-C-C Diederwinkel nehmen einen Wert von ca. ±65° an. Danach bildet sich die erste Wasserstoffbrücke zwischen den beiden separat hydratisierten Molekülenden aus. Schließlich ermöglicht die Ausbildung zusätzlicher Wasserstoffbrücken die dritte C-C Isomerisierung, welche den gefalteten Zustand definiert (Tab. S3).

Wang et al.<sup>[6,9]</sup> konnten für den Cluster mit n=14 zeigen, dass die linearen und gefalteten Strukturen bei 108 K im Gleichgewicht sind, wobei die lineare Form bei höheren Temperaturen stabiler ist. Die, auf 0 K extrapolierte, Faltungsenergie  $E_f$  beträgt -1.7 kcal/mol. Um die Energetik des Faltungsprozesses zu untersuchen, haben wir CEPA/1 Rechnungen durchgeführt. Die Energien wurden für die Nullpunktsschwingungsenergie (ZPVE, aus PBE Rechnungen) korrigiert. Im Vergleich zum experimentell abgeschätzten Wert für n=14 unterschätzt die hier verwendete Methode  $E_f$  um 4.4-4.6 (1.1-1.3) kcal/mol, wenn ein double- $\zeta$  (triple- $\zeta$ ) Basissatz verwendet wird. Unter Annahme des gleichen Fehlers für n=12 wäre die lineare Struktur bei 0 K um lediglich 1-2 kcal/mol stabiler (Tab. 1).

Tabelle 1: Zerlegung der Faltungsenergie E<sub>f</sub> (kcal/mol).<sup>[a]</sup>

n	$E_{Coul}^{[b]}$	SA	Wasser	SA-Wasser	ZPVE	$E_{\rm f}$
12	26.5	23.0	5.6	-33.7	2.7	-2.4
14	38.7	31.1	24.0	-63.0	1.8	-6.1
16	23.2	18.6	3.5	-31.5	2.6	-6.8

<sup>[a]</sup> CEPA/1 Rechnungen (aug-cc-pVDZ Basissatz und MP2/TZVP Geometrien); ZPVE aus PBE/aug-cc-pVDZ. <sup>[b]</sup> Coulomb-wechselwirkung der COO<sup>-</sup> Fragmente (inclusive intermolecularer CT).

Tab. 1 zeigt die Zerlegung von  $E_{\rm f}$  mithilfe zusätzlicher Berechnungen der Fragmente. Die Coulombabstoßung zwischen den Carboxylatgruppen steigt aufgrund der Faltung um 20-40 kcal/mol an. Dies entspricht im Wesentlichen der Faltungsenergie des nackten SA<sup>2-</sup>. Der Anstieg der Energie wird durch die Wechselwirkung zwischen SA<sup>2-</sup> und dem Wassercluster kompensiert. Dies spiegelt sich in zusätzlichen Wasserstoffbrücken wider, die sich vorrangig zwischen dem Dianion und den Wassermolekülen ausbilden (Tab. S2). Überraschenderweise trägt die Wasser-Wasser-Wechselwirkung *nicht* zur Faltung bei, da die Energie des Wasserclusters durch das Falten nicht erniedrigt wird, wenn SA<sup>2-</sup> aus dem Cluster entfernt wird.

Unsere Ergebnisse zeigen, dass (1) die Intensität der IR-aktiven symmetrischen Streckschwingung der Carboxylatgruppen eine empfindliche Messsonde darstellt, um zwischen linearen und gefalteten Dianionen zu unterscheiden, da diese Mode empfindlich von der Kopplung zwischen der Carboxylatgruppe und der gesättigten Kette abhängt. (2) Im Gegensatz dazu reagieren die

Frequenzen der Streckschwingungen stärker auf das lokale Wasserstoffbrückennetzwerk. Hochauflösende Messtechniken könnten dies ausnutzen, um detaillierte Strukturinformationen direkt zu bestimmen. (3) Die gefalteten Strukturen werden durch die Ausbildung zusätzlicher Wasserstoffbrücken zwischen dem gelösten Dianion und den Lösungsmittelmolekülen (und nicht zwischen den Lösungsmittelmolekülen untereinander) stabilisiert. Daher sollten die gefalteten Strukturen auch in viel größeren mikrohydratisierten Clustern bei genügend niedrigen Temperaturen bestehen bleiben. Die gegenwärtigen Resultate könnten wichtige Auswirkungen auf Strukturuntersuchungen an Dicarbonsäuren und ihren Ionen in der kondensierten Phase haben, sowie auf Anwendungen zur Fernerkundung, wie sie z.B. in atmosphärischen Messungen verwendet werden.

## **Experimentelles**

Die IRPD Experimente wurden an einem Tandemmassenspektrometer<sup>[16,17]</sup> mit integrierter Ionenfalle durchgeführt, das hierfür am Freien Elektronenlaser FELIX<sup>[18]</sup> am FOM Institut Rijnhuizen (Niederlande) installiert wurde. Die Dianionen wurden mit einer kommerziellen Z-Elektrosprayquelle in die Gasphase überführt, indem eine Lösung aus 1 mM Suberinsäure und 2 mM NaOH in einem Wasser/Acetonitril (20/80) Gemisch gesprüht wurde. Die Mutterionen wurden in einem Quadrupolmassenfilter selektiert (Abb. S1) und anschließend in eine Ringelektrodenionenfalle fokussiert. Die Ionenfalle wurde auf 15 K abgekühlt und kontinuierlich mit Helium als Puffergas (~0.01 mbar) gefüllt, um ein kontinuierliches Einfangen und eine schnelle Thermalisierung der Ionen zu gewährleisten. Nach einer Füllzeit von 99 ms wurden alle Ionen aus der Falle extrahiert und räumlich sowie zeitlich in die Extraktionszone eines linearen Flugzeitmassenspektrometers fokussiert. Die Ionen wechselwirkten hier mit einem IR Laserpuls, bevor die Abzugsspannungen angelegt wurden. FELIX wurde im Bereich von 1250 bis 1800 cm<sup>-1</sup> mit einer Bandbreite von ca. 0.3% RMS der zentralen Wellenlänge betrieben, wobei die durchschnittliche Energie 30 mJ/Puls betrug. Zur Aufnahme der IRPD Spektren wurden die Intensitäten aller Ionensignale gleichzeitig detektiert, während die Laserwellenlänge durchgestimmt wurde. Mithilfe der relativen Häufigkeiten des Mutterions  $I_0$  und der Photofragmentionen I(v) sowie der frequenzabhängigen Laserleistung P(v)ließ sich der Photodissoziationsquerschnitt  $\sigma$  gemäß der Gleichung  $\sigma = -\ln[I(v)/I_0]/P(v)$ ermitteln.[15]

Die MD Simulationen wurden mit dem Kraftfeld CHARMM durchgeführt (Parameter der Glutaminsäure).<sup>[19]</sup> Zur sukzessiven Auswahl und Optimierung der Strukturen wurden die Methoden SCC-DFTB<sup>[20]</sup>, DFT (PBE/aug-cc-pVDZ) und CC2/aug-cc-pVDZ benutzt, die letzten beiden innerhalb der Turbomole 6.1<sup>[21]</sup> Software. CEPA/1 (aug-cc-pVDZ) Rechnungen wurden mit ORCA 2.7<sup>[22]</sup> durchgeführt. Die berechneten IR Spektren zeigen PBE/aug-cc-pVDZ Frequenzen, die mit dem Faktor 1.0246 skaliert wurden. Details zu den Rechnungen sind in den Hintergrundsinformationen zu finden.

Received: ((will be filled in by the editorial staff)) Published online on ((will be filled in by the editorial staff))

**Keywords:** mikrohydratiserte Dicarboxylatdianionen • IR Photodissoziationsspektroskopie • IR Intensitäten • Iösungsmittelinduzierte Effekte

[1] M. Gielen, Coord. Chem. Rev. 1996, 151, 41-51.

<sup>[2]</sup> C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidhyanathan, Angew. Chem., Int. Ed. 2004, 43, 1466-1496.

- [3] D. Grosjean, K. Vancauwenberghe, J. P. Schmid, P. E. Kelley, J. N. Pitts, *Environ. Sci. Technol.* 1978, 12, 313-317.
- [4] L. S. Wang, C. F. Ding, X. B. Wang, J. B. Nicholas, B. Nicholas, *Phys. Rev. Lett.* 1998, 81, 2667-2670.
- [5] X. B. Wang, L. S. Wang, Annu. Rev. Phys. Chem. 2009, 60, 105-126.
- [6] X. Yang, Y. J. Fu, X. B. Wang, P. Slavicek, M. Mucha, P. Jungwirth, L. S. Wang, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 876-883.
- [7] M. A. Duncan, Int. J. Mass Spectrom. 2000, 200, 545-569.
- [8] B. Minofar, M. Mucha, P. Jungwirth, X. Yang, Y. J. Fu, X. B. Wang, L. S. Wang, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 11691-11698.
- [9] X. B. Wang, J. Yang, L. S. Wang, J. Phys. Chem. A 2008, 112, 172-175.
- [10] J. M. Weber, J. A. Kelley, S. B. Nielsen, P. Ayotte, M. A. Johnson, *Science* 2000, 287, 2461-2463.
- [11] J. Zhou, G. Santambrogio, M. Brummer, D. T. Moore, G. Meijer, D. M. Neumark, K. R. Asmis, J. Chem. Phys. 2006, 125, 111102(111101-111104).
- [12]M. F. Bush, R. J. Saykally, E. R. Williams, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 2220-2221.
- [13] D. J. Goebbert, T. Wende, R. Bergmann, G. Meijer, K. R. Asmis, J. Phys. Chem. A 2009, 113, 5874-5880.
- [14]S. E. Cabaniss, J. A. Leenheer, I. F. McVey, Spectrochim Acta A 1998, 54, 449-458.
- [15] J. Oomens, A. G. G. M. Tielens, B. Sartakov, G. von Helden, G. Meijer, *Astrophys. J.* 2003, 591, 968-985.

- [16] D. J. Goebbert, G. Meijer, K. R. Asmis, AIP Conf. Proc. 2009, 1104, 22-29.
- [17] D. J. Goebbert, E. Garand, T. Wende, R. Bergmann, G. Meijer, K. R. Asmis, D. M. Neumark, *J. Phys. Chem. A* 2009, *113*, 7584-7592.
- [18] D. Oepts, A. F. G. van der Meer, P. W. van Amersfoort, *Infrared Phys. Technol.* **1995**, *36*, 297-308.
- [19] A. D. MacKerell, D. Bashford, M. Bellott, R. L. Dunbrack, J. D. Evanseck, M. J. Field, S. Fischer, J. Gao, H. Guo, S. Ha, D. Joseph-McCarthy, L. Kuchnir, K. Kuczera, F. T. K. Lau, C. Mattos, S. Michnick, T. Ngo, D. T. Nguyen, B. Prodhom, W. E. Reiher Iii, B. Roux, M. Schlenkrich, J. C. Smith, R. Stote, J. Straub, M. Watanabe, J. Wiorkiewicz-Kuczera, D. Yin, M. Karplus, *J. Phys. Chem. B* 1998, *102*, 3586-3616.
- [20] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, *Phys. Rev. B* 1998, 58, 7260-7268.
- [21] TURBOMOLE V6.1 A development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, available from http://www.turbomole.com, TURBOMOLE GmbH, 2009.
- [22] ORCA An Ab Initio, DFT and Semiempirical electronic structure package, Version 2.7 - Revision 0, Universität Bonn, F. Neese, 2009.

## Entry for the Table of Contents (Please choose one layout)

Layout 1:

## Solvensinduzierte Faltung

Torsten Wende, Markus Wanko, Ling Jiang, Gerard Meijer, Knut R. Asmis\* and Angel Rubio\*

\_\_\_\_\_ Page – Page

Spektroskopische Charakterisierung der lösungsmittelinduzierten Faltung von Dicarboxylatdianionen