

Gibt es spezielle nicht-kovalente π - π -Stapelwechselwirkungen wirklich?*

Stefan Grimme*

Nicht-kovalente Wechselwirkungen sind von enormer Bedeutung für die supramolekulare Chemie, die Materialwissenschaften und die Biochemie.^[1] Im Falle ungesättigter organischer Gruppen werden sie als π - π -Stapelwechselwirkungen bezeichnet. Wie bereits bemerkt wurde,^[2] umgibt diese Klassifizierung eine geradezu „mystische“ Aura. Für größere Strukturen sind π - π -Stapelwechselwirkungen noch nicht gut verstanden, ungeachtet einiger aktueller Fortschritte.^[3,4]

Aus vielen Studien am Benzol-Dimer^[5-7] und anderen Komplexen mit Phenylringen^[2,8] kann man schließen, dass die π -Orbitale nicht im Sinne konventioneller (Überlapp-dominierte) kovalenter Bindungen wirken (was nicht unbedingt zum Allgemeinwissen gehört^[9]). Das prototypische Benzol-Dimer wird heutzutage als reiner Van-der-Waals(vdW)-Komplex klassifiziert, bei dem langreichweitige Dispersions-Wechselwirkungen (dominierende R^{-6} -Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergie vom intermolekularen Abstand^[10]) die Hauptrolle spielen. Als Konsequenz ergibt sich ein ungebundener Dimer-Zustand auf Hartree-Fock-Niveau und in Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Näherungen.^[11] Dieses differenzierte Bild ersetzt mehr und mehr Hunters Modell^[12] der π - π -Wechselwirkungen, das elektrostatische (hauptsächlich Quadrupol-Quadrupol-)Komponenten der Wechselwirkung in Benzol-Systemen betont (siehe Lit. [13] für neue theoretische Arbeiten zu polaren π -Systemen).

Van-der-Waals-Komplexe werden von fast allen neutralen Molekülen mit geschlossener Schale (die in der Folge ausschließlich betrachtet werden sollen) gebildet – was ist also so speziell an der Wechselwirkung zwischen parallel gestapelten Arenen? Dies wird offensichtlich, wenn man einen Vergleich z. B. zu gesättigten (hydrierten) Ringen der gleichen Größe zieht. Dieser (im Wesentlichen energetische) Unterschied wird als π - π -Stapeleffekt (PSE) bezeichnet. Beispielsweise sind Benzol und Cyclohexan beide bei Raumtemperatur flüssig, was auf das Vorliegen ähnlicher intermolekularer Wechselwirkungen hindeutet. Gemäß genauen CCSD(T)-

Rechnungen ist das gestapelte (parallel verschobene, PD) Benzol-Dimer sogar schwächer als das Pentan-Dimer (bei gleicher Elektronenzahl) gebunden (-2.8 gegenüber -3.9 kcal mol⁻¹).^[2,14] Diese Beobachtungen scheinen unvereinbar mit der Annahme spezieller π - π -Wechselwirkungen zu sein. Andererseits ist bekannt, dass sich größere polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) anders als große Alkane verhalten (z. B. werden PAHs mit zunehmender Größe praktisch unlöslich in üblichen organischen Lösungsmitteln^[15]). Offensichtlich hängen das Ausmaß und möglicherweise auch der fundamentale Charakter der intermolekularen Wechselwirkungen in aromatischen Systemen viel stärker von der Molekülgröße ab als in gesättigten Systemen. Die Klärung dieses Sachverhaltes sowie die Beantwortung der Frage, ob die Bezeichnung „ π - π -Stapelwechselwirkung“ überhaupt berechtigt ist, sind Themen der hier vorgestellten Arbeit.

Benzol (Zahl der Ringe $n=1$) und die linear kondensierten Acene von Naphthalin ($n=2$) bis Tetracen ($n=4$) sowie die entsprechenden perhydrierten Polycyclen (all-*trans*-all-*anti*-Stereoisomere) werden hier als Modelle verwendet. Homo-Dimere mit gestapelten [aromatisch mit C_i -Symmetrie (außer für das PD-Benzol-Dimer mit C_{2h} -Symmetrie) und gesättigt mit C_{2h} -Symmetrie] und T-förmigen (nur aromatisch, C_{2v}) Anordnungen werden untersucht. Die T-förmigen Komplexe sind für die Kristallpackung von Arenen wichtig, wie von Desiraju und Gavezzotti^[16] beschrieben wurde. Für die gesättigten Dimere konnten keine gut definierten T-förmigen Anordnungen gefunden werden. Energieminimierte Dimere mit $n=1$ und 4 sind in Abbildung 1 dargestellt. Bei allen Energieminimierungen wurde ein speziell entwickeltes, semilokales Dichtefunktional mit Dispersionskorrekturen^[17] (B97-D/TZV(2d,2p)) verwendet, das bisher sehr gute Ergebnisse für viele vdW-Komplexe geliefert hat.^[3,18] Bei den π - π -Stapelkomplexen wurden nur graphitähnliche PD-Anordnungen verwendet, wenngleich auch einige andere Anord-

[*] Prof. Dr. S. Grimme
Theoretische Organische Chemie
Organisch-Chemisches Institut, Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-83-36515
E-Mail: grimmes@uni-muenster.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SFB 424 („Molekulare Orientierung als Funktionskriterium in chemischen Systemen“) unterstützt. Der Autor dankt C. Mück-Lichtenfeld für technische Hilfe und J. Antony für wertvolle Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

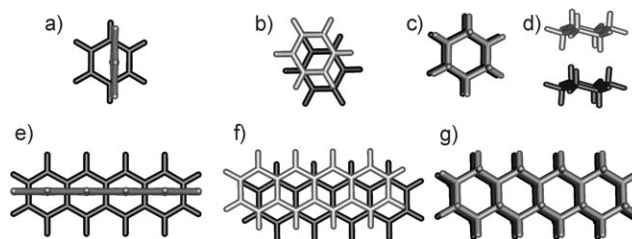


Abbildung 1. Energieminimierte Strukturen des Benzol-Dimers (a: T-förmig, b: π - π -gestapelt), des Cyclohexan-Dimers (c,d), des Tetracen-Dimers (e: T-förmig, f: π - π -gestapelt) und des Octadecahydrotetracen-Dimers (g).

nungen mit ähnlicher Energie möglich sind.^[4,19] Die Wahl der π - π -Stapelstrukturen hat jedoch wahrscheinlich keinen Einfluss auf die endgültigen Schlussfolgerungen, und die gewählte Anordnung bietet die beste Möglichkeit für eine einfache und konsistente Analyse der Größenabhängigkeit. Bei den gestapelten gesättigten Komplexen passen die axialen C-H-Bindungen perfekt in eine CH_2 -„Tasche“ des anderen Fragments, während andere Anordnungen energetisch sehr ungünstig liegen.

Die energieminierten intermolekularen (Monomer-zu-Monomer-Massenschwerpunkt) Abstände (R) sind fast konstant in der Reihe der gesättigten Systeme (426.2–426.5 pm), nehmen aber signifikant bei den aromatischen Dimeren ab (391.4 [349.4], 383.0 [337.9], 379.4 [333.8], 374.7 [331.4] pm für $n=1$ –4, Abstände zwischen Ringebenen in eckigen Klammern). Für die T-förmigen Dimere wird sogar eine leichte Zunahme von $n=1$ nach $n=2$ gefunden (die R -Werte betragen 491.3, 493.0, 493.5 und 493.4 pm), aber für $n=2$ –4 sind die Abstände fast ebenso konstant wie bei den gesättigten Systemen. Damit deutet sich bereits an, dass nicht einfach das Vorhandensein von π -Orbitalen entscheidend ist, sondern dass auch die Anordnung der Monomere eine wichtige Rolle spielt.

Die intermolekularen Wechselwirkungsenergien ΔE wurden mit dem neuen, dispersionskorrigierten Doppelhybrid-Dichtefunktional B2PLYP-D berechnet,^[20,21] wobei die B97-D-energie-minimierten Strukturen verwendet wurden. Die B2PLYP-D-Methode ist zurzeit das genaueste quantenchemische Verfahren für große Systeme und erreicht in vielen Fällen CCSD(T)-Genauigkeit nicht nur für nicht-kovalente Wechselwirkungen.^[21] Die Wechselwirkungsenergien, die mit dem supermolekularen Ansatz und sehr großen QZV3P-Atomorbital(AO)-Basissätzen erhalten wurden, sind in Abbildung 2 und Tabelle 1 gezeigt. Zum Vergleich sind auch wellenfunktionsbasierte (SCS-)MP2^[22] Ergebnisse angegeben. Diese weichen von den DFT-Daten nur für die gestapelten Arene etwas ab (d.h., sie ergeben einen größeren PSE), führen aber qualitativ zu den gleichen Schlussfolgerungen; deshalb werden überwiegend die B2PLYP-D-Daten diskutiert.

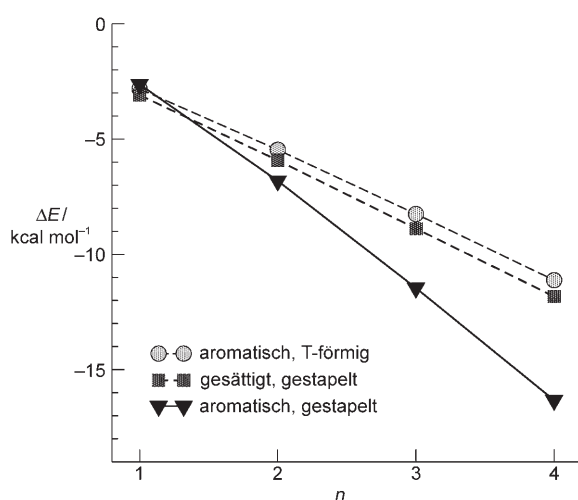


Abbildung 2. Wechselwirkungsenergien ΔE [B2PLYP-D/QZV3P(1/2CP)] als Funktion der Ringzahl n .

Tabelle 1: Berechnete Wechselwirkungsenergien ($-\Delta E$ [kcal mol⁻¹]).^[a]

Methode	Zahl der Ringe			
	1	2	3	4
T-förmig, aromatisch				
(SCS-)MP2	2.49	4.98	7.70	10.53
B2PLYP-D	2.82	5.46	8.25	11.12
gestapelt, gesättigt				
(SCS-)MP2	2.48	5.02	7.72	10.48
B2PLYP-D	3.09	5.92	8.88	11.83
gestapelt, aromatisch				
(SCS-)MP2	2.97	7.77	13.15	18.86
B2PLYP-D	2.62	6.81	11.46	16.33

[a] Counterpoise-korrigierte (1/2CP-)Einzelpunktenergierechnungen unter Verwendung der B97-D/TZV(2d,2p)-energieminimierten Strukturen und einer QZV3P-AO-Basis. (SCS-)MP2 bedeutet MP2 für gesättigte Verbindungen und SCS-MP2^[22] für Arene; dies ist momentan die beste wellenfunktionsbasierte Methode für große vdW-Komplexe.^[33]

rungen; deshalb werden überwiegend die B2PLYP-D-Daten diskutiert.

Zunächst ist festzustellen, dass die B2PLYP-D-Wechselwirkungsenergien für alle drei Komplexe mit $n=1$ sehr ähnlich sind (-2.6 bis -3.1 kcal mol⁻¹). Die ΔE -Werte für die Benzol-Dimere mit B2PLYP-D weichen nur um 0.1–0.2 kcal mol⁻¹ von CCSD(T)- oder SAPT-Referenzwerten ab.^[5–7] Bei Naphthalin verdoppelt sich der ΔE -Wert ungefähr. Die Werte für das gestapelte Naphthalin-Dimer (ca. -7 kcal mol⁻¹) sind ebenfalls in guter Übereinstimmung mit CCSD(T)-Daten.^[8] Die Unterschiede zwischen den drei Bindungsmotiven nehmen mit steigendem n -Wert zu, bleiben aber innerhalb eines Bereichs von 10–20 % um den ΔE -Wert für $n=2$, der einen Umkehrpunkt markiert, ab dem die Stabilität der gestapelten Arene deutlich größer als die der anderen Komplexe ist. Für $n=3$ und 4 sind aromatische Dimere stark gegenüber den gesättigten Dimeren bevorzugt (um 3–4 kcal mol⁻¹ für $n=4$), die wiederum sehr ähnliche Wechselwirkungsenergien wie die T-förmigen Anordnungen haben. In Abbildung 2 ist klar zu erkennen, dass die Steigung des ΔE -Werts mit der Molekülgröße für gesättigte und T-förmige Komplexe sehr ähnlich, aber sehr viel größer (numerisch kleiner) bei den π - π -gestapelten Arenen ist. Dies ist ein deutlicher Hinweis für einen PSE.

Experimentelle thermodynamische Daten für Phasenübergänge sind nur bis $n=3$ bekannt.^[23] Benzol und Cyclohexan ($n=1$) haben ungefähr die gleiche Verdampfungsenthalpie (ca. 8 kcal mol⁻¹), und für Naphthalin ist der entsprechende Wert größer als für Decalin (17 gegenüber 12 kcal mol⁻¹). Für $n=3$ ist die Sublimationsenthalpie ebenfalls beim PAH größer (23 gegenüber 17 kcal mol⁻¹). Es ist leider nicht ganz klar, inwiefern langreichweitige Wechselwirkungen im Festkörper oder die Dynamik in der Flüssigkeit diese Werte beeinflussen. Dennoch können diese experimentellen Daten vorläufig so interpretiert werden, dass die Wechselwirkungen für $n=2$ und 3 in den ungesättigten Systemen stärker als in den gesättigten sind. Dies ist in Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen für die isolierten Dimere. Zusammen mit den gezeigten Strukturrends scheint damit die allgemeine Vorstellung von speziellen π - π -

Wechselwirkungen in den gestapelten Anordnungen gestützt zu werden. Was aber sind die Gründe dafür, und ist das π -System wirklich direkt und allein dafür verantwortlich?

Betrachtet man nicht-kovalente Wechselwirkungen, so ist der wichtigste Unterschied zwischen gesättigten und aromatischen Molekülen die quadrupolare Form des elektrostatischen (ES-)Potentials der letztgenannten (vergleiche die Höhenliniendiagramme für Monomere mit $n=2$ in Abbildung 3). Ausgehend von diesen Potentialen würde man eine bessere elektrostatische Wechselwirkung in den gesättigten

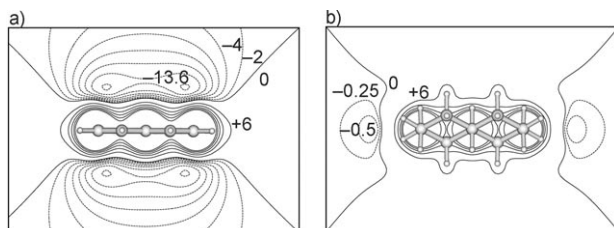


Abbildung 3. Elektrostatisches Potential (B97-D/TZV(2d,2p), Isoflächenwerte in kcal mol⁻¹) für a) Naphthalin und b) Decalin.

Komplexen sowie eine Abstoßung (verursacht durch die Regionen negativen Potentials ober- und unterhalb der Molekülebene) bei den gestapelten π -Systemen erwarten. Diese Interpretation ist jedoch irreführend, und das ES-Potential liefert keine Antwort auf unsere Fragestellung, wie durch eine Energieaufteilungsanalyse (EDA) der Wechselwirkungsenergien^[11,24] demonstriert werden kann (siehe Tabelle 2 und Abbildung 4). Zwar favorisiert die ES-Komponente tatsächlich die gesättigten Systeme (allerdings liegt deren Energiebeitrag nur um ca. 30% niedriger), dies wird jedoch durch die größere Pauli-Austauschabstoßung (EXR) wettgemacht, die größer (positiver) für die gesättigten Dimere ist. Verursacht wird dies durch die vielen Elektronenpaare, die sich relativ nahe sind, wenn die gesättigten Ringe zusammen

Tabelle 2: Beiträge^[a] zu den Wechselwirkungsenergien (B2PLYP-D/TZV(2d,p) [kcal mol⁻¹]) aus einer EDA.^[b]

n	E_{EXR}	E_{ES}	E_1	$E_{\text{Ind.}}$	$E_{\text{Disp. PT2}}$	$E_{\text{Disp. DFT-D}}$
T-förmig, aromatisch						
1	9.4	-7.8	1.6	-1.0	-1.8	-2.0
2	17.5	-14.1	3.4	-1.8	-3.7	-3.9
3	25.7	-20.4	5.3	-2.6	-5.9	-5.9
4	34.2	-26.9	7.3	-3.4	-8.1	-8.0
gestapelt, gesättigt						
1	19.9	-14.7	5.2	-1.5	-2.8	-4.1
2	37.5	-27.5	10.0	-3.0	-5.6	-7.6
3	55.1	-40.3	14.8	-4.6	-8.4	-11.3
4	72.2	-52.8	19.4	-6.1	-11.2	-14.9
gestapelt, aromatisch						
1	12.0	-8.6	3.5	-0.8	-2.9	-2.6
2	27.6	-20.3	7.4	-2.0	-6.9	-5.8
3	44.2	-33.0	11.2	-3.1	-11.2	-9.2
4	62.6	-46.6	16.0	-4.7	-15.9	-12.9

[a] EXR: Pauli-Austauschabstoßung, ES: klassische Elektrostatik, Energie erster Ordnung: $E_1 = E_{\text{EXR}} + E_{\text{ES}}$, Ind.: Induktion (Polarisation), Disp.: Dispersion. [b] Counterpoise-unkorrigierte Einzelpunktenergierechnungen mit B97-D/TZV(2d,2p)-energieminimierten Strukturen.

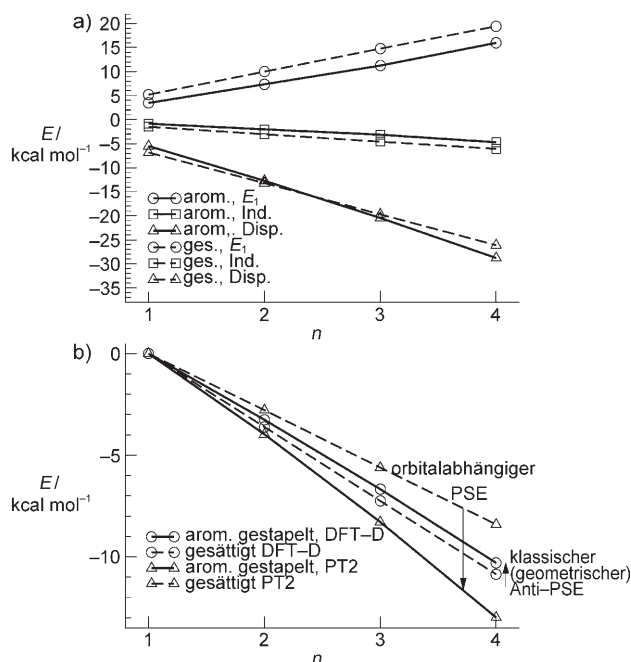


Abbildung 4. Beiträge zu den Wechselwirkungsenergien (B2PLYP-D/TZV(2d,p)) aus einer EDA. a) Beiträge der Energie erster Ordnung (E_1), Induktion (Ind.) und Dispersion (Disp.). b) Änderung der orbitalabhängigen (PT2-) und klassischen (DFT-D-) Teile der Dispersionsenergie relativ zu $n=1$, die auf null gesetzt sind.

kommen. Im Ergebnis ist die Summe der beiden Terme (die Wechselwirkungsenergie erster Ordnung, E_1)^[25] tatsächlich etwas geringer (weniger abstoßend) bei den aromatischen Komplexen (siehe Abbildung 4). Wichtiger noch ist die Tatsache, dass die Steigungen der beiden E_1 -Kurven nahezu gleich sind. Aus den Steigungen lässt sich die bessere Bindung der Arene bei großen n -Werten daher nicht erklären. Auch der Induktionsbeitrag kann nicht als Erklärung herangezogen werden.

Ein wichtiges Ergebnis aus Abbildung 4 ist, dass die zunehmende Stabilität der größeren π - π -gestapelten Dimere fast ausschließlich auf den stärker zunehmenden Dispersionsanteil zurückzuführen ist. Mit B2PLYP-D kann $E_{\text{Disp.}}$ weiter in einen orbitalabhängigen ($E_{\text{Disp.}}^{\text{PT2}}$) und einen klassischen Teil zerlegt werden, der von der (atompaarweisen) R_{AB}^{-6} -Dispersionskorrektur ($E_{\text{Disp.}}^{\text{DFT-D}}$) herrührt. Diese beiden Beiträge sind in Abbildung 4b gezeigt, wobei zur Vereinfachung die Werte für $n=1$ auf null gesetzt sind. Es ist klar zu erkennen, dass der $E_{\text{Disp.}}^{\text{DFT-D}}$ -Term, der in diesem Fall überwiegend durch geometrische Faktoren (intermolekulare Abstände) gegeben ist, den PSE nicht erklären kann (aus diesem Term resultiert sogar ein „Anti-PSE“). Ungefähr die andere Hälfte des Dispersionsbeitrages stammt vom orbitalabhängigen $E_{\text{Disp.}}^{\text{PT2}}$ -Teil, und tatsächlich ist es dieser Beitrag, der überwiegend für den PSE verantwortlich ist. Zwar wird der $E_{\text{Disp.}}^{\text{PT2}}$ -Wert auch von den abnehmenden intermolekularen Abständen in den π - π -gestapelten Komplexen beeinflusst (im Unterschied zu den gesättigten Dimeren, deren Abstände nahezu konstant bleiben), allerdings liegt der Hauptgrund für den PSE in speziellen Elektronkorrelationen in den aromatischen Systemen.

Sind die Effekte bei den PAHs charakteristisch für die Monomere, oder sind sie eher ein Ergebnis der π - π -Stapelwechselwirkung? Die Daten für die T-förmigen Anordnungen scheinen mit der zweiten Sichtweise eher vereinbar zu sein. Um diesen wichtigen Punkt weiter zu klären, wurden (orientierungsgemittelte) molekulare Dispersionskoeffizienten C_6 (für die Wechselwirkung zwischen zwei gleichen Monomeren) quantenmechanisch für alle Monomere berechnet (siehe Abbildung 1 in den Hintergrundinformationen). Mit diesen Werten kann asymptotisch die Dispersionsenergie nach $E_{\text{Disp.}} = -C_6/R^6$ berechnet werden. Interessanterweise sind die C_6 -Koeffizienten der gesättigten Monomere sogar etwas größer als die der PAHs. Dies bedeutet, dass für denselben (großen) intermolekularen Abstand in aromatischen und gesättigten Komplexen letztere mehr von der besseren Dispersion profitieren würden. Dies würde schließlich zu einem „Anti-PSE“ führen (was mit der Analyse des $E_{\text{disp}}^{\text{DFT-D}}$ Terms in Einklang ist; siehe oben).

Diese Ergebnisse deuten auf eine spezielle Rolle des π -Systems in der gestapelten Anordnung hin. Dies wird durch eine Aufteilung der Elektronenkorrelationsenergie in intra- und intermolekulare σ - σ -, σ - π - und π - π -Beiträge weiter untermauert. Diese Daten basieren auf (SCS-)MP2-Rechnungen unter Verwendung lokalisierter Orbitale (LMO). Diese Technik wurde kürzlich zur Analyse der Korrelationseffekte bei Alkanisomerisierungen eingesetzt.^[26] Wie für vdW-Komplexe erwartet, wird die Bindung durch die intermolekulare Korrelationsenergie bestimmt (der intramolekulare Anteil beträgt konstant ca. 10% des ΔE -Wertes); dieser Teil ist in Abbildung 5 gezeigt. Offensichtlich unterscheiden die σ - π - und π - π -Beiträge die gestapelten aromatischen von den T-förmigen Anordnungen, wogegen der σ - σ -Beitrag in allen Anordnungen sehr ähnlich ist.

Die Nichtlinearität der Kurven im Stapelfall (d.h. die zunehmende Anziehung pro C-Atom) ist auch bei Modellkomplexen mit einem festen intermolekularen Abstand (349 pm wie im Benzol-Dimer) vorhanden, was rein geometrische Gründe als Erklärung (wie oben schon angemerkt)

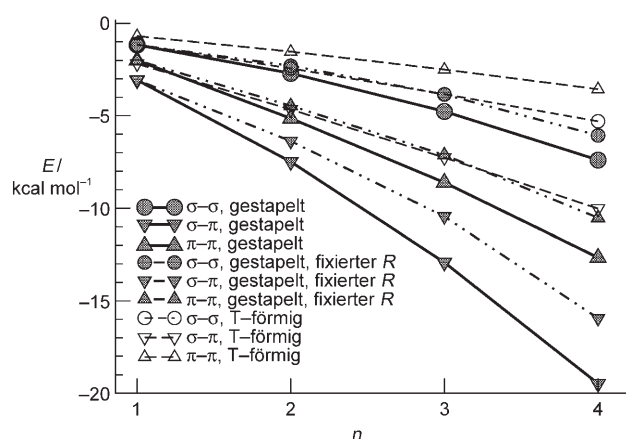


Abbildung 5. Beiträge der Elektronenkorrelation zu den Wechselwirkungsenergien (Counterpoise-unkorrigiertes SCS-LMP2/TZV(2d,p)) für gestapelte Arene (—: energieminierte Strukturen, ---: fixierter Abstand zwischen den Molekülebenen von 349 pm) und T-förmige Komplexe (----).

ausschließt. Der PSE kann deshalb definitiv als nichtlokaler Elektronenkorrelationseffekt gedeutet werden, der nur in Anordnungen mit räumlich nahe liegenden π -Orbitalen auftritt. Dieses wichtige Ergebnis hat auch methodische Konsequenzen.^[27]

Die hier präsentierten Ergebnisse lassen folgende Schlussfolgerungen zu:

1. Die Wechselwirkungsenergien der kleineren Dimere ($n = 1-2$) sind relativ ähnlich für alle drei untersuchten Bindungsmotive. Moleküle ähnlicher Größe (z.B. gestapelte Nucleobasen) sind häufig für chemische oder biologische Systeme von Bedeutung, und man sollte hier den Effekt des π -Systems nicht überschätzen. Wechselwirkungen mit und zwischen gesättigten Fragmenten dieser Größe sind ähnlich stark und deshalb ebenso wichtig für die Strukturbildung.^[28] Die besseren Wechselwirkungen der gestapelten aromatischen Dimere (der PSE) werden erst für mehr als 10–15 Kohlenstoffatome wirklich signifikant.
2. Das Bindungsmotiv (die geometrische Anordnung der Fragmente), und nicht die reine Gegenwart der π -Elektronen, entscheidet über den Charakter der Wechselwirkung. Die T-förmigen Arenkomplexe zeigen eine ähnliche Änderung der Wechselwirkungsenergie mit der Systemgröße wie die gesättigten Systeme. Auch die entsprechende Abhängigkeit der intermolekularen Abstände ist ähnlich für die T-förmigen und gesättigten Komplexe, wogegen im π - π -Stapelfall eine zunehmende Verringerung für größere n -Werte auftritt.
3. Die Hauptursache für den PSE ist der höhere Dispersionsanteil in den gestapelten π -Anordnungen. Der elektrostatische Term wirkt in die andere Richtung und bevorzugt gesättigte Komplexe. Die ungünstigen elektrostatischen Effekte in der π - π -Stapelanordnung werden durch Parallelverschiebung verringert, und da dann auch weniger besetzte Orbitale überlappen, ergibt sich auch eine geringe Pauli-Austauschabstoßung und insgesamt sogar eine etwas günstigere Wechselwirkungsenergie erster Ordnung.
4. Gemäß den Ergebnissen einer Aufteilung der zur Bindung beitragenden Dispersionsanteile lautet die Antwort auf die Titelfrage „ja“. Spezielle, nichtlokale Elektronenkorrelationen zwischen den π -Elektronen in den beiden Fragmenten bei kleinen Abständen sind für den PSE verantwortlich. In den T-förmigen Arenkomplexen sind solche Korrelationen durch die größeren mittleren Abstände (ca. 500 pm) weit weniger wichtig. Es gibt auch einen zusätzlichen Einfluss des π -Systems auf den PSE, der durch die spezielle räumliche Form der π - π -Stapelkomplexe hervorgerufen wird. Dies ermöglicht einen besseren Kontakt der Monomere (was die anziehende Dispersionskomponente vergrößert), ohne gleichzeitig in zu viel Pauli-Austauschabstoßung zu resultieren. Aus geometrischen Gründen ist dies in den entsprechenden Anordnungen der gesättigten Moleküle (oder in den T-förmigen Anordnungen) nicht möglich. Deshalb sind in diesen Komplexen auch die Energiebeiträge weitestgehend additiv. Oder anders gesagt: Da die Pauli-Austauschabstoßung bei der π - π -Stapelwechselwirkung geringer mit abnehmenden Abstand ansteigt als bei anderen

Orientierungen, kann die Dispersion viel einfacher eine festere Bindung erreichen, und insgesamt könnte man von kooperativen π -Effekten sprechen.

Dieses Bild ist komplex und hebt sich deutlich von herkömmlichen Lehrmeinungen ab, die unrichtigerweise π -Orbital-Überlapp oder elektrostatische Argumente heranziehen. Wir empfehlen, den Ausdruck „ π - π -Wechselwirkungen“ in der Diskussion nicht-kovalenter Bindungen zwischen neutralen Systemen mit geschlossener Schale mit Vorsicht zu verwenden. Für Systeme mit ca. zehn oder weniger Kohlenstoffatomen gibt es wenige theoretisch fundierte Hinweise auf eine spezielle Rolle der π -Orbitale. Dies wird durch experimentelle Daten für Phasenumwandlungen von Kohlenwasserstoffen bestätigt, und auch Extremfälle wie die intramolekulare π - π -Stapelwechselwirkung in Cyclophanen^[29] passen in das Bild. Der Ausdruck „ π - π -Stapelwechselwirkung“ sollte in erster Linie als geometrisch/struktureller Deskriptor bei ungesättigten Systemen verwendet werden, und solche Wechselwirkungen sollten als spezieller Elektronenkorrelations(Dispersions)-Effekt verstanden werden. Dieser wird nur in großen ungesättigten Systemen wirksam, und dann nur, wenn diese sich räumlich nahe kommen (was nur in der Stapelanordnung möglich ist). Diese Ergebnisse und Schlussfolgerungen führen hoffentlich zu einem tieferen Verständnis dieses wichtigen nicht-kovalenten Bindungstyps. Dies könnte auch zu neuen experimentellen Untersuchungen Anlass geben; denkbar ist z.B. die intramolekulare π - π -Stapelung von großen PAH-Gruppen oder sogar eine Stapelung gesättigter Moleküle, die bereits für Cyclohexan-Einheiten beobachtbar sein sollte.

Methoden

Die DFT-D- und (SCS-)MP2-Rechnungen wurden mit leicht modifizierten Versionen des TURBOMOLE-Programmsystems^[30] durchgeführt. Als AO-Basis wurden triple-zeta(TZV)- und quadruple-zeta(QZV)-Sätze von Ahlrichs et al.^[31] verwendet. Alle Strukturen wurden auf RI-B97-D/TZV(2d,2p)-Niveau^[17] energieminimiert, und anschließende Einzelpunktrechnungen wurden mit B2PLYP-D-^[20,21] MP2- und SCS-MP2-Methoden^[22] durchgeführt. Für weitere Details siehe die Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 8. November 2007,
veränderte Fassung am 15. Januar 2008
Online veröffentlicht am 18. März 2008

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen ·
Dichtefunktionalrechnungen · Energieaufteilungsanalyse ·
Stapelwechselwirkungen · Supramolekulare Chemie

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1244–1287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1210–1250; N. Kannan, S. Vishveshwara, *Protein Eng.* **2000**, *13*, 753–761; P. Hobza, J. Šponer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3247–3276; K. Müller-Dethlefs, P. Hobza, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 143–167; K. S. Kim, P. Tarakeshwar, J. Y. Lee, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4145–4185; J. Cerny, P. Hobza, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 5291–5303.

- [2] M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10656–10668.
[3] S. Grimme, C. Mück-Lichtenfeld, J. Antony, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11199–11207.
[4] M. Rapacioli, F. Calvo, F. Spiegelman, C. Joblin, D. J. Wales, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2487–2497.
[5] J. Grant Hill, J. A. Platts, H.-J. Werner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 4072–4078.
[6] Y. C. Park, J. S. Lee, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5091–5095.
[7] R. Podeszwa, R. Bukowski, K. Szalewicz, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10345–10354.
[8] „Interactions with Aromatic Rings“: S. Tsuzuki, *Struct. Bonding (Berlin)* **2005**, *115*, 149–193.
[9] Zitiert aus der Wikipedia (November 2007, permanenter Link http://en.wikipedia.org/wiki/Stacking_%28chemistry%29): „... π - π interactions are caused by intermolecular overlapping of p -orbitals in π -conjugated systems, so they become stronger as the number of π -electrons increases“. Diese Aussage wird durch keine vernünftige quantenchemische Methode gestützt. Auf B2PLYP-D/TZV(2d,p)-Niveau ist der Überlapp zwischen lokalisierten π -MOs der Fragmente für das PD-Benzol-Dimer in der Gleichgewichtsstruktur ca. eine Größenordnung kleiner ($|S| < 0.05$) als für kovalente Bindungen. Die besetzten π -MOs im Komplex haben weiterhin antibindenden Charakter bezüglich der Interringwechselwirkung, wie z.B. durch negative Überlapppopulationen und auch Wiberg-Bindungsindizes nahe null angezeigt wird. Die Beschreibung der π - π -Stapelwechselwirkung in Lehrbüchern (z.B. E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, Sausalito, **2006**, S. 184) ist teilweise besser, aber immer noch ungenau und eigentlich unvollständig.
[10] A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
[11] S. Grimme, J. Antony, T. Schwabe, C. Mück-Lichtenfeld, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 741–758.
[12] C. A. Hunter, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1653–1655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1584–1586; C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 651–669.
[13] B. W. Gung, J. C. Amicangelo, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9261–9270; A. Heßelmann, G. Jansen, M. Schütz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11730–11731; K. M. Langner, W. A. Sokalski, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 111102; R. Leist, J. A. Frey, P. Ottinger, H.-M. Frey, S. Leutwyler, R. A. Bachorz, W. Klopper, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7593–7596; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7449–7452.
[14] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 114304.
[15] M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267–1300.
[16] G. R. Desiraju, A. Gavezzotti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 621–623; G. R. Desiraju, A. Gavezzotti, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1989**, *45*, 473–482.
[17] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
[18] J. Antony, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5287–5293.
[19] C. Gonzalez, E. C. Lim, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10105–10110.
[20] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108.
[21] T. Schwabe, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3397–3406.
[22] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095–9102.
[23] NIST Standard Reference Database. Siehe <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
[24] K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236–1244.
[25] Man sollte bei der separaten Interpretation der Pauli-Austauschabstoßung und der elektrostatischen Komponenten vor-

sichtig sein, da diese von einem unphysikalischen Zustand des Systems (der nicht antisymmetrisch bezüglich Vertauschung der Elektronenkoordinaten ist) herrühren. Dies gilt nicht für die Wechselwirkungsenergie erster Ordnung, E_1 , die deshalb überwiegend diskutiert wird.

- [26] S. Grimme, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4571–4575; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4460–4464.
- [27] Die dispersionskorrigierten DFT-D-Methoden ohne PT2-Teil (nahezu unabhängig vom verwendeten Dichtefunktional) geben (obwohl relativ genau für absolute Wechselwirkungsenergien) den Unterschied zwischen den gestapelten gesättigten und aromatischen Systemen nicht richtig wieder (siehe Abbildung 2 in den Hintergrundinformationen). Dies hat jedoch nur geringen Einfluss auf die mit B97-D berechneten Strukturen, die typischerweise auf einige pm für intermolekulare Abstände genau sind, selbst wenn eine etwas fehlerhafte Dispersionsenergie verwendet wird. In einem konventionellen DFT-D-Ansatz könnte in dieser Hinsicht eine Verbesserung durch hybridisierungsspezifische C_6 -Parameter (d.h. sp^2 - gegenüber sp^3 -Kohlenstoff) erreicht werden.
- [28] Ein einfacher Grund, warum die Stapelung von gesättigten Systemen nicht so häufig beobachtet wird, ist, dass seitliche Verschiebung (wie z.B. durch Umgebungseinflüsse verursacht) sofort zu einer starken Störung der ineinander verzahnten gesättigten Struktur führt, wogegen die aromatischen Fragmente sich viel leichter gegeneinander verschieben können. Dies führt außerdem zu ungünstigen entropischen Beiträgen.
- [29] S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3423–3429.
- [30] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; TURBOMOLE, Version 5.9: R. Ahlrichs et al., Universität Karlsruhe **2006**. Siehe <http://www.turbomole.com>.
- [31] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835; F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12753–12762. Die Basissätze sind auf der TURBOMOLE-Homepage über den FTP-Server-Button erhältlich (in den Unterverzeichnissen basen, jbasen, and cbasen)..
- [32] J. Antony, S. Grimme, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4862–4868.
- [33] Dieser (theoretisch nicht ganz befriedigende Ansatz) liegt deshalb nahe, weil MP2 fast dieselben Ergebnisse für Alkan-Dimere liefert wie CCSD(T); das gleiche gilt für SCS-MP2 und Wechselwirkungen zwischen PAHs. Siehe Lit. [32] für Details.