

Wann bilden wechselwirkende Atome eine chemische Bindung? Spektroskopische und theoretische Analyse an Dideuterophenanthren

Stefan Grimme,* Christian Mück-Lichtenfeld, Gerhard Erker,* Gerald Kehr, Huadong Wang,
Helmut Beckers und Helge Willner

Trotz der fundamentalen Bedeutung des Konzepts der chemischen Bindung in den Naturwissenschaften^[1] ist eine genaue und eindeutige Definition, wann zwischen (üblicherweise zwei) Atomen eine Bindung besteht, schwierig. Für zweiatomige und kleine Moleküle sind energetische (thermochemische) Kriterien ausreichend, aber für vielatomige Systeme bleibt es problematisch, obwohl experimentelle Daten z.B. aus der Schwingungsspektroskopie (Kraftkonstanten) mit Bindungen in Zusammenhang gebracht werden können. Ein anderer Ansatz basiert ausschließlich auf Wellenfunktions- oder Elektronendichte-basierten Ab-initio-Methoden. Obwohl sich diese Methoden in den letzten Jahren außerordentlich weiterentwickelt haben,^[2] ist die theoretische Definition von Bindungen auch heute noch schwierig. Der einfache Grund ist, dass es keinen quantenmechanischen „Bindungsoperator“ gibt, der die gewünschte Aussage z.B. als gewöhnlichen Erwartungswert liefert. Unabhängig davon ist eine grundlegende Annahme der hier vorgestellten Arbeit (die sehr wahrscheinlich von den meisten Chemikern und Physikern geteilt wird), dass die Existenz einer chemischen Bindung mit irgendeiner Observablen zusammenhängen muss, oder anders gesagt: Die Bildung einer chemischen Bindung muss in irgendeiner Weise einen messbaren Einfluss auf Systemeigenschaften haben. Jede Definition einer Bindung ohne „wirkliche“ Konsequenzen ist unserer Ansicht nach bedeutungslos und sollte aufgegeben werden.

Von den vielen Bindungskonzepten, die bisher vorgeschlagen wurden, ist sicherlich Baders Theorie der Atome in Molekülen (AIM)^[3] am fundamentalsten und hat daher auch starken Einfluss auf die Denkweise vieler Chemiker genommen.^[4] In der AIM wird die Elektronendichte (die nach den Hohenberg-Kohn-Theoremen der Dichtefunktionaltheorie (DFT)^[5] alle notwendigen Informationen enthält) nach topologischen Kriterien analysiert. Bindungen werden über Bindungspfade („bond paths“, BPs) und bindungskritische Punkte („bond critical points“, BCPs) definiert. Ein BP ist eine Raumkurve, die chemisch verbundene Atome charak-

terisiert und bei der die Elektronendichte maximal ist bezogen auf jede Linie in direkter Nachbarschaft. Die grundlegende Annahme ist, dass das Vorliegen eines BP notwendig für jede chemische Bindung ist, und zwar völlig unabhängig von deren Charakter (d.h. ionisch, kovalent oder van der Waals).^[6] Der BCP ist ein stationärer Punkt in der Elektronendichte, ein Minimum entlang des BP und ein Maximum bzgl. aller Richtungen senkrecht dazu. Die Werte der Dichte oder des Dichte-Laplace-Operators oder Energie-abgeleitete Eigenschaften am BCP werden zur Charakterisierung der Art der Wechselwirkung verwendet.^[3,4]

Anzumerken ist hier, dass wir weder die Grundlagen der AIM noch deren generelle Nützlichkeit für Interpretationen von Elektronenstrukturen in Frage stellen. Wie jede andere Theorie hat jedoch auch die AIM nur einen begrenzten Anwendungsbereich, und Fehl- wie Überinterpretationen sind möglich. Wir beschreiben hier das rationale Design eines geeigneten Systems und spektroskopische (Infrarot sowie Raman) Messungen kombiniert mit einer genauen theoretischen Analyse. Unseres Wissens zeigen wir damit erstmals, dass eine strenge Interpretation der AIM bezüglich der Existenz von Bindungen in totalem Gegensatz zu unseren experimentellen Daten steht.

Die Existenz eines BCP und eines BP ist eine notwendige und hinreichende Bedingung für das Vorliegen einer Bindung schon in der grundlegenden Version der AIM.^[3,4] In neueren Veröffentlichungen wird dieses Konzept sogar noch weiter geführt, und BCP und BP werden häufig mit attraktiven Wechselwirkungen in Zusammenhang gebracht (siehe z.B. Lit. [7]). Der strittigste Aspekt dieser Interpretation ist das Konzept der H-H-Bindung, das von Matta et al. eingeführt wurde.^[6] In vielen organischen Molekülen (oder in Molekülkristallen) sind C-H-Fragmente in der Gleichgewichtsstruktur in enger räumlicher Nähe, und es werden H···H-Abstände unterhalb des Van-der-Waals-Abstands (2.2–2.4 Å) und dann oft auch ein BCP und ein BP zwischen diesen formal nicht aneinander gebundenen Wasserstoffatomen gefunden. Weil in der AIM die Gesamtenergie des Moleküls in atomare Domänen aufgeteilt werden kann, ist es möglich, eine lokale Stabilisierungsenergie für die beteiligten Atome zu definieren, die man dann als H-H-Bindungsenergie interpretieren kann. Beim kürzlich untersuchten 4-Methyl[4]helicen ergeben sich so 7–8 kcal mol⁻¹ für die attraktive Wechselwirkung zwischen den sterisch anspruchsvollen Positionen H1 und H12.^[8] Ähnliche Werte (und BCPs) wurden auch für andere Arene (z.B. Phenanthren, Tetracen und planares Biphenyl) gefunden.^[6]

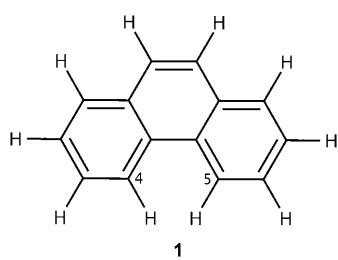
Solch große Stabilisierungsenergien sind nicht in Einklang mit traditioneller Lehrbuchmeinung, die diese Situation als

[*] Prof. Dr. S. Grimme, Dr. C. Mück-Lichtenfeld, Prof. Dr. G. Erker, Dr. G. Kehr, Dr. H. Wang
Westfälische Wilhelms-Universität, Organisch-Chemisches Institut
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: grimmes@uni-muenster.de
erker@uni-muenster.de

Dr. H. Beckers, Prof. Dr. H. Willner
Bergische Universität, FB C – Anorganische Chemie
Gaußstraße 20, 42097 Wuppertal (Deutschland)

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200805751> zu finden.

sterische (Pauli-)Abstoßung einordnet.^[9] Die H-Atome befinden sich lokal in einer geschlossenschaligen Umgebung, die auch noch eine elektrostatisch ungünstige Polarität, $C-H^{\delta-} \dots H-C^{\delta+}$, aufweist. Deshalb sind bestenfalls geringe Energieerniedrigungen aufgrund von Van-der-Waals-(London-Dispersions-)Wechselwirkungen zu erwarten.^[10] Dieser Widerspruch führte zu einer lebhaften Kontroverse über die Eignung der AIM in diesem Fall für die Definition von Bindungen (für eine Widerlegung siehe Lit. [11], die mit der älteren Ansicht von Cioslowski und Mixon^[12] übereinstimmt). Später haben Matta et al.^[8] betont, dass diese H-H-Stabilisierungsenergie nur eine lokale Größe sei, die durch „destabilisierte Atome“ in anderen Teilen des Moleküls kompensiert werden kann, sodass nun überhaupt nicht klar ist, welche physikalische Bedeutung (wenn überhaupt eine) solche Energieaufteilungen haben (für den ähnlichen Fall einer Helium-Adamantan-Einschlusverbindung siehe Lit. [13]). Wir präsentieren hier unseres Wissens erstmalig entscheidende experimentelle Evidenz, dass die konventionelle Sichtweise der sterischen Abstoßung aufrecht erhalten werden sollte. Unsere Arbeit basiert auf der Hypothese, dass die lokale atomare Stabilisierung mit einer spektroskopischen Methode, die lokal empfindlich auf Änderungen der Bindungsverhältnisse reagiert (z.B. Schwingungsspektroskopie), messbar sein sollte. Als Beispiel untersuchten wir Phenanthren (**1**) mit einem berechneten BCP zwischen C4-H und H-



C5 in der „Bucht“ des Moleküls (Abbildung 1) und einer lokalen H-H-„Bindungsenergie“ von ca. 9.4 kcal mol⁻¹.^[6]

Die Bildung der fraglichen H-H-Bindung sollte mit Änderungen der Schwingungsfrequenzen der beteiligten (kovalenten) C-H-Bindungen verknüpft sein. Beispielsweise sind in konventionellen wasserstoffbrückengebundenen Systemen $B^{\delta-} \dots H-A$ die Bindungsenergien von ähnlicher Größenordnung (z.B. 5 kcal mol⁻¹ für das Wasserdimmer), und die Bindungsbildung ist mit starken Frequenzverschiebungen der H-A-Streckschwingung von ca. 50–150 cm⁻¹ begleitet.^[14] Wenn die diskutierte H-H-Bindung in unserem Sinne „real“ ist, sind Verschiebungen in ähnlicher Größenordnung bei **1** zu erwarten, die dann auch mit der Stärke der Wechselwirkung in Zusammenhang stehen sollten.^[15] Unglücklicherweise ist es nahezu unmöglich, diesen Effekt direkt zu beobachten, da die Banden von **1** und ähnlichen Systemen wegen der vielen C-H-Schwingungen in einem engen Energiebereich schwer aufzulösen sind. Als Lösung des Problems wählten wir den Ersatz der Wasserstoffatome H-C4 und H-C5 durch Deuterium. Dies separiert die C-D- von den C-H-Schwingungen einfach durch Änderung der schwingenden Massen, wobei

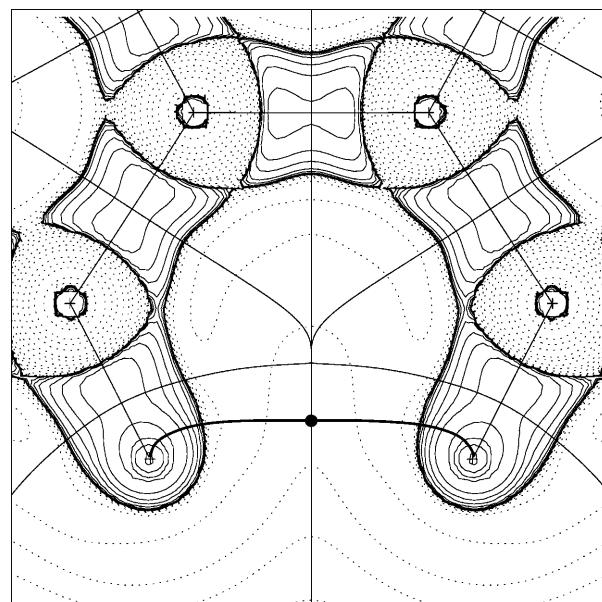


Abbildung 1. Laplace-Diagramm der Gesamtelektronendichte in der Molekülebene von **1** („Bucht“ zwischen C4-H und H-C5) auf dem PBE/cc-pVTZ-Niveau (andere Ab-initio-Methoden ergeben sehr ähnliche Daten). Konturlinien bei 0,001, 0,002, 0,004, 0,008, 0,020, 0,040, 0,080, 0,200, 0,400, 0,800, 2,000, 4,000, 8,000, 20,000, 40,000, 80,000, 200,000, 400,000 und 800,000 a.u. (negative Werte mit gestrichelten Linien). Die fett gezeichnete Linie und der Punkt zwischen der C4-H- und der C5-H-Bindung markieren den BP bzw. BCP. Die berechnete Elektronendichte und abgeleitete Eigenschaften am BCP sind $\rho = 1.3423 \times 10^{-2}$ a.u., $\nabla^2(\rho) = 4.9335 \cdot 10^{-2}$ a.u., Elliptizität = 8.2×10^{-1} .

sich (innerhalb der Gültigkeit der üblichen Born-Oppenheimer-Näherung) die Elektronendichte und die elektronische Struktur nicht ändern.

Die selektive Synthese des Isotopologs [4,5-D₂]-**1** (wie in den Hintergrundinformationen im Detail beschrieben) ergab 22 mg Substanz mit einer Isotopenreinheit von ca. 92 % – ausreichend für eindeutige Messungen.

Abbildung 2 zeigt das Ergebnis einer genauen quanten-chemischen Rechnung (SCS-MP2/QZVP,^[16a] für Details siehe die Hintergrundinformationen) der harmonischen Normal- schwingungen von [4,5-D₂]-**1**. Wie erwartet „bewegen“ sich hauptsächlich die C-D-Fragmente in den (massengewichteten) Normalschwingungen, wie an der Länge der entsprechenden Auslenkungsvektoren (Abbildung 2 oben) gut zu erkennen ist. Die geringe Kopplung dieser Schwingungen mit Schwingungen im Rest des Moleküls macht unser System ideal für die Analyse der H-H(D-D)-Wechselwirkung. In einem Zwei-Zustände-Modell gibt es zwei entartete lokale C-D-Schwingungen, die durch das Matrixelement $k = d^2E/(dr_1 dr_2)$ verknüpft sind. Dabei ist E die Gesamtenergie des Moleküls, und r_1 und r_2 bezeichnen die Koordinaten der C-D-Streckschwingungen. Da in der antisymmetrischen (AS) Schwingung (Antiphasen-Linearkombination der C-D-Streckschwingungen) der Abstand zwischen den zwei D-Atomen nahezu konstant bleibt, wogegen er sich fast linear entlang der Normalkoordinate für die symmetrische (S) Schwingung ändert (siehe Abbildung 2), hängt die energetische Aufspaltung der beiden Zustände empfindlich vom

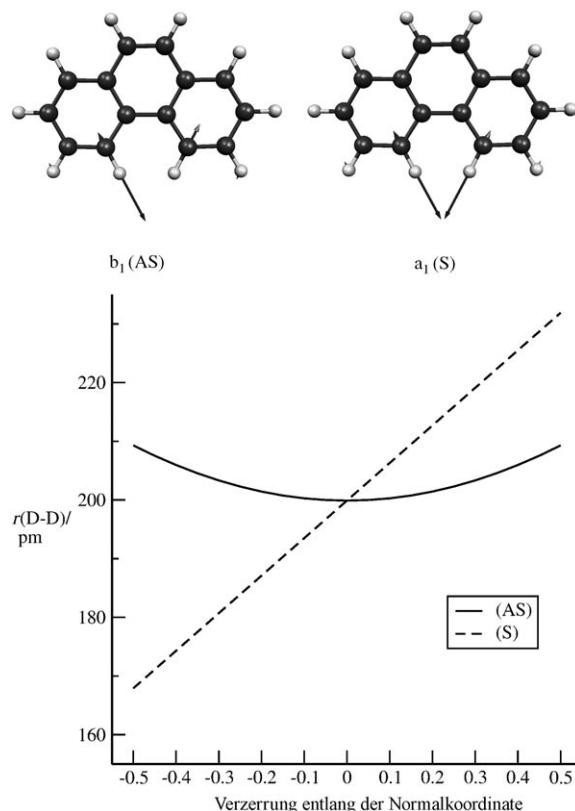


Abbildung 2. Symmetrische (a_1 , S) und antisymmetrische (b_1 , AS) C-D-Strecknormalschwingungen von $[4,5\text{-D}_2]\mathbf{1}$ auf dem SCS-MP2/QZVP-Niveau und Abhängigkeit der Frequenzen beider Schwingungen vom D-D-Abstand.

Wechselwirkungspotential der H(D)-Atome ab. Große H-H-(D-D)-Wechselwirkungen (unabhängig davon, ob sie stabilisierend wie nach der AIM oder repulsiv entsprechend der konventionellen Ansicht sind) sollten wegen der unterschiedlichen Abstandsabhängigkeiten die S-Schwingung stärker beeinflussen als die AS-Schwingung. Der Betrag und das Vorzeichen der Differenz von S-AS sind daher die zentralen experimentellen Größen unserer Untersuchung.

Die AS- (b_1) und S-Schwingungsübergänge (a_1) können wegen ihrer sehr unterschiedlichen Intensitäten in allen Spektren eindeutig erkannt werden (experimentelles Verhältnis von ca. 1:8 im Raman-Spektrum). Die höhere Intensität kann zweifelsfrei dem a_1 -Übergang zugeordnet werden, da sich hier die Änderungen der C-D-Bindungsdipolmomente (bzw. der Polarisierbarkeiten im Fall der Raman-Spektren) aufaddieren, wogegen sie sich für den b_1 -Übergang nahezu aufheben (zumindest entlang der C_2 -Achse). In Einklang mit den Rechnungen (siehe unten) ergeben die experimentellen Spektren (Abbildung 3) eine höhere Übergangsenergie für die a_1 -Schwingung. Dies bedeutet, dass die Kraftkonstante der Kopplung positiv ist ($k > 0$), was gleichbedeutend mit der Aussage ist, dass der kurze H···H-Gleichgewichtsabstand von ca. 2.0 Å in **1** zum repulsiven Teil des H-H-Wechselwirkungspotentials gehört,^[17] was eindeutig den Vorhersagen der AIM widerspricht (Details sind in den Hintergrundinformationen zu finden).

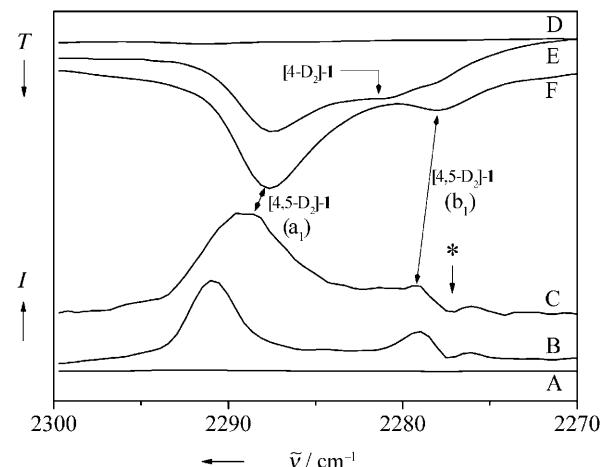


Abbildung 3. Ausschnitte aus den Raman- (A, B, C) und IR-Spektren (D, E, F) der festen Isotopologe von **1** im Bereich der C-D-Streckenschwingungen. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen; nur Spektrum B wurde bei ca. -150°C gemessen. A: **1**; B, C, F: $[4,5\text{-D}_2]\mathbf{1}$; E: Mischung aus **1**, $[4\text{-D}]\mathbf{1}$ und $[4,5\text{-D}_2]\mathbf{1}$ (ca. 1:2:1). Eine auf Wasserdampf zurückzuführende Absorption in den Raman-Spektren ist mit einem Stern gekennzeichnet.

Tabelle 1 enthält die experimentellen und berechneten Schwingungsfrequenzen mit den zugehörigen AS-S-Aufspaltungen. Der experimentelle Wert von $9\text{--}12\text{ cm}^{-1}$ ist sehr klein.

Tabelle 1: Experimentelle und theoretische (harmonische) Schwingungsfrequenzen der symmetrischen (a_1) und antisymmetrischen (b_1) C-D-Übergänge in $[4,5\text{-D}_2]\mathbf{1}$.

Methode ^[a]	$\tilde{\nu}(b_1)$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}(a_1)$ [cm ⁻¹]	Aufspaltung ^[b] [cm ⁻¹]	Intensitätsverhältnis (a_1/b_1)
IR (exp., 25 °C)	2278	2288	10	
Raman (exp., 25 °C)	2280	2289	9	
Raman (exp., -150°C)	2279	2291	12	8 ^[d]
SCS-MP2/QZVP	2381.8	2393.0	11.2	26.8 ^[c]
TPSS-D/TZVPP	2322.5	2331.5	9.0	18.0 ^[c]
B3LYP/6-311 + G(d,p)	2354.8	2363.4	8.6	17.5 ^[c] /11.2 ^[d]
MM3	2287.0	2296.1	9.1	—

[a] Für Details zu den quantenchemischen Rechnungen und den Messbedingungen siehe Lit. [16] und die Hintergrundinformationen. [b] $\tilde{\nu}(a_1) - \tilde{\nu}(b_1)$. [c] IR-Intensitätsverhältnis. [d] Raman-Intensitätsverhältnis.

Wie oben dargelegt ist bereits dieser Befund inkompatibel mit der AIM-Interpretation von stark wechselwirkenden D(H)-Atomen, aber in Einklang mit dem konventionellen Bild einer schwachen van-der-Waals-artigen Wechselwirkung. Die beobachtete Aufspaltung wird sehr genau von den verwendeten DFT- und Wellenfunktionsmethoden wiedergegeben. Die berechneten Werte ($9.0\text{--}11.2\text{ cm}^{-1}$) stimmen nahezu perfekt mit den gemessenen überein. Obwohl das MM3-Kraftfeld nur einfache, klassische Potentialterme enthält, liefert es interessanterweise ebenfalls einen vernünftigen Wert für die Aufspaltung. Wenngleich diese Beobachtungen

bereits ein starkes D-D-Potential ausschließen, bleibt die Analyse notwendigerweise indirekt.

Aus diesem Grund führten wir eine detaillierte Untersuchung der verschiedenen Beiträge (H-H-Elektrostatik, Van-der-Waals-H-H-Bindung, Kopplung über die C-C-Bindung) zur Kopplungskraftkonstante k auf dem MM3-Niveau durch. Dies erlaubt eine zweckmäßige Aufteilung in chemisch sinnvolle Beiträge (für Details siehe die Hintergrundinformationen). Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der Hauptbeitrag zur Kopplung aus einem typischen Van-der-Waals-Potential zwischen den H-Atomen resultiert. Andere Terme wie eine Kopplung über die Bindungen als Folge von C-C-C-Streck- und -Winkeldeformationen tragen nur mit ca. 3 cm^{-1} zur Aufspaltung bei. Und sehr wichtig ist dabei: Wie erwartet folgt bei einer artifiziellen Änderung des H-H-Potentials in Richtung einer attraktiven Wechselwirkung in der Gleichgewichtsstruktur von **1** eine invertierte (negative) AS-S-Aufspaltung, die im Widerspruch zum experimentellen Befund steht.

Zusammenfassend lässt sich nach unseren Ergebnissen feststellen, dass keine Notwendigkeit vorliegt, Lehrbücher umzuschreiben. Die Existenz eines BCP ist weder eine notwendige noch eine hinreichende Bedingung dafür, dass eine chemische Bindung vorliegt. BCPs können jederzeit aus rein topologischen Gründen nur durch Addition von atomaren Elektronendichten entstehen, wie schon von Ciosowski und Mixon^[12] angemerkt wurde. Die resultierenden Energieänderungen sind in der AIM wohldefiniert, aber es sind eben nur lokale Größen, die nicht in konventioneller Art als Bindungsenergien interpretiert werden dürfen. Unsere Ergebnisse stimmen vollständig mit dem weithin akzeptierten Bild dieser H-H-Wechselwirkung als sterische (Pauli-)Abstoßung überein. Basierend auf rein theoretischen Überlegungen wurde dies auch schon in ähnlichen Fällen von Bickelhaupt et al.^[11] und kürzlich von Strenalyuk und Haaland^[13a] betont. Solange es keine schlüssigen experimentellen Beweise für ihre „Realität“ gibt, sollte die Bezeichnung „H-H-Bindung“ in Fällen, in denen Moleküle oder Fragmente sich einfach räumlich (geometrisch) nahe oder durch gewöhnliche Van-der-Waals-Wechselwirkungen gebunden sind, vermieden werden. Intramolekulare Wechselwirkungen bei geschlossenschaligen organischen und vielen Hauptgruppenelementverbindungen sollten in eher konventioneller Art interpretiert werden, und Energieaufteilungen jedweder Art sind mit großer Vorsicht anzuwenden.

Eingegangen am 26. November 2008
Online veröffentlicht am 19. Februar 2009

Stichwörter: Arene · Chemische Bindung · Elektronendichte · Schwingungsspektroskopie · Theorie der Atome in Molekülen

- [1] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, **1960**; C. A. Coulson, *Valence*, 3. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1965**.
- [2] P. von R. Schleyer, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Wiley, New York, **1998**; F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2. Aufl., Wiley, New York, **2006**.

- [3] R. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1994**; siehe auch R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, T. A. Keith, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 647–659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 620–631.
- [4] *The Quantum Theory of Atoms in Molecules* (Hrsg.: C. F. Matta, R. J. Boyd), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [5] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, **1989**.
- [6] C. F. Matta, J. Hernandez-Trujillo, T.-H. Tang, R. W. Bader, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1940–1951.
- [7] T. Yamaguchi, Y. Yamamoto, D. Kinoshita, K. Akiba, Y. Zhang, C. A. Reed, D. Hashizume, F. Iwasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6894–6895.
- [8] D. J. Wolstenholme, C. F. Matta, T. S. Cameron, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 8803–8813.
- [9] E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, New York, **2006**.
- [10] Die lokalen AIM-Stabilisierungsenergien werden tatsächlich als stabilisierende Beiträge zur inneren Gesamtenergie gedeutet, wie in Lit. [6] klar ausgedrückt ist; Zitat: „The stabilization of a hydrogen atom bonded to an aromatic ring that is involved in H–H bonding is calculated to be approximately 5 kcal mol^{-1} in phenanthrene, chrysene, and dibenz[a,j]anthracene. Thus the presence of hydrogen atoms with a separation of less than 4 a.u. in these molecules does not result in a repulsive steric interaction, but rather in the formation of a bond path and a stabilizing contribution to the energy, as anticipated for a bonded interaction.“ Die ebenfalls in Lit. [6] angemerkte höhere thermodynamische Stabilität von Phenanthren verglichen mit seinem „linearen“ Isomer Anthracen hat nichts mit „H–H bonding“ zu tun, sondern ist auf eine geringere Energie des π -Systems zurückzuführen, die schon in der einfachen Hückel-Theorie vorgeholt wird.
- [11] J. Poater, M. Sola, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2889–2895.
- [12] J. Ciosowski, S. T. Mixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4382–4387.
- [13] a) T. Strenalyuk, A. Haaland, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10223–10226; b) M. von Hopffgarten, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10227–10231.
- [14] D. P. Schofield, J. R. Lane, H. G. Kjaergaard, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 567–572; J. Joseph, E. D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4620–4632; U. Buck, F. Huisken, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3863–3890; J. Kim, J. Y. Lee, S. Lee, B. J. Mhin, K. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 310–317.
- [15] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology*, Oxford University Press/International Union of Crystallography, New York, **1999** (IUCr Monographs on Crystallography, Vol. 9).
- [16] a) SCS-MP2: S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095–9102; b) PBE: J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868; c) TPSS: J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401; d) B3LYP: A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627; e) MM3: N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J. H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8551–8566.
- [17] Dieser Befund ist auch in Einklang mit Daten für einfache intermolekulare Modelle mit kurzen H···H-Abständen. Beispielsweise beträgt der intermolekulare H···H-Abstand für ein in der Ebene angeordnetes Benzoldimer mit D_{2h} -Symmetrie auf dem TPSS-D/TZVPP-Niveau 2.26 Å und ist damit ungefähr 0.25 Å größer als der C4H···HC5-Abstand in der Gleichgewichtsstruktur von **1**. Wie von einem Gutachter vorgeschlagen, haben wir als Modell für die H-H-Wechselwirkungsenergie auch den Tripletzustand von H_2 bei 2 Å untersucht. In qualitativer Übereinstimmung mit unserer Ansicht ergibt sich eine repulsive

Wechselwirkung ($6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Wenn man die höhere effektive Kernladung der H-Atome in der lokalen CH-Umgebung von **1** (ca. 1.2) mit einbezieht, was zu einer Ladungskontraktion und weniger „Pauli-Abstoßung“ führt, verringert sich dieser Wert auf $3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ und stimmt so semiquantitativ mit den Ergebnissen der Kraftfeldanalyse in den Hintergrundinformationen überein. Strukturell zeigt sich die sterische „Überladung“ in Phenanthren darin, dass die C4-H- und C5-H-Bindungen etwas kürzer sind als die anderen C-H-Bindungen im Molekül

(auf dem TPSS-D/TZVPP-Niveau beträgt die Verkürzung ca. 0.001 Å). Die entsprechend zu erwartende Verkleinerung des H-C4-C3-Bindungswinkels ist schwierig nachzuweisen, da alle H-C-C-Winkel in **1** innerhalb von $1\text{--}2^\circ$ identisch sind, sodass die notwendige Definition eines „ungespannten“ Referenzwinkels nicht einfach möglich ist. Die Struktur einer vorgeschlagenen Referenzverbindung („erweitertes“ Phenanthren) wird in den Hintergrundinformationen diskutiert.