



Ringmethylierung kontrolliert die Wasserstoffbrücken-Andockstelle bei Anisol

Hannes C. Gottschalk, Jonas Altnöder, Matthias Heger und Martin A. Suhm*

Abstract: Ein Methanolmolekül kann mit seiner OH-Gruppe entweder über einen OH···O- oder einen OH···π-Kontakt an ein Anisolmolekül binden. Wie durch FTIR-Absorptionspektroskopie nachgewiesen wird, lässt sich das Verhältnis der Häufigkeiten dieser beiden Motive in Überschallexpansionen um eine Größenordnung verändern, indem Anisol am aromatischen Ring ein- bis dreifach methyliert oder mit einer tert-Butylgruppe substituiert wird. Diese starke Abhängigkeit vom Methylierungsgrad liefert einen auf kJ mol^{-1} genauen Maßstab für die Vorhersagequalität quantenchemischer Methoden und kann zu einem besseren Verständnis von induktiven, mesomeren und dispersionsgesteuerten Effekten beitragen. Auf B3LYP-D3/aVTZ-Niveau mit Schwingungsnullpunktikorrektur gelingt eine ausgewogene Beschreibung der beiden Wasserstoffbrückenmotive, wie auch mit einem Wellenfunktionsbasierten Protokoll, das auf Einzelpunktrechnungen auf MP2- und CCSD(T)-Niveau an den optimierten Strukturen basiert. Dagegen überschätzt das M06-2X-Funktional systematisch die Stabilität des OH···π-Motivs.

Die Reaktivität von aromatischen Molekülen lässt sich durch die Wahl der Substituenten am Ring systematisch beeinflussen. Solvation als subtile und reversible Reaktionsform sollte Hinweise auf die zugrundeliegenden thermodynamischen Triebkräfte liefern können, allerdings sind die Effekte in Lösung meist überlagert und zu schwach, um bei Raumtemperatur beobachtet zu werden. Im Unterschied dazu ist Mikrosolvatation bei niedrigen Temperaturen^[1] geeignet, um schon subtile energetische Differenzen zwischen zwei unterschiedlichen Andockstellen hervorzuheben. Voraussetzung dafür ist jedoch ein möglichst ungehindelter Wechsel zwischen beiden Andockstellen, also die Abwesenheit größerer Isomerisierungsbarrieren.^[2]

Das bereits eingehend untersuchte Anisolmolekül^[1,3–6] kann je nach Perspektive als ein elektronenreiches Benzolderivat oder als ein elektronenärmerer Ether betrachtet werden. Die zugrundeliegenden mesomeren Effekte verleihen den beiden Akzeptoren für Wasserstoffbrückenbindungen – also dem Sauerstoffatom und dem π-System des Aromaten – ähnliche Attraktivität.^[7] Mit Methanol als Lösungs-

mittel ist das Sauerstoffatom als Andockstelle um etwas mehr als 1 kJ mol^{-1} bevorzugt, wie aus der relativen Häufigkeit der zwei Isomere in Überschallexpansionen in Übereinstimmung mit quantenchemischen Rechnungen auf relativ hohem Niveau abgeleitet werden konnte.^[8] Die Umwandlung zwischen beiden Motiven ist dabei wegen der räumlichen Nähe der Bindungsstellen auch bei niedrigen Temperaturen verhältnismäßig leicht möglich. Anisol ist damit ein vielversprechendes Modellsystem zur Untersuchung der Differenzierung quantenchemischer Methoden zwischen zwei Arten von Wasserstoffbrücken – schwach und delokalisiert zu einem π-System gegenüber stark gerichtet zu einem Sauerstoffatom. Bedingt durch die unterschiedliche Richtwirkung dieser Bindungsmotive spielen Nullpunkteffekte hierbei eine wichtige Rolle. Die harmonische Näherung scheint in diesem Fall jedoch als Beschreibunggrundlage ausreichend,^[8] was auch im Folgenden weiter erörtert werden soll.

Hier wird der Einfluss einer schrittweisen Ringmethylierung auf die Attraktivität des π-Systems gegenüber dem Sauerstoffatom als Andockstelle für Methanol systematisch untersucht, wobei verschiedene Effekte relevant sein werden. So können der +I-Effekt einer Methylgruppe und der +M-Effekt der Methoxygruppe je nach Stellung in *ortho/para* (*o/p*) oder *meta*-Position (*m*) unterschiedlich zusammenwirken. Außerdem wird *o*-Substitution den Zugang zur Methoxygruppe erschweren, während zweifache *o*-Substitution sie sogar aus der Aromatenebene zwingt und damit die Delokalisierung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms über das π-System unterbindet, womit die Akzeptorstärke des Sauerstoffatoms verstärkt wird. Schließlich erhöhen Dispersionswechselwirkungen die Attraktivität des Aromaten, während sterische Effekte den Zugang zu beiden Andockstellen erschweren können. Wir verzichten an dieser Stelle jedoch auf eine detaillierte Untersuchung dieser Teilspekte und ihres Zusammenspiels. Stattdessen soll die Eignung quantenchemischer Methoden für eine zuverlässige Vorhersage des Gesamteffekts überprüft werden; erst im Anschluss daran erscheint eine Aufschlüsselung in die Einzelbeiträge anhand einer validierten Methode sinnvoll. Ziel dieser Untersuchung ist daher, einen verlässlichen experimentellen Datensatz bereitzustellen und diesen mit energetischen Vorhersagen quantenchemischer Rechnungen zu vergleichen, die mit den Programmpaketen Gaussian09^[9] und Turbomole^[10,11] unter Verwendung von augmentierten, korrelationskonsistenten Basissätzen erhalten wurden. Ähnliche Methoden wurden bereits erfolgreich auf das Anisol-Dimer angewandt.^[6] Bei der Verwendung der D3-Dispersionskorrektur für Dichtefunktionale^[12] wird in der Regel Becke-Johnson-Dämpfung eingesetzt^[13] (außer für anharmonische Frequenzrechnungen, vgl. Hintergrundinformationen (SI)). Er-

[*] M. Sc. H. C. Gottschalk, Dr. J. Altnöder, M. Sc. M. Heger, Prof. Dr. M. A. Suhm
Institut für Physikalische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 6, 37077 Göttingen (Deutschland)
E-Mail: msuhm@gwdg.de

Hintergrundinformationen (berechnete Energien und simulierte Spektren sowie ein detaillierter Vergleich zwischen Theorie und Experiment) und ORCIDs der Autoren zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201508481> zu finden.

gebnisse auf B3LYP-D3-Niveau sind in den Tabellen S1 und S2 in den SI zusammengestellt. Als Vertreter der Dichtefunktionalen mit integrierter Erfassung von Dispersionsechselwirkungen verwenden wir das M06-2X-Funktional^[14] (Tabelle S3 in den SI). Für die OH···π-Topologie werden quantenchemisch zwei unterschiedliche Isomere vorhergesagt. Die C_{aryl}-O-Bindung von Anisol kann eher antiparallel oder eher senkrecht zur C-O-Bindung von Methanol ausrichtet sein (Tabelle S2 in den SI). Unter der Annahme einer kleinen Isomerisierungsbarriere beschränken wir unsere Analyse auf das jeweils stabilere Isomer.

Experimentell wird das jeweilige Anisolderivat (gasförmig) bei Raumtemperatur mit Methanol (gasförmig) und einem großen Überschuss an Helium vermischt. Alle Substanzen (Methanol (Roth, ≥ 99.9 %), Anisol (Fluka, > 99 %), Methylanisole und 3,5-Dimethylanisol (Alfa-Aesar, 99 %), 2,6-Dimethylanisol (Sigma, 97–98 %), 2,3,5-Trimethylanisol (TCI, > 97 %) und Helium (Linde, 99.996 %)) werden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Das Gasgemisch wird in Pulsen durch einen 600 mm langen Schlitz ins Vakuum geleitet und bildet dabei eine adiabatische Expansionszone, in der die Moleküle durch Stöße mit Heliumatomen gekühlt werden und durch molekulare Stöße aggregieren. Dieser Expansionsbereich wird von einem interferometrisch modulierten IR-Strahl gekreuzt und dessen Abschwächung bei Anregung der OH-Streckschwingungsfundamentalen nachgewiesen.^[15] Durch Variation des Stagnationsdrucks und der Substanzkonzentrationen können Banden von Aggregaten aus je einem Methanol- und einem Anisolderivatmolekül identifiziert werden. Die OH-Streckschwingungswellenzahl des Methanols ist in solchen Aggregaten in charakteristischer Weise gegenüber freiem Methanol (3686 cm^{-1}) verringert, erkennbar anhand einer Auswahl an Spektren in Abbildung 1 (siehe Abbildung S6 in den SI für weitere Spektren). Bei dieser Art von Molekülen ist die Verschiebung durch eine OH···O-Wechselwirkung größer als bei einer OH···π-Wechselwirkung (siehe Abbildung S7 in den SI für einen Vergleich zwischen Experiment und theoretischen Vorhersagen). Der Anteil von OH···π-Isomeren x_{π} kann mithilfe von berechneten Infrarotbandenstärken mit einem abgeschätzten Fehler von 0.1 bestimmt werden (Tabelle S4 in den SI, siehe auch Abbildung S8 für eine Fehlerbetrachtung). Der Fehler mag im Fall von Bandenaufspaltungen oder Bandenüberlappungen größer sein, es gibt jedoch keine Hinweise auf das Vorhandensein von zwei oder mehr OH···π-Banden in den Spektren. In einer Auftragung von x_{π} gegen den berechneten Energievorteil des OH···π-Isomers in unterschiedlichen Anisolderivaten (Abbildungen 2 und 3) ist ein sigmoidaler Verlauf zu erwarten, der von $x_{\pi}=0$ (OH···O bevorzugt) bis 1 (OH···π bevorzugt) reicht und im isoenergetischen Fall bei $x_{\pi}\approx 0.5$ liegt. Die Steilheit der sigmoidalen Kurve ist dabei von verschiedenen experimentellen Parametern abhängig. Zwar werden die Aggregate in der Überschallexpansion in ihren Translations- und Rotationsfreiheitsgraden relativ stark abgekühlt ($T_r < 20\text{ K}$), ihre Konformationstemperatur T_c wird jedoch höher liegen, weil der Wechsel zwischen beiden Andockstellen durch eine Barriere behindert wird. Aggregate mit einer geringeren Energie können diese nicht mehr überwinden und werden in ihrer Konformation eingefroren.

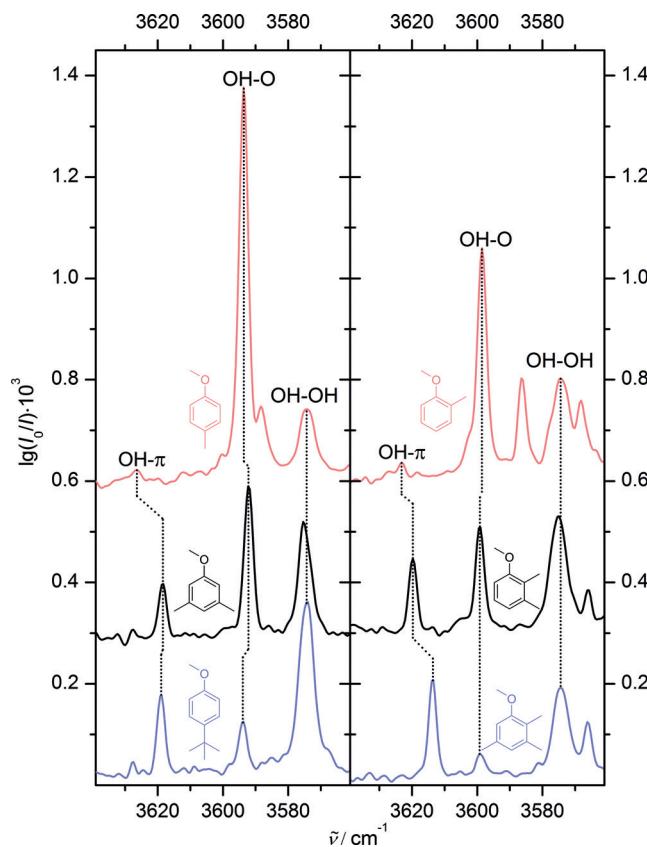


Abbildung 1. Sechs repräsentative FTIR-Jetspektren einer gemischten Expansion von Methanol und verschiedenen Anisoderivaten im OH-Streckschwingungsbereich mit von unten nach oben ansteigendem OH-O-Anteil bzw. abfallendem OH-π-Anteil. Die Bande des Methanol-dimers ist mit OH-OH gekennzeichnet. Nicht markiert sind kleinere Banden von gemischten Trimeren. In der linken Hälfte sind Anisolderivate ohne, in der rechten mit *ortho*-Methylierung gezeigt. Rechts sind die OH-O-Wellenzahlen wegen des erschwertes Zugangs zum Sauerstoffatom etwas größer.

Anisol sollte in dieser Hinsicht ein günstiges System sein, weil das Methanolmolekül zur Isomerisierung nur eine kurze Distanz entlang des π-Systems zurücklegen muss. Daher sind Konformationstemperaturen T_c von 30 K denkbar. Als Obergrenze, z.B. bedingt durch mögliche sterische Hindernisse, soll $T_c=100\text{ K}$ dienen.^[16] Eine plausible Abschätzung für den Anteil an kinetisch an der benachteiligten Andockstelle gefangenen Methanolmolekülen liegt bei 20% (siehe unten). Dies definiert eine sigmoidale Zone zwischen einer rein thermodynamischen Boltzmann-Verteilung bei 30 K und einer kinetisch modifizierten Boltzmann-Verteilung bei 100 K, die durch Schattierung in den folgenden Abbildungen eingezeichnet ist. Der Bereich größter Sensitivität und damit die größte Herausforderung für die Theorie liegt bei $x_{\pi}\approx 0.5$, also im isoenergetischen Fall. In den Abbildungen ist dieser Bereich durch eine Überschreitung der schattierten Grenzverläufe gekennzeichnet (wobei zu beachten ist, dass diese Form der Darstellung kein Verschwinden des experimentellen Fehlers der Methode implizieren soll). Indem die experimentell bestimmten Anteile x_{π} gegen den berechneten Energieunterschied $\Delta E_0 = E_0^{\text{O}} - E_0^{\pi}$ (ausgefüllte Symbole)

aufgetragen werden und zusätzlich eine einheitliche Verschiebung auf der Energieskala vorgenommen wird, um die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu optimieren (leere Symbole), können relative Fehler der energetischen Vorhersagen abgeschätzt werden. Verschiebungen um bis zu 0.5 kJ mol^{-1} werden im Rahmen der experimentellen Unsicherheit und der näherungsweisen harmonischen Betrachtung der Schwingungsnulldunktenenergie als nicht signifikant eingeschätzt und daher nicht diskutiert. Es sei darauf hingewiesen, dass der Unterschied der Schwingungsnulldunktenenergie zwischen beiden Andockstellen in harmonischer Näherung mit etwa 1 kJ mol^{-1} berücksichtigt wurde (Tabelle S1 in den SI), während anharmonische Korrekturen vermutlich um etwa eine Größenordnung kleiner sind und damit eher vernachlässigt werden können (Tabelle S5 in den SI).^[8]

In Abbildung 2a ist eine in dieser Weise erhaltene Darstellung mit experimentellen Daten für Anisole ohne *o*-Sub-

stitution gezeigt. Die energetischen Vorhersagen wurden auf B3LYP-D3/aVTZ-Niveau erhalten (siehe Abbildung S10 in den SI für ähnliche Vorhersagen mit einem Wellenfunktionsbasierten Protokoll^[8]). Die beste Übereinstimmung der spektroskopischen Daten mit den schattierten Bereichen wird dabei erreicht, wenn die vorhergesagte Energiedifferenz um lediglich 0.8 kJ mol^{-1} zugunsten des OH···O-Motivs verschoben wird (leere Kreise). Dies legt nahe, dass das B3LYP-D3/aVTZ-Niveau eine ausgeglichene Beschreibung beider Arten der Wasserstoffbrückenbindung liefert. Einfache Methylierung in *m*- oder *p*-Position beeinflusst die klare OH···O-Präferenz dabei kaum. Bei *m*-methylierten Anisolen tritt Konformationsisomerie der beiden Methylgruppen auf (Tabelle S3 in den SI), die in der Abbildung aber kaum Auswirkungen hat. Zweifache *m*-Methylierung lässt den Anteil an OH···π-Isomeren auf fast 40% ansteigen und kann daher als herausfordernder Testfall für die Theorie dienen. Es ist naheliegend, den *o/p*-dirigierenden +I-Effekt von Methylgruppen für den Anstieg von x_{π} verantwortlich zu machen,^[17] aber wie bereits erwähnt soll hier die direkte quantenchemische Vorhersage im Vordergrund stehen. Eine *tert*-Butylgruppe in *p*-Position bewirkt in Übereinstimmung mit den quantenchemischen Vorhersagen eine deutliche Bevorzugung des OH···π-Motivs. Diese Befunde sprechen dafür, dass eine quantenchemisch vorhergesagte Bevorzugung einer der beiden Andockstellen anhand von relativen Anteilen der beiden Isomere in Überschallexpansionen adäquat überprüft werden kann.

Abbildung 2b fasst die Ergebnisse für *o*-methylierte Anisole zusammen, in denen der Zugang zum Sauerstoffatom durch die Nähe zur Methylgruppe erschwert ist und das bindende Methanolmolekül daher in eine eher senkrechte Stellung relativ zum Anisolring gezwungen wird. Die experimentellen Daten geben in diesem Fall keine einheitliche Verschiebung entlang der Energieskala vor und sind daher ohne weitere Korrektur aufgetragen. Interessant ist das Anisolderivat mit Methylierung in beiden *o*-Positionen, in dem der sterische Anspruch der Methylgruppen die Ethergruppe aus der Ebene des Aromaten auslenkt und damit die π-Konjugation unterbindet, wodurch die Attraktivität des Sauerstoffatoms als Andockstelle gesteigert wird. Die Auslenkung aus der Aromatenebene bewirkt außerdem einen Symmetriebruch bezüglich der Seiten oberhalb und unterhalb des Aromaten. Die bevorzugte Seite des Methanolmoleküls im OH···π-Isomer liegt dem Sauerstoffatom gegenüber, womit die kinetische Hinderung verstärkt und damit ein höherer Anteil x_{π} beobachtet wird, als aufgrund des deutlichen energetischen Nachteils unter thermodynamischer Kontrolle erwartet würde. Der Anteil x_{π} ist jedoch noch vereinbar mit einer Konformationstemperatur von 100 K und etwa 20% kinetisch gefangener Konformere, wie anhand der gestrichelten Markierung entlang des schattierten Bereichs deutlich wird. Obige Annahme von 20% kinetisch gefangenen Konformatoren wird damit bestätigt. Einfach *o*-methylierte Anisole zeigen experimentell eine klare OH···O-Präferenz, die theoretisch nur knapp vorhergesagt wird. Zusätzliche Methylierung in *m*-Position bringt gemäß theoretischer Vorhersagen energetisch kaum eine Veränderung mit sich, experimentell wird allerdings fast eine 1:1-Mischung beider

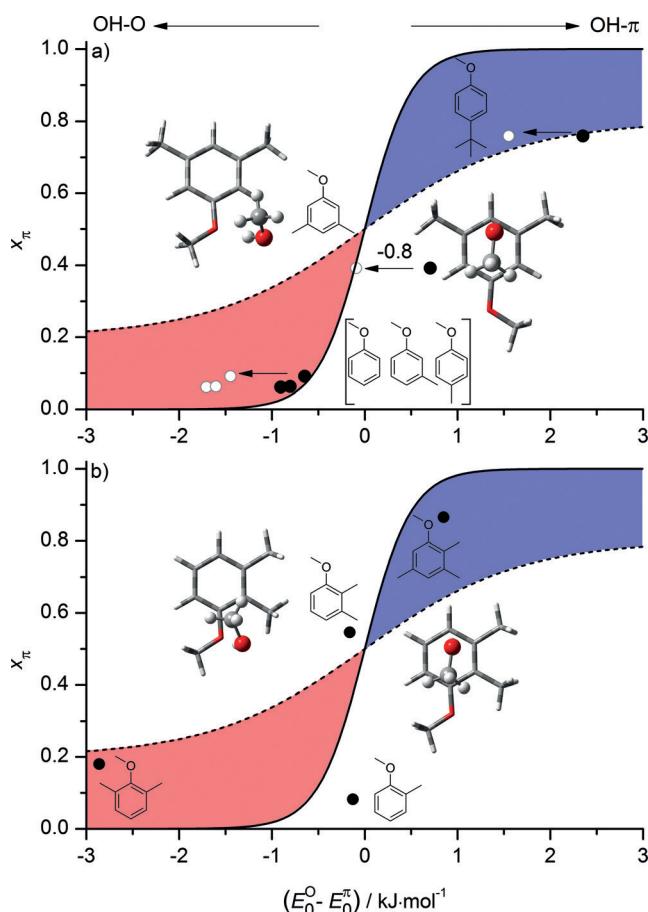


Abbildung 2. Experimenteller Anteil an OH···π gebundenem Methanol x_{π} in Abhängigkeit des auf B3LYP-D3/aVTZ-Niveau (inklusive Schwingungsnulldunktenenergie) berechneten Energieunterschieds zwischen beiden Isomeren bei unterschiedlich methylierten Anisolen. a) Ohne Methylierung in *ortho*-Position bleibt der Zugang zum Sauerstoffatom unbeeinträchtigt; vorhergesagte Energieunterschiede (ausgefüllte Kreise) sind einheitlich um lediglich 0.8 kJ mol^{-1} zugunsten von O-Koordinierung zu verschieben (leere Kreise), um die experimentellen Daten zu reproduzieren. b) Methylierung auch in *o*-Position; nur unkorrigierte theoretische Vorhersagen sind gezeigt.

Andockstellen realisiert. Weitere *m*-Methylierung bewirkt theoretisch wie experimentell eine klare Bevorzugung des OH···π-Motivs. Insgesamt wird also eine noch vernünftige Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erreicht.

Die Übereinstimmung verschlechtert sich bei konsistenter Verwendung des M06-2X-Funktionalen für Geometrieeoptimierungen, elektronische Energien, Schwingungsnullpunktenergien und Infrarotbandenstärken. Die Kombination mit einer aVTZ-Basis sollte basissatzkonvergenzbezogene Probleme mit den Minnesota-Funktionalen reduzieren.^[18] Wie anhand von Abbildung 3a deutlich wird, zeigt sich eine systematische Bevorzugung des OH···π-Motivs durch dieses Funktional, was bei Anisolen ohne *o*-Methylgruppen eine Verschiebung der Energieskala um 4 kJ mol⁻¹ – etwa 20 % der Dissoziationsenergie – notwendig macht, um Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erreichen. Gemäß der unkorrigierten M06-2X-Vorhersagen dürfte das OH···O-Motiv damit in keinem der untersuchten Anisolderivate beobachtbar sein, ist jedoch experimentell sogar dominant. Die

Diskrepanz halbiert sich etwa, wenn anstelle von Geometrieeoptimierungen nur Einzelpunktentenergien an auf B3LYP-D3/aVTZ-Niveau optimierten Geometrien verwendet werden (Abbildung S9 in den SI). Die Vorhersagen eines Protokolls mit Energien auf MP2/aVQZ-Niveau an Geometrien und mit Schwingungsnullpunktenergien aus B3LYP-D3/aVTZ-Rechnungen sind ähnlich ungeeignet (Abbildung S10 in den SI).^[8] In Analogie zu Abbildung 2 wird allerdings bei *o*-substituierten Anisolaten ein besseres Maß an Übereinstimmung erreicht (Abbildung 3b): Auf M06-2X-Niveau ist dann nur eine Verschiebung um etwas mehr als 1 kJ mol⁻¹ nötig und der steile Verlauf mit zunehmender Methylierung wird passend vorhergesagt. In Anbetracht der Schwächen bei Anisolaten ohne *o*-Substituierung ist dies jedoch eher auf eine zufällige Fehlerkompensation zurückzuführen – analog zu Abbildung 2b, jedoch in stärkerem Maße als dort.

Unser spektroskopischer Ansatz, die bevorzugte Andockstelle von Methanol an Anisol bei niedrigen Temperaturen mittels einer intermolekularen Waage zu analysieren, weist somit die folgenden Charakteristika kompetitiven Andockens und dessen theoretischer Beschreibung auf:

- Änderungen des energetischen Vorteils einer Andockstelle um weniger als 1 kJ mol⁻¹ haben nachweisbare experimentelle Konsequenzen. Der experimentelle Ansatz ist hierfür ausreichend empfindlich.
- Anhand des spektroskopischen Datensatzes können weniger geeignete von (zufällig) gut geeigneten quantenchemischen Methoden unterschieden werden, wie anhand der systematischen Abweichung zwischen Experiment und Vorhersagen auf M06-2X-Niveau exemplarisch deutlich wird.
- Zufällige Fehlerkompensation kann durch Untersuchung von unterschiedlichen Substituenten aufgedeckt werden. Nur wenn eine Methode über eine große Bandbreite von Substituenten ihre Eignung unter Beweis stellt, ist zu erwarten, dass sie die unterschiedlichen Wasserstoffbrücken zu beiden Andockstellen gleichermaßen gut beschreibt.
- Unter den Dichtefunktionalen erweist sich die M06-2X-Methode als ungeeignet, während auf B3LYP-D3-Niveau die korrekte Vorhersage aller bisher untersuchter Systeme gelingt. Unsere experimentellen Ergebnisse sind mit früheren Einschätzungen von Dichtefunktionalen im Einklang.^[19,20] Bei den Wellenfunktions-basierten Methoden scheint die Beachtung höherer Elektronenkorrelation essenziell zu sein, ähnlich wie im Fall von π-Stapelung.^[6,21,22] Weitere Rechnungen auf durchgängigem CCSD(T)-Niveau wären wünschenswert, um diese Aussage zu stützen.

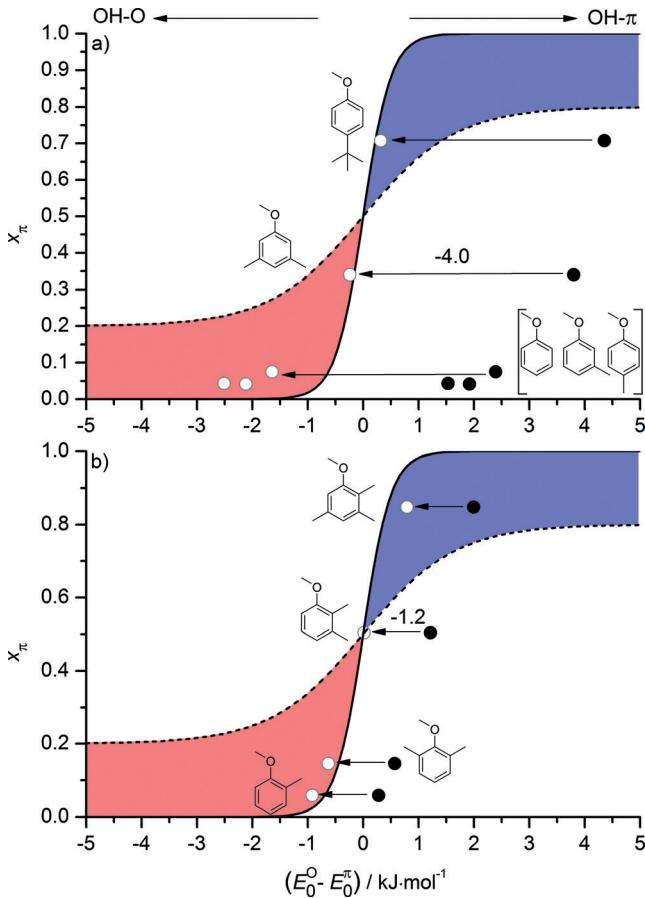


Abbildung 3. Wie Abbildung 2, aber mit Vorhersagen auf durchgängigem M06-2X/aVTZ-Niveau (Kreise). Die Abweichungen vom Experiment sind insbesondere bei Anisolderivaten ohne *ortho*-Methylierung (oben) deutlich größer (ausgefüllte Symbole), wiederum zugunsten von OH···π-Isomeren. Verschiebungen (leere Symbole) um 4.0 (1.2) kJ mol⁻¹ zugunsten der OH···O-Isomere sind nötig, um mit (ohne) *ortho*-Methylierung eine hinreichende Überlappung mit der gefüllten Fläche zu erreichen. Es sei auf die erweiterte Energieskala hingewiesen.

Nachdem in dieser Arbeit das Konzept einer intermolekularen Waage zwischen zwei Wasserstoffbrücken-Akzeptoren in Anisol vorgestellt wurde, gilt es, die Substitution am Aromaten chemisch vielseitiger zu gestalten, um eine zufällig günstige Eignung der verwendeten quantenchemischen Methoden auszuschließen. Des Weiteren ist eine systematische Untersuchung der elektrostatischen, induktiven und dispersiven Beiträge^[23,24] geplant, die für ein grundsätzlicheres Verständnis der beobachteten Wechselwirkungen vielver-

sprechend erscheint. Daneben wäre die experimentelle Bestimmung absoluter statt relativer Dissoziationsenergien sehr wertvoll.^[6,25] Unsere Methode ist komplementär zur NMR-basierten Untersuchung intramolekularer Gleichgewichte in Lösung,^[26] dabei jedoch frei von Lösungsmittelleffekten. Sie steht daher einer genauen theoretischen Beschreibung näher und einer praktischen Anwendbarkeit ferner. In Anbetracht der Herausforderungen, Lignin bei der Herstellung von nachhaltigen Treibstoffen in Lösung zu bringen, und der Tatsache, dass aromatische Ether und Hydroxygruppen in diesem Polymer häufig vorkommen, könnten die Erkenntnisse dieser Arbeit dennoch einen kleinen Beitrag zur Überwindung dieser wichtigen technologischen Hürde leisten.^[27]

Danksagung

Diese Arbeit wurde mit finanzieller Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP 1807 zur Rolle von Dispersionswechselwirkungen (Projekt SU 121/5) angefertigt.

Stichwörter: Aromatische Substitution · Dispersionskontrolle · Molekulare Erkennung · Schwingungsspektroskopie · Wasserstoffbrücken

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1921–1924
Angew. Chem. **2016**, *128*, 1955–1959

- [1] B. Brutschy, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3891–3920.
- [2] W. Y. Sohn, K.-J. Cho, S. Y. Lee, S. S. Kang, Y. D. Park, H. Kang, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *525*–526, 37–43.
- [3] F. Lahmani, J. Sepiol, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *189*, 479–485.
- [4] B. M. Giuliano, W. Caminati, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 603–606; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 609–612.
- [5] G. Pietrapertzia, M. Pasquini, F. Mazzoni, G. Piani, M. Becucci, M. Biczysko, D. Michalski, J. Bloino, V. Barone, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9603–9611.
- [6] J. Řezáč, D. Nachtigallová, F. Mazzoni, M. Pasquini, G. Pietrapertzia, M. Becucci, K. Müller-Dethlefs, P. Hobza, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6740–6746.

- [7] H. Sasaki, S. Daicho, Y. Yamada, Y. Nibu, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 3183–3189.
- [8] M. Heger, J. Altnöder, A. Poblotzki, M. A. Suhm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 13045–13052.
- [9] M. J. Frisch, et al., Gaussian 09 Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT **2013**.
- [10] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 91–100.
- [11] TURBOMOLE V6.5 (2013) und V7.0 (2015), entwickelt von der Universität Karlsruhe, der Forschungszentrum Karlsruhe GmbH (1989–2007) und der TURBOMOLE GmbH (seit 2007); verfügbar auf <http://www.turbomole.com>.
- [12] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [13] E. R. Johnson, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 174104.
- [14] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [15] M. A. Suhm, F. Kollipost, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 10702–10721.
- [16] N. O. B. Lüttschwager, M. A. Suhm, *Soft Matter* **2014**, *10*, 4885–4901.
- [17] S. Liu, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 194109.
- [18] N. Mardirossian, M. Head-Gordon, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4453–4461.
- [19] S. Grimme, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 211–228.
- [20] R. Podeszwa, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 161102.
- [21] R. A. Bachorz, F. A. Bischoff, S. Höfener, W. Klopper, P. Ottiger, R. Leist, J. A. Frey, S. Leutwyler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2758–2766.
- [22] K. E. Riley, J. A. Platts, J. Řezáč, P. Hobza, J. Grant Hill, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 4159–4169.
- [23] B. Jeziorski, R. Moszynski, K. Szalewicz, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1887–1930.
- [24] G. Jansen, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 127–144.
- [25] M. Mons, I. Dimicoli, F. Piuzzi, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2002**, *21*, 101–135.
- [26] L. Yang, C. Adam, G. S. Nichol, S. L. Cockcroft, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1006–1010.
- [27] X. Wang, R. Rinaldi, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1455–1466.

Eingegangen am 10. September 2015,
veränderte Fassung am 31. Oktober 2015
Online veröffentlicht am 23. Dezember 2015