



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Kemijski odsjek

Josip Draženović

Antiaromatičnost kao pokretač prijenosa protona u pobuđenom stanju

C.-H. Wu, L. J. Karas, H. Ottosson, J. I-C. Wu, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **116** (2019)

20303-20308.

Kemijski seminar I

Zagreb, 2021. godina

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Aromatičnost i antiaromatičnost u osnovnom i pobuđenim stanjima.....	2
2.1. Pokazatelji (anti)aromatičnosti	5
2.1.1. Pokazatelji aromatičnosti bazirani na kriteriju energije.....	5
2.1.2. Pokazatelji aromatičnosti bazirani na kriteriju geometrije.....	6
2.1.3. Pokazatelji aromatičnosti bazirani na kriteriju magnetskih svojstava.....	7
2.2. Primjeri reakcija potaknuti relaksacijom antiaromatičnosti.....	10
2.3. Antiaromatičnost kao pokretač prijenosa protona.....	13
2.3.1. ESIPT	17
2.3.2. Fototautomerizacija katalizirana otapalom	18
2.3.3. Predviđanje efekta fotoekscitacije na jačinu vodikove veze.....	21
3. Zaključak.....	23
4. Literatura.....	24

1. Uvod

Aromatičnost je jedan od najčešće korištenih koncepata organske kemije. Ipak, često se ta aromatičnost odnosi samo na dio kojeg nazivamo Hückelova aromatičnost, a koja se odnosi na osnovno elektronsko stanje. Kod Hückelove aromatičnosti misli se na cikličke konjugirane spojeve koji su Hückelove topologije i imaju $[4n + 2]$ π -elektrona, a spojevi sa $4n$ π -elektrona nazivaju se antiaromatičnima. Fotokemijski analog ovih pravila su Bairdova pravila.^{1,2} Osmišljena za tumačenje aromatičnosti i antiaromatičnosti u prvom tripletnom stanju, danas se koriste i za prvo pobuđeno singletno stanje. Prema Bairdu aromatičnima u S_1 i T_1 elektronskim stanjima mogu se smatrati spojevi sa $4n$ π -elektrona dok je antiaromatičnost svojstvo spojeva sa $[4n + 2]$ π -elektrona.¹⁻³ Uzme li se u obzir i Möbiusova topologija (anti)aromatičnost u osnovnom i prvim pobuđenim stanjima može se postići uz četiri različite kombinacije. Primjerice aromatičan je i spoj koji se nalazi u osnovnom singletnom stanju te ima Möbiusovu topologiju i $4n$ π -elektrona, ali i spoj u prvom pobuđenom tripletnom stanju koji ima Hücklovu topologiju i također $4n$ π -elektrona.^{2,4}

Teško eksperimentalno utvrđivanje aromatičnosti nagnalo je znanstvenike na osmišljavanje teorijskih pokazatelja aromatičnosti. Takvih postoji nekolicina i mogu se podijeliti u kategorije: pokazatelje bazirane na magnetskim svojstvima, bazirane na elektronskoj strukturi itd.^{2,5-15} Među korištenijim izdvaja se vrijednost kemijskog pomaka neovisnog o jezgri, parametra baziranog na magnetskim svojstvima molekule. Ovi pokazatelji od koristi mogu biti kako u tumačenju eksperimenta tako i kod predviđanja rezultata istih. Primjer reakcije koja se može dublje razumjeti primjenom Bairdovih pravila je prijenos protona u pobuđenom stanju. Ova fundamentalno važna reakcija događa se zbog težnje molekule da „oslobodi“ antiaromatičnost. Naime, pobuđivanjem stabilnog sustava sa $[4n + 2]$ π -elektrona nastaje spoj koji je antiaromatičan i kod kojeg u procesu relaksacije te aromatičnosti dolazi do prijenosa protona.¹⁶⁻²²

2. Aromatičnost i antiaromatičnost u osnovnom i pobuđenim stanjima

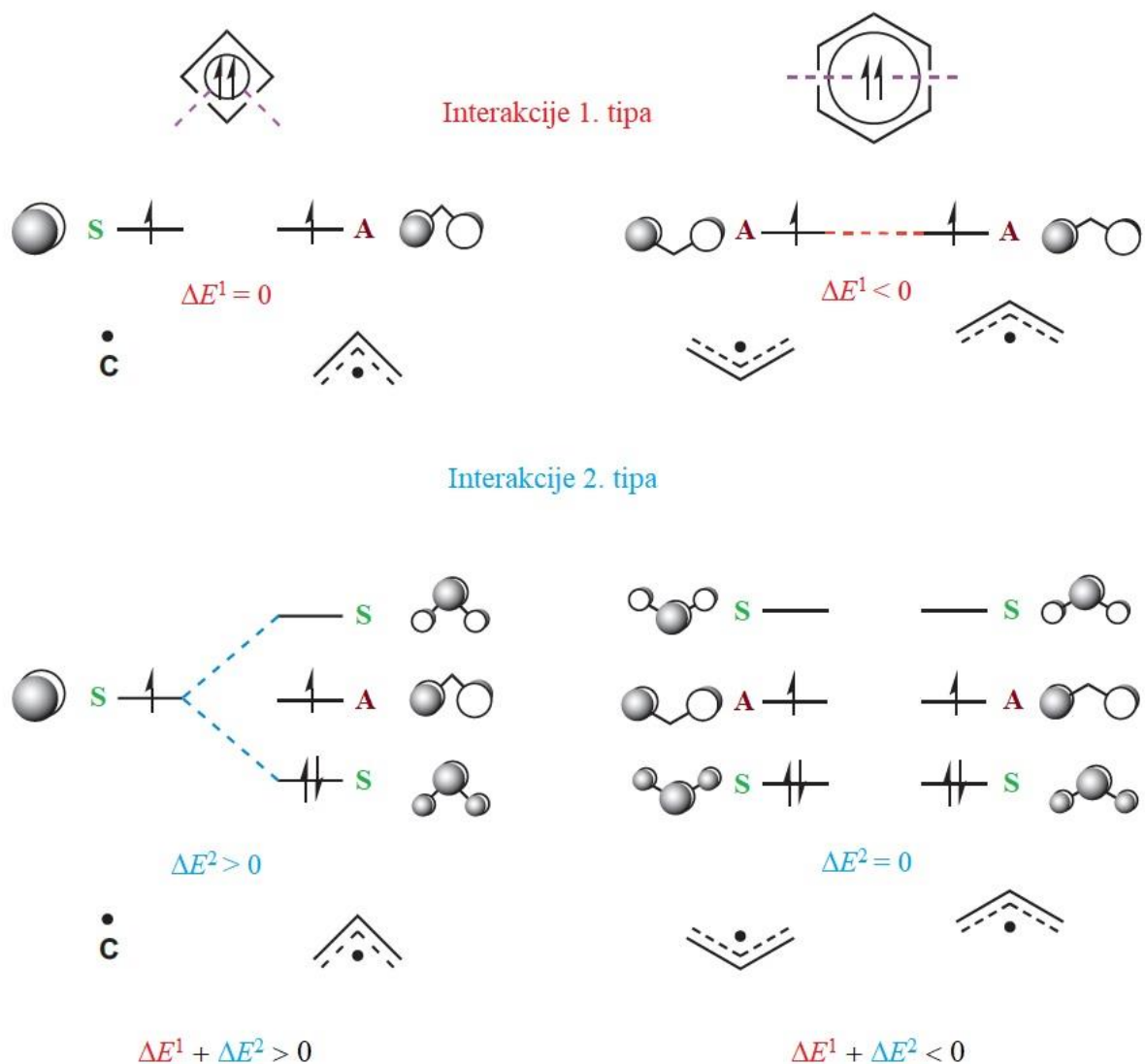
Termin aromatičnosti prvi je polovicom 19. stoljeća upotrijebio August Wilhelm Hoffmann.²³ Ovaj termin i koncept koji se iza njega krije s vremenom je postao jedan od ključnih elemenata organske kemije, a danas se koristi pri objašnjavanju velikog broja svojstava, ishoda reakcija i ostalih, kemijski važnih procesa. Može se izdvojiti nekoliko vrsta aromatičnosti, ali svakako najčešće spominjana je tzv. Hückelova aromatičnost. Ona podrazumjeva da je spoj ciklički, planaran te da sadrži $[4n + 2]$ π -elektrona. Treba napomenuti i kako se upravo spomenuta pravila odnose na spojeve s Hückelovom topologijom, a da spojevi s Möbiusovom topologijom i $[4n + 2]$ π -elektrona nisu aromatični već antiaromatični. Möbiusova aromatičnost podrazumjeva spojeve s Möbiusovom topologijom i $4n$ π -elektrona razmještenih u prstenu (tablica 1.).^{1,2}

Tablica 1. Aromatičnost i antiaromatičnost u ovisnosti o elektronskom stanju, topologiji i broju elektrona.^{1,2}

$n(e^-)$	S_0		S_1 / T_1	
	H. topologija	M. topologija	H. topologija	M. topologija
$4n$	antiaromatičan	aromatičan	aromatičan	antiaromatičan
$4n + 2$	aromatičan	antiaromatičan	antiaromatičan	aromatičan

Gore spomenuta Hückelova pravila odnose se na osnovno elektronsko stanje, a pravila koja govore o aromatičnosti i antiaromatičnosti prvog tripletnog pobuđenog stanja nazivaju se Bairdova. On je, naime objasnio kako su pravila koja vrijede u osnovnom stanju „obrnuta“ u prvom tripletnom pobuđenom stanju gdje se aromatičnima smatraju sustavi s $4n$ π -elektrona dok se antiaromatičnima smatraju spojevi s $[4n + 2]$ π -elektrona. Upravo spomenuto Baird je 1972. godine pokazao uz pomoć perturbacijske teorije molekularskih orbitala. Njegov pristup počivao je na raščlambi anulena na podjedinice (polenilne monoradikalne fragmente) s neparnim brojem ugljikovih atoma, a nakon čega je razmotrio promjene u energiji koje nastaju spajanjem tih fragmenata u tripletne anulene (slika 1.). Razmotrene su dvije vrste interakcija π -orbitala: 1. interakcija dviju polupopunjenih π -molekulskih orbitala (SOMO orbitale) i 2. interakcija između SOMO orbitala jednog fragmenta te potpuno popunjenih i praznih molekularskih orbitala drugog fragmenta. SOMO neutralnih polienilnih monoradikalnih lanaca sa $4k + 1$ ($k = 0, 1, 2, \dots$) ugljikovih atoma su simetrične s obzirom na ravninu simetrije koja ih presjeca dok su SOMO polienilnih monoradikalnih lanaca s $4k + 3$ ($k = 0, 1, 2, \dots$) ugljikovih atoma antisimetrične. Gore spomenute interakcije 1. i 2. tipa protumačene su u

nastavku na primjerima ciklobutadiena i benzena. Za molekulu ciklobutadiena predviđeno je da zbog drugačije geometrije ne dolazi do interakcija SOMO orbitala dok kod molekule benzena dolazi do interakcija SOMO orbitala, ali je nastala protuvezna molekulska orbitala više destabilizirana nego što je vezna orbitala u energiji stabilizirana. Općenito se može reći da do interakcija prvog tipa ne dolazi između $4k + 1$ fragmenata i $4k + 3$ fragmenata, a da su interakcije dva $4k + 1$ ili dva $4k + 3$ fragmenta uvijek destabilizirajuće. Interakcije 2. tipa ili dovode do stabilizacije ili uopće ne dovode do promjene u energiji pa tako, kod benzena ne dolazi do interakcija zbog toga što bi kombinacija implicirala interakciju molekulskih orbitala različite simetrije dok je kod molekule ciklobutadiena interakcija 2. tipa stabilizirajuća. Zbroje li se na kraju energije interakcija prvog i drugog tipa dolazi se do toga da je interakcija polienilnih radikalskih fragmenata kod benzena destabilizirajuća dok je kod ciklobutadiena stabilizirajuća, a što implicira antiaromatičnost odnosno aromatičnost u prvom tripletnom stanju.¹⁻³

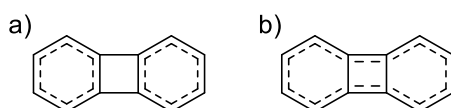


Slika 1. Bairdov pristup problemu aromatičnosti u pobuđenom stanju: dekompozicija anulena u dvije polienilne monoradikalske jedinice i razmatranje dviju mogućih interakcija: 1. tip-interakcija polupopunjenih molekulskih orbitala, 2. tip: interakcija polupopunjenih molekulskih orbitala jedne podjedinice i potpuno popunjene i prazne molekulske orbitale druge podjedinice.¹⁻³

Osim što je kvantno-mehaničkim računima potvrđeno Bairdovo teorijsko razmatranje za tripletno stanje, Karadakov je relativno nedavno pomoću kemijskog pomaka neovisnog o jezgri izračunatog uz CASSCF metodu pokazao kako Bairdova pravila vrijede i za prvo pobuđeno singletno stanje.^{24,25}

Valja spomenuti i vrste koje se nazivaju aromatskim kameleonima. Ovi spojevi mogu pokazivati aromatičnost u osnovnom elektronskom stanju, ali pobuđivanjem u viša stanja ne postaju antiaromatični. Primjer polarnih aromatskih kameleona su fulveni dok je primjer

nepolarnog kameleona bifenilen prikazan u nastavku (slika 2.). Naime, u osnovnom stanju, ovaj spoj je aromatičan jer dominira rezonantna struktura koja se sastoji od dva prstena od kojih svaki ima po 6 π -elektrona ($4n + 2$) – Hückelova aromatičnost, a u pobuđenom stanju ovaj spoj ostaje aromatičan zbog toga što dominira druga rezonantna struktura tj. struktura koja u konjugaciji ima 12 π -elektrona ($4n$), a što zadovoljava Bairdovo pravilo aromatičnosti u pobuđenom stanju.^{2,26}



Slika 2. Struktura molekule koja se ponaša kao aromatski kameleon: bifenilen.

2.1. Pokazatelji (anti)aromatičnosti

S obzirom da aromatičnost nije jasno eksperimentalno definirana, sama je često bila predmet polemika. Ipak, moguće je izdvojiti nekoliko svojstava koji posjeduju spojevi koje nazivamo aromatičnima: (1) molekule ovih spojeva cikličke su i konjugirane; (2) umjesto u reakcijama adicije na dvostruku vezu ovi spojevi sudjeluju u reakcijama elektrofilne supstitucije; (3) veze ugljik-ugljik u ovim spojevima teže imati jednaku duljinu; (4) vodikovi atomi odsjenjeni su i otprilike se nalaze na kemijskim pomacima od 7 do 9 ppm.²⁷

U nastavku će ukratko biti spomenuti parametri koji su korišteni kao pokazatelji aromatičnosti.

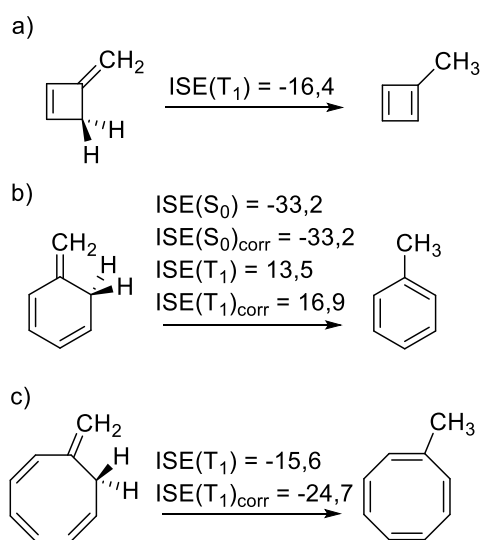
2.1.1. Pokazatelji aromatičnosti bazirani na kriteriju energije

Mnoštvo je pokazatelja aromatičnosti baziranih na kriteriju energije. Prvi, izdvojeni indeks je Dewarova energija rezonancije (engl. *Dewar resonance energy*, DRE). Bairdovi semiempirijski izračuni uz korištenje NNDO metode pokazali su da su općenito anuleni u tripletnom elektronskom pobuđenom stanju stabilnijih od odgovarajućih $4n\pi$ poliena u istom elektronskom stanju. Pozitivne DRE vrijednosti kakve su pronađene za ciklobutadien i ciklooktatetraen u tripletnom pobuđenom stanju bile su indikator aromatičnosti dok su negativne vrijednosti, kakva je i izračunata DRE vrijednost za benzen u tripletnom pobuđenom elektronskom stanju, bile znak antiaromatičnosti (tablica 2.).³

Tablica 2. Dewarove energije rezonancije za ciklobutadien, benzen i ciklooktatetraen izračunate na semiempirijskoj NNDO razini.³

kemijska vrsta	elektronsko stanje	točkina grupa	DRE / kcal mol ⁻¹
C ₄ H ₄	T ₁	D _{4h}	14,1
C ₆ H ₆	T ₁	D _{2h}	-16,4
C ₈ H ₈	T ₁	D _{8h}	17,7

Nešto novijeg datuma je energija izomerizacijske stabilizacije (engl. *Isomerization stabilization energy*, ISE) uvedena od strane Schleyera i Pühlhofera. U radu spomenutih aromatičnost je evaluirana kroz razliku energije metilnih derivata anulena i izomernih vrsta s acikličkom konjugacijom i egzocikličkom metilenskom grupom. Negativne ISE vrijednosti potvrđuju aromatsku stabilizaciju dok pozitivne vrijednosti govore u korist destabilizacije uslijed antiaromatičnosti (slika 3).^{5,6}



Slika 3. Energija izomerizacijske stabilizacije u kcal mol⁻¹ za tripletna stanja metilciklobutadiena, toluena i metilciklooktatetraena izračunata na UB3LYP/6-311+G(d,p) razini, a za S₀ stanje toluena na B3LYP/6-311+G(d,p) + ZPE razini. Negativne vrijednosti odgovaraju aromatičnosti.^{5,6}

2.1.2. Pokazatelji aromatičnosti bazirani na kriteriju geometrije

Često se i male promjene u duljini ugljik-ugljik veze smatraju indicijom aromatičnosti. Tako su Schleyer i suradnici proučavali geometriju 4nπ anulena u T₁ stanju na (U)B3LYP/6-

311+G(d,p) razini te došli do rezultata koji ukazuju na geometriju najviše moguće D_{nh} simetrije. Također, duljina veze ugljik-ugljik postepeno se povećavala od anulena s 8 ugljikovih atoma do anulena sa 4 ugljikova atoma. Iako kation $C_9H_9^+$ ne posjeduje očekivanu D_{9h} simetriju, struktura ovog spoja u T_1 planalizirala se u odnosu na S_0 stanje, a duljine svih veza bile su u rasponu 1,404-1,409 Å. Općenito, može se reći da $4n\pi$ anuleni pobuđivanjem iz S_0 u T_1 stanje postaju više simetrični dok obrnuto vrijedi za $(4n + 2)\pi$ anulene.⁷

Indeks koji se bazira na geometriji, a koji se može koristiti za evaluaciju aromatičnosti je HOMA indeks (engl. *harmonic oscillator model of aromaticity*). Vrijednost ovog indeksa oko 0 ukazuju na nearomatičnost, vrijednosti oko 1 na aromatičnost dok negativne vrijednosti ukazuju na antiaromatičnost. Ipak, korelacija izračunatih HOMA indeksa i indeksa baziranih na magnetskim svojstvima pokazala je slaganje u tek nekoliko slučajeva. Važno je napomenuti kako je navedeni model razvijen za spojeve u osnovnom singletnom stanju.⁷⁻⁹

2.1.3. Pokazatelji aromatičnosti bazirani na kriteriju magnetskih svojstava

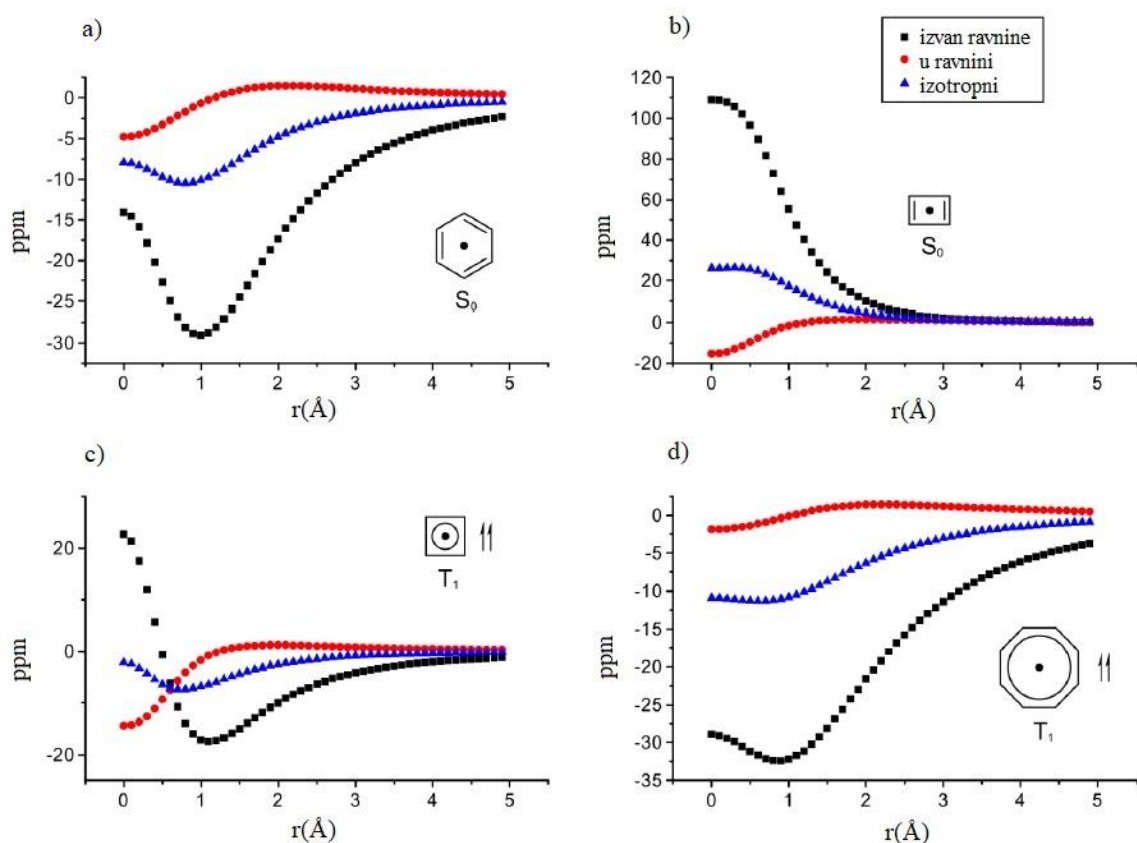
Jedan od najvažnijih pokazatelja (anti)aromatičnosti, a koji se temelji na magnetskim svojstvima molekule je kemijski pomak neovisan o jezgri (engl. *nucleus independent chemical shift*, NICS). Ovaj indeks uveli su 1996. godine Schleyer i suradnici, a do danas je doživio nekoliko modifikacija. Originalno je zamišljen kao negativna vrijednost izotropnog pomaka izračunatog u centru prstena (ukoliko je NICS vrijednost negativna vrsta je aromatična, a ukoliko je NICS vrijednost pozitivna vrsta je antiaromatična). Usporedbom NICS vrijednosti izračunatih na različite načine s energijama aromatske stabilizacije peteročlanih (hetero)anulena zaključeno je da se $NICS(0)_{\pi_{zz}}$ pokazao najvjerodostojnijim. Indeks je to koji se temelji na π -doprinosu vanravnijskoj zz komponenti tenzora, a njemu gotovo jednako vjerodostojan je i $NICS(1)_{zz}$.^{10,12,13}

Ubrzo nakon predstavljanja NICS metode, Schleyer i suradnici izračunali su NICS vrijednosti, magnetne susceptibilnosti te razlike magnetnih susceptibilnosti za anulene sa $4n$ π -elektrona u njihovim najnižim singletnim i tripletnim stanjima. Za sve $4n\pi$ anulene u tripletnom pobuđeno stanju izračunate su negativne NICS vrijednosti, dok su za singletno stanje izračunate pozitivne NICS vrijednosti što ukazuje na antiaromatičnost u osnovnom i aromatičnost u prvom tripletnom stanju za spomenute anulene. Također, izračunati kemijski

pomak ^1H NMR za sve $4n\pi$ anulene u najnižem tripletnom stanju bio je u rasponu 7,4-8,6 ppm, a što je slično pomaku benzena u aromatskom S_0 stanju.⁷

Osim što je korišten za anulene s Hückelovom topologijom u njihovom najnižem $\pi\pi^*$ pobuđenom stanju, ovaj indeks korišten je i za spojeve s Möbiusovom topologijom. Za tripletna stanja aniona C_9F_9^- i $\text{C}_{14}\text{F}_{14}^{2-}$ koji posjeduju Möbiusovu topologiju s 10 odnosno 14 π -elektrona izračunate su na UB3LYP/6-31G(d)//ROB3LYP/6-31G(d) razini NICS vrijednosti koje iznose $-13,0$ i $-12,1$ ppm, a što jasno ukazuje na aromatičnost spomenutih spojeva. Ovo potvrđuje i činjenicu da su ovi spojevi zbog razlike u topologiji aromatični, iako bi zbog toga što se nalaze u prvom tripletnom stanju (s $[4n + 2]$ π -elektrona) trebali biti antiaromatični.¹¹

Do unaprijeđenja NICS metode neovisno su jedno o drugome došli Stanger te Solà i suradnici. S obzirom da NICS vrijednosti u ravnini prstena u odnosu na one 1 \AA iznad ravnine prstena mogu biti kontradiktorne, spomenuti autori odlučili su se na prikaz ovisnosti NICS vrijednosti o udaljenosti od ravnine prstena. Grafički prikazi uključuju komponente u ravnini, izvan ravnine te izotropne pomake (slika 4.). Na ovaj način zaključeno je da je s ostalim pokazateljima aromatičnosti najkonzistentniji minimum komponente koja se nalazi van ravnine.^{12,13}

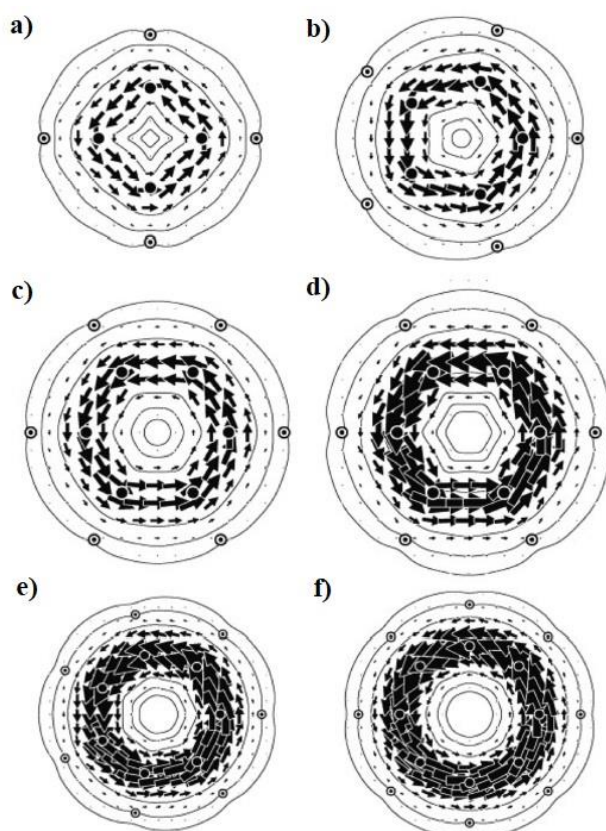


Slika 4. NICS vrijednosti kao funkcija udaljenosti od ravnine molekule za: a) benzen u S_0 elektronskom stanju, b) ciklobutadien u S_0 elektronskom stanju, c) ciklobutadien u T_1 elektronskom stanju, d) ciklooktatetraen u T_1 elektronskom stanju. NICS vrijednosti izračunate na GIAO-B3LYP/6-311+G(d)//B3LYP/6-311G(d) razini.^{2,12}

Osim NICS vrijednosti, kao pokazatelji temeljeni na kriteriju magnetskih svojstava molekule korišteni su i magnetska susceptibilnost, ali i gustoće struja. Tako je Kataoka na temelju relativnih magnetskih susceptibilnosti (dobivene kao omjer susceptibilnosti pobuđenog i osnovnog stanja) došao do sljedećih rezultata: za S_1 i T_1 stanja benzena dobio je negativne vrijednosti relativne susceptibilnosti što je ukazivalo na paramagnetizam tj. na antiaromatičnost tih stanja dok je za elektronska stanja S_2 i S_3 te T_2 i T_3 izračunao vrijednosti 6,29 (S_2), 0,75 (S_3), 0,75 (T_2) i 3,39 (T_3).¹⁴

Pokazatelj temeljen na gore spomenutoj gustoći struje tj. eksplicitnu mapu gustoće struje Fowler i suradnici iskoristili su za predviđanje aromatičnosti u tripletnom pobuđenom stanju. Mape su izračunate na ROHF/CTOCD-DZ/6-31G(d,p)//ROHF/6-31G(d,p) razini teorije uz tzv. ipsocentrični pristup, a pokazale su dijamagnetične struje kod anulena s $4n \pi$ -

elektrona u tripletnom elektronskom stanju (slika 5.). Dijamagnetične struje povezuju se s aromatičnosti dok se paramagnetične struje povezuju s antiaromatičnosti.^{2,15}

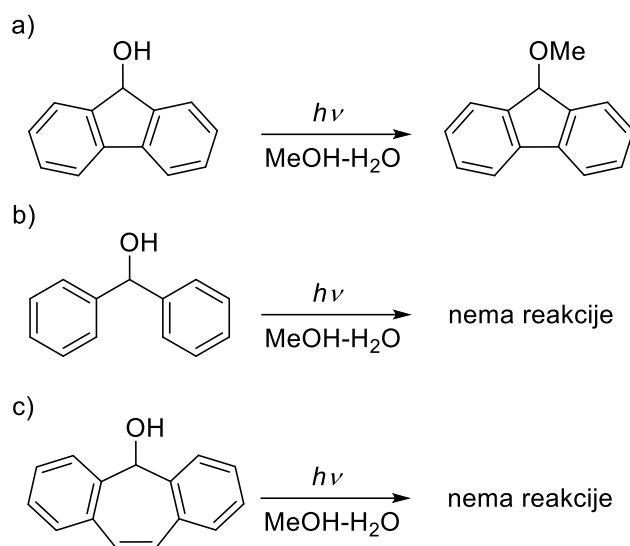


Slika 5. Mape gustoća struja izvedene na ROHF/CTOCD-*DZ*/6-31G(d,p)//ROHF/6-31G(d,p) razini teorije za tripletna stanja anulena (a_0 iznad ravnine molekule): a) ciklobutadiena, b) $C_5H_5^+$, c) $C_6H_6^{2+}$, d) $C_6H_6^{2-}$, e) $C_7H_7^-$, f) ciklooktateetraen. Diatropne struje prikazane su kao cirkulacija u smjeru suprotnom od kazaljke na satu.^{2,15}

2.2. Primjeri reakcija potaknuti relaksacijom antiaromatičnosti

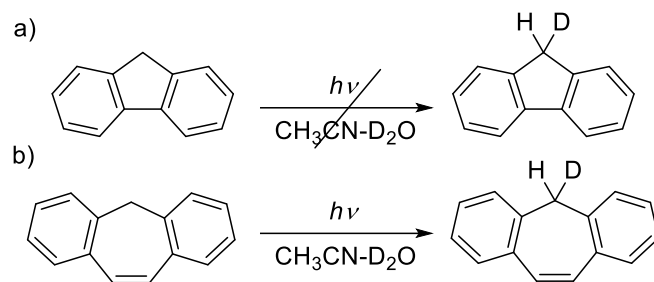
Prvi primjer koji potvrđuje stabilnost $4n\pi$ sustava kao aromatičnog (u odnosu na $(4n + 2)\pi$ sustav kao antiaromatičan) u pobuđenom stanju je reakcija konverzije 9*H*-fluoren-9-ola u 9-metoksi-9*H*-fluoren (slika 6.a). Wan i Krogh utvrdili su da ova reakcija u osnovnom stanju ide u vrlo oštrim reakcijskim uvjetima dok se u reakciji fotosolvolize ova reakcija događa u blagim uvjetima uz kvantni prinos od 20 %. Također, zanimljivo je i da difenilmetanol, ali ni 5*H*-suberen-5-ol ne podliježu reakciji fotosolvolize. Ovo dovodi do zaključka da je nastanak $4n\pi$ kationa u pobuđenom stanju preduvjet za događanje fotoreakcije. U pobuđenom stanju

kationska struktura aromatski je stabilizirana i zbog toga lako generirana dok antiaromatičnost cikličke $4n\pi$ strukture u osnovnom stanju čini tu reakciju nepovoljnom.^{17,18}



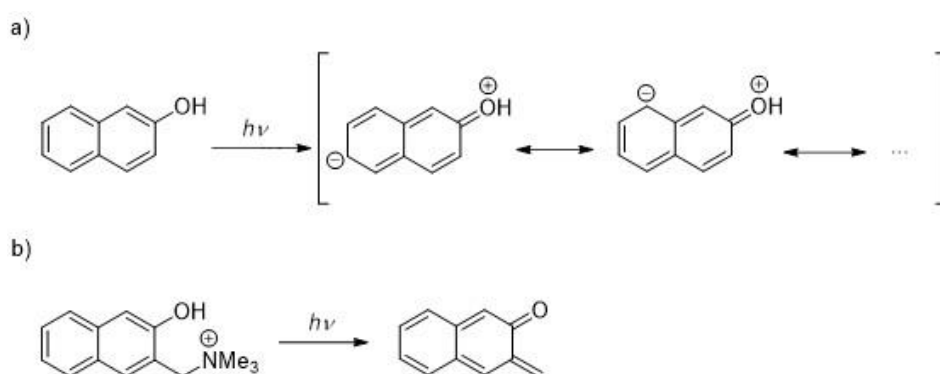
Slika 6. Fotosolvoliza a) *9H*-fluoren-9-ola, b) difenilmetanola, c) *5H*-suberen-5-ola.^{17,18}

Sljedeći primjer baziran je na različitim kiselinsko-baznim svojstvima spojeva u osnovnom i pobuđenom stanju. Naime, otprije je poznato da su ciklopentadien i *9H*-fluoren vrste koje u osnovnom stanju mogu biti deprotonirane zbog aromatskog $(4n + 2)\pi$ anulenskog aniona koji tako nastaje. Kakogod, eksperimentima provedenim od strane Wana i Krogha utvrđeno je da spomenuti *9H*-fluoren u pobuđenom stanju nije kiselina, a da *5H*-suberen, koji u osnovnom stanju nije kiselina, to postaje u pobuđenom. Navedeno je utvrđeno ozračivanjem u smjesi teške vode i acetonitrila: ozračivanje *9H*-fluorena ne dovodi do ugradnje deuterija na položaj 9 dok se isto događa stajanjem na mjestu zaklonjenom od zračenje (slika 7.a). Obrnuto vrijedi za *5H*-suberen: ozračivanjem je došlo do ugradnje deuterija u položaju 5 dok do istog nije došlo u tamnoj probi (slika 7.b).¹⁹



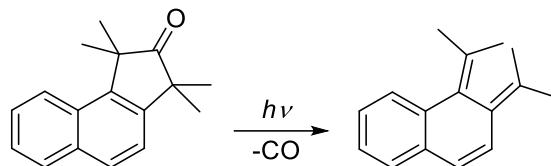
Slika 7. Ozračivanje a) 9*H*-fluorena i b) 5*H*-suberena u smjesi acetonitrila i teške vode što u drugom slučaju rezultira ugradnjom deuterija dok u prvom slučaju ne dolazi do ugradnje.¹⁹

Već dugi niz godina poznato je da naft-2-ol postaje kiseliji u S_1 stanju ($pK_a(S_1) = 2,8$) u odnosu na osnovno elektronsko stanje ($pK_a(S_0) = 9,5$). Spojevi koji u pobuđenom stanju postaju kiseliji nego što su u osnovnom stanju često se nazivaju fotokiselinama, a kod naft-2-ola to je interpretirano kao posljedica promjene elektronske gustoće (slika 8.a). Povećani doprinos kinonske rezonantne strukture čini ovaj spoj više kiselim s obzirom da je protonirana karbonilna skupina kiselija od hidroksilne skupine. Opisana razlika u raspodjeli elektronske gustoće može se protumačiti i kroz smanjenje utjecaja antiaromatičnih 10π i 6π sustava naftalena u S_1 stanju. Upravo spomenuta kiselinsko-bazna svojstva iskorištena su u sljedećem primjeru: ozračivanjem 3-supstituiranih naft-2-ola s različitim izlaznim skupinama na benzilnim položajima dovodi do nastanka kratkoživućih kinon-metida (slika 8.b). Nastali kinon-metidi u nastavku reagiraju s dostupnim nukleofilima.^{2,20,21}



Slika 8. a) Promjena distribucije elektronske gustoće uslijed ekscitacije u S_1 stanje, b) generiranje kinon metida fotoekscitacijom iz 3-supstituiranog naft-2-ola.^{2,20,21}

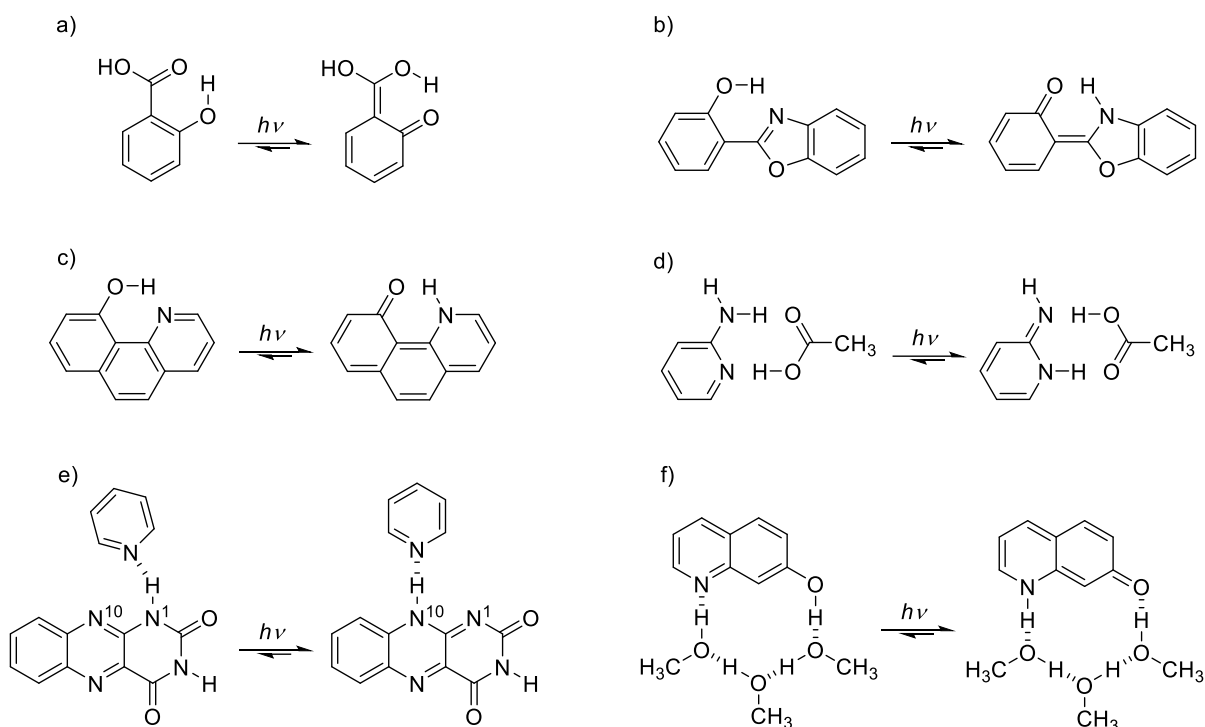
Posljednji prikazani primjer je fotokemijska priprava *ortho*-ksililena tj. kinon-dimetida. Spoj sa slike 9. pripravljen je fotodekarbonilacijom ozračivanjem 8 sati pri 300 nm. Pucanje dvije C-C veze potaknuto je gubitkom antiaromatičnosti naftalenskog dijela.²²



Slika 9. Fotokemijska ekspulzija ugljikova monoksida i generiranje kinon-dimetida.²²

2.3. Antiaromatičnost kao pokretač prijenosa protona

Prijenos protona u pobuđenom stanju (engl. *excited-state proton transfer*, ESPT) jednostavan je i fundamentalno važan fotokemijski proces. Ovisno o tome na koji način proton prelazi s jednog na drugo mjesto ESPT može se podijeliti u nekoliko kategorija: intramolekulski prijenos protona u pobuđenom stanju (engl. *excited-state intramolecular proton transfer*, ESIPT) (tip I), diprotonski transfer (tip II), dinamički katalizirani prijenos protona (tip III) te relej prijenos protona koji uključuje više molekula (tip IV). U dinamički kataliziranom prijenosu protona katalizator se pomiče tijekom ESPT-a pa tako primjerice flavin, fotoaktivni kofaktor u enzimima, s piridinom može tvoriti kompleks stehiometrije 1:1 u kojem piridin uzima proton s položaja N₁ flavina, mijenja svoju poziciju te isti taj proton donira položaju N₁₀. Tip IV ESPT može se promotriti na primjeru 7-hidroksikinolina. Kod ovog spoja prijenos protona događa se uz lanac molekula metanola ili amonijaka. Primjeri spomenutih tipova ESPT prikazani su na slici 10. Primjer protonske izmjene prikazan je na primjeru kompleksa 2-aminopiridina i octene kiseline, a prikazana su i 3 primjera ESIPT.^{16,28-31}



Slika 10. Primjeri reakcija prijenosa protona u pobuđenom stanju: a) ESIP1, b) ESIP1, c) ESIP1, d) razmjena protona, e) dinamički katalizirani prijenos protona, f) reley prijenos protona.^{16,28-31}

Aromatičnost i antiaromatičnost prikazanih primjera utvrđena je korištenjem nekoliko pokazatelja. Spomenutim primjerima tj. *o*-salicilnoj kiselini, kompleksu 2-aminopiridina i octene kiseline u omjeru 1:1, kompleksu flavina i piridina, 2-(2-hidroksifenil)benzoksazolu (HBO), 10-hidroksibenzo[h]kinolinu (HBQ), te kompleksu 7-hidroksikinolina (7-HQ) i metanola u omjeru 1:3 izračunate su zato energije tautomerizacije ($\Delta E_T = E(K) - E(N)$ gdje je K kinoidni, a N nekinoidni tautomer) u S_0 , S_1 i T_1 stanjima na (TD-) ω B97X-D/6-311+G(d,p) razini (tablica 3.). Ovim računom pokazano je da su tautomeri s $[4n + 2]$ π -elektrona niži u energiji od kinoidnih tautomera u osnovnom singletnom stanju. Stvar je nešto drugačija, pokazalo se, u pobuđenim stanjima S_1 i T_1 . Naime, za većinu slučajeva pokazano je da su kinoidni tautomeri u prvom pobuđenom singletnom i prvom tripletnom stanju niži u energiji od tautomera s $[4n + 2]$ π -elektrona u prstenu.¹⁶

Tablica 3. Energije tautomerizacije ($\Delta E_T = E(K) - E(N)$ gdje je K kinoidni, a N nekinoidni tautomer) u S_0 , S_1 i T_1 stanjima na (TD-) ω B97X-D/6-311+G(d,p) razini te slobodne Gibbsove energije tautomerizacije ($\Delta G_T = G(K) - G(N)$ gdje je K kinoidni, a N nekinoidni tautomer) izračunate uz implicitnu solvataciju metanolom na (TD-)IEFPCM- ω B97X-D/6-311+G(d,p) razini za dane spojeve/sustave.¹⁶

spoj / sustav	$\Delta E_T / \text{kcal mol}^{-1}$			$\Delta G_T / \text{kcal mol}^{-1}$		
	S_0	S_1	T_1	S_0	S_1	T_1
<i>o</i> -salicilna kiselina	19,8	-0,1	-4,8	18,3	-1,5	-4,6
HBO	12,3	-4,5	-4,2	9,0	-5,9	-4,7
HBQ	13,6	-10,0	-12,7	8,3	-11,1	-14,0
2-AP:octena kis. (1:1)	8,7	-5,7	-7,2	9,1	-2,7	-4,9
flavin:piridin (1:1)	10,7	1,1	1,9	8,1	-1,0	1,5
7-HQ:metanol (1:3)	7,8	-14,4	-10,9	3,6	-14,6	-11,8

Jednak trend pokazuju i slobodna Gibbsova energija tautomerizacije ($\Delta G_T = G(K) - G(N)$ gdje je K kinoidni, a N nekinoidni tautomer) izračunata uz implicitnu solvataciju metanolom na (TD-)IEFPCM- ω B97X-D/6-311+G(d,p) razini (tablica 3).¹⁶

Drugi korišteni parametar bila je NICS vrijednost. Korištena je NICS(1)_{zz} varijanta ove metode, a rezultati su prikazani u nastavku (tablica 4). Rezultati ove metode jasno prikazuju aromatičnost tautomera s $[4n + 2]$ π -elektrona u prstenu u osnovnom singletnom stanju te antiaromatičnost istih u prvom pobuđenom singletnom i prvom tripletnom stanju. Naime, u S_0 stanju NICS(1)_{zz} vrijednosti za sve vrste negativne su i po apsolutnoj vrijednosti velike (što ukazuje na aromatičnost) dok su iste vrijednosti u S_1 i T_1 stanju velike i pozitivne, a što ukazuje na antiaromatičnost. Obrnuto se može primjetiti kod kinoidnih tautomera upravo spomenutih spojeva. Kod njih je vrijednost NICS(1)_{zz} u odnosu na istu vrijednost za tautomera s $[4n + 2]$ π -elektrona manje negativna u S_0 stanju dok je u S_1 i T_1 manje pozitivna (u slučaju HBO i negativna). Upravo spomenuti podaci jasno govore u prilog događanja reakcije tautomerizacije tj. ESPT-a u S_1 i T_1 koji pomaže „osloboditi“ antiaromatičnost.¹⁶

Tablica 4. NICS(1)_{zz} vrijednosti kinoidnih i nekinoidnih tautomera u S₀, S₁ i T₁ elektronskom stanju izračunati na PW91/IGLOIII/(TD-)ωB97X-D/6-311+G(d,p) razini za dane spojeve.¹⁶

spoj / sustav	tautomer	NICS(1) _{zz} / ppm		
		S ₀	S ₁	T ₁
<i>o</i> -salicilna kiselina	nekinoidni tautomer	-21,9	64,5	47,4
	kinoidni tautomer	-11,1	18,2	10,9
HBO	nekinoidni tautomer	-66,6	28,2	17,5
	kinoidni tautomer	-52,3	-5,3	-10,2
HBQ	nekinoidni tautomer	-73,1	232,7	117,4
	kinoidni tautomer	-56,2	88,3	67,3
2-AP:octena kiselina (1:1)	nekinoidni tautomer	-17,9	84,3	54,4
	kinoidni tautomer	-7,4	33,4	28,5
flavin:piridin (1:1)	nekinoidni tautomer	-47,3	90,3	65,6
	kinoidni tautomer	-30,6	28,3	28,2
7-HQ:metanol (1:3)	nekinoidni tautomer	-48,9	152,9	74,2
	kinoidni tautomer	-29,9	71,2	48,0

Osim dva prethodno opisana pokazatelja (anti)aromatičnosti izračunat je i indeks baziran na modelu harmoničkog oscilatora (engl. *harmonic oscillator model of electron delocalization*, HOMED). Ovaj indeks baziran na kriteriju geometrije nasljednik je ranije spomenute HOMA-e, a pokazao je jednak trend kao i dva ranije opisana pokazatelja. Naime, za sve specije u S₀ stanju izračunati HOMED indeks bio je veći za tautomere s $[4n + 2]$ π-elektrona u prstenu nego li za kinoidne tautomere, a što ukazuje na to da tautomerizacija iz tautomera s $[4n + 2]$ π-elektrona u potonji ide uz gubitak aromatičnosti. Obrnuto je primjećeno u prvom tripletnom stanju, a svi rezultati prikazani su u tablici 5.¹⁶

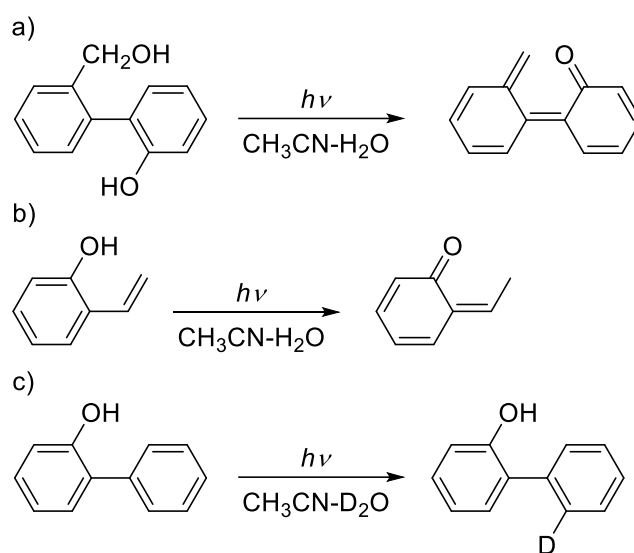
Tablica 5. HOMED indeksi izračunati na ωB97XD/6-311+G(d,p) razini za S₀ i T₁ elektronsko stanje za dane spojeve.¹⁶

spoj/sustav	S ₀		T ₁	
	nekinoidni tautomer	kinoidni tautomer	nekinoidni tautomer	kinoidni tautomer
<i>o</i> -salicilna kiselina	0,986	0,839	0,755	0,828
HBO	0,896	0,863	0,791	0,832
HBQ	0,931	0,906	0,874	0,881
flavin:piridin (1:1)	0,837	0,790	0,825	0,838
7-HQ:metanol (1:3)	0,944	0,867	0,872	0,886

Rezultati dobiveni analizom 3 opisana pokazatelja iskorišteni su za tumačenje nekoliko procesa vezanih za pitanje (anti)aromatičnosti spojeva, a to su: (1) ESIPT kod vrsta kod kojih je to moguće; (2) fototautomerizacija katalizirana otapalom i (3) utjecaj fotoekscitacije na jačinu vodikove veze.¹⁶

2.3.1. ESIPT

Intramolekulski prijenos protona u pobuđenom stanju ili ESIPT reakcija je koja se događa kada u molekuli prostorno blizu postoje donator i akceptor protona. Najčešće su to kisikovi ili dušikovi atomi povezani intramolekulskom vodikovom vezom, ali poznati su i slučajevi prijenosa protona sa kisika na vinilni ugljik pa čak i na ugljik aromatskog prstena koji se nalazi u blizini (slika 11.). Često objašnjenje ovog procesa je da uslijed ekscitacije dolazi do istovremenog povećanja bazičnosti i kiselosti. Ovo, ali i razna druga objašnjenja kao što su redistribucija elektronske gustoće ili promjena valne funkcije opisuju jedan te isti proces, a to je promjena aromatičnosti u antiaromatičnost uslijed pobuđivanja molekule. „Relaksacija“ antiaromatičnosti može se koristiti prilikom objašnjenja kada se ESIPT događa, a kada ne te zašto se kod strukturno sličnih molekula može uočiti značajno različit Stokesov pomak.^{16,32-34}



Slika 11. a) Prijenos protona u pobuđenom stanju i nastanak kinon-metida, b) prijenos vodika s fenilne skupine na vinilni ugljik, c) prijenos vodika s fenilne skupine na aromatski ugljik susjednog prstena.³²⁻

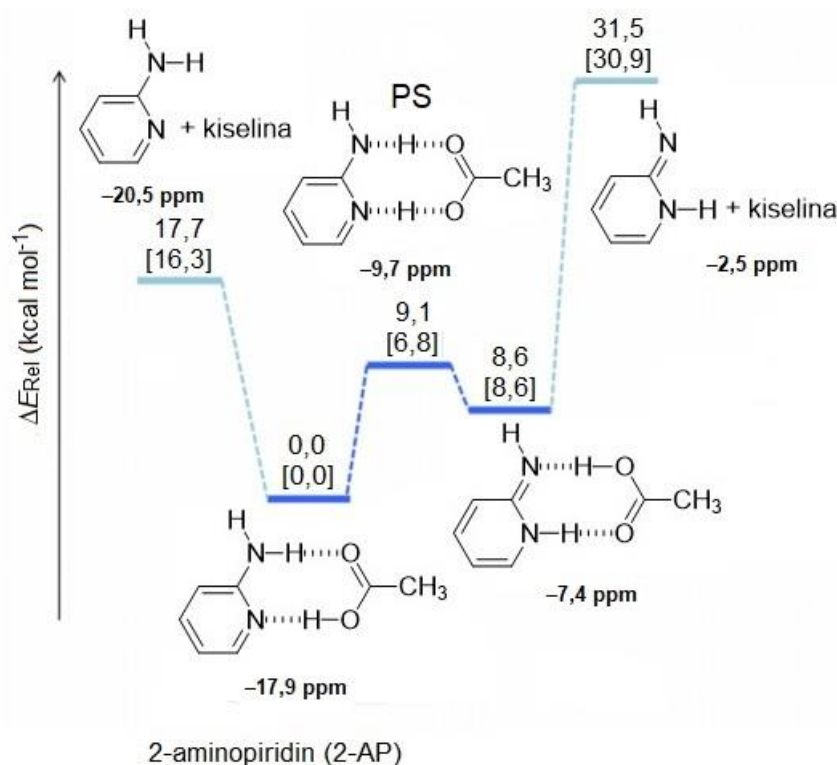
Kod *o*-salicilne kiseline, ESIPT se događa samo u prvom pobuđenom singletnom stanju, ali ne i u drugom pobuđenom. Ovakvo ponašanje slijedi pravilo kako se aromatičnost i antiaromatičnost izmjenjuju kroz S_0 , S_1 i S_2 elektronska stanja: prsteni Hücklove topologije s $[4n + 2]$ π -elektrona iz aromatičnog S_0 stanja prelaskom u prvo pobuđeno stanje postaju antiaromatični te se vraćaju aromatičnosti prelaskom u S_2 stanje. Izračunate NICS(1)_{zz} vrijednosti potkrijepljuju ovu tvrdnju: u S_0 stanju ova vrijednost iznosi $-21,9$ ppm, u S_1 stanju $64,5$ ppm, a u S_2 stanju $-72,4$ ppm, a što jasno pokazuje snažan aromatski karakter u osnovnom i drugom pobuđenom stanju. U prvom pobuđenom stanju antiaromatičnost se reducira prelaskom u kinoidni tautomer za koji NICS(1)_{zz} vrijednost iznosi $18,2$ ppm. S obzirom da u S_2 , kao i u S_0 stanju nema antiaromatičnosti, nema razloga ni za „oslobađanja“ iste tj. nema potrebe ni za ESIPT-om.¹⁶

Utjecaj (anti)aromatičnosti na Stokesov pomak ispitan je na primjeru derivata HBO, 2-(1-hidroksinaft-2-il)benzoksazola (1H2NBO) i 2-(2-hidroksinaft-3-il)benzoksazola (2H3NBO). Naime, ova dva, strukturno slična spoja tj. njihovi kinoidni tautomeri imaju značajno različite valne duljine emisije (470 nm odnosno 670 nm) u otopini heksana. Za ove spojeve izračunate su Δ NICS(1)_{zz} ($S_1 - S_0$) koje su iznosile $71,2$ ppm za spoj 1H2NBO i $63,7$ ppm za spoj 2H3NBO. Dobivene vrijednosti jasno govore o većem „oslobađanju“ antiaromatičnosti pri prijelazu iz S_1 u S_0 za spoj 1H2NBO. Nadalje, veće razlike NICS vrijednosti odgovaraju većoj energetskej razlici između osnovnog i prvog pobuđenog singletnog stanja, a što rezultira kraćom valnom duljinom emitiranog zračenja. Manje razlike NICS vrijednosti odgovaraju manjoj energetskej razlici spomenutih stanja i samim time većoj valnoj duljini emitiranog zračenje.¹⁶

2.3.2. Fototautomerizacija katalizirana otapalom

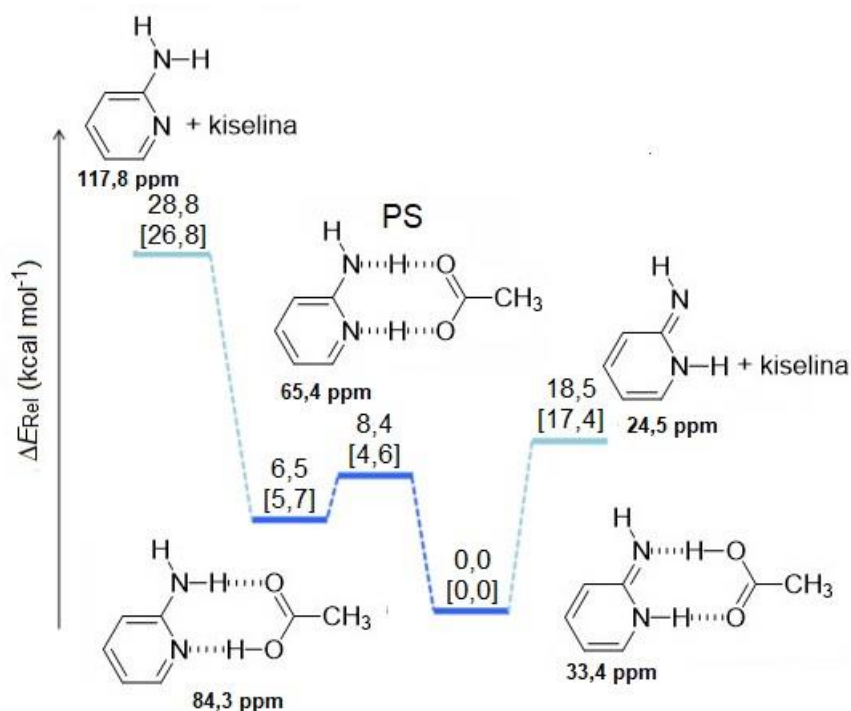
Klasični primjer fototautomerizacije katalizirane otapalom je prijenos protona u pobuđenom stanju kod 2-aminopiridina. Ranije je pokazano da protična otapala kao što je octena kiselina uslijed fotoekscitacije kataliziraju izmjenu protona i tautomerizaciju iz nekinoidnog u kinoidni tautomer 2-aminopiridina. Iako su polarnije tautomerne forme često zastupljenije u polarnijim otapalima, kod 2-AP to nije slučaj: i u osnovnom i u pobuđenom stanju dominiraju manje polarni tautomeri. U osnovnom stanju dominira manje polarni nekinoidni tautomer dok u prvom pobuđenom singletnom stanju dominira manje polarni kinoidni tautomer.¹⁶

Rezultati računa za kompleks 2-aminopiridina i octene kiseline u omjeru 1:1 u S_0 stanju pokazali su da je kompleks nekinoidnog tautomera u odnosu na kompleks kinoidnog tautomera niži u energiji za $8,6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Također, izračunate su i NICS(1)_{zz} vrijednosti za svako od stanja na plohi potencijalne energije te je uočeno da vrijednosti od početnog, preko prijelaznog stanja do konačnog postaju manje negativne ($-17,9 \text{ ppm} \rightarrow -9,7 \text{ ppm} \rightarrow -7,4 \text{ ppm}$), a što ukazuje na gubitak aromatičnosti uslijed prijenosa protona (slika 12.).¹⁶

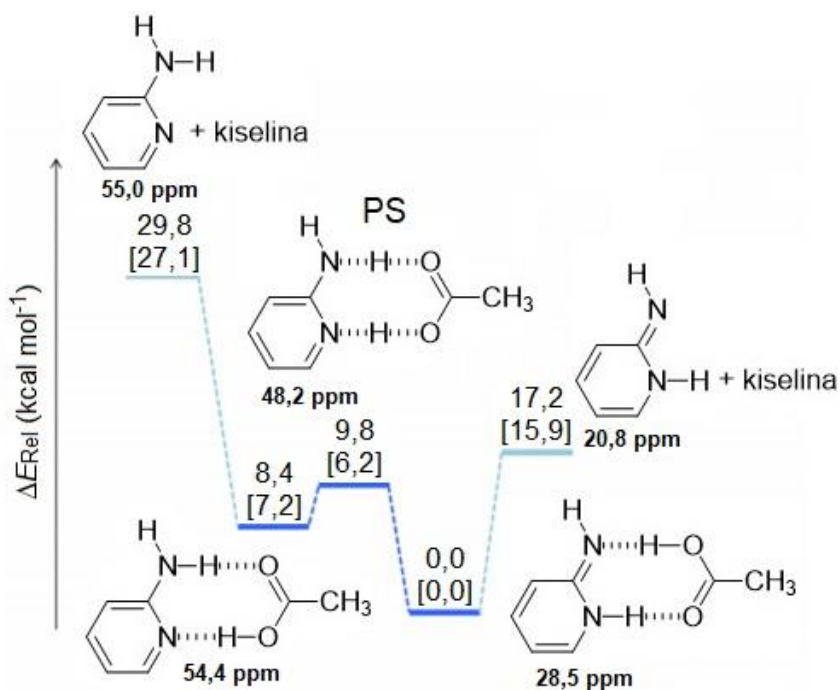


Slika 12. Ploha potencijalne energije za izmjenu protona u kompleksu 2-AP:octena kiselina (1:1) u S_0 stanju (izračun na ω B97XD/6-311+G(d,p) razini). U zagradama je napisana energija korigirana za energiju nulte točke. NICS(1)_{zz} vrijednosti izračunate na PW91/IGLOIII razini.¹⁶

Do suprotnog zaključka može se doći pogleda li se plohe potencijalne energije za isti kompleks u S_1 i T_1 stanju. U prvom pobuđenom singletnom stanju kompleks kinoidnog tautomera i octene kiseline niži je u energiji za $5,7 \text{ kcal mol}^{-1}$, a izračunate NICS(1)_{zz} vrijednosti od početnog preko prijelaznog do konačnog stanja postaju manje pozitivne ($84,3 \text{ ppm} \rightarrow 65,4 \text{ ppm} \rightarrow 33,4 \text{ ppm}$) što ukazuje na gubitak antiaromatičnosti uslijed izmjene protona. U prvom tripletnom stanju situacija je slična: kompleks nekinoidnog tautomera viši je $7,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ od analognog kompleksa kinoidnog tautomera, a izračunate NICS(1)_{zz} vrijednosti također postaju manje pozitivne ($54,4 \text{ ppm} \rightarrow 48,2 \text{ ppm} \rightarrow 28,5 \text{ ppm}$).¹⁶

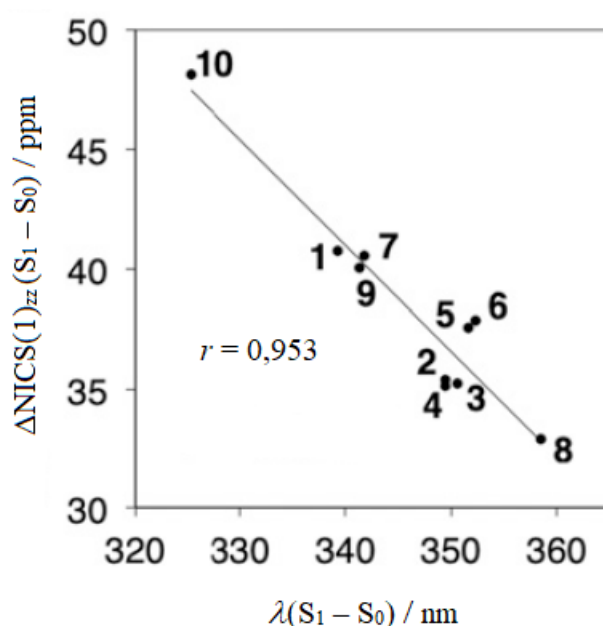


Slika 13. Ploha potencijalne energije za izmjenu protona u kompleksu 2-AP:octena kiselina (1:1) u S_1 stanju (izračun na ω B97XD/6-311+G(d,p) razini). U zagradama je napisana energija korigirana za energiju nulte točke. NICS(1)_{zz} vrijednosti izračunate na PW91/IGLOIII razini.¹⁶



Slika 14. Ploha potencijalne energije za izmjenu protona u kompleksu 2-AP:octena kiselina (1:1) u T_1 stanju (izračun na ω B97XD/6-311+G(d,p) razini). U zagradama je napisana energija korigirana za energiju nulte točke. NICS(1)_{zz} vrijednosti izračunate na PW91/IGLOIII razini.¹⁶

Osim utjecaja (anti)aromatičnosti na izmjenu protona, na primjeru kompleksa kinoidnog tautomera 2-aminopiridina s različitim supstratima (octena kiselina **1**, metanol **2**, *t*-butanol **3**, voda **4**, aza-enamin **5**, gvanidin **6**, formamid **7**, amonijak **8**, glicin u obliku zwitteriona **9**, glicin **10**) povučena je veza između vrijednosti $\Delta\text{NICS}(1)_{zz}(S_1 - S_0)$ i procjenjene valne duljine emitiranog zračenja iz S_1 stanja (slika 15.). Dobivena je odlična korelacija spomenutih vrijednosti ($r = 0,953$) te se došlo do zaključka da kraće valne duljine odgovaraju kompleksima s jače izraženom aromatičnosti u osnovnom i jače izraženom antiaromatičnosti u pobuđenom stanju. Veće valne duljine odgovaraju kompleksima sa slabije izraženom aromatičnosti osnovnog i slabije izraženom antiaromatičnosti pobuđenog stanja.¹⁶



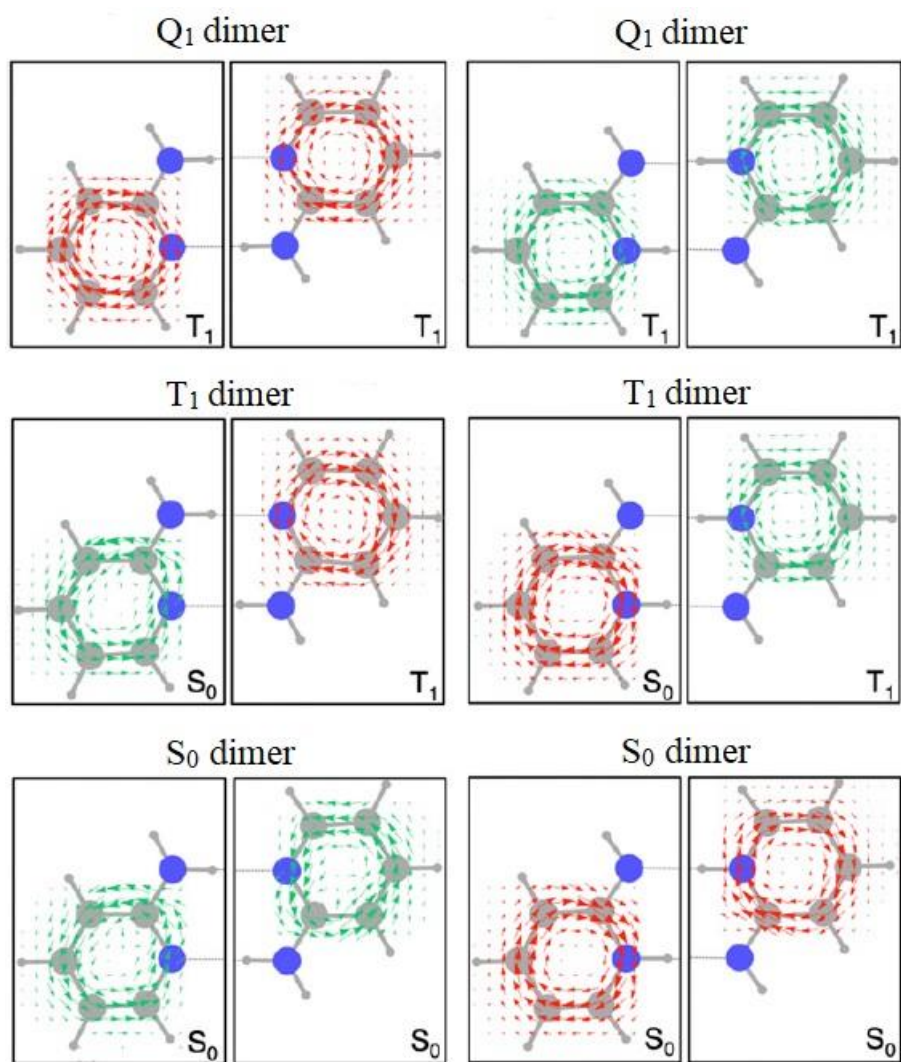
Slika 15. Ovisnost $\Delta\text{NICS}(1)_{zz}(S_1 - S_0)$ o valnoj duljini emitiranog zračenja iz S_1 stanja za kompleks kinoidnog tautomera 2-AP s različitim supstratima: octena kiselina **1**, metanol **2**, *t*-butanol **3**, voda **4**, aza-enamin **5**, gvanidin **6**, formamid **7**, amonijak **8**, glicin u obliku zwitteriona **9**, glicin **10**.¹⁶

2.3.3. Predviđanje efekta fotoekscitacije na jačinu vodikove veze

U nastavku rada opisan je i utjecaj zračenja na jačinu vodikove veze. Ovaj segment dugoročno bi mogao biti značajan prilikom razvoja novih molekula ili materijala željenih fotofizičkih svojstava. Zaključeno je da vodikove veze koje u pobuđenim stanjima smanjuju antiaromatičnost toga stanja ozračivanjem postaju jače, a da one koje povećavaju antiaromatičnost zračenjem postaju slabije. Do spomenutog zaključka došlo se proučavanjem vodikovih veza unutar dimera 2-aminopiridina. U svakom od dva dimera (dimeri dva tautomera

2-aminopiridina) postoje po dvije N-H...N vodikove veze. Izračun interakcijskih energija (ΔE_{int}) za dimer 2-aminopiridina koji se nalazi u obliku tautomera sa 6 π -elektrona raspodjeljenih u prstenu pokazao je da vodikove veze unutar kompleksa postaju jače ukoliko se jedan ili oba monomera pobude u prvo tripletno stanje: S_0 dimer ($\Delta E_{\text{int}} = -11,6 \text{ kcal mol}^{-1}$, S_0 monomer + S_0 monomer), T_1 dimer ($\Delta E_{\text{int}} = -14,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, T_1 monomer + S_0 monomer), Q_1 dimer ($\Delta E_{\text{int}} = -18,7 \text{ kcal mol}^{-1}$, T_1 monomer + T_1 monomer). Obrnuto je pokazano za kinoidni tautomer (vodikova veza slabi pobudi li se jedan ili oba monomera u prvo tripletno stanje): S_0 dimer ($\Delta E_{\text{int}} = -22,9 \text{ kcal mol}^{-1}$, $S_0 + S_0$), T_1 dimer ($\Delta E_{\text{int}} = -17,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, $T_1 + S_0$), Q_1 dimer ($\Delta E_{\text{int}} = -13,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, $T_1 + T_1$). Govori li se o dimeru tautomera sa 6 π -elektrona, u osnovnom stanju pod utjecajem polarizacije vodikovom vezom dolazi do slabljenja aromatičnosti dok u prvom tripletnom stanju polarizacijom dolazi do slabljenja antiaromatičnosti. Obrnuto se može primjetiti kod kinoidnog tautomera kod kojeg u osnovnom dolazi do povećanja aromatičnosti, a u pobuđenom stanju dolazi do povećanja antiaromatičnog karaktera pa vodikova veza ozračivanjem slabi.¹⁶

Metodom temeljenom na gustoći magnetski inducirane struje (engl. *gauge-included magnetically induced currents*, Δ GIMIC) potkrijepljene su tvrdnje upravo iznesene za vezanje u kompleks vodikovim interakcijama. Naime, na grafičkim prikazima (slika 16.) struje u smjeru kazaljke na satu (crveno) predstavljaju smanjenje paratropičnosti tj. povećanje aromatičnosti uslijed vezanja vodikovom vezom dok struje u smjeru suprotnom od smjera kazaljke na satu (zeleno) predstavljaju povećanje paratropičnosti tj. smanjenje diatropičnosti i gubitak aromatičnosti usred vezanja vodikovom vezom. U S_0 stanju nekinoidnog tautomera vezanjem vodikovom interakcijom dolazi do smanjenja aromatičnosti oba 2-aminopiridinska prstena, u T_1 stanju uslijed vezanja dolazi do smanjenja aromatičnosti jednog i smanjenja antiaromatičnosti drugog prstena, a u Q_1 stanju dolazi do smanjenja antiaromatičnosti oba prstena. Sve ovo, ali obrnuto može se primijeniti i na kinoidni tautomer prikazan u drugom stupcu.¹⁶



Slika 16. Grafički prikazi Δ GIMIC (1 Å iznad ravnine prstena) za dimer nekinoidnog tautomera 2-AP-a prikazani u lijevom stupcu te kinoidnog tautomera prikazani u desnom stupcu.¹⁶

3. Zaključak

Iako relativno rijetko korištena u odnosu na Hücklovu, Bairdova aromatičnost sve se češće koristi za objašnjenje svojstava kao što su kiselinsko-bazna svojstva, ali i procesa i reakcija u pobuđenom stanju. Kroz prizmu (anti)aromatičnosti detaljnije se objašnjene reakcije kao što su fotodekarbonilacija te nastanak kinon-metida i kinon-dimetida. Osim spomenutog, pokazano je i kako antiaromatičnost djeluje i kao pokretač prijenosa protona u pobuđenom stanju, jedne od (bio)kemijski ključnih reakcija. Kako bilo da bilo, ovaj koncept svakako posjeduje veliki potencijal koji se tek treba početi koristiti, a od kojeg benefite mogu imati kako eksperimentalni tako i teorijski kemičari.

4. Literatura

- [1] H. Ottosson, *Nat. Chem.* **4** (2012) 969-971.
- [2] M. Rosenberg, C. Dahlstrand, K. Kilså, H. Ottosson, *Chem. Rev.* **114** (2014) 5379-5425.
- [3] N.C Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 4941-4948.
- [4] E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* **5** (1964) 1923-1928.
- [5] P. v. R. Schleyer, F. Pühlhofer, *Org. Lett.* **4** (2002) 2873-2876.
- [6] J. Zhu, K. An, P. v. R. Schleyer, *Org. Lett.* **15** (2013) 2442-2445.
- [7] V. Gogonea, P. v. R. Schleyer, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 1945-1948.
- [8] T. M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **33** (1993) 70-78
- [9] T. M. Krygowski, M. K. Cyranski *Tetrahedron* **55** (1999) 11143-11148.
- [10] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 6317-6318.
- [11] C. J. Kastrup, S. P. Oldfield, H. S. Rzepa, *Chem. Commun.* **6** (2002) 642-643.
- [12] A. Stanger, *J. Org. Chem.* **71** (2006) 883-893.
- [13] J. O. C. Jiminéz, E. Matito, J. Robles, M. Solà, *J. Organomet. Chem.* **691** (2006) 4539-4366.
- [14] M. Kataoka, *J. Chem. Res.* (2005) 573-574.
- [15] A. Soncini, P. W. Fowler, *Chem. Phys. Lett.* **450** (2008) 431-436.
- [16] C.-H. Wu, L. J. Karas, H. Ottosson, J. I-C. Wu, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **116** (2019) 20303-20308.
- [17] P. Wan, E. Krogh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1985) 1207-1208.
- [18] P. Wan, E. Krogh, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4887-4895.
- [19] P. Wan, E. Krogh, B. Chak, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4073-4074.
- [20] T. Förster, *Z. Elektrochem.* **54** (1950) 531-535.
- [21] S. Arumugam, V. V. Popik, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 11892-11899.
- [22] K. K. de Foneska, J. J. McCullough, A. J. Yarwood, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3277-3282.
- [23] A. W. Hofman, *Proc. Royal. Soc.* **8** (1855) 1-3.
- [24] P. B. Karadakov, *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 7303-7309.
- [25] P. B. Karadakov, *J. Phys. Chem. A* **112** (2008) 12707-12713.

- [26] H. Möllerstedt, M. C. Piqueras, R. Crespo, H. Ottosson, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 13938-13939.
- [27] L. J. Schaad, B. Andes Hess Jr., *Chem. Rev.* **101** (2001) 1456-1476.
- [28] P. S. Song, M. Sun, A. Koziolawa, J. Koziol, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4319-4323.
- [29] J. D. Choi, R. D. Fugate, P.-S. Song, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5293-5297.
- [30] M. Itoh, T. Adachi, K. Tokumura, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 850-855.
- [31] C. Tanner, C. Manca, S. Leutwyler, *Science* **302** (2003) 1736-1739.
- [32] M. Lukeman, P. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 9458-9464.
- [33] M. Isaks, K. Yates, P. Kalandropoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2728-2730.
- [34] Y. Shi, P. Wan, *Can. J. Chem.* **83** (2005) 1306-1323.