

**Stichworte:** Fluoreszenzspektroskopie · Metall-Metall-Mehr-fachbindungen · Photochemie · Zwitterionische Zustände

- [1] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **1932**, *41*, 751.
- [2] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **1936**, *50*, 1028.
- [3] a) L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 92; b) W. G. Dauben, L. Salem, N. J. Turro, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 41; c) L. Salem, *Pure Appl. Chem.* **1973**, *33*, 317; d) V. Bonačić-Koutecký, J. Koutecký, J. Michl, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 170.
- [4] W. G. Dauben, M. S. Kellogg, J. I. Seeman, N. D. Vietmeyer, P. H. Wendschuh, *Pure Appl. Chem.* **1973**, *33*, 197, zit. Lit.; siehe auch: N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA, 1991.
- [5] C. L. Schilling, E. F. Hilinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2296; J. Morais, J. Ma, M. B. Zimmt, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3885; J. Ma, M. B. Zimmt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9723.
- [6] D. S. Engebretson, J. M. Zaleski, G. E. Leroi, D. G. Nocera, *Science* **1994**, *265*, 759.
- [7] F. A. Cotton, M. W. Extine, T. R. Felthouse, B. W. S. Kolthammer, D. G. Lay, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4040.
- [8] W. C. Troplier, H. B. Gray, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 233; Beispiele: C. D. Cowman, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8177; M. D. Hopkins, H. B. Gray, *ibid.* **1984**, *106*, 2468; M. D. Hopkins, H. B. Gray, V. M. Miskowski, *Polyhedron* **1987**, *4*, 705; V. M. Miskowski, H. B. Gray, M. D. Hopkins, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2085.
- [9] F. A. Cotton, P. E. Fanwick, L. D. Gage, B. Kalbacher, D. S. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5642; P. E. Fanwick, D. S. Martin, F. A. Cotton, T. R. Webb, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2103.
- [10] J. R. Winkler, D. G. Nocera, T. L. Netzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4451; H. W. Huang, D. S. Martin, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 96.
- [11] Eine vollständige Übersicht bietet: F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 2. Aufl., Clarendon Press, Oxford, 1993, Kap. 10.
- [12] P. J. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7007; F. A. Cotton, X. Feng, *ibid.* **1993**, *115*, 1074.
- [13] B. E. Bursten, T. W. Clayton, Jr., *J. Cluster Sci.* **1994**, *5*, 157.
- [14] L. Noddeman, J. G. Norman, Jr., *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4903; W. C. Troplier, *J. Chem. Ed.* **1980**, *57*, 424; B. E. Bursten, D. L. Clark, *Polyhedron* **1987**, *6*, 695.
- [15] M. D. Hopkins, T. C. Zietlow, V. M. Miskowski, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 510.
- [16] F. A. Cotton, J. L. Eglin, B. Hong, C. A. James, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4915; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2104.
- [17] S. H. Lin, Y. Fujimura, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *Multiphoton Spectroscopy of Molecules*, Academic Press, Orlando, FL, USA, **1984**, Kap. 4.
- [18] P. R. Monson, W. M. McClain, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 29; W. M. McClain, *ibid.* **1971**, *55*, 2789; M. A. Nascimento, *Chem. Phys.* **1983**, *74*, 51.
- [19] C. M. Partigianoni, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2033; siehe auch: D. G. Nocera, *J. Cluster Sci.* **1994**, *5*, 185; C. M. Partigianoni, I.-J. Chang, D. G. Nocera, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97*, 105.
- [20] F. A. Cotton, N. F. Curtis, C. B. Harris, B. F. G. Johnson, S. J. Lippard, J. T. Mague, W. R. Robinson, J. S. Wood, *Science* **1964**, *145*, 1305.

## Konische Durchdringungen und der Mechanismus von Singulett-Photoreaktionen

Martin Klessinger\*

Der Reaktionsweg einer nichtadiabatischen Photoreaktion beginnt auf der Potentialfläche des angeregten Zustandes ( $S_1$ ) im Franck-Condon-Bereich oder bei einem spektroskopischen Minimum des Eduktes und endet auf der Grundzustandsfläche ( $S_0$ )

beim Gleichgewichtsmimum des Produktes. Die beiden Teilschritte auf der  $S_1$ - und der  $S_0$ -Fläche sind durch einen Reaktionstrichter (funnel)<sup>[1]</sup> verknüpft, der einen strahlungslosen Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand ermöglicht (Abb. 1). Lange Zeit wurde angenommen, daß die Kreuzung (Berühring) der Potentialflächen im Bereich des Trichters zumindest schwach vermieden ist.

In den letzten Jahren zeigte sich jedoch, daß bei einer Vielzahl anorganischer<sup>[2]</sup> und organischer Systeme<sup>[3]</sup> echte Kreuzungen von Potentialflächen

auftreten, die als konische Durchdringungen<sup>[4]</sup> bezeichnet werden. Heute muß man davon ausgehen, daß die meisten nichtadiabatischen Singulett-Photoreaktionen über solche konischen Durchdringungen verlaufen.

Eine konische Durchdringung läßt sich wie folgt definieren: Trägt man die Energie gegen die  $F$  Kernkoordinaten ( $F = 3N - 6$ ) auf, so schneiden sich zwei Zustände, selbst wenn sie die gleiche Symmetrie haben, entlang einer ( $F-2$ )-dimensionalen Hyperlinie<sup>[5]</sup>. Während die Energien beider Zustände für jeden Punkt dieses ( $F-2$ )-dimensionalen Durchschneidungsraumes gleich sind, hebt eine Bewegung entlang der restlichen beiden linear unabhängigen Koordinaten  $x_1$  und  $x_2$  die Entartung auf. Trägt man die Energien der beiden Zustände gegen diese beiden geometrischen Variablen (sie sind eine Kombination von Bindungslängen, Bindungswinkel usw.) auf, haben die Potentialflächen daher die Form eines Doppelkegels, wie dies in Abbildung 1 dargestellt ist.

Der Gradientendifferenzvektor  $x_1$  ist durch Gleichung (a) definiert; in dieser Richtung ist die Differenz der Steigungen der

$$x_1 = \partial(E_0 - E_1)/\partial q \quad (a)$$

$S_1$ - und  $S_0$ -Flächen am größten. Der nichtadiabatische Kopplungsvektor  $x_2$  ist durch Gleichung (b) gegeben; eine Kernbewe-

$$x_2 = \langle \Psi_0 | \partial \Psi_1 / \partial q \rangle \quad (b)$$

gung in dieser Richtung führt zur stärksten Mischung der beiden adiabatischen Zustände an der Kegelspitze. Sind die Sym-

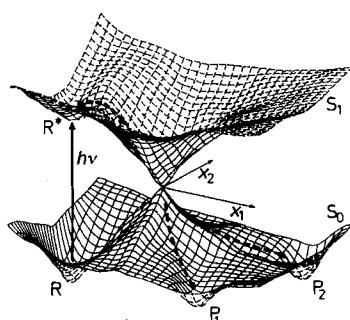


Abb. 1. Schematische Darstellung der Potentialflächen des Grundzustandes ( $S_0$ ) und des angeregten Zustandes ( $S_1$ ) des Reaktanten R einer nichtadiabatischen Photoreaktion. Je nachdem wie die klassischen Trajektorien in den Bereich der konischen Durchdringung eintreten, können auf der  $S_0$ -Fläche unterschiedliche Täler erreicht werden, die zu den Produkten  $P_1$  oder  $P_2$  führen.

zeigte sich jedoch, daß bei einer Vielzahl anorganischer<sup>[2]</sup> und organischer Systeme<sup>[3]</sup> echte Kreuzungen von Potentialflächen

[\*] Prof. Dr. M. Klessinger

Organisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 40, D-48149 Münster  
Telefax: Int. + 251/83-9773

## HIGHLIGHTS

metrien der elektronischen Wellenfunktionen  $\Psi_0$  und  $\Psi_1$  an der Kegelspitze unterschiedlich, so ist  $x_2$  die Koordinate, welche die Symmetrie erniedrigt und zu einer Mischung der Zustände führt. Die Vektoren  $x_1$  und  $x_2$  sind oft nahezu orthogonal. An der Kegelspitze sind die Gradienten der sich berührenden Flächen nicht gleich Null, wie dies für einen echten stationären Punkt der Fall ist, jedoch verschwinden für die optimierte Geometrie der konischen Durchdringung die Projektionen der Gradienten auf den zur  $x_1, x_2$ -Ebene komplementären ( $F-2$ )-dimensionalen Unterraum. Im  $F$ -dimensionalen Raum erkennen Gradientenverfahren zur Geometrieeoptimierung daher die Spitze des Trichters nicht als ein Minimum der  $S_1$ -Fläche, obwohl diese Spitze den Punkt tiefster Energie darstellt (sofern nicht der Kegel sehr stark gekippt ist).

Für den Mechanismus einer Photoreaktion hat der Trichter einer konischen Durchdringung eine ähnliche Bedeutung wie für den einer thermischen Reaktion der Übergangszustand<sup>[31]</sup>. Beide beschreiben die "reaktive Konformation" des Systems. Der Übergangszustand einer thermischen Reaktion entspricht dem Punkt auf der Potentialfläche, an dem die Wahrscheinlichkeit des Übergangs vom Edukt- zum Produktminimum am größten ist. Eine konische Durchdringung stellt den Bereich der Potentialfläche des angeregten Zustandes dar, in dem der Übergang zum Grundzustand am wahrscheinlichsten ist. Nach dem Überqueren des Übergangszustands wird die Bewegung durch einen Vektor  $q_R$  (die Normalkoordinate der imaginären Schwingungsfrequenz) charakterisiert, der dem Reaktionsweg über den Sattelpunkt entspricht. Bei einer konischen Durchdringung dagegen gibt es zwei linear unabhängige Richtungen  $x_1$  und  $x_2$ , und in unmittelbarer Nähe der Kegelspitze kann der Reaktionsweg jeder Richtung in der  $x_1, x_2$ -Ebene folgen und so verschiedene Produktäler der  $S_0$ -Fläche erreichen.

Die Dynamik der Kernbewegung einer nichtadiabatischen Photoreaktion lässt sich anhand der schematischen Darstellung in Abbildung 1 diskutieren. Nach der Absorption eines Photons bewegt sich das System auf der Potentialfläche des angeregten Zustandes entlang klassischer Trajektorien durch Täler und über eventuelle Übergangszustände zur konischen Durchdringung hin. Dabei ist der Energieunterschied zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand zunächst groß, um einen Übergang zu ermöglichen. Dieser erfolgt vielmehr am Ende des Weges im Bereich der konischen Durchdringung. Die durch die Kegelspitze verlaufenden Trajektorien folgen ungestört dem steilsten Teil der Kegelwand. Dabei führt die in Kernbewegung umgewandelte elektronische Energie zu einer Beschleunigung im wesentlichen in Richtung des  $x_1$ -Vektors. Trajektorien, welche die Kegelspitze verfehlen, haben eine gewisse Wahrscheinlichkeit auf der  $S_1$ -Fläche zu bleiben. Im Falle eines Sprunges auf die  $S_0$ -Fläche wird die Energiedifferenz zwischen den beiden Potentialflächen in Kernbewegung in Richtung des  $x_2$ -Vektors umgewandelt (nichtadiabatische Kopplung). Für eine genaue Bestimmung der Komponenten der Bewegung entlang  $x_1$  und  $x_2$  und damit der Quantenausbeute der verschiedenen Produkte sind detaillierte Berechnungen der Dynamik erforderlich, die bisher nur für einfache Modellsysteme durchgeführt wurden<sup>[6]</sup>.

Die wichtigste Konsequenz dieser Erweiterung des bisher akzeptierten Oosterhoff-Modells<sup>[7]</sup> ist die Tatsache, daß der  $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang nicht am "pericyclischen Minimum" (das tatsächlich ein Übergangszustand zwischen zwei gegebenenfalls sym-

metrieäquivalenten konischen Durchdringungen sein kann, vgl. Abb. 2) erfolgt, sondern bei Geometrien geringerer Symmetrie<sup>[3a]</sup>. Es sind Verfahren entwickelt worden, um die Minima des ( $F-2$ )-dimensionalen Durchschneidungsraumes zu ermitteln und die genauen Geometrien der konischen Durchdringungen zu bestimmen<sup>[8]</sup>. Anhand einfacher Modelle lassen sich die wahrscheinlichen Geometrien für konische Durchdringungen vorhersagen. So folgt aus dem Zwei-Elektronen-zwei-Orbitale-Modell für Diradikaloide<sup>[9]</sup>, daß eine Störung  $\delta$ , welche eine Aufspaltung der im perfekten Diradikal entarteten Orbitale bewirkt, die Energiedifferenz zwischen den Zuständen  $S_1$  und  $S_0$  erniedrigt. Für einen bestimmten Wert  $\delta = \delta_0$ , den man als kritisch-heterosymmetrischen Fall bezeichnet<sup>[9]</sup>, ist diese Energiedifferenz gleich Null, und es ergibt sich eine konische Durchdringung.

So sind beim 90°-verdrillten Ethylen die p-Orbitale orthogonal und entartet; die pericyclische Geometrie entspricht einem perfekten Diradikal mit einer sehr großen Energiedifferenz zwischen  $S_1$  und  $S_0$ . Durch Ersatz einer der  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch eine elektronegativere Gruppe wird das perfekte Diradikal in ein heterosymmetrisches Diradikaloid überführt, und beim 90°-verdrillten Formaldiminium-Ion  $\text{H}_2\text{C}^+ = \text{NH}_2$  liegt gerade der kritisch-heterosymmetrische Fall vor: Die Energiedifferenz verschwindet, und es resultiert eine konische Durchdringung<sup>[10]</sup>. Bei der photochemischen [2 + 2]-Cycloaddition wird durch eine rhomboidale Verzerrung der pericyclischen Geometrie die Entartung der lokalisierten, nichtbindenden Orbitale des Cyclobutadien-ähnlichen perfekten Diradikals aufgehoben. Dadurch wird die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen so weit vermindert, daß schließlich eine konische Durchdringung erreicht wird (Abb. 2). Zum gleichen Ergebnis führt ein qualitati-

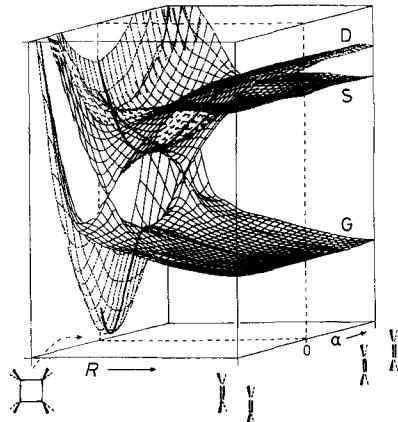


Abb. 2. Schematische Darstellung der Potentialflächen für die photochemische Ethylenimerisierung in Abhängigkeit vom zwischenmolekularen Abstand  $R$  und vom Winkel  $\alpha$ , der die Abweichung von der rechtwinkligen Anordnung angibt. G, S und D bezeichnen die Flächen, die im  $2 \times 2$  CI-Modell durch die Grund-, die einfach bzw. die doppelt angeregte Konfiguration beschrieben werden. Für  $\alpha = 0$  sind die dem Oosterhoff-Modell entsprechenden Potentialkurven eingezeichnet.

ves Modell, das Bernardi, Olivucci, Robb und Mitarbeiter<sup>[11]</sup> zur Diskussion und Vorhersage der Geometrie der konischen Durchdringung entwickelt und anhand von ab-initio-Rechnungen überprüft haben<sup>[3a]</sup>. Für die Photoreaktionen von Butadien<sup>[3b]</sup> fanden sie Geometrien der konischen Durchdringung, die einem verdrillten Quasitetraradikal entsprechen und sich

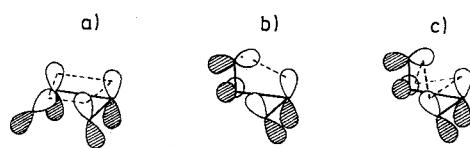
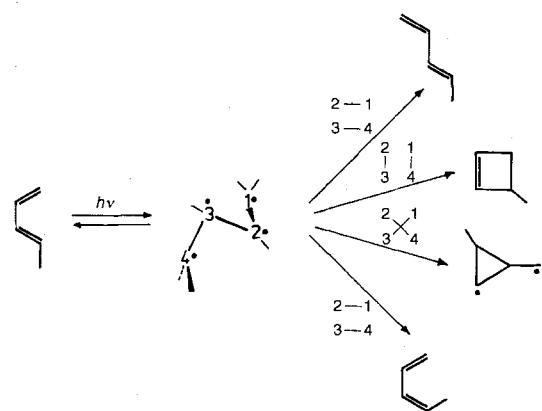


Abb. 3.  $\pi$ -Orbital-Wechselwirkungen in Butadien. a) Peripherie Wechselwirkungen entlang des Perimeters an der Geometrie hoher Symmetrie für die disrotatorische pericyclische Reaktion, b) diagonale und c) peripherie Wechselwirkungen an der Geometrie der konischen Durchdringung.

durch eine Kombination pericyclischer und diagonaler Wechselwirkungen zwischen den an der Reaktion beteiligten Orbitalen erklären lassen (Abb. 3). Daß die Rückkehr auf die  $S_0$ -Fläche durch eine konische Durchdringung bei einer infolge diagonaler Wechselwirkungen verzerrten pericyclischen Geometrie erfolgt, wurde zuerst durch Modellrechnungen am  $H_4$ -System nahegelegt<sup>[1,2]</sup>. Die in Schema 1 dargestellten Möglichkeiten der Bindungsbildung durch unterschiedliche Kopplung der vier Elektronen zeigen, wie verschiedene Photoprodukte ausgehend von der gleichen konischen Durchdringung entstehen können<sup>[3j, 3k]</sup>.



Scheme 1.

In den letzten Jahren wurden echte konische Durchdringungen für eine große Vielfalt von Photoreaktionen durch ab-initio Rechnungen nachgewiesen<sup>[2, 3]</sup>, wodurch gezeigt wurde, daß dieses bis vor kurzem als unwahrscheinlich angesehene Phänomene bei nichtadiabatischen Photoreaktionen eher die Regel als die Ausnahme ist<sup>[1,3]</sup>. Substituenten können erstens den Reaktionsweg im angeregten Zustand bis zur konischen Durchdringung, zweitens die geometrische Struktur an der konischen Durchdringung und drittens die Dynamik des Zustandssprunges sowie die Reaktionswege im Grundzustand be-

einflussen. Erste Untersuchungen der Einflüsse von Substituenten auf die Photochemie von Butadien<sup>[3l]</sup> und die photochemische [2 + 2]-Cycloaddition<sup>[14]</sup> zeigen, daß alle drei Effekte eine Rolle spielen können.

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Diradikaloide · Konische Durchdringung · Pericyclische Reaktionen · Photochemie

- [1] a) J. Michl, *Mol. Photochem.* **1972**, *4*, 243, 257, 287; b) J. Michl, V. Bonačić-Koutecký, *Electronic Aspects of Organic Photochemistry*, Wiley, New York, 1990.
- [2] O.; a) G. J. Atchity, S. S. Xantheas, S. T. Elbert, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 8054.  $O_3^+$ ; b) H. Müller, H. Köppel, L. S. Cederbaum, T. Schmelz, G. Chambaud, P. Rosmus, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 599.  $H_2 + He$ ; c) M. R. Mana, D. R. Yarkony, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 4473.  $H^+ + NO$ ; d) *ibid.* **1992**, *97*, 715.
- [3] Ethylenimerisierung: a) F. Bernardi, S. De, M. Olivucci, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1737. Valenzisomerisierungen von Benzol und Pyrazin; b) I. J. Palmer, M. Olivucci, F. Bernardi, M. A. Robb, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5081; c) I. J. Palmer, I. N. Ragazos, F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 673; d) A. L. Sobolewski, C. Woywod, W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5627; e) W. Domcke, A. L. Sobolewski, C. Woywod, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *203*, 220. Ringöffnung alkylsubstituierter Cyclobutene; f) F. Bernardi, M. Olivucci, I. N. Ragazos, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2752. Sigmatrope Umlagerungen von But-1-en; g) F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb, G. Tonachini, *ibid.* **1992**, *114*, 5805. Photoreaktionen von Ergosterin; h) F. Bernardi, M. Olivucci, I. N. Ragazos, M. A. Robb, *ibid.* **1992**, *114*, 8211. Di- $\pi$ -Methanumlagerung; i) M. Reguero, F. Bernardi, J. Jones, M. Olivucci, I. N. Ragazos, M. A. Robb, *ibid.* **1993**, *115*, 2073. Butadien; j) M. Olivucci, I. N. Ragazos, F. Bernardi, M. A. Robb, *ibid.* **1993**, *115*, 3710. *cis-trans*-Isomerisierung von Hexatrien; k) M. Olivucci, F. Bernardi, P. Celani, I. N. Ragazos, M. A. Robb, *ibid.* **1994**, *116*, 1077. 2,3-Substituierte Butadiene; l) M. Olivucci, F. Bernardi, S. Ottani, M. A. Robb, *ibid.* **1994**, *116*, 2034. Carbenbildung aus Diazirin und Diazomethan; m) N. Yamamoto, F. Bernardi, A. Bottino, M. Olivucci, M. A. Robb, S. Wilsey, *ibid.* **1994**, *116*, 2064.  $\alpha,\beta$ -Enone; n) M. Reguero, M. Olivucci, F. Bernardi, M. A. Robb, *ibid.* **1994**, *116*, 2103. Paterno-Büchi-Reaktion; o) I. J. Palmer, I. N. Ragazos, F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb, *ibid.* **1994**, *116*, 2121. Cyclohexadien-Hexatrien-Umwandlung; p) P. Celani, S. Ottani, M. Olivucci, F. Bernardi, M. A. Robb, *ibid.* **1994**, *116*, 10141. Cyclopropyliden-Ringöffnung; q) G. J. Atchity, S. S. Xantheas, S. T. Elbert, K. Ruedenberg, *Theor. Chim. Acta* **1991**, *78*, 365. Photodissociationen von Methylthiol; r) D. R. Yarkony, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 3639.
- [4] a) I. von Neumann, E. Wigner, *Z. Phys.* **1929**, *30*, 467; b) E. Teller, *J. Phys. Chem.* **1937**, *41*, 109; c) G. Herzberg, H. C. Longuet-Higgins, *Trans. Faraday Soc.* **1963**, *59*, 77; d) L. Salem, *Electrons in Chemical Reactions. First Principles*, Wiley, New York, 1982; e) S. S. Xantheas, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 1862.
- [5] Die Nichtüberkreuzungsregel, nach der sich Potentialkurven gleicher Symmetrie nicht schneiden, gilt nur für zweiatomige Moleküle, vgl. Lit.[4d].
- [6] U. Manthe, H. Köppel, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1669.
- [7] W. T. A. M. van der Lugt, L. J. Oosterhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6042.
- [8] a) I. N. Ragazos, M. A. Robb, F. Bernardi, M. Olivucci, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 217; b) M. J. Bearpark, M. A. Robb, H. B. Schlegel, *ibid.* **1994**, *223*, 269; c) M. R. Mana, D. R. Yarkony, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 5251.
- [9] V. Bonačić-Koutecký, J. Koutecký, J. Michl, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 170.
- [10] V. Bonačić-Koutecký, J. Köhler, J. Michl, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *104*, 440.
- [11] a) F. Bernardi, M. Olivucci, J. J. W. McDonall, M. A. Robb, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 6365; b) F. Bernardi, M. Olivucci, M. A. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1606.
- [12] W. Gerhardt, R. D. Poshusta, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4263.
- [13] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, New York, 1995.
- [14] J. Bentzen, M. Klessinger, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4887.