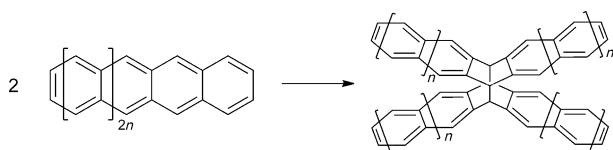


Dispersionsvermittelte Konformationsisomerie in großen σ -gebundenen Acen-Dimeren**

Stephan Ehrlich, Holger F. Bettinger und Stefan Grimme*

Experimentelle und theoretische Untersuchungen an Acenen haben in den vergangenen Jahren viel Aufmerksamkeit erfahren, was nicht zuletzt an ihrer möglichen Verwendbarkeit als organische Halbleiter liegt.^[1] Die unerwünschte Reaktion zu kovalent gebundenen Dimeren (Schema 1) ist ein be-



Schema 1. Dimerisierung von größeren Acenen mit einer ungeraden Zahl an Benzolringen.

kanntes Problem in diesem Anwendungsbereich und wurde bereits eingehend untersucht.^[2-4] Da die größeren Acene inzwischen experimentell zugänglich geworden sind,^[5] scheint es angebracht, ihre Eigenschaften genauer zu untersuchen. Vom theoretischen Standpunkt aus betrachtet macht sie ihre schmetterlingsartige Struktur mit vier acenartigen Untereinheiten, welche intermolekulare π - π -Wechselwirkungen eingehen können, zu interessanten und herausfordernden Molekülen.

Wie vor kurzem herausgefunden wurde, zeigt ein *tert*-Butyl-substituiertes Hexaphenylethanderivat eine Bindungslängenisomerie, welche hauptsächlich auf attraktive London-Dispersionswechselwirkungen zwischen den sperrigen Substituenten zurückzuführen ist.^[6] Hier untersuchen wir, ob dieses Konzept von dispersionsvermittelter Isomerie erweitert werden kann. Es wird gezeigt, dass kovalent gebundene Dimeren der größeren Acene eine ungewöhnliche Form der Konformationsisomerie zeigen, welche durch die starken intramolekularen Dispersionswechselwirkungen zwischen den π -gestapelten Acen-Untereinheiten verursacht wird. Die zwei postulierten Strukturen sind hierbei die bekannte, offene

Form, und ein gebogenes Konformer, bei dem die Acen-Untereinheiten intramolekulare π -Stapel bilden. Die letztere Form wurde bereits von Zade et al. bei der theoretischen Untersuchung der Dimerisierung als Intermediat beschrieben.^[2] Die hier untersuchten Acen-Dimere sind sicherlich keine idealen Kandidaten für funktionale Systeme (z.B. Schalter oder Teile von molekularen Motoren), sondern lediglich Modellsysteme für den grundlegenden Prozess der dispersionsvermittelten Isomerisierung. Es ist zu erwarten, dass die hier gezeigten Potentialenergiekurven (PEK) mit zwei Minima ähnlich in anderen (supermolekularen) π -Systemen vorkommen.

Mit zunehmender Zahl anellierten Ringe sollten die hautsächlich additiven Dispersionswechselwirkungen zwischen den Acen-Untereinheiten ab einem bestimmten Punkt die Ringverzerrungs- und Pauli-Repulsionsenergie überschreiten, und das gestapelte Konformer sollte das stabilere werden. Dies ist der Faltung langer *n*-Alkane ähnlich, bei denen die gefaltete Struktur ab einem bestimmten Punkt die energetisch bevorzugte ist, wie Lüttschwager et al. vor kurzem zeigen konnten.^[7]

Hier werden PEK für die symmetrische Öffnung vom gestapelten zum offenen Konformer der Heptacen- und Nonacen-Dimere vorgestellt. Im Gegensatz zur Dimerisierung verläuft diese Isomerisierung ohne „verbotene“ Orbitalkreuzungen und kann daher mit Einreferenz-basierten quantenchemischen Methoden beschrieben werden. Im Fall des Heptacen-Dimers wurden mithilfe der LPNO-CEPA-Implementierung von Neese und Mitarbeitern^[8] akkurate, wellenfunktionsbasierte Rechnungen durchgeführt. Der „Coupled Electron Pair Approach“ (CEPA, Version „1“)^[9] wurde bereits ausführlich getestet und liefert für allgemeine Thermochemie und nichtkovalente Wechselwirkungen sehr genaue Ergebnisse.^[10] In Kombination mit der „Localized Pair Natural Orbitals“ (LPNO)-Näherung können signifikante Einsparungen in der Rechenzeit ohne großen Verlust an Genauigkeit erreicht werden.^[8] Die Anwendung von etwas vereinfachten Methoden ist in diesem Fall absolut notwendig, da das Heptacen-Dimer mit 96 Atomen für korrelierte Wellenfunktionsmethoden bereits eine rechnerische Herausforderung ist. Bezuglich der hier relevanten nichtkovalenten Wechselwirkungen sei auch auf die erfolgreiche Anwendung von LPNO-CEPA auf Protein-Ligand-Wechselwirkungsenergien hingewiesen.^[11] Zum Vergleich wurden zwei konzeptiell unterschiedliche Arten von dispersionskorrigierter Dichtefunktionaltheorie (DFT) verwendet, zum einen das etablierte, atompaarweise DFT-D3,^[24] und zum anderen ein nichtlokaler (NL), auf der Elektronendichte basierender Ansatz (DFT-NL),^[25] welcher das adaptierte Funktional von Vydrov und van Voorhis^[12] verwendet (basierend auf frühe-

[*] Dr. S. Ehrlich, 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. H. F. Bettinger

Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die DFG im Rahmen der SFBs 858 und 813 gefördert. Die Autoren danken Dr. A. Hansen für die Hilfe bei der Durchführung der CEPA-Rechnungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201304674> zu finden.

ren Arbeiten von Langreth und Lundquist).^[13] Um die Ergebnisse der beiden eben genannten A-posteriori-Korrekturen mit denen eines Funktionalen, das mittelreichweite Korrelation (Dispersion) durch flexible Funktionalform und extensive Parametrisierung beinhaltet, zu vergleichen, wurden auch Rechnungen mit dem M06-2X-Funktional durchgeführt.^[14] Zusätzlich werden (SCS-)MP2-Rechnungen,^[16] welche mit sehr großen aug-cc-pVQZ(X=T,Q)-Basissätzen zum Basissatzlimit (CBS) extrapoliert wurden, gezeigt (für Details siehe die Hintergrundinformationen).^[15] Da das Nonacen-Dimer für genaue, korrelierte Rechnungen mit den erforderlichen Basissatz technisch in den Rechnungen nicht handhabbar ist, werden die Ergebnisse aus der Untersuchung des Heptacen-Dimers verwendet, um ein geeignetes Funktional für die Untersuchung des Nonacen-Dimers auszuwählen.

Die Strukturen entlang der PEK der beiden Dimere wurden wie folgt berechnet: Zuerst wurden die gestapelte und die offene Struktur mit SCS-MP2/def2-TZVP frei optimiert.^[16,17] Diese Methode liefert bekanntermaßen sinnvolle Strukturen für π -gestapelte Systeme und praktischer Weise zwei unterschiedliche Minima für das Heptacen-Dimer. Durch lineare Interpolation zwischen diesen beiden Extrema wurden dann für verschiedene Abstände R zusätzliche Strukturen erzeugt. Um interne Spannungen zu entfernen, wurden die so erhaltenen Strukturen dann mit SCS-MP2/def2-TZVP in D_{2h} -Symmetrie relaxiert, wobei zwei Kohlenstoffatome an jedem äußersten Ring festgehalten wurden (Abbildung 1).

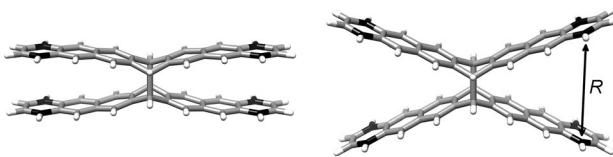


Abbildung 1. Gestapelte (links) und offene (rechts) Form, welche für die Erstellung der Potentialenergikurven des Heptacen-Dimers, und analog des Nonacen-Dimers, verwendet wurden. Die schwarz markierten Atome wurden fixiert, während die restlichen Freiheitsgrade relaxiert wurden. Der Pfeil bezeichnet die in allen Fällen verwendete Abstandsvariable (Reaktionskoordinate).

Abbildung 2 zeigt die PEK des Heptacen-Dimers. Als erstes sollte festgehalten werden, dass LPNO-CEPA/CBS, welches hier als Referenz dient, für das gestapelte Konformer kein Minimum vorhersagt. Dies ist ein intuitiv sinnvolles Ergebnis, da die π - π -Wechselwirkungen zwischen den Anthracen-Untereinheiten nicht stark genug sind, um die entgegenwirkende Ringverzerrungs- und Pauli-Repulsionsenergie zu überwinden.

Es fällt auf, dass MP2 die ungewöhnliche, gestapelte Konformation stark überbindet und sie als globales Minimum vorhersagt. Außerdem ist die PEK in der Nähe des Minimums für das offene Konformer nur sehr flach, was eindeutig ein qualitativ falsches Verhalten ist. Aufgrund des hohen Niveaus der Basissatzextrapolation kann ein intramolekularer Basissatz-Superpositionsfehler als Grund ausgeschlossen werden. Damit verbleibt der methodische Fehler von MP2, welcher

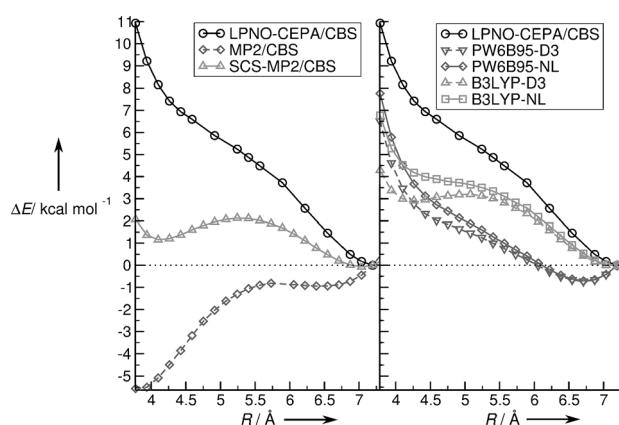


Abbildung 2. Potentialenergikurven für die konformativ Isomerisierung (gestapelt (links) zu offen (rechts) in beiden Graphen) des Heptacen-Dimers. R bezeichnet den Abstand zwischen den Anthracen-Untereinheiten. Die DFT-Rechnungen wurden mit dem def2-QZVP Basissatz durchgeführt, weitere technische Details befinden sich in den Hintergrundinformationen. Energien sind relativ zu $R=7.2$ angegeben, was nahe dem SCS-MP2/def2-TZVP Minimum ist.

schon für andere gestapelte aromatische Systeme beobachtet wurde.^[18,19] Dieser eindeutige Fehler (der für Experten im Feld der nichtkovalenten Wechselwirkungen nicht überraschend ist) sollte als eine weitere Warnung^[20] vor MP2-basierten Methoden angesehen werden, besonders wenn große, ungesättigte Fragmente im Spiel sind. Das Skalieren der einzelnen Spinkomponenten (spin component scaling, SCS) verbessert die Ergebnisse zwar, kann jedoch die grundlegenden Fehler von MP2 nicht vollständig beseitigen. Während die offene Form mit SCS-MP2 richtig als die stabilere vorhergesagt wird, wird die Stabilität des gestapelten Systems immer noch überschätzt.

Die zwei getesteten Hybridfunktionale B3LYP^[21] und PW6B95^[22] liefern signifikant bessere Ergebnisse als MP2, sofern die fehlende London-Dispersionsenergie (bei den hier betrachteten Atomabständen oft auch als mittelreichweite Korrelationsenergie bezeichnet, siehe Lit. [23]) berücksichtigt wird. Es ist ermutigend, dass die beiden verschiedenen Arten der Dispersionskorrektur, das paarweise-additive DFT-D3^[24] und das dichteabhängige DFT-NL^[25] einmal mehr ähnliche Ergebnisse liefern (für weitere Vergleiche siehe Lit. [20,26]). Die allgemeine Übereinstimmung mit der Referenz ist für B3LYP-NL am besten, dicht gefolgt von B3LYP-D3, obwohl der Unterschied hier vermutlich im Bereich der Genauigkeit der Referenzdaten liegt. Die auf PW6B95 basierenden Kurven sind etwas schlechter, da das Minimum der offenen Struktur zu etwas kürzeren Abständen verschoben ist. Abgesehen davon wird kein Minimum für die gestapelte Struktur vorhergesagt, was qualitativ richtig ist. DFT-NL ist im Fall des gestapelten Konformers etwas repulsiver, was in einer besseren Übereinstimmung mit der Referenz resultiert. Es gibt des Weiteren noch einen qualitativen Unterschied zwischen B3LYP-NL und B3LYP-D3, da letzteres ein flaches Minimum für die gestapelte Struktur vorhersagt. Dies entspricht allerdings einer Differenz von lediglich 1 kcal mol^{-1} . Bei der Bewertung dieses Unterschiedes sollte klar sein, dass die hier betrachtete Gesamtwechselwirkungsenergie im Be-

reich der doppelten π - π -Wechselwirkungsenergie des Anthracen-Dimers liegt (die ca. 10 kcal mol⁻¹ beträgt).^[26,27] Das bedeutet, dass die Differenz zwischen den D3- und NL-Ergebnissen nur ein kleiner Teil der gesamten Wechselwirkungsenergie der Anthracen-Untereinheiten ist (ca. 5 %, was der übliche Fehler für nichtkovalente Wechselwirkungsenergien mit DFT-D3 ist).

Insgesamt zeigen die Ergebnisse für das Heptacen-Dimer, dass hier ein empfindliches Balance zwischen Deformations- und Pauli-Repulsionsenergie auf der einen Seite, und attraktiven Dispersionswechselwirkungen auf der anderen Seite vorliegt. Dies macht es zu einem schwierigen Fall für die meisten quantenchemischen Methoden. An diesem Punkt sollte auch betont werden, dass unkorrigierte DFT und Hartree-Fock auf der gestapelten Seite der PEK stark repulsiv sind, und auch die Wendepunkte der Referenzkurve nicht korrekt wiedergeben. Außerdem sollte angemerkt werden, dass alle DFT-D3- und DFT-NL-Ergebnisse mithilfe eines Axilroid-Teller-Muto-artigen Terms nichtadditive Dreikörperbeiträge zur Dispersionsenergie berücksichtigen. Diese Korrektur ist für größere, „dichte“ Systeme notwendig^[20,26,28] und verschiebt (verbessert) die Ergebnisse für das gestapelte Konformer um etwa 0.6 kcal mol⁻¹ zu höheren relativen Energien.

Da B3LYP-NL und B3LYP-D3 als die besten DFT-Methoden für das Heptacen-Dimer identifiziert wurden, wurden sie auch für die PEK des Nonacen-Dimers verwendet. Wie man in Abbildung 3 sehen kann, favorisiert B3LYP-NL das

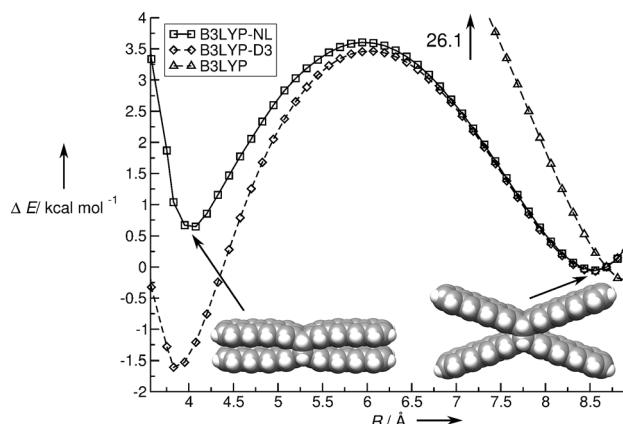


Abbildung 3. Potentialenergiekurven für die konformativ-einheitliche Isomerisierung (gestapelt zu offen) des Nonacen-Dimers. R bezeichnet den Abstand zwischen den Tetracen-Untereinheiten. Die DFT-Rechnungen wurden mit dem def2-QZVP-Basisatz durchgeführt, weitere technische Details und Ergebnisse für TPSS-D3 und SCS-MP2 befinden sich in den Hintergrundinformationen.

offene Konformer immer noch gegenüber der gestapelten Form. Die B3LYP-D3-Kurve sieht ähnlich aus, allerdings wird hier die gestapelte Konformation favorisiert, und die Differenz zwischen den beiden Methoden ist wieder konsistent etwa 1 kcal mol⁻¹ für $R < 4$ Å. Wichtiger ist hier allerdings das beide Methoden eindeutig ein Minimum für die gestapelte Struktur vorhersagen, was ein klarer Beweis für die Existenz von dispersionsvermittelter Konformationsisomerie ist. Die

Barriere für die gegenseitige Umwandlung ist etwa 3.5 kcal mol⁻¹. Beachtenswert ist auch, dass unkorrigiertes B3LYP eine absolut unrealistische relative Energie von 26.1 kcal mol⁻¹ für das gestapelte Konformer vorhersagt. Die entsprechenden stabilisierenden Dispersionsbeiträge zur Energie des gestapelten Konformers sind für B3LYP riesig (−28.7 kcal mol⁻¹), und immer noch relativ groß für das weniger überrepulsive Funktional PW6B95 (−14.8 kcal mol⁻¹).

Um die Brücke zum Experiment zu schlagen, wurden thermostatischen Korrekturen zur Freien Enthalpie in der Gasphase ($\delta\Delta G_{RRHO}$) und in Benzol-Lösung (beinhaltet zusätzlich $\delta\Delta G_{solv}$) mit TPSS-D3^[29] und dem COSMO-RS-Solvationsmodell berechnet.^[30] Mit TPSS-D3 erhielten wir allerdings für die voll gestapelte, D_{2h} -symmetrische Struktur zwei imaginäre Schwingungsmoden. Nach Auslenken entlang dieser Moden und erneuter Optimierung der Struktur wurde eine D_2 -symmetrische Struktur erhalten, in der die Tetracen-Untereinheiten leicht parallel verschoben sind (pd, Abbildung 4). Dies ist insofern sinnvoll, als dass schon das Benzol-

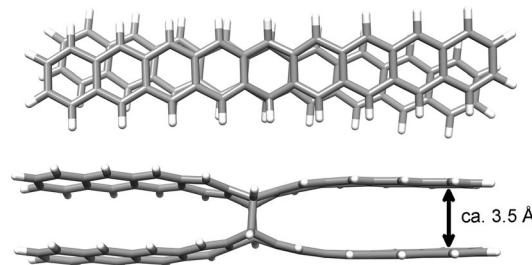


Abbildung 4. Zwei Ansichten der parallel verschobenen (pd) Struktur des gestapelten Nonacen-Dimers. Der Pfeil bezeichnet den Abstand zwischen den beiden äußeren Ringen.

Dimer die voll gestapelte, D_{6h} -symmetrische Struktur vermeidet, und alle Acene diese Art von Symmetriebrech beim Stapeln zeigen.^[19]

Als Konsequenz aus diesem Ergebnis wurden die offene, die gestapelte und die pd-Struktur erneut auf B3LYP-D3/def2-TZVP-Niveau optimiert, und die resultierenden Strukturen für die entsprechenden Einzelpunktrechnungen der Freien Konformationsenthalpie in Lösung verwendet. Die voll optimierte pd-Struktur ist auf B3LYP-D3/def2-QZVP-Niveau lediglich 2.4 kcal mol⁻¹ stabiler als die symmetrische, gestapelte Struktur. Dies zeigt, dass die oben diskutierten D_{2h} -symmetrischen PEK zuverlässig sind und vermutlich die offene Struktur, die ein D_{2h} -symmetrisches Minimum ist, leicht favorisieren.

Wie an den Ergebnissen in Tabelle 1 zu sehen ist, sagen dispersionskorrigierte DFT-Methoden eine bei Raumtemperatur und Gleichgewichtsbedingungen in der Gasphase observable pd-Struktur voraus ($\Delta G_{\text{gas}} = -2.6$ bis 0.6 kcal mol⁻¹). In Benzol ist diese allerdings, im Vergleich zur offenen Form, stark destabilisiert. Offensichtlich profitiert die offene Form stärker von stabilisierenden Wechselwirkungen der „Flügel“ mit dem Lösungsmittel. Dieses feine Wechselspiel zwischen intramolekularen Dispersionseffekten und

Tabelle 1: Freie Isomerisierungsenthalpie (ΔG_{tot} , bei 298 K) von der offenen zur gestapelten, parallel verschobenen Struktur des Nonacen-Dimers mit verschiedenen DFT-Methoden.

Beitrag	B3LYP-D3(-NL) ^[a]	M06-2X(-D3) ^[a]	TPSS-D3
$\Delta E_{\text{gas}}^{[b]}$	-4.3 (-0.6)	0.3 (-1.1)	-3.2
$\delta \Delta G_{\text{RRHO}}^{[c]}$		1.7	
ΔG_{gas}	-2.6 (1.1)	2.0 (0.6)	-1.5
$\delta \Delta G_{\text{solv}}^{[c]}$		6.3	
$\Sigma = \Delta G_{\text{tot}}$	3.7 (7.4)	8.3 (6.9)	4.8

[a] Die Werte in Klammern beziehen sich auf NL und D3 Korrekturen mit B3LYP und M06-2X. [b] Die relativen Energien in der Gasphase wurden mit dem def2-QZVP-Basisatz berechnet. [c] Die thermostatischen Starrer-Rotator-Harmonischer-Oszillator- (RRHO) und die Solvationsbeiträge (solv, in Benzol) zu ΔG_{tot} werden von oben nach unten addiert.

Lösemitteleffekte wurde bereits für die Thermochemie des Anthracen-Dimers diskutiert.^[3]

Hier wurde die konformative Isomerisierung der π -gestapelten zur offenen Form der Heptacen- und Nonacen-Dimere mit genauen quantenchemischen Methoden untersucht. Im Fall des Heptacen-Dimers reichen die Dispersionswechselwirkungen zwischen den Anthracen-Untereinheiten nicht aus, um die Ringverzerrungs- und Pauli-Repulsionsenergie zu überwinden. Moderne, dispersionskorrigierte Dichtefunktionaltheorie kann für ein so schwieriges System akzeptable Ergebnisse liefern, während MP2, welches bekannterweise π - π -Wechselwirkungen überschätzt, spektakulär versagt. Wird schlagen daher dieses System als schwierigen Test für approximative quantenchemische Methoden vor. Für das Nonacen-Dimer werden eine stabile, gestapelte Konformation und zwei klare, dispersionsvermittelte Konformere in der Gasphase vorhergesagt. Die berechneten freien Enthalpien in Benzol zeigen jedoch, dass das offene Konformer mehr von der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel profitieren kann, und daher vermutlich die dominante Spezies in Lösung ist. An diesem Punkt kann man über die Situation im Molekülkristall nur spekulieren, da hier die stabilisierenden Solvationseffekte der offenen Form wegfallen. So gesehen ist die photochemische Festkörpersynthese der gestapelten Konformation vermutlich der erfolgversprechendste Weg, wobei nochmals unterstrichen werden soll, dass die vorliegende Arbeit überwiegend konzeptionellen Charakter in Bezug auf diese ungewöhnliche Form der Isomerie hat. Des Weiteren erinnern die gestapelten Formen stark die bekannten aromatischen Excimere, und wir erwarten daher stark rotverschobene elektronische Absorptions- oder Fluoreszenzbanden im Vergleich zu den offenen Formen, was ihre spektroskopische Identifizierung ermöglichen könnte.

Das Nonacen-Dimer mit einem klaren Doppelminimum-Potential scheint damit eines der wenigen, gut dokumentierten Beispiele für dispersionsvermittelte Konformationsisomerie zu sein. Vom theoretischen Standpunkt aus unterstreichen die Ergebnisse einmal mehr die Wichtigkeit einer korrekten Behandlung der intramolekularen Dispersionsenergie, nicht nur im Fall der DFT, sondern auch für approximative, wellenfunktionsbasierte Methoden. Des Weiteren zeigt diese Arbeit deutlich, dass größere Acene nicht „steif

wie ein Brett“ sind (wie einige organische Lehrbücher suggerieren) und durchaus unerwartete chemische Strukturen bilden können.

Eingegangen am 30. Mai 2013
Online veröffentlicht am 23. August 2013

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Acen-Dimere · Dichtefunktionalrechnungen · London-Dispersionswechselwirkungen · π -Stapelung

- [1] a) J. E. Anthony, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452; b) M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891.
- [2] S. S. Zade, N. Zamoshchik, A. R. Reddy, G. Fridman-Maureli, D. Sheberla, M. Bendikov, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10803.
- [3] S. Grimme, C. Diedrich, M. Korth, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 625.
- [4] B. Purushothaman, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2060.
- [5] a) R. Mondal, B. K. Shah, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9612; b) R. Mondal, C. Tönshoff, D. Khon, D. C. Neckers, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14281; c) C. Tönshoff, H. F. Bettinger, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4125; d) B. Purushothaman, M. Bruzek, S. R. Parkin, A.-F. Miller, J. E. Anthony, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7151; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7013; e) R. Einholz, H. F. Bettinger, *Angew. Chem.* **2013**, DOI: 10.1002/anie.201209722; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, DOI: 10.1002/anie.201209722.
- [6] S. Grimme, P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12849; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12639.
- [7] N. O. B. Lütschwager, T. N. Wassermann, R. A. Mata, M. A. Suhm, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 482; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 463.
- [8] a) F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 114108; b) F. Neese, A. Hansen, D. G. Liakos, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 064103; c) D. G. Liakos, A. Hansen, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 76.
- [9] R. Ahlrichs, *Comput. Phys. Commun.* **1979**, *17*, 31.
- [10] F. Neese, A. Hansen, F. Wennmohs, S. Grimme, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 641.
- [11] J. Antony, S. Grimme, D. G. Liakos, F. Neese, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 11210.
- [12] O. A. Vydrov, T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 244103.
- [13] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 246401.
- [14] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- [15] a) T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007; b) R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796.
- [16] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095.
- [17] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [18] a) S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 104; b) C. D. Sherrill in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 26 (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), Wiley-VCH, New York, **2009**, S. 1–39; c) S. M. Cybulski, M. L. Lytle, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 141102.
- [19] S. Grimme, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3430.
- [20] T. Risthaus, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1580.
- [21] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [22] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5656.

- [23] a) S. Grimme, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4460; b) S. Grimme, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 211.
- [24] 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.
- [25] W. Hujo, S. Grimme, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3866.
- [26] S. Ehrlich, J. Moellmann, S. Grimme, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 916.
- [27] E. G. Hohenstein, C. D. Sherrill, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 184111.
- [28] S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9955.
- [29] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [30] a) A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224; b) F. Eckert, A. Klamt, *AiChE J.* **2002**, *48*, 369; c) F. Eckert and A. Klamt, COSMOtherm, Version C2.1, Release 01.11; COSMOlogic GmbH & Co. KG, Leverkusen, Deutschland, **2010**.