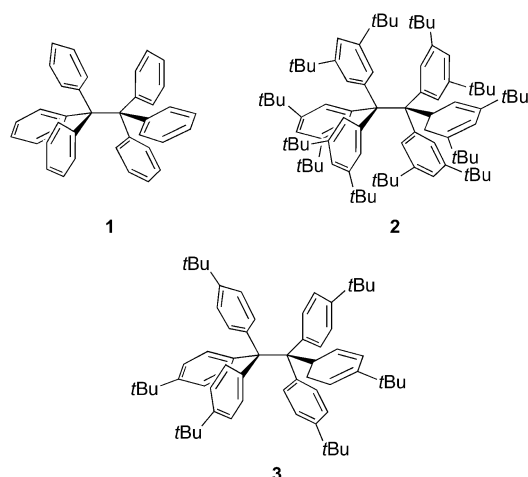


# Sterische Hinderung kann ein labiles Molekül stabilisieren: zur Lösung des Hexaphenylethan-Rätsels\*\*

Stefan Grimme\* und Peter R. Schreiner\*

Professor Gerhard Erker zum 65. Geburtstag gewidmet

Für die thermodynamische Instabilität von Hexaphenylethan (**1**) wurde bisher ausschließlich sterische Hinderung verantwortlich gemacht (Schema 1).<sup>[1]</sup> Trotz vieler Versuche schlu-

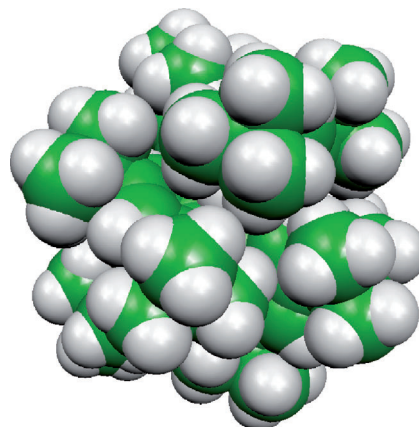


**Schema 1.** Hexaphenylethan (**1**) und seine all-*meta*- und all-*para-tert*-Butyl-Derivate (**2** bzw. **3**).

gen sämtliche Ansätze fehl, dieses scheinbar einfache Molekül zu synthetisieren. Erst 1968 erkannte man, dass Gombergs<sup>[2]</sup> Triphenylmethyl-Radikal nicht zu **1** dimerisiert,<sup>[3]</sup> sondern zu dem weniger symmetrischen Methylen-cyclohexadien-Isomer ([4-(Diphenylmethyl)cyclohexa-2,5-dien-1-yl]methantriyl)tribenzol) führt.<sup>[4]</sup> Gleichermäßen dimerisiert das Tri(4-*tert*-butylphenyl)methyl-Radikal nicht zum entsprechenden Ethanderivat **3**.<sup>[5]</sup> Das übliche Argument für die Instabilitäten dieser Hexaphenylethanderivate ist die sterische Abstoßung der Phenylgruppen, trotz ihrer eigentlich

günstigen Benzol-Dimer-typischen T-förmigen Ausrichtung. Dagegen ist das sterisch viel dichtere all-*meta-tert*-Butyl-derivat (**2**) bei Raumtemperatur stabil, und seine Kristallstruktur (Smp. 214 °C) ist bekannt.<sup>[6]</sup> Wie kann das Derivat eines Moleküls, das scheinbar aufgrund sterischer Hinderung dissoziiert, durch Erhöhen der sterischen Wechselwirkung stabil werden? Diese Frage soll hier beantwortet werden, indem wir zeigen, dass **2** durch außergewöhnlich starke London-Dispersionskräfte [der anziehende Teil der Van-der-Waals-(vdW)-Wechselwirkungen] zusammengehalten wird. Durch viele begünstigende CH...CH-Kontakte<sup>[7]</sup> der *tert*-Butylgruppen wird die Dimerisierung von einem endothermen Prozess für **1** und **3** in einen exothermen für **2** umkehrt. Unsere ungewöhnlichen Erkenntnisse stehen in deutlichem Gegensatz zu Mislow's Feststellung aus dem Jahr 1981, dass „die *tert*-Butylgruppen keine besondere Auswirkung auf die Bindungsparameter von **2** haben“,<sup>[1b]</sup> was zwar mit den allgemeinen Erwartungen übereinstimmt, allerdings auch keine Begründung für die Stabilität von **2** liefert.

Schon der visuelle Eindruck eines Molekülmodells (siehe Abbildung 1 für ein Kalottenmodell) von **2** legt nahe, dass es tatsächlich ein sterisch überfrachtetes Molekül ist, aber auch,



**Abbildung 1.** Optimierte Struktur von **2**, als Kalottenmodell dargestellt. C grün, H weiß.

dass die *tert*-Butylgruppen nicht unbedingt in kritischen Positionen angeordnet sind und folglich keine signifikanten Pauli-Abstoßungen zu den bereits bestehenden Phenylring-Kontakten in **1** einbringen sollten.<sup>[8]</sup> Die elektronischen Effekte der *tert*-Butylgruppen können angesichts ihrer großen Entfernung zur zentralen C-C-Bindung als klein angenom-

[\*] Prof. Dr. S. Grimme  
Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Bonn  
Beringstraße 4, 53115 Bonn (Deutschland)  
E-Mail: grimme@thch.uni-bonn.de

Prof. Dr. P. R. Schreiner  
Institut für Organische Chemie, Justus-Liebig-Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen (Deutschland)  
E-Mail: prs@org.chemie.uni-giessen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SFB858 („Synergetische Effekte in der Chemie – Von der Additivität zur Kooperativität“) gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201103615> zu finden.

men werden. Darüber hinaus sollten solche Effekte, falls sie überhaupt existieren, die radikalischen Dissoziationsprodukte mit Elektronenmangelcharakter stabilisieren; in **3**, welches ebenfalls in persistente Radikale dissoziiert,<sup>[5]</sup> tut sie dies nur geringfügig.

Hauptanliegen der vorliegenden Arbeit ist es, das Rätsel zu lösen, warum nur die all-*meta-tert*-Butylgruppen so stark auf die Stabilität von **2** (verglichen mit **1** und **3**) einwirken. Frühere Berechnungen zeigen, dass die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von **1** nur 16.6 kcal mol<sup>-1</sup> beträgt.<sup>[9]</sup> Durch genaue quantenchemische Berechnungen zeigen wir hier, dass überwältigend große London-Dispersionsenergien zwischen den großen Gruppen die geringe BDE erhöhen und **2** bezüglich der symmetrischen Dissoziation in substituierte Tritylradikale thermodynamisch stabilisieren. Derart stabilisierende Gruppen wurden in letzter Zeit als „Dispersionsenergie-Donoren“ bezeichnet, analog zu herkömmlichen Elektronendonoren-Substituenten.<sup>[10]</sup> Vor kurzem wurde gezeigt, dass Dispersionskräfte auch für die Stabilität dimerer Formen verschiedener Diamantoiden mit ungewöhnlich langen C-C-Einfachbindungen verantwortlich sind.<sup>[11]</sup> Wie wir hier darlegen werden, repräsentiert die Struktur **2** weiterhin einen seltenen Fall von Bindungslängenisomerie im formalen Sinne, d. h. zwei lokale Energieminima vergleichbarer Tiefe treten entlang einer normalen Bindungsverlängerungskordinate auf.<sup>[12]</sup>

Die Elektronenkorrelationsenergie, einschließlich ihrer langreichweitigen Dispersionsanteile, ist ein quantenmechanisch modulierter Vielteilcheneffekt. In den letzten Jahren hat sie sich zu einem sehr aktiven Feld theoretischer Forschung entwickelt,<sup>[13]</sup> nicht zuletzt, weil Standardnäherungen der weit verbreiteten Dichtefunktionaltheorie (DFT) weitreichende Dispersioneffekte im Wesentlichen unberücksichtigt lassen.<sup>[14]</sup> Ebenso offensichtlich ist es, dass die DFT Elektronenkorrelationseffekte bei mittleren oder kurzen Atomabständen unterbewertet.<sup>[15]</sup> Eine Unterschätzung dieser Einflüsse, die ursprünglich als Korrelationen mittlerer Reichweite<sup>[15a]</sup> (oder überlappend-dispersiv<sup>[16]</sup>) bezeichnet wurden, kann auch allgemein bei „normalen“ molekularen Reaktionen zu sehr ungenauen thermochemischen Resultaten führen.<sup>[17]</sup>

Alle Elektronenstrukturberechnungen, einschließlich vollständiger Geometrieoptimierung der Ethanderivate und der entsprechenden radikalischen Fragmente, wurden auf DFT-Niveau durchgeführt unter Verwendung des TPSS-*meta*-GGA-Funktionals<sup>[18a]</sup> (PBE<sup>[18b]</sup> für die Potentialkurve) sowie unserer neuesten Version der atompaarweisen Dispersionskorrektur<sup>[19]</sup> (in der Becke-Johnson<sup>[19c]</sup>-Dämpfungsvariante, weitere Details siehe die Hintergrundinformationen). Dissoziationsenergien ( $D_e$ ) und zentrale C-C-Bindungslängen  $R(\text{CC})$  sind in Tabelle 1 angegeben. Wir haben große TZV(2d,2p)-Basissätze<sup>[20a]</sup> (abgekürzt TZV2P) verwendet, die für die untersuchten Eigenschaften praktisch konvergierte Resultate liefern. (Beispielsweise erhöht sich für **1** der berechnete C-C-Abstand um weniger als 0.003 Å mit einer praktisch vollständigen QZVP(-g,-f)-AO-Basis.<sup>[20b]</sup>) Das TPSS-D3/TZV2P-Niveau wurde auch für die C-C-Dissoziation von Ethan getestet (siehe die Hintergrundinformationen), für die wir mit 92.0 kcal mol<sup>-1</sup> einen akzeptablen Wert

**Tabelle 1:** Auf dem Theorieniveau TPSS/TZV2P berechnete C-C-Bindungslängen (in Å) und Dissoziationsenergien ( $D_e$  in kcal mol<sup>-1</sup>) für die Hexaphenylethanderivate.<sup>[a]</sup>

	$R(\text{CC})$	$D_e$	$\Delta G_{298}^{\text{[b]}}$
<i>DFT</i>			
<b>1</b>	1.731	-16.6	-35.7
<b>2</b>	1.707	-26.4	-47.9
<b>3</b>	1.728	-16.7	-37.8
<i>DFT-D3</i>			
<b>1</b>	1.713 (1.715 <sup>[c]</sup> )	10.1	-9.0 <sup>[d]</sup>
<b>2</b>	1.661 [exp.: 1.67(3) <sup>[e]</sup> ]	35.2 (33.9 <sup>[c]</sup> )	13.7 <sup>[f]</sup>
<b>3</b>	1.729	13.5	-6.6 <sup>[d]</sup>

[a] Werte mit (DFT-D3) und ohne (DFT) Dispersionskorrekturen sind angegeben. [b]  $\Delta G_{298}$ -Werte < 0 zeigen ein in Bezug auf zentrale C-C-Bindungsdissoziation instabiles Ethanderivat an. [c] Wert für den großen QZVP(-g,-f) AO-Basissatz unter Verwendung der TZV2P-optimierten Struktur. [d] Experimentell nicht beobachtet. [e] Lit. [6]. [f] Experimentell beobachtet.

erhalten, verglichen mit einem genauen Referenzwert von 97.3 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>[21]</sup> Solche Fehler im Bereich von 5% für  $D_e$  sind typisch für die verwendete *meta*-GGA.<sup>[22]</sup> Am Rande ist zu bemerken, dass **2** 212 Atome (etwa 3200 kontrahierte Basisfunktionen) enthält, was Rechnungen auf höheren (wellenfunktionsbasierten) theoretischen Niveaus gegenwärtig undurchführbar macht. Nur unsere energetisch niedrigste Struktur von **2** hat  $C_7$ -Symmetrie (das einzelne Molekül in der Röntgenstrukturanalyse ist  $S_6$ -symmetrisch); außerdem haben wir zwei weitere Konformationen (beide mit  $S_6$ -Symmetrie) mit rotierten *tert*-Butylgruppen untersucht. Diese liegen um 1.9 bzw. 2.8 kcal mol<sup>-1</sup> energetisch höher, zeigen jedoch sehr ähnliche C-C-Bindungslängen. Um die nötigen Rechenzeiten bei den vielen notwendigen Geometrieoptimierungen im vertretbaren Rahmen zu halten, verwenden wir für die Potentialkurve (siehe unten) die tieferliegende  $S_6$ -symmetrische Struktur.

Die Daten in Tabelle 1 zeigen einen überwältigend großen Einfluss der Dispersionskorrektur auf die Dissoziationsenergien, wohingegen die C-C-Abstände sich nur geringfügig ändern. Für **1** verringert das Einbeziehen der Dispersion die C-C-Bindungslänge nur um etwa 0.018 Å, während für **2** die Auswirkung größer (0.046 Å) und für **3** praktisch nicht vorhanden ist. Anzumerken wäre noch, dass man eine hervorragende Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert von etwa 1.67 Å<sup>[6]</sup> innerhalb der experimentellen Fehlerbalken nur bei Berücksichtigung der Dispersionskorrekturen erzielt (ungeachtet der Kristallpackungseffekte und Schwingungskorrekturen).

Viel größer sind die Dispersioneffekte auf die Dissoziationsenergien. Ohne Dispersion sind **1–3** thermodynamisch instabil mit negativen  $D_e$ -Werten von -16.6, -26.4, bzw. -16.7 kcal mol<sup>-1</sup>. Für das Stammsystem **1** stabilisiert die Einbeziehung der Dispersion das Molekül gegenüber den freien Radikalen um 26.8 kcal mol<sup>-1</sup>, was zu einer positiven  $D_e$  von +10.1 kcal mol<sup>-1</sup> führt. Bezieht man Nullpunktschwingung, thermische und entropische Korrekturen mit ein, liegt das Gleichgewicht ausschließlich auf der Produktseite der Reaktion (d. h.,  $\Delta G_{298}$  für die Dissoziation beträgt

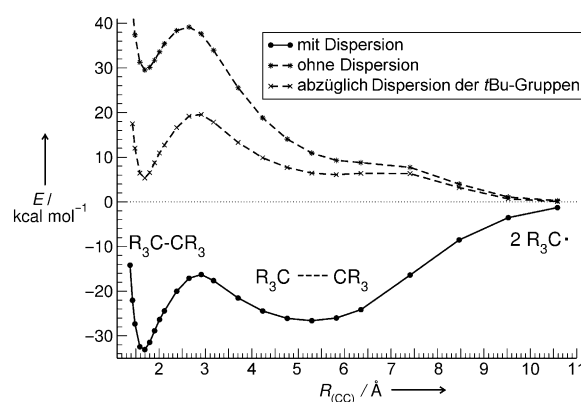
–9.0 kcal mol<sup>–1</sup>). Somit stimmen unsere Resultate vollkommen mit den erfolglosen Versuchen überein, **1** zu synthetisieren. Für **2** erreicht die Dispersionsstabilisierung 61.6 kcal mol<sup>–1</sup>,<sup>[23]</sup> und der durch DFT-D3 berechnete  $D_e$ -Wert von 35.2 kcal mol<sup>–1</sup> ist konsistent mit einer thermisch labilen (**2** dissoziiert langsam in einer Lösung bei Raumtemperatur), aber experimentell beobachtbaren Verbindung.<sup>[6]</sup> Diese wichtige Größe wurde auch auf genauem DFT-Niveau (PWPB95-D3<sup>[21]</sup>) berechnet, wobei wir einen ähnlichen Wert von  $D_e$  = 31.5 kcal mol<sup>–1</sup> erhielten. Unter den Bedingungen isolierter Moleküle (d.h., in Matrixisolation oder in der Gasphase unter niedrigem Druck) beträgt die berechnete freie Dissoziationsenthalpie (mit TPSS-D3)  $\Delta G_{298}$  + 13.7 kcal mol<sup>–1</sup> (+ 10.0 kcal mol<sup>–1</sup> für PWPB95-D3), wie für einen gebundenen Molekülzustand zu erwarten. Die Struktur **3** ist thermodynamisch instabil ( $\Delta G_{298}$  = –6.6 kcal mol<sup>–1</sup>). Es ist offensichtlich, dass **2** verglichen mit **1** (und **3**) nur durch die anziehenden Dispersionskräfte der *all-meta-tert*-Butylgruppen thermodynamisch stabilisiert wird. Dieses wichtige Ergebnis ist in vollkommener Übereinstimmung mit dem kürzlich vorgestellten Konzept der Dispersionsenergiedonen.<sup>[9]</sup>

Die Lösungsmittelleffekte auf die Dissoziation von **2** in Cyclohexan wurden unter Verwendung der PCM- und COSMO-RS-Lösungsmodelle abgeschätzt (Details siehe die Hintergrundinformationen). Hierbei wurden Korrekturen von 10.3 und 12.0 kcal mol<sup>–1</sup> zugunsten der Radikale ermittelt. Diese durchaus beträchtlichen Werte sind allerdings um fast eine Größenordnung kleiner als der intramolekulare Dispersioneffekt von etwa 60 kcal mol<sup>–1</sup>. Subtrahiert man diese (durchschnittliche) Lösungsmittelkorrektur von  $11 \pm 2$  kcal mol<sup>–1</sup> vom  $\Delta G_{298}$ -Gasphasenwert von 13.7 kcal mol<sup>–1</sup>, so erhält man für die Dissoziation in Lösung freie Enthalpiewerte von 1–5 kcal mol<sup>–1</sup> (4 kcal mol<sup>–1</sup> weniger bei Verwendung des  $D_e$  aus dem genaueren PWPB95-Funktional). Somit sind unsere Resultate – innerhalb einer relativ großen Unsicherheit hinsichtlich des Lösungsmittelleffekts – kompatibel mit einer signifikanten Gleichgewichtskonzentration der Tritylradikale von **2** in Lösung. Nach experimentellen Ergebnissen ist eine Lösung von **2** in Cyclohexan bei Raumtemperatur rot, was auf das Vorhandensein von Radikalen hindeutet.<sup>[24]</sup> Wir können allerdings nicht ausschließen, dass der Komplex **2**<sub>vdw</sub> für die sichtbare Absorption unter diesen Bedingungen verantwortlich ist.

Gleichermaßen interessant ist der Dissoziationsmechanismus. Ein empfindliches Gleichgewicht zwischen kovalenter Bindungsbildung und Dispersionsanziehung/Pauli-Abstoßungskräften zwischen den Phenylringen ist zu erwarten, wenn die zentrale C-C-Bindung gebrochen wird. Wir haben eine detaillierte Studie der Potentialenergiekurve entlang der Streckungsordinate der zentralen C-C-Bindung von **2** durchgeführt unter Verwendung von  $S_6$ -Symmetrie bei Geometrieoptimierung aller anderen Freiheitsgrade. Wegen der Größe des Systems haben wir für die Strukturoptimierung das rechnerisch effizientere PBE-D3/TZVP-Niveau angewendet und unter Verwendung der TPSS-D3/TZV2P-Methode Einzelpunktenergien berechnet (konsistent mit den Ergebnissen für die stationären Punkte in Tabelle 1). Diese Berechnungen verwenden uneingeschränkte (U) Kohn-Sham-Wellenfunk-

tionen mit gebrochener Spinsymmetrie und liefern  $S^2$ -Spin-Erwartungswerte (siehe die Hintergrundinformationen) von nahezu eins für  $R(\text{CC}) > 3.5$  Å wie für einen diradikalischen Zustand erwartet wird.

In den Hintergrundinformationen werden (unter Anwendung derselben methodischen Näherungen) die Resultate verschiedener Dichtefunktionale für die Dissoziation der C-C-Bindung von Ethan zusammengefasst. Über die gesamte Bandbreite von C-C-Abständen stimmen die UDFT-Kurven sehr gut mit denen der genauen UCCSD(T)/cc-pVTZ-Referenzmethode überein. Die Potentialenergiekurven für **2** unter Anwendung des B97-D3/TZV2P-Verfahrens weichen nur geringfügig von den in Abbildung 2 gezeigten ab. Wir sind daher zuversichtlich, dass unsere Berechnungen nicht nur einen grundlegenden und qualitativen Einblick bieten, sondern darüber hinaus eine relativ genaue Energetik mit einem geschätzten Fehler von 3–4 kcal mol<sup>–1</sup> liefern.



**Abbildung 2.** Berechnete (TPSS-D3/TZV2P//PBE-D3/TZVP)-Potentialenergiekurven für die Dissoziation der zentralen C-C-Bindung in **2** mit und ohne Dispersionskorrektur. Man beachte hier die vergleichbar tief liegenden Minima in der dispersionskorrigierten Kurve und den ungebundenen Zustand (positive Wechselwirkungsenergien) ohne diese Korrekturen.

Die TPSS-D3-Kurve in Abbildung 2 weist zwei Minima bei C-C-Abständen von 1.67 und 5.28 Å auf, welche durch einen Übergangszustand (**TS**) bei  $R(\text{CC}) = 2.87$  Å miteinander verbunden sind. Diese Minima entsprechen einem normal, kovalent gebundenen Ethanderivat **2** und einem sehr starken Van-der-Waals-Komplex der beiden Radikale (**2**<sub>vdw</sub>). Da beide Minima in einem vergleichbar niedrigen Potentialenergiebereich (–33.2 bzw. –26.6 kcal mol<sup>–1</sup>) liegen, kann das System als Bindungslängenisomer betrachtet werden (obgleich dies aus einem strengerem Blickwinkel umstritten ist, da das zweite Minimum nicht mit einer ähnlichen kovalenten Bindung einhergeht). Für **2**<sub>vdw</sub> beträgt die Vorwärtsbarriere 17.0 kcal mol<sup>–1</sup> und die der Rückreaktion 10.4 kcal mol<sup>–1</sup>. Dieser Wert ist groß genug, um **2**<sub>vdw</sub> bei tiefen Temperaturen experimentell beobachtbar zu machen.

Charakteristisch für den Übergangszustand ist eine intermediäre Diradikal-ähnliche Wellenfunktion ( $S^2 = 0.41$ ), die jedoch praktisch keine Pyramidalisierung des zentralen Kohlenstoffatoms zeigt (C-C-C-Bindungswinkelsomme:

359.8°). Dies, zusammen mit der Wiberg-Bindungsordnung von 0.7, zeigt an, dass die kovalente C-C-Bindung im TS partiell aufgehoben ist. Offensichtlich resultiert das Energiemaximum aus einer Überlagerung zwischen kovalenter Anziehung der zentralen Kohlenstoffatome und starker Pauli-Abstoßung zwischen den Phenylgruppen. Eine Analyse der Dispersioneinflüsse bestätigt diese Beobachtungen. Abbildung 2 beinhaltet Daten mit und ohne D3-Korrekturen und eine Kurve, für die die gesamte von den *tert*-Butylgruppen ausgehende Dispersion vernachlässigt wurde. Die unkorrigierte einfache TPSS-Kurve zeigt die kovalente C-C-Struktur und den TS, jedoch nicht das zweite vdW-Minimum ( $2_{\text{vdW}}$ ). Desweiteren ist die Energie immer höher als die der freien Radikale, was wiederum die Bedeutung der Dispersion herausstellt. Ein Vorteil der DFT-D3-Methode ist, dass die Dispersionsenergie leicht in verschiedene Teile oder Gruppen eines Moleküls aufgeteilt werden kann. Die dritte Kurve, ohne die Beiträge der *tert*-Butylgruppen, ist äußerst bemerkenswert: Während ihre Form der einfachen TPSS-Kurve sehr ähnelt, gibt es praktisch kein vdW-Minimum, und die Wechselwirkungsenergien sind durchgehend positiv. So können wir schlussfolgern, dass die hauptsächliche Dispersionsstabilisierung von **2** aus den *tert*-Butylgruppen resultiert. Vom methodischen Standpunkt aus demonstrieren diese Resultate ein weiteres Mal<sup>[15,19,22]</sup> die große Bedeutung von Dispersionskorrekturen für DFT bei großen Systemen, da die meisten, wenn nicht gar alle Standard-Dichtefunktionalnähierungen inkonsistente thermochemische Daten für **1–3** liefern würden. Daher schlagen wir **1** und **2** auch als vielversprechende Testsysteme für zukünftige DFT-Entwicklungen zur Beschreibung intramolekularer Dispersioneffekte vor.

Anmerken möchten wir auch, dass **2** mit zwei stark gebundenen Zuständen prinzipiell eine molekulare „Maschine“ repräsentiert, die eine Energie von etwa 17 kcal mol<sup>-1</sup> (die Vorwärtsbarriere) in 4 Å an monodirektionaler Bewegung der zentralen Kohlenstoffatome transformieren kann. Die Expansion des gesamten Aggregats hingegen ist, bedingt durch die Rehybridisierung des Radikalzentrums, viel geringer (etwa 1 Å).

Insgesamt werden die Phenyl-Phenyl-Abstoßungswechselwirkungen in **1** durch das Hinzufügen sterischer Hinderung durch *all-meta-tert*-Butylgruppen in **2** überkompensiert. Diese dienen als Dispersionsenergiedonoren, welche durch attraktive Wechselwirkungen das Molekül relativ zu den Fragmenten energetisch begünstigen. Die Stabilität von **2** und die Instabilität von **1** ebenso wie von **3** kann auf thermodynamischer Basis vollständig erklärt werden. Alle Berechnungen sind in qualitativer und quantitativer Übereinstimmung mit dem Experiment. Alleine die *tert*-Butylgruppen stabilisieren **2** im Vergleich zu seinen Dissoziationsprodukten um beträchtliche 40 kcal mol<sup>-1</sup>.

Das vorliegende System ist ein Paradebeispiel für die Wirkung von Dispersionsenergiedonoren. Einfach ausgedrückt, wird **2** thermodynamisch durch seinen eigenen Solvenskäfig zusammengehalten. Obwohl die beschriebenen spektakulären Wirkungen der Dispersion in Lösung gedämpft werden, erwarten wir Anwendungen dieser Erkenntnisse auf zu stabilisierende reaktive Intermediate sowie in der Entwicklung von Katalysatoren, und bemerken dar-

über hinaus einen starken Bezug zum wachsenden Feld der frustrierten Lewis-Paare.<sup>[25]</sup>

Eingegangen am 26. Mai 2011,  
veränderte Fassung am 29. August 2011  
Online veröffentlicht am 24. Oktober 2011

**Stichwörter:** Dichtefunktionaltheorie · Dispersionsenergie · Sterische Wechselwirkungen · Thermochemie · Van-der-Waals-Kräfte

- [1] a) W. D. Hounshell, D. A. Dougherty, J. P. Hummel, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1916–1924; b) E. Osawa, Y. Onuki, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7475–7479; c) G. A. Olah, L. D. Field, M. Watkins, R. Malhotra, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1761–1764.
- [2] a) M. Gomberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 3150–3163; b) M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 757–771; c) Übersicht: T. T. Tidwell, *Adv. Phys. Org. Chem.* **2001**, *36*, 1–58.
- [3] J. M. McBride, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2009–2022.
- [4] H. Lankamp, W. T. Nauta, C. Maclean, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 249–254.
- [5] P. W. Selwood, R. M. Dobres, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3860–3863.
- [6] B. Kahr, D. van Engen, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8305–8307.
- [7] J. Echeverría, G. Aullón, D. Danovich, S. Shaik, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 323–330.
- [8] Beispiele für aktuelle theoretische Arbeiten zu Aryl-Aryl-Wechselwirkungen: a) F. Cozzi, R. Annunziata, M. Benaglia, K. Baldrige, G. Aguirre, J. Estrada, Y. Sritana-Anant, J. Siegel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2686–2694; b) S. Wheeler, K. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10854–10855; c) M. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10200–10207; d) S. Grimme, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3478–3483; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3430–3434.
- [9] T. Vreven, K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6167–6170.
- [10] S. Grimme, R. Huenerbein, S. Ehrlich, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1258–1261.
- [11] P. R. Schreiner, L. V. Chernish, P. A. Gunchenko, E. Yu. Tikhonchuk, H. Hausmann, M. Serafin, S. Schlecht, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. A. Fokin, *Nature* **2011**, *477*, 308–311.
- [12] a) W. D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1661–1668; b) G. Parkin, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 455–460.
- [13] S. Grimme, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 211–228.
- [14] a) J. M. Perez-Jorda, A. D. Becke, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *233*, 134–137; b) P. Hobza, J. Sponer, T. Reschel, *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 1315–1325; c) S. Kristyán, P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *229*, 175–180.
- [15] a) S. Grimme, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4571–4575; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4460–4464; b) P. R. Schreiner, A. A. Fokin, R. A. Pascal, Jr., A. de Meijere, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3635–3638; c) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157–167.
- [16] S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3423–3429.
- [17] P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4295–4297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4217–4219.
- [18] a) J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401; b) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [19] a) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; b) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, J.



- Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456–1465; c) A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 154101.
- [20] a) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829–5835; b) F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 12753–12762.
- [21] A. Karton, A. Tarnopolski, J. F. Lamere, G. C. Schatz, J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 12868–12886.
- [22] L. Goerigk, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 6670–6688.
- [23] Dass der Beitrag der Dispersion so groß ist, mag auf den ersten Blick überraschen, kann jedoch recht einfach mit Papier und Bleistift hergeleitet werden. Molekül **2** mit 212 Atomen dissoziiert in zwei Fragmente mit jeweils 106 Atomen. Die Anzahl der (dispersions-)wechselwirkenden Atompaare in diesem Molekül beträgt  $106^2 = 11\,236$ . Nimmt man den Durchschnitt der C(sp<sup>3</sup>)- und H(in H<sub>2</sub>)-C<sub>6</sub>-Dispersionskoeffizienten (etwa 10 a.u.) und nimmt einen durchschnittlichen Atomabstand zwischen den Teilchen von 10 Bohr in **2**, so erhält man eine „inter-fragment“ Dispersionsenergie von  $E(\text{disp}) \approx 11\,000 \times 10/10^6 = 0.11 E_h = 70 \text{ kcal mol}^{-1}$ , sehr nahe dem „wirklichen“ Wert von etwa 61 kcal mol<sup>-1</sup>.
- [24] B. Kahr, persönliche Mitteilung; M. Stein, W. Winter, A. Rieker, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 737–738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 692–694 berichten, dass NMR-Spektren aufgrund der Unlöslichkeit von **2** sowie eines durch das Vorhandensein von Radikalen ausgelösten scheinbaren Paramagnetismus recht schwierig zu interpretieren sind.
- [25] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 50–81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 46–76.