

Sehen schwere Kerne Licht am Ende des Tunnels?

Robert Berger*

Stichwörter:

Carbene · Dichtefunktionalrechnungen · IR-Spektroskopie · Matrixisolation · Tunneleffekt

Der kürzeste Weg zu einem Tal auf der anderen Seite eines Gebirgskamms führt direkt durch den Berg. Diese triviale Feststellung eröffnet klassischen Teilchen jedoch keine neuen Perspektiven, denn gewöhnlich haben diese nur eine Möglichkeit, einen Kamm zu überwinden: über eine geeignete Passstraße. Um diesen Weg auch beschreiten zu können, müssen die Teilchen hinreichend energiereich sein. Bereits 1927 hat Friedrich Hund darauf hingewiesen,^[1] dass die Quantenmechanik ihren Teilchen eine Alternative anbietet: Ganz so als gäbe es einen Tunnel, können quantenmechanische Teilchen mit einer nichtverschwindenden Wahrscheinlichkeit die andere Seite einer endlichen Barriere erreichen – auch wenn ihre Energie geringer ist als die Schwellenenergie des Passes. Im Gegenzug unterliegen quantenmechanische Teilchen der nichtklassischen Reflexion an der Barriere, selbst bei Energien oberhalb der Schwellenenergie.

Im Unterschied zu leichten Teilchen wie Elektronen oder Protonen räumt man schweren Teilchen in der Regel nur eine verschwindend geringe Tunnelwahrscheinlichkeit ein. Zuev et al.^[2] widersprachen kürzlich dieser weithin akzeptierten Auffassung, als sie über Hinweise für einen ausgeprägten Tunneleffekt bei Kohlenstoffkernen in einer chemischen Reaktion mit großer Aktivierungsbarriere berichteten. Diese Beobachtungen sind interessant für das

Verständnis von Quanteneffekten in chemischen Reaktionen.

Dank ihres Wellencharakters können quantenmechanische Teilchen mit endlicher Wahrscheinlichkeit klassisch verbotene Bereiche des Ortsraums erreichen und gegebenenfalls endliche Barrieren durchdringen. Dieser dynamische Vorgang des Durchgangs durch eine Barriere spiegelt sich bereits in den Energieeigenzuständen wider: Betrachten wir beispielsweise ein eindimensionales Problem, so wird ein Teilchen in einem gebundenen Eigenzustand, dessen Energie niedriger als die Höhe der Barriere zwischen zwei Potentialtälern ist, nicht ausschließlich auf ein und derselben Seite der Barriere detektiert werden.^[3] Bei einem symmetrischen Potential wird man Teilchen, die in einem Energieeigenzustand präpariert wurden, unabhängig von der jeweiligen endlichen Barrierenhöhe sogar mit gleicher Wahrscheinlichkeit in den beiden Tälern finden. Im Grenzfall einer hohen Barriere liegen die Eigenzustände bei symmetrischem Potential in nahezu entarteten Paaren aus einem symmetrischen und einem antisymmetrischen Zustand vor, die zur Tunnelaufspaltung im Mikrowellen- und Infrarotspektrum führen. Das Paradebeispiel für dieses Phänomen ist das Ammoniakmolekül. Hund stellte heraus,^[3] dass der Tunneleffekt scheinbar zu einer paradoxen Situation für chirale Moleküle führt, wenn man für diese symmetrische (paritätserhaltende) Potentiale annimmt. Er argumentierte aber, dass, sofern einmal ein entsprechender chiraler Zustand erzeugt wurde, die Umwandlung eines Enantiomers in sein Spiegelbild durch einen Tunnelvorgang Millionen von Jahren oder mehr in Anspruch nehmen würde. Heute geht man eher davon aus, dass fundamentale

paritätsverletzende Wechselwirkungen diese Symmetrie für chirale Moleküle stören und eine kleine Energiedifferenz zwischen den beiden Enantiomeren induzieren. Dies hat ausgeprägte Konsequenzen für die Dynamik chiraler Moleküle (siehe Lit. [4] für eine Übersicht und z. B. Lit. [5] für neuere Berechnungen paritätsverletzender Effekte in chiralen Molekülen).

Dem Tunneleffekt wurde in der Kernphysik besondere Aufmerksamkeit zuteil, als sowohl Gamov^[6] als auch Gurney und Condon^[7] vorschlugen, dass dieser ausschlaggebend für den Kern- α -Zerfall sei. Für eindimensionale Systeme bei hinreichend niedrigen Energien fand Gamov die erste Proportionalitätsbeziehung für den energieabhängigen Transmissionskoeffizient $T(E)$.

$$T(E) \propto \exp\left[-(4\pi/\hbar) \int_a^b \sqrt{2m(V(x)-E)} dx\right] \quad (1)$$

In Gleichung 1 bezeichnet \hbar die Plancksche Konstante, $V(x)$ die ortsabhängige potentielle Energie, E die Gesamtenergie und m die tunnelnde Masse; für $x=a$ und $x=b$ gilt $E=V(a)=V(b)$. Die Tunnelwahrscheinlichkeit hängt demnach stark von der Breite und Höhe der Barriere sowie von der tunnelnden Masse ab. Dies erklärt, warum der Tunneleffekt für leichte Teilchen im Allgemeinen eine viel größere Bedeutung hat als für schwere.

Bei der Entwicklung der Theorie des Übergangszustands, die einen Weg zur Ab-initio-Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bietet, durch Eyring, Evans und Polanyi und andere^[8] (siehe auch Lit. [9]) wurde bereits früh auf die Möglichkeit des Tunnelns durch eine Barriere hingewiesen.

[*] Dr. R. Berger
Institut für Chemie
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin
(Deutschland)
Fax: (+49) 30-314-21102
E-mail:
Robert.Berger@www.chem.tu-berlin.de

Wigner hob in diesem Zusammenhang hervor,^[10,11] dass der Tunneleffekt in zwei Grenzfällen eine entscheidende Rolle spielen: Erstens, wenn Moleküle beinahe über hinreichend viel Energie verfügen, um eine Barriere zu überwinden, und zweitens, wenn die Potentialbarriere dünn und hoch und die Temperatur des Systems sehr niedrig ist. Wigner zufolge sollte der Tunneleffekt im ersten Grenzfall lediglich zu einer kleinen Korrektur der klassisch berechneten Geschwindigkeitskonstante führen (siehe jedoch z. B. Lit. [12]). Abgesehen von Reaktionen, an denen Wasserstoff maßgeblich beteiligt ist, sollte man diese Korrekturen daher bei gewöhnlichen Temperaturen vernachlässigen können.^[11] Für zahlreiche Proton-, Wasserstoffatom- oder Hydridtransferreaktionen wurden in der Tat ausgeprägte Tunnelbeiträge gefunden.^[13] Experimentelle Hinweise auf Tunneleffekte in diesen Reaktionen werden meist aus der direkten Messung der Tunnelaufspaltung in Infrarot- oder Mikrowellenspektren, aus Nichtlinearitäten in den Arrhenius-Auftragungen ($\ln k \cdot T^{-1}$ -Diagrammen), aus ungewöhnlichen Verhältnissen der Proton- zu den Deuterium- oder Tritium-Arrhenius-Koeffizienten oder aus ausgeprägten und temperaturabhängigen kinetischen Isotopeneffekten erhalten (siehe jedoch Lit. [14] für jüngste Untersuchungen zu kinetischen Isotopeneffekten in Protontransferreaktionen, bei denen mehrere Protonen gleichzeitig verschoben werden).

Im Prinzip tragen alle Kerne eines Systems zu einem gewissen Anteil zur Tunnelbewegung bei, und es scheint daher oft nicht gerechtfertigt, den Gesamtprozess einem Tunnelvorgang nur eines Kernes zuzuschreiben. Aber selbst wenn man von diesen Schwierigkeiten absieht, sind Reaktionen dünn gesät, bei denen Hinweise auf einen Schweratom-Tunneleffekt vorliegen, und die ange-

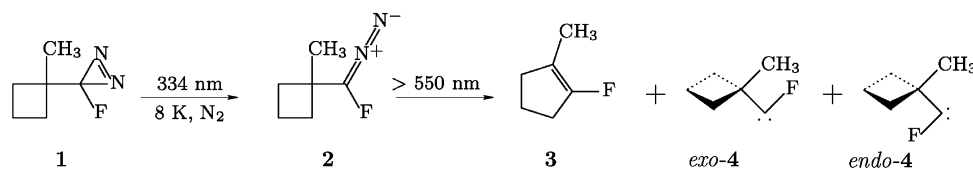
fährten Beispiele sind zumindest umstritten (siehe Lit. [15–19] für eine Diskussion von Schweratom-Tunneleffekten in der Cyclobutadien-Automerisation (Lit. [20]) und die etwas skeptischere Sicht in Lit. [21] für Tunneleffekte in Isonitrosylchlorid sowie Lit. [22–25] für andere Vorschläge zu Schweratom-Tunneleffekten). Gewöhnlich ist für diese Systeme der Mechanismus entscheidend, den Wigner für dominierend bei tiefen Temperaturen befunden hat: Dünne, hohe Barrieren führen zu einer schwachen Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante. Wigner argumentierte jedoch, dass die Geschwindigkeitskonstante unter diesen Bedingungen zu gering sei, um praktische Bedeutung zu erlangen.

Die Ergebnisse von Zuev et al.^[2] widersprechen dieser Interpretation: Die Autoren schreiben die beobachtete Ringerweiterungsreaktion einem Kohlenstoffatom-Tunnelprozess zu. Die Bestrahlung von 3-(1-Methylcyclobutyl)-3-fluordiazirin (**1**, Schema 1) mit UV-Licht ($\lambda = 334$ nm) bei 8 K in einer N_2 -Matrix führte zu einer starken IR-Absorption bei 2027 cm^{-1} , die 1-(Diazofluormethyl)-1-methylcyclobutan (**2**) zugeschrieben wurde. Bei der anschließenden Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda > 550$ nm) wandelte sich diese Verbindung zum Teil in 1-Fluor-2-methylcyclopenten (**3**) um, das durch Vergleich mit dem IR-Spektrum einer authentischen Probe identifiziert wurde. Außerdem erschienen mehrere intensive IR-Signale bei ca. 1100 cm^{-1} , die durch einen Vergleich mit berechneten IR- und UV/Vis-Absorptionen sowie angesichts der Folgereaktionen dem *exo*- und *endo*-Isomer von (1-Methylcyclobutyl)fluorcarben (**4**) zugeordnet wurden. Bei der Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda = 436$ nm) wandelte sich **4** schnell in das Cyclopentenderivat **3** um. Diese Reaktion lief aber bei 8 K – langsam – auch unter Lichtausschluss

ab. Die Intensitätsänderungen der beiden starken IR-Banden für *exo*- und *endo*-**4** und die Intensitätszunahme der IR-Absorption für die C=C-Streckfundamentalschwingung zeigte die Umwandlung von **4** zu **3** an.

Diese Ergebnisse wurden wie folgt interpretiert: In der Stickstoffmatrix bei 8 K reagierte *endo*-**4** praktisch nicht, während *exo*-**4**, das für die intramolekulare Carbeninsertion in die C-C- σ -Bindung richtig orientiert scheint, eine langsame Reaktion mit einer Kinetik näherungsweise erster Ordnung einging. Die Geschwindigkeitskonstante für diesen Prozess beträgt $k(8\text{ K}) \approx 4 \times 10^{-6}\text{ s}^{-1}$. Bei 16 K wurde das *exo*-Konformer anfänglich zwölfmal schneller als bei 8 K abgebaut, aber aufgrund von Abweichungen von der Kinetik erster Ordnung – ein Phänomen, das z. B. durch unterschiedliche Reaktionsbarrieren in den Matrixplätzen hervorgerufen werden kann^[26] – fiel die Geschwindigkeitskonstante $k(16\text{ K})$ auf $2 \times k(8\text{ K})$ ab. Das *endo*-Konformer reagierte bei dieser Temperatur ebenfalls: Die Geschwindigkeitskonstante sank von anfänglich $6 \times 10^{-6}\text{ s}^{-1}$ nach einem Umsatz von 65 % auf $1 \times 10^{-6}\text{ s}^{-1}$. Bei 25 K wurden beide Konformere von **4** zehnmal so schnell abgebaut wie bei 16 K.

In einer Argonmatrix reagierten beide Konformere von **4** bereits bei 8 K. Der Abbau von *exo*-**4** ($k(8\text{ K}) \approx 4 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$) verlief bei 16 K ungefähr doppelt so schnell. Diese relativ schwache Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Verdoppelung der Temperatur scheint inkonsistent mit einem thermisch aktivierten Prozess zu sein. Daher postulierten die Autoren, dass die Ringerweiterung des Fluorcarbens **4** über einen Kohlenstoffatom-Tunnelprozess abläuft. Die experimentell beobachtete Zunahme der Geschwindigkeitskonstante mit der Temperatur im Tieftemperaturbereich wurde Umgebungseffekten zugeschrieben, die die Lebensdauer



Schema 1. Die photochemische Umwandlung von matrixisoliertem **1** führt unter anderem zu *exo*- und *endo*-(1-Methylcyclobutyl)fluorcarben (*exo*- und *endo*-**4**).

des Carbens beeinflussen – insbesondere einer Erweichung der Matrix.

Der postulierte Schweratom-Tunneleffekt wurde durch quantenchemische Rechnungen gestützt. Als Reaktionsenthalpie für die Ringerweiterung erhielt man $\Delta_r H_0^0 = -328 \text{ kJ mol}^{-1}$ und als Aktivierungsenthalpie $\Delta^\ddagger H_0^0 = 27 \text{ kJ mol}^{-1}$ (DFT-Rechnungen: modifiziertes Perdew-Wang-Hybridfunktional mit einem für die Kinetik angepassten Parameter (MPW1K), 6-31+G(d,p)-Basissatz). Diese Barriere scheint zu hoch, um bei $T < 25 \text{ K}$ durch thermische Aktivierung überwunden zu werden. Direkte Dynamikrechnungen im Rahmen der kanonischen variationellen Theorie des Übergangszustands^[27] ergaben im Tieftemperaturgrenzfall eine Geschwindigkeitskonstante von ca. $9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, wenn Tunnelbeiträge berücksichtigt wurden (hier im Rahmen der Näherung einer geringen Krümmung des Tunnelpfades, siehe Lit. [28]). Berechnungen ohne Tunnelbeiträge führten bei 8 K zu einer um den Faktor 10^{152} geringeren Geschwindigkeitskonstante. Dieses beeindruckende Verhältnis ist lediglich eine Konsequenz daraus, dass der Tieftemperaturgrenzwert für den Tunnelprozess endlich ist, während er für das klassische Überwinden der Bar-

riere verschwindet. Bei 8 K geht der Tunnelvorgang den Berechnungen zufolge nahezu ausschließlich vom Schwingungsgrundzustand aus, der erste angeregte Zustand in der Tunnelkoordinate trägt nur zu etwa 0.04 % zur Geschwindigkeitskonstante bei. Abbildung 1 zeigt die schwingungsadiabatische Potentialkurve zusammen mit repräsentativen Molekülstrukturen entlang des Reaktionspfades. Offensichtlich geht der angedeutete Tunnelvorgang mit einer ausgeprägten Bewegung der Schweratome einher.

Wie Wigner herausstellte, hängt die Geschwindigkeitskonstante in diesem Temperaturbereich wegen des Tunnelprozesses nur wenig von der Temperatur ab. Den Berechnungen zufolge weicht die Geschwindigkeitskonstante bei $T < 20 \text{ K}$ um weniger als 10 % vom Tieftemperaturlimit ab. Die Arrhenius-Aktivierungsenergie E_a steigt von $3 \times 10^{-4} \text{ (8 K)}$ über 1.2 (40 K) auf $23.6 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (150 K)}$. Bei 216 K ist der Beitrag des klassischen Überwindens der Barriere zur Geschwindigkeitskonstante dem quantenmechanischen Tunnelbeitrag vergleichbar, und bei Raumtemperatur ist der klassische Prozess dreimal stärker gewichtet als der Tunnelprozess. Diese Rechnungen zeigen

deutlich, dass auch der Tunnelvorgang durch Temperatursteigerung aktiviert wird, weil die Barrieren in höheren Schwingungszuständen oft schmaler sind und der Tunnelvorgang somit wahrscheinlicher wird.

Wenn die zugrunde liegenden Potentialflächen die relevante Energetik der Reaktion wiedergeben, so sollte ein Tunnelereignis schwerer Kerne als dominierender dynamischer Prozess zur Tieftemperatur-Ringerweiterung von (1-Methylcyclobutyl)fluorcarben beitragen. Im Unterschied zu den meisten anderen Systemen, für die Schweratom-Tunneleffekte vorgeschlagen wurden, können Beiträge von elektronischen Triplettzuständen für das Fluorcarben **4** vermutlich vernachlässigt werden, da die Energien der Triplettzustände in Fluorcarbenen für gewöhnlich hinreichend hoch sind. Wenngleich eine strenge Behandlung des Tunneleffekts im Prinzip die Lösung der volldimensionalen rovibratorischen Schrödinger-Gleichung erfordert, können die wesentlichen Eigenschaften oft erfolgreich mit Reaktionspfad- und Reaktionsflächen-Hamiltonoperator-Ansätzen wiedergegeben werden (z. B. Lit. [29] für Berechnungen der Torsions-Tunnelaufspaltung in Wasserstoffperoxid).

Die Übereinstimmung der Größenordnungen von berechneten und gemessenen Geschwindigkeitskonstanten in der von Zuev et al. untersuchten Reaktion liefert weitere Hinweise. Für einen detaillierteren Vergleich mit den quantenchemischen Berechnungen, die die Effekte des umgebenden Mediums vernachlässigen, müssen jedoch die Ursachen quantifiziert werden, die im Experiment zu Abweichungen von der Kinetik erster Ordnung führen. Hierfür sollte besonders die Umwandlung von *endo*- zu *exo*-**4** in einer verbesserten Modellierung erfasst werden. Experimente mit anderen Matrices könnten den Verdacht erhärten, dass Matrixerweichungseffekte bei der beobachteten Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante eine Rolle spielen. Mithilfe von Experimenten bei $T > 40 \text{ K}$ könnte die theoretisch vorausgesagte, deutliche Zunahme der Arrhenius-Aktivierungsenergie bestätigt werden. Einige indirekte Hinweise wurden bereits durch die Untersuchung des Chloranalogons von **1** erhalten. Zuev et al. konnten

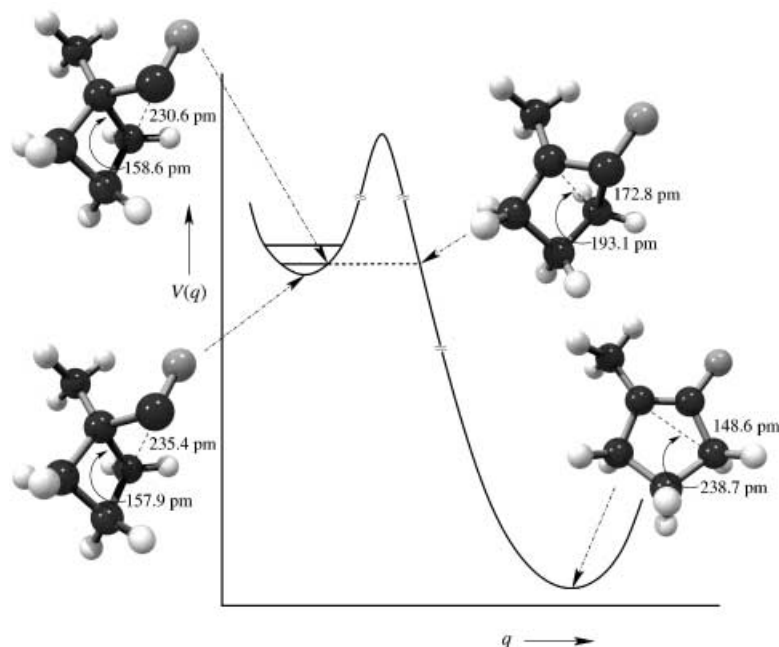


Abbildung 1. Repräsentative Strukturen entlang des Reaktionspfades q für die Ringerweiterung von (1-Methylcyclobutyl)fluorcarben (**4**). Das Diagramm ist Abbildung 3 aus Lit. [2] nachempfunden (C schwarz, F grau, H weiß).

dabei kein Cyclobutylchlorcarben nachweisen, das dem Fluorcarben **4** entsprechende. Quantenchemische Rechnungen ergaben für Cyclobutylchlorcarben eine so große Tunnelwahrscheinlichkeit, dass die Geschwindigkeitskonstante bei 8 K ungefähr $1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ betragen sollte. Damit liefe die Reaktion zum 1-Chlor-2-methylcyclopenten zu schnell ab, als dass man sie in diesem Experiment beobachten könnte.

Der Tunneleffekt gilt ein Dreivierteljahrhundert nach seiner Einführung durch Friedrich Hund noch immer als einer der faszinierendsten Quanteneffekte. Quantenphänomene in schweren Systemen können Antworten liefern auf fundamentale Fragen, die die langfristige Perspektive einer Präparation von Superpositionszuständen für schwere Kerne oder sogar makroskopische Objekte einschließen. Zuev et al. haben mit ihrer aktuellen Untersuchung Hinweise dafür geliefert, dass es auch für schwere Kerne Licht am Ende des Tunnels gibt. Ihre Arbeit ist damit möglicherweise ein wichtiger Schritt auf dem Weg zu einem besseren Verständnis von Quantenphänomenen in der Chemie.

- [1] F. Hund, *Z. Phys.* **1927**, *40*, 742–764.
- [2] P. Zuev, R. Sheridan, T. Albu, D. Truhlar, D. Hrovat, W. Borden, *Science* **2003**, *299*, 867–870.
- [3] F. Hund, *Z. Phys.* **1927**, *43*, 805–826.
- [4] a) M. Quack, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 588–604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 571–586; b) M. Quack, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4812–4825; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4618–4630.
- [5] a) R. Berger, M. Quack, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3148–3158; b) R. Berger, M. Quack, *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 57–60; c) J. Laerdahl, P. Schwerdtfeger, *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 60–62; d) R. Berger, M. Quack, G. Tschumper, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 1919–1950; e) M. Quack, J. Stohner, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3807–3810; f) J. Laerdahl, P. Schwerdtfeger, H. Quiney, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3811–3814; g) R. Berger, M. Quack, J. Stohner, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1716–1719; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1667–1670; h) R. Berger, M. Gottselig, M. Quack, M. Willeke, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4342–4345; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4195–4198; i) M. Gottselig, D. Luckhaus, M. Quack, J. Stohner, M. Willeke, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 1846–1861; j) T. Kitayama, H. Kiyonaga, K. Morishashi, O. Takahashi, O. Kikuchi, *J. Mol. Struct.* **2002**, *589–590*, 183–193; k) A. Hennum, T. Helgaker, W. Klopper, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *354*, 274–282; l) R. Berger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 12–17; m) P. Schwerdtfeger, J. Gierlich, T. Bollwein, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1331–1334; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1293–1296; n) F. Faglioni, P. Lazzeretti, *Phys. Rev. A* **2003**, *67*, 032101; o) G. Laubender, R. Berger, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 395–399; p) A. Soncini, F. Faglioni, P. Lazzeretti, *Phys. Rev. A* **2003**, *68*, 033402.
- [6] G. Gamov, *Z. Phys.* **1928**, *51*, 204–212.
- [7] R. Gurney, E. Condon, *Phys. Rev.* **1929**, *33*, 127–140.
- [8] a) H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107; b) M. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1935**, *31*, 857.
- [9] Übersichten über die historische Entwicklung der Theorie des Übergangszustands und über gegenwärtige Perspektiven: a) K. Laidler, M. King, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2657–2664; b) W. Miller, *Faraday Discuss.* **1998**, *110*, 1–21; c) G. Petersson, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *103*, 190–195; d) B. Garrett, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *103*, 200–204.
- [10] E. Wigner, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1932**, *19*, 203–216.
- [11] E. Wigner, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 29–41.
- [12] J. Troe in *Tunneling*, Vol. 19 (Hrsg.: J. Jortner, B. Pullman), Reidel, Dordrecht, **1986**, S. 149–164.
- [13] Eine aktuelle Übersicht über Proton- und Wasserstoffatomtransferreaktionen in kondensierter Phase: M. Basilevsky, M. Verner, *Russ. Chem. Rev.* **2003**, *72*, 1–33.
- [14] Z. Smedarchina, W. Siebrand, A. Fernandez-Ramos, Q. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 243–251.
- [15] B. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1700–1701, zit. Lit.
- [16] A. Orendt, B. Arnold, J. Radziszewski, J. Facelli, K. Malsch, H. Strub, D. Grant, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2648–2650.
- [17] B. Arnold, J. Radziszewski, A. Campion, S. Perry, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 692–694.
- [18] G. Maier, R. Wolf, H. Kalinowski, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 764–766; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 738–740.
- [19] P. Carsky, J. Michl, *Theor. Chim. Acta* **1992**, *84*, 125–133.
- [20] A. Hallou, L. Schriver-Mazzuoli, A. Schriver, P. Chaquin, *Chem. Phys.* **1998**, *237*, 251–264.
- [21] G. Maier, H. Reisenauer, M. de Marco, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 800–808.
- [22] H. Frei, G. Pimentel, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 3355–3360.
- [23] M. Sponsler, R. Jain, F. Coms, D. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2240–2252.
- [24] W. Sander, G. Bucher, F. Reichel, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5311–5322.
- [25] S. Buchwalter, G. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4688–4694.
- [26] W. Siebrand, T. Wildman, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 238–243.
- [27] D. Truhlar, B. Garrett, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1984**, *35*, 159–189.
- [28] Y. Liu, G. Lynch, T. Truong, D. Lu, D. Truhlar, B. Garrett, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2408–2415, zit. Lit.
- [29] a) B. Fehrensens, D. Luckhaus, M. Quack, *Z. Phys. Chem.* **1999**, *209*, 1–19; b) D. Luckhaus, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 1329–1347; c) S. Carter, N. Handy, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 987–993; d) R. Chen, G. Ma, H. Guo, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*, 567–574; e) V. Benderskii, I. Irgibaeva, E. Vetoshkin, H. Trommsdorff, *Chem. Phys.* **2000**, *262*, 369–391; f) J. Koput, S. Carter, N. Handy, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 8345–8350; g) Y. Guo, D. Thompson, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 8374–8377.