

- [19] K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke, R. Kaiser, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 362–364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 337–339.
- [20] K. Hafner, H. U. Süss, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 626–628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 575–577.
- [21] K. Hafner, F. Schmidt, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 450–451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 418–419.
- [22] K. Hafner, M. Suda, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 341–342; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 314–315.
- [23] R. Dönges, K. Hafner, H. J. Lindner, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1345–1348.
- [24] J. J. Stezowski, H. Hoier, D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1263–1264.
- [25] W. Weidemüller, K. Hafner, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 958–959; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 925.
- [26] F. F. Hunt, J. W. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7198–7199.
- [27] T. J. Katz, M. Rosenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 865–866.
- [28] T. J. Katz, M. Rosenberger, R. K. O'Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 249–252.
- [29] T. J. Katz, M. Rosenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2030–2031.
- [30] T. J. Katz, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3281–3283.
- [31] D. F. Hunt, J. W. Russell, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, C22–C24.
- [32] K. Jonas, B. Gabor, R. Mynott, K. Angermund, O. Heinemann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1790; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, Nr. 16.
- [33] K. Jonas, P. Kolb, G. Kollbach, B. Gabor, R. Mynott, K. Angermund, O. Heinemann, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, Nr. 16.
- [34] 1^{2-} ist nach den Nomenklaturvorschriften der IUPAC als Dihydropentalendion zu bezeichnen; es wird durch zweifache Deprotonierung eines Dihydropentalens gewonnen. Das auch aus Pentalen durch zweifache Elektronenübertragung zu erhaltende 1^{2-} kann auch als Pentalen-Dianion bezeichnet werden. In den Originalpublikationen geben die Autoren in der zeichnerischen Darstellung von 1^{2-} als Dianion oder Komplexligand einer Formel mit zwei geschlossenen Kreisen in den beiden Fünfringen den Vorzug. In den Komplexen **4–10** ist der Pentalenligand ein 10e-Ligand, bei **4** handelt es sich demnach um einen V^{III} -Komplex.
- [35] H. Butenschön, Dissertation, Universität Hamburg, **1983**.
- [36] H. Butenschön, A. de Meijere, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1721–1729.
- [37] T. Lendvai, T. Friedl, H. Butenschön, T. Clark, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 734–735; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 719–720.
- [38] R. Haag, R. Fleischer, D. Stalke, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1642–1644; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1492–1495.
- [39] R. Haag, Dissertation, Universität Göttingen, **1995**.

Übergangszustände für Elektronentransferreaktionen: gebunden oder nicht gebunden?

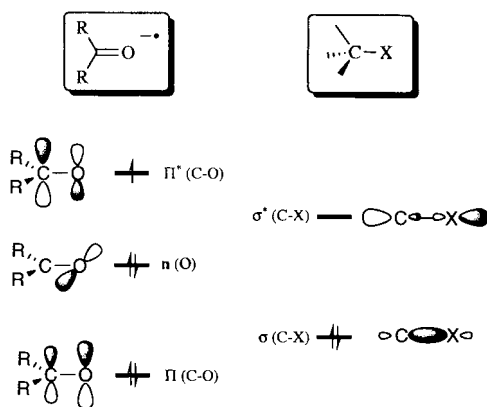
Hendrik Zipse*

Die atemberaubenden Fortschritte, die das Gebiet der angewandten Quantenchemie in den letzten zwei Jahrzehnten gemacht hat, haben die verlässliche Vorhersage von Übergangszuständen für die meisten Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie ermöglicht. Der Brennpunkt des Interesses hat sich in diesem Zeitraum von der Charakterisierung typischer organischer Reaktionsmechanismen wie denen pericyclischer Reaktionen^[1] hin zu komplexeren Fragen wie Reaktionsmechanismen in der metallorganischen Chemie^[2] oder der detaillierten Beschreibung von Lösungsmittelleffekten entwickelt. Vor diesem Hintergrund ist es erstaunlich, daß gerade für den einfachsten denkbaren elementaren Reaktionsschritt, den Austausch eines Elektrons zwischen zwei Reaktionspartnern, nur wenige strukturelle Details bekannt sind. Erst kürzlich ist überhaupt klar geworden, daß Übergangszustände für Elektronentransfer(ET)-Prozesse ebenfalls bestimmten strukturellen Leitlinien folgen.^[3] Qualitativ wurden Elektronentransferreaktionen bisher immer entweder als „Outer-sphere“- oder als „Inner-sphere“-Prozesse charakterisiert.^[4] Diese Begriffe wurden ursprünglich für die Klassifizierung von ET-Reaktionen zwischen Übergangsmetallkomplexen geprägt, die entweder ohne Ligandenaustausch (Outer-sphere-ET) oder unter simultanem Bruch/simultaner Bildung von Ligand-Metall-Bindungen (Inner-sphere-ET) ablaufen können.^[5] Implizit in dieser Kategorisierung ist die Annahme, daß in Outer-sphere-Prozessen

zwischen dem Donor und dem Acceptor nur eine schwache Wechselwirkung besteht, während für Inner-sphere-Reaktionen das Gegenteil der Fall ist. Genau diese Annahme wird nun von Ebersson und Shaik nach Anwendung des Valenzbindungsmodells gekreuzter Potentialkurven (valence bond configuration mixing, VBCM) auf thermische ET-Reaktionen in offensichtlichen Systemen angezweifelt.^[3] Entsprechend diesem qualitativen Modell werden Übergangszustände für dissoziativen Elektronentransfer zwischen Radikalanionen und Alkylhalogeniden durch Maximierung der Überlappung zwischen dem SOMO (singly occupied molecular orbital) des Donors und dem LU-MO (lowest unoccupied molecular orbital) des Acceptors stabilisiert, während für die konkurrierenden S_N2 -Reaktion die wichtigste Orbitalwechselwirkung die zwischen dem π -HOMO (highest occupied molecular orbital) des Donors und dem LU-MO des Acceptors ist. Für die Reaktion des Ketyl-Radikalanions mit Alkylhalogeniden sind die wichtigsten Grenzorbitale in Schema 1 dargestellt. Die wichtigsten Konsequenzen dieses Befundes sind die folgenden: a) Die Optimierung der bimolekularen Orbitalüberlappung ist von großer Bedeutung für Reaktionen, die formal dem Outer-sphere-Typ entsprechen. Wenn dies nicht durch sterische Effekte verhindert wird, so sollten Übergangszustände für ET-Reaktionen stärker gebunden sein als die zugehörigen Edukt- oder Produkt-Komplexe. b) Es gelten unterschiedliche Auswahlregeln für Übergangszustände von ET-Reaktionen oder von nucleophilen Substitutionen.

Bereits an diesem Punkt wird offensichtlich, daß die traditionell verwendeten Begriffe des Outer-sphere- und Inner-sphere-ET für die Diskussion mechanistischer Details nicht ausreichend sind, da diese Begriffe keine Aussage über die Struktur

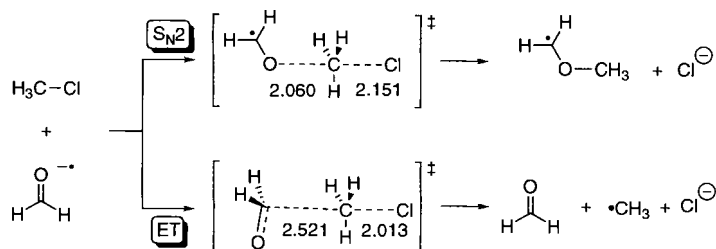
[*] Dr. H. Zipse
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/3142-1102
E-mail: zips0531@z1.chem.tu-berlin.de



Schema 1. Grenzorbitale für das Ketyl-Radikalanion und Alkylhalogenide.

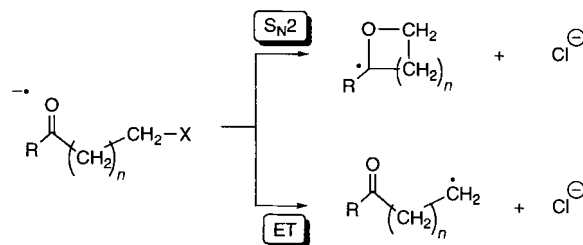
der auftretenden Übergangszustände treffen. Ganz allgemein können Übergangszustände entweder als „gebunden“ oder als „ungebunden“ bezeichnet werden. Letzterer Begriff beschreibt eine Situation, in der zwischen den Reaktionspartnern nur eine schwache Wechselwirkung besteht, während Donor und Acceptor in „gebundenen“ Übergangszuständen in engem Kontakt stehen. ET-Reaktionen können also vom „ungebundenen Outer-sphere-ET“-Typ sein, was einem Mechanismus mit nur schwach gebundenem Übergangszustand und ohne Bindungsbildung entspricht, oder vom „gebundenen Outer-sphere-ET“-Typ, in dem die Bildung von Bindungen ebenfalls vermieden wird, der Übergangszustand jedoch kompakter und von definierter Struktur ist. Die Grenze zwischen „ungebundenen“ und „gebundenen“ Übergangszuständen wird normalerweise bei 1 kcal mol^{-1} elektronischer Wechselwirkungsenergie gezogen.^[13] Die Einteilung in gebunden/ungebunden gilt prinzipiell auch für Reaktionen des Inner-sphere-Typs, ist hier aber von geringerer Bedeutung, da nahezu alle Reaktionen, die unter Bindungsbildung verlaufen, auch gebundene Übergangszustände haben. Somit verbleiben drei relevante Kategorien für die Klassifizierung von Übergangszuständen von ET-Reaktionen: „ungebundene Outer-sphere-ET“- „gebundene Outer-sphere-ET“- und „gebundene Inner-sphere-ET“-Übergangszustände.

Können die VBCM-Vorhersagen von Ebersson und Shaik überprüft werden? Eines der kleinsten Modellsysteme, für das quantenmechanische Studien durchgeführt werden können, ist die Reaktion des Formaldehyd-Radikalanions mit Methylchlorid (Schema 2).^[6] Die für dieses System erhaltenen Ergebnisse stimmen vollständig mit den qualitativen VBCM-Vorhersagen überein. Der Übergangszustand der S_N2 -Reaktion, die zum O-Alkylierungsprodukt führt, ist seiner Struktur nach durchaus



Schema 2. Reaktionspfade für die nucleophile Substitution und für dissoziativen Elektronentransfer in der Reaktion des Formaldehyd-Radikalanions mit Methylchlorid [UMP2(FC)/6-31 + G*].

mit Übergangszuständen verwandt, die für andere Nucleophile berechnet wurden. Das Formaldehyd-Radikalanion ist dabei so ausgerichtet, daß eines der nichtbindenden Elektronenpaare am Carbonylsauerstoffatom auf das Methylchloridkohlenstoffatom zeigt. Der Übergangszustand für den Elektronentransfer hingegen unterscheidet sich deutlich von der S_N2 -Alternative, da nun das Carbonylkohlenstoffatom in Richtung der Methylgruppe in CH_3Cl weist und der Abstand zwischen den beiden Reaktionspartnern um ca. 0.5 \AA größer ist. Die Barriere für den ET-Prozeß liegt nach Rechnungen auf dem QCISD(T)/6-31 + G(d)//UMP2/6-31 + G(d)-Niveau bei $+5.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ relativ zum Komplex der Reaktionspartner. Dieser Wert ist $-1.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ kleiner als für die alternative S_N2 -Reaktion. Daß die Reaktionspartner in den Übergangszuständen beider Reaktionspfade deutlich gebunden sind, wird nicht nur an den zugehörigen Übergangszuständen, sondern auch an den Aktivierungsentropien deutlich, die in beiden Fällen negativ und ähnlich groß sind. Diese theoretischen Resultate ergänzen in bemerkenswerter Weise die experimentellen Studien von Kimura et al. über die Konkurrenz zwischen intramolekularer nucleophiler Substitution und ET-Prozessen in Radikalanionen von Benzoylhalogenalkanen.^[7] Die in diesen Systemen erhaltene Produktverteilung (Schema 3, $R = \text{Ar}$) hängt sowohl von der

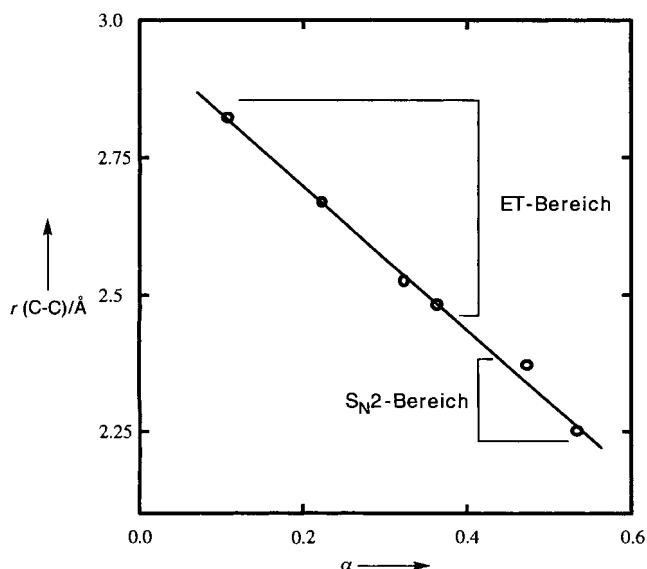
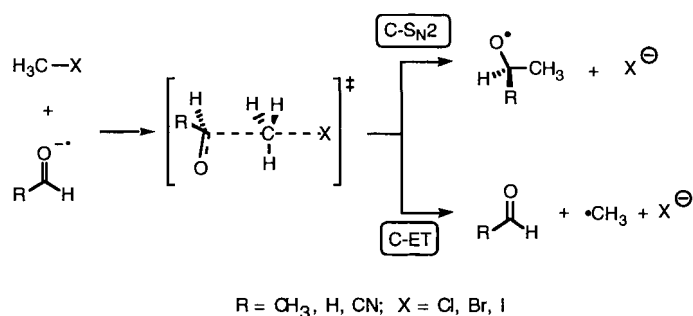


Schema 3. Konkurrenz zwischen intramolekularer nucleophiler Substitution und intramolekularem dissoziativem Elektronentransfer in Radikalanionen substituierter Benzoylhalogenalkane. $R = \text{H, Ar}$; $X = \text{Cl, Br, I}$; $n = 1, 2, 3$.

Länge der Alkylkette, die die beiden funktionellen Gruppen verbindet, wie auch von der Halogenidabgangsgruppe und vom Lösungsmittel ab. Für Chlorid als Abgangsgruppe wird für sehr kurze Kettenlängen wie $n = 1$ nur der Elektronentransfer beobachtet, während eine Verlängerung der Kette auf $n = 2$ oder 3 zur bevorzugten nucleophilen Substitution führt. Dieses Ergebnis kann leicht mit den unterschiedlichen sterischen Anforderungen für die Übergangszustände der beiden konkurrierenden Prozesse erklärt werden. Die Kette dient nicht nur zur Verbindung der beiden Reaktionszentren, sondern begrenzt auch den Konformationsraum, der den zugehörigen funktionellen Gruppen zur Verfügung steht. Wenn sich die bevorzugten relativen Orientierungen der beiden Gruppen tatsächlich so stark unterscheiden, wie dies nach der theoretischen Modellstudie vorhergesagt wird,^[6] dann sollten die relativen Barrieren für die nucleophile Substitution und die ET-Reaktion stark von der Kettenlänge abhängen. Diesem Punkt wurde in einer weiteren theoretischen Studie an kleineren Modellsystemen (Schema 3, $R = \text{H}$) in größerem Detail nachgegangen.^[18] Für $n = 1$ ist die Barriere für den Elektronentransfer einfach deshalb viel geringer als die für die nucleophile Substitution, weil die Ringspannung für diese viel höher ist als für jenen. Für $n = 2$ kann der

S_N2 -Übergangszustand relativ leicht gebildet werden, während nun der Übergangszustand für die ET-Reaktion durch hohe Ringspannung belastet wird. In Übereinstimmung mit dem Experiment ist die S_N2 -Reaktion somit deutlich bevorzugt. Der denkwürdigste Aspekt der Kimura-Studie ist aber, daß die Geschwindigkeit der Reaktion des anfänglich gebildeten Ketyl-Radikalanions eine gute Korrelation mit dem Reduktionspotential des eingesetzten Ketons sowie mit Indikatoren der Lösungsmittelpolarität aufweist, *unabhängig* davon, ob das Substitutions- oder das ET-Produkt gebildet wird. Dieser Befund legt einen *gemeinsamen Reaktionsmechanismus* für den Substitutions- wie den ET-Prozeß in dem Sinne nahe, als daß der Bruch der C-Cl-Bindung sowie die Ladungsumverteilung im Übergangszustand in beiden Fällen ähnlich weit vorangeschritten ist.

Können „gebundene“ Outer-sphere-ET-Übergangszustände genauso stark gebunden sein wie solche für bindungsbildende Reaktionen oder existiert eine Grenze der Bindungsstärke, deren Überschreitung zwangsläufig auch zur Bindungsbildung führt? Diese Frage wurde am Beispiel der Reaktion von Ketyl-Radikalanionen als Donoren mit einem Methylhalogenid als Acceptor untersucht (Schema 4).^[9] Die Variation der Donorstärke und der Abgangsgruppe ergibt eine Serie, in der die Reaktionsbarriere kontinuierlich zunimmt. Ein Wechsel im Mechanismus von C-orientiertem ET (C-ET) zu $C-S_N2$ findet bei höheren Barrieren und kürzeren C-C-Abständen statt, aber alle Übergangszustände ergeben eine lineare Korrelation mit α . Der

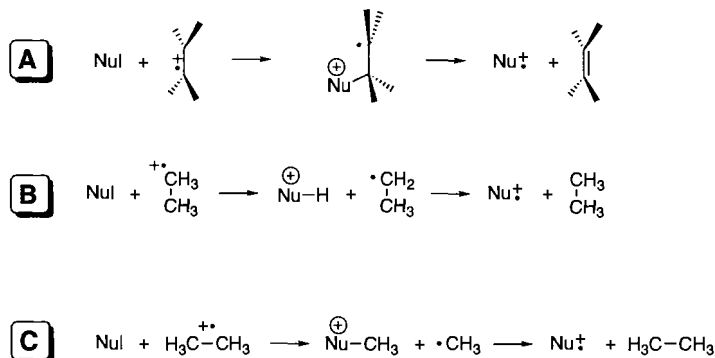


Schema 4. Korrelation des C-C-Abstands im Übergangszustand mit dem Marcus-Parameter α .

Parameter α ist ein relatives Maß der Lage der Übergangsstruktur auf der Reaktionskoordinate und kann, entsprechend der Marcus-Gleichung, als ein Verhältnis von Aktivierungs- und Reaktionsenergien betrachtet werden.^[10] Die klare Trennung zwischen ET- und S_N2 -Übergangszuständen zeigt, daß es einen Grenzbereich bei ca. 2.4 Å für die Länge der zentralen C-C-Bindung, $r(\text{C-C})$, gibt. Alle Übergangszustände mit kleineren Abständen führen zu S_N2 -Produkten, während bei größeren Abständen ET-Produkte gebildet werden. Die gemeinsame Korrelation aller in dieser Studie berücksichtigten Übergangszustände mit α kann nur so erklärt werden, daß ET- und S_N2 -Reaktionen zu ein und derselben Familie verwandter Reaktionsmechanismen gehören.

Die Diskussion, ob gebundene oder ungebundene Übergangszustände vorliegen, ist selbstverständlich nicht ohne Kontroversen geführt worden. In einer neueren theoretischen Untersuchung des Systems Methylchlorid + Formaldehyd-Radikalanion berichteten Bertran et al.^[11] über zusätzliche Übergangszustände für den Elektronentransfer, die den Erwartungen an den ungebundenen Übergangszustand für einen Outer-sphere-ET-Prozeß weitgehend entsprechen. Der Abstand zwischen den Reaktionspartnern ist deutlich größer in dieser Struktur, die energetisch ungünstiger ist als der S_N2 -Übergangszustand, der zur O-Alkylierung führt. Ein ähnlicher stationärer Punkt wurde für die ET-Reaktion von Methylfluorid + Formaldehyd-Radikalanion gefunden. Weiterhin konnte der früher dokumentierte^[6] gebundene Übergangszustand für den Outer-sphere-ET-Prozeß ebenfalls identifiziert werden. Die Verfolgung des Reaktionspfades führte allerdings zu Substitutionsprodukten, und die Struktur wurde folgerichtig als „ $C-S_N2$ “-Übergangszustand bezeichnet. Die Situation scheint tatsächlich besonders delikat zu sein, da der Reaktionspfad in Abhängigkeit der gewählten Verfolgungsmethode zu unterschiedlichen Produkten führt. Dieser Punkt wurde deshalb von Shaik et al.^[12] nochmals in größerem Detail untersucht, und es hat sich gezeigt, daß das Ergebnis der Verfolgung des Reaktionspfades nicht nur von der Wahl des Koordinatensystems, sondern auch von der verwendeten Wellenfunktion abhängt. Diese Kontroverse kann abschließend durch die Berechnung der kompletten Potentialfläche auf höherem quantenchemischen Niveau gelöst werden. Aber die bisher erhaltenen Resultate weisen bereits jetzt klar darauf hin, daß die Potentialfläche nach Durchlaufen des Übergangszustands sehr flach ist und die energetischen Differenzen nach unterschiedlicher Richtungswahl ausgesprochen gering sind. Das tatsächliche Verzweungsverhältnis zwischen ET und S_N2 wird deshalb nicht nur von der Reaktionsenergetik sondern auch von der Reaktionsdynamik abhängen.

Eine dritter Mechanismus für den Elektronentransfer wird anhand der Reaktion von ungeladenen Nucleophilen mit den Radikalkationen von Alkanen und Alkenen deutlich.^[13, 14] Für Alken-Radikalkationen ergibt sich eine Sequenz aus nucleophiler Addition unter Bildung eines distonischen Radikalkations (Schema 5, Typ A) und Homolyse der neu entstandenen Bindung, die im zweiten Schritt das Radikalkation des Donors und das neutrale Alken als Produkte liefert. Insgesamt ist diese Sequenz ein geradezu klassisches Beispiel für den Inner-sphere-ET zwischen organischen Substraten. Für das Ethan-Radikalkation C_2H_6^+ als repräsentativem Modell für Kohlenwasserstoff-Radikalkationen kommt der Elektronentransfer zu unge-



Schema 5. Inner-sphere-ET-Mechanismus zwischen ungeladenen Nucleophilen und Radikalkationen von Alkenen (Typ A) sowie von Alkanen (Typ B, C).

ladene Nucleophilen entweder über einen gebundenen Outer-sphere-ET-Übergangszustand (z. B. für PH_3 oder SH_2) oder durch einen zweistufigen Inner-sphere-Mechanismus zustande, der die schrittweise Übertragung von $\text{H}^+/\text{H}^\bullet$ (Schema 5, Typ B) oder von $^+\text{CH}_3/^-\text{CH}_3$ (Typ C) beinhaltet. Der Inner-sphere-Mechanismus wird für NH_3 oder H_2O als Nucleophile festgestellt. Da der einleitende Schritt in diesem Fall einem nucleophilen Angriff auf das Radikalkation entspricht, können wir eine bei den anionischen Systemen erhaltenen Schlußfolgerung bestätigen: „Gebundene“ Übergangszustände für Outer-sphere-ET und nucleophile Substitution schließen sich für das gleiche System aus, aber beide Prozesse gehören zur gleichen mechanistischen Familie in dem Sinne, daß sie sich hinsichtlich struktureller und elektronischer Eigenschaften ähneln. Unabhängig von der Wahl des ET-Reaktionspfades (Outer-sphere oder Inner-sphere) über einen gebundenen Übergangszustand scheint in den meisten Fällen auch ein alternativer Reaktionspfad über ungebundene Outer-sphere-ET-Übergangszustände zu existieren. Diese Alternative wurde für die Nucleophile NH_3 und PH_3 in Kombination mit dem Ethan-Radikalkation untersucht. In beiden Fällen sind die ungebundenen Übergangszustände für Outer-sphere-ET energetisch weniger günstig als die *getrennten* Reaktionspartner und weisen einen deutlich größeren Abstand zwischen den Reaktionspartnern auf ($> 4 \text{ \AA}$). Die Pfade über ungebundene Outer-sphere-ET-Übergangszustände sind daher energetisch wesentlich ungünstiger als eine der beiden anderen Alternativen. Beim Vergleich experimenteller und theoretisch berechneter Daten muß auch die Aktivierungsentropie berücksichtigt werden, die normalerweise für den Pfad über ungebundene Outer-sphere-ET-Übergangszustände deutlich günstiger sein wird.

Ab-initio-Studien an kleinen Modellsystemen sagen voraus, daß Elektronentransferprozesse nicht nur über die traditionell erwarteten Reaktionspfade über ungebundene Outer-sphere- und gebundene Inner-sphere-ET-Übergangszustände erfolgen, sondern daß sich mit dem gebundenen Outer-sphere-ET-Über-

gangszustand in vielen Fällen eine ernstzunehmende, dritte Möglichkeit eröffnet. Diese neue Option weist einige Eigenschaften der Übergangszustände bindungsbildender Reaktionen auf wie klare stereochemische Präferenzen und eine starke Annäherung der Reaktionspartner im Übergangszustand. Unter Berücksichtigung der Dominanz der ET-Reaktionen über gebundene Übergangszustände in den theoretisch untersuchten Systemen erscheint es wünschenswert, daß die Interpretation experimenteller Resultate in Zukunft alle drei hier vorgestellten ET-Mechanismen berücksichtigt. Die Kombination komplementärer experimenteller und theoretischer Methoden erscheint als der sinnvollste Weg, um ein vertieftes Verständnis für Elektronentransferprozesse zu erlangen. Vielversprechende Ansätze zur Zusammenführung theoretischer und experimenteller Studien beinhalten relative Aktivierungsenergien und -entropien sowie kinetische Isotopeneffekte als die besten meßbaren Deskriptoren der Strukturen von Übergangszuständen. Obwohl wir uns hier ausschließlich auf ET-Prozesse in offenschaligen Systemen beschränkt haben, soll nicht unerwähnt bleiben, daß neuere Ergebnisse für den Eielektronentransfer zwischen geschlossenschaligen Substraten^[15] ebenfalls auf „gebundene“ Outer-sphere-ET-Übergangszustände deuten. Demzufolge ist es durchaus möglich, daß die drei hier beschriebenen Grundtypen von ET-Reaktionen für eine allgemeine Klassifizierung von ET-Prozessen geeignet sind.

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Elektronentransfer · Reaktionsmechanismen · Übergangszustände

- [1] a) K. N. Houk, J. Gonzalez, Y. Li, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 81; b) K. N. Houk, Y. Li, J. D. Evansek, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 682.
- [2] a) U. Pidun, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 3008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2817; b) S. Dapprich, G. Ujaque, F. Maseras, A. Lledós, D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11660.
- [3] L. Ebersson, S. S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4484.
- [4] a) L. Ebersson, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1982**, 18, 79; b) *Electron Transfer in Organic Chemistry*, Springer, Heidelberg, **1987**; c) J.-M. Savéant, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, 26, 1; d) B. Speiser, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2623; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2471.
- [5] a) H. Taube, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 315; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 329; b) *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*, Academic Press, New York, **1970**.
- [6] G. N. Sastry, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3290.
- [7] a) N. Kimura, S. Takamuku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 2433; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4087.
- [8] G. N. Sastry, A. C. Reddy, S. Shaik, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1495.
- [9] G. N. Sastry, D. Danovich, S. Shaik, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1098.
- [10] S. S. Shaik, H. B. Schlegel, S. Wolfe, *Theoretical Aspects of Physical Organic Chemistry—The S_N2 Mechanism*, Wiley, New York, **1992**.
- [11] J. Bertran, I. Gallardo, M. Moreno, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5737.
- [12] G. N. Sastry, S. Shaik, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12241.
- [13] A. C. Reddy, G. N. Sastry, S. Shaik, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1717.
- [14] A. C. Reddy, D. Danovich, A. Ioffe, S. Shaik, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1525.
- [15] L. M. Tolbert, J. Bedlek, M. Terapane, J. Kowalik, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2291.