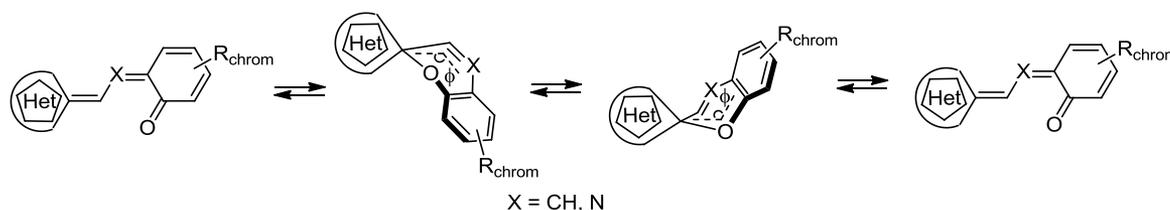


Теоретическое моделирование электроциклической реакции раскрытия 2*H*-пиранового и 2*H*-1,4-оксазинового циклов фото- и термохромных спиропиранов и спирооксазинов

Игорь В. Дороган^{1*}, Владимир И. Минкин¹

¹ Южный федеральный университет,
пр. Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону 344090, Россия; e-mail: id@ipoc.sfedu.ru

Поступило 8.07.2016
Принято 22.07.2016



Методами теории функционала плотности (PBE0/6-311+G(d,p)) изучен детальный механизм термической реакции раскрытия 2*H*-пиранового и 2*H*-1,4-оксазинового циклов широкой серии производных спиропиранов и спиро-1,4-оксазинов. Установлены особенности механизма этой электроциклической реакции и зависимости активационных параметров от пространственных и электронных характеристик спиросопряженных фрагментов исследуемых соединений.

Ключевые слова: спирооксазины, спиропираны, расчеты DFT, термохромизм, фотохромизм, электроциклическая реакция.

Среди широкого круга перидицических реакций гетероциклических соединений особое место занимают термические и фотоиндуцированные реакции раскрытия цикла спироциклических соединений – производных спиропиранов и спиро-1,4-оксазинов, которые определяют процессы внутримолекулярной изомеризации этих бистабильных соединений, приводящие к существенным изменениям и переключению их физико-химических свойств.^{1–3} Ключевая стадия таких превращений включает разрыв относительно слабой связи C_{спиро}–O, сопровождаемый последующими конформационными трансформациями, общим результатом которых является раскрытие пиранового цикла хромоновой системы и образование окрашенных изомеров с сопряженной мероцианиновой структурой. В зависимости от строения последних эти реакции могут быть как термически, так и фотохимически обратимыми. Такие свойства (бистабильность) спироциклических соединений открывают широкие перспективы их использования в качестве оптических переключателей,⁴ хемосенсоров,^{5–8} материалов для молекулярной электроники,^{9–11} регуляторов и маркеров энзимных реакций и других динамических биологических процессов.^{12–14} Исследование механизмов реакций раскрытия цикла спироциклических соединений имеет важное значение, поскольку дает основу для рационального дизайна

новых термо- и фотохромных соединений и расширения областей их практического использования.

Несмотря на довольно долгую историю изучения спиропиранов и спирооксазинов экспериментальными и теоретическими методами,^{15–31} многие детали процессов, происходящих в ходе превращения циклической формы этих соединений в открытую мероцианиновую как в основном, так и особенно в возбужденных электронных состояниях остаются невыясненными. Кроме того, объектами теоретического исследования в этой области были либо модельные соединения,^{21,22} содержащие отдельные фрагменты реальной системы, либо в подавляющем большинстве случаев производные спиробензопиранов и спиробензоксазинов индолинового ряда.^{23–31}

В настоящей работе методами теории функционала плотности (PBE0/6-311+G(d,p)) исследованы термические реакции раскрытия цикла в широком ряду спиропиранов **1–9** и спирооксазинов **10–15** с различными гетероциклическими и 2*H*-хромоновыми фрагментами (рис. 1) с целью установления зависимостей механизма и активационных параметров этих реакций от строения спирогетероцикла, а также (на примерах производных спиробензопиранов **1a–c** и спироафтопиранов **2a–c**) от различных по электронным свойствам и положению заместителей.

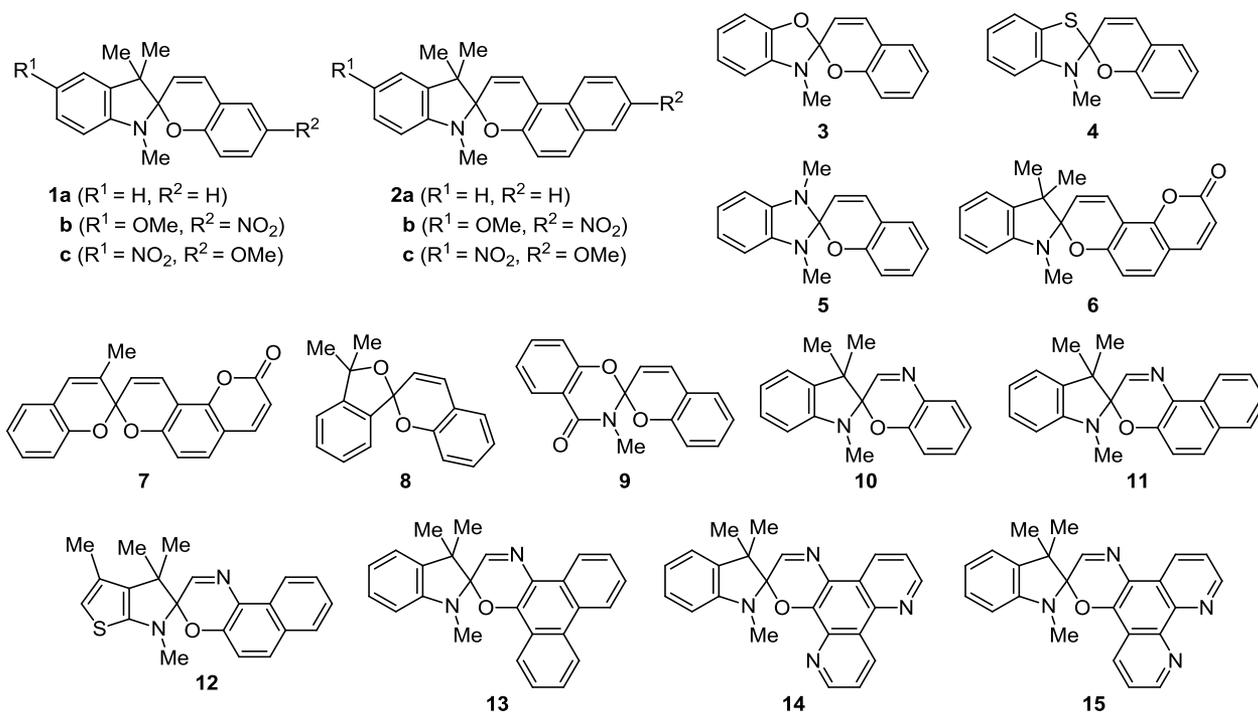


Рисунок 1. Структуры исследованных спиропиранов 1–9 и спирооксазинов 10–15.

Ожидается, что полученные результаты дадут возможность не только установить особенности механизмов термического раскрытия цикла спиропиранов и спирооксазинов, но и послужат основой для дальнейшего исследования фотофизического и фотохимического механизмов фотохромных превращений этих систем. В конечном итоге энергетические профили исследуемых реакций на поверхности основного и возбужденных электронных состояний позволят получить наиболее полную картину механизма фотоиницируемых процессов, представляющих наибольший интерес, и установить определенные зависимости структура–свойство, что, в свою очередь, укажет конкретное направление синтеза необходимых соединений.

Расчитанные энергетические характеристики критических точек на путях термической реакции раскрытия цикла исследуемых соединений представлены в табл. 1 и на рис. 2–6.

Как было установлено нами ранее²⁶ и позднее подтверждено другими авторами,²⁸ структурная нежесткость циклических изомеров спиропиранов и спирооксазинов, связанная с возможностью небольшого перегиба хроменого или 1,4-бензоксазинового фрагмента (схема 1, Het – гетероциклический фрагмент), приводит к существованию на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) двух реакционных каналов термического процесса раскрытия цикла в этих системах. В зависимости от стартовой конфигурации циклического изомера (**Sp-c** или **Sp-t**) в ходе реакции образуются мероцианиновые изомеры исходных спироциклических структур – **CTC** (*цис-транс-цис*) или **TTC** (*транс-транс-цис*) (схема 1).

Расчитанный угол перегиба хроменого фрагмента циклических изомеров исследуемых соединений варьи-

руется от 149.4° у изомера **Sp-t** спиропирана **4** до 169.8° у аналогичного изомера спиропирана **1b**. Результаты компьютерного моделирования показали, что, за исключением спиропиранов **2c**, **3**, **4**, **6**, **8**, **9** и спирооксазина **10**, форма **Sp-c** является более предпочтительной. Для спиропирана **5** оба циклических изомера (**Sp-c** и **Sp-t**) являются парой энантиомеров, а соответствующие мероцианины (**CTC** и **TTC**) – идентичны.

Локальные минимумы, соответствующие структурам конформационных изомеров **Sp-c** и **Sp-t**, находятся в

Схема 1

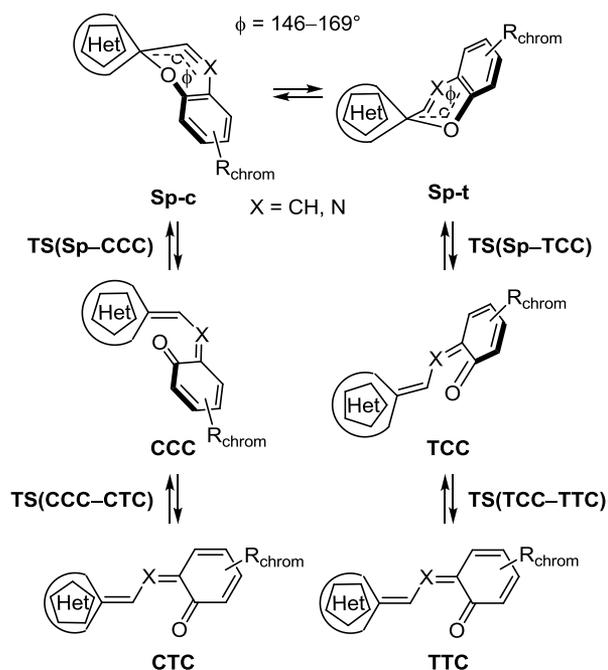


Таблица 1. Относительные энергии структур (ΔE , ккал/моль), соответствующие локальным минимумам и переходным состояниям (**TS**) с учетом коррекции на энергию нулевых колебаний (*ZPE*) на путях реакции раскрытия цикла производных спиропиранов **1–9** и спирооксазинов **10–15**, по данным расчетов PBE0/6-311+G(d,p) в газовой фазе

Изомер или переходное состояние	Соединение																		
	1a	1b	1c	2	3	4	5a	5b	5c	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
CTC	13.8	9.4	17.6	16.2	14.1	5.5	9.6	7.6	11.5	8.1	7.2	17.0	23.6	12.9	7.7	6.8	4.1	6.2	3.3
TS(CCC–CTC)	30.2	31.7	31.0	34.9	32.7	29.7	23.6	25.3	22.3	28.8	26.9	31.5	37.2	36.0	26.6	26.9	21.3	24.6	21.9
CCC	17.2	12.1	21.1	17.7	16.3	–	12.3	9.9	14.1	12.5	16.7	23.2	26.1*	22.8	17.0	16.0	13.6	15.2	12.7
TS(Sp–CCC)	18.5	12.7	22.9	17.9	17.2	–	15.1	11.9	17.9	13.5	18.9	24.0	26.1	23.0	19.0	18.1	16.8	17.3	15.8
Sp-c	0.0	0.0	0.0	–	–	0.0	0.0	0.0	–	–	0.0	–	–	0.1	0.0	0.0	0.0	0	0.0
Sp-t	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.0	0.0	–	0.0	0.0	0.0	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2
TS(Sp–TCC)	–	–	29.6*	–	18.7	–	19.4*	–	21.7	–	18.8*	25.7	25.5	–	–	23.1	21.3	22.5	20.4
TCC	–	–	29.6	–	16.8	–	19.4	–	20.6	–	18.8	21.9	25.4	–	23.7	23.0	19.9	22.0	19.4
TS(TCC–TTC)	29.5	31.1	30.3	32.6	29.0	29.7	22.9	24.5	21.4	28.1	30.6	30.0	33.9	35.6	26.3	26.8	21.3	24.3	21.7
TTC	11.2	7.1	14.9	10.9	8.4	5.5	7.0	5.3	8.6	6.0	12.4	12.8	16.5	11.9	6.1	5.4	2.7	4.6	1.8

* Разница энергий интермедиата и переходного состояния менее 0.1 ккал/моль.

сильно уплощенной области ППЭ, а их относительные энергии крайне малы (табл. 1). Вследствие уплощенного характера ППЭ в области циклических изомеров, для спиропиранов **3**, **4**, **6–9** удалось локализовать лишь одну из возможных циклических форм. Тем не менее стадии разрыва связи $S_{\text{спиро}}\text{–O}$ спиропирана или спирооксазина на том или ином реакционном пути в любом случае предшествует соответствующая структурная трансформация пиранового или оксазинового цикла.

Основной общей чертой рассматриваемых реакций является их двухстадийный характер. На первом этапе происходит разрыв связи $S_{\text{спиро}}\text{–O}$, на следующем реализуется *цис-транс* изомеризация, связанная с поворотом хроменого фрагмента относительно центральной связи фрагмента $=\text{CH}\text{–X}=\text{}$ (схема 1). Области ППЭ, отвечающие этим стадиям реакции, как правило, разделены уплощенным участком ППЭ даже в том случае, когда не удается локализовать на этом участке промежуточный минимум (например, для бензимидазольного спиропирана **5**).

Другая общая характеристика исследуемых процессов связана с очень низкими активационными барьерами рециклизации цисоидных интермедиатов **ССС** и **ТСС** (схема 1, табл. 1). Для термодинамически и кинетически более устойчивых изомеров **ССС** активационные барьеры обратной реакции не превышают 3.8 ккал/моль, в то время как для большинства изомеров **ТСС** (за исключением спиропирана **8**) они значительно ниже. Более того, для спиропиранов **1a,b**, **2b**, **5**, **6** и спирооксазина **10** структуры **ТСС** не удалось локализовать на ППЭ. Указанные обстоятельства означают, что цисоидные изомеры (**ССС**, **ТСС**) практически во всех случаях не будут накапливаться в ходе реакции и по своим кинетическим характеристикам двухстадийный процесс

будет подобен одностадийной реакции. Таким образом, для рассматриваемых реакций выделять лимитирующую, то есть наиболее медленную стадию, не имеет смысла, поскольку скорость реакции с достаточной степенью точности будет определяться суммой активационных барьеров разрыва связи $S_{\text{спиро}}\text{–O}$ и *цис-транс*-изомеризации.

В результате исследования путей реакции раскрытия цикла незамещенных и замещенных производных спиропиранов и спирооксазинов **1a–c** и **2a–c**, содержащих донорные и акцепторные заместители (рис. 2), была установлена определенная зависимость значений высот активационных барьеров первой и второй стадии реакции.

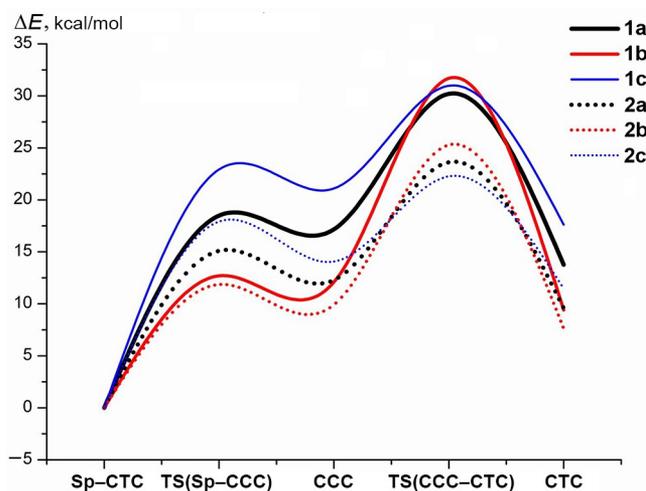


Рисунок 2. Энергетические профили реакций раскрытия цикла изомера **Sp-c** спиробензопиранов **1a–c** и спироафтопиранов **2a–c** по данным расчетов PBE0/6-311+G(d,p).

В тех случаях, когда разрыв связи $C_{\text{спиро}}-O$ требует преодоления достаточно высокого барьера, последующая стадия характеризуется, как правило, более низкими активационными параметрами. Основной причиной, определяющей подобный характер исследуемых реакций, является то, что растяжение и разрыв связи $C_{\text{спиро}}-O$ сопровождается частичным поворотом одной части молекулы спиропирана (спирооксазина) относительно другой.

Большой активационный барьер разрыва связи соответствует большему расстоянию $C_{\text{спиро}}-O$ и большему торсионному углу между фрагментами в структуре переходного состояния и интермедиата. Помимо этого увеличение торсионного угла может быть связано с существенным отталкиванием хроменого и гетероциклического фрагментов цисоидного интермедиата, обусловленное наличием в этих фрагментах объемных заместителей. Примерами могут служить изомеры ТСС спиропиранов **1a–c**, **2a–c**, **6** и спирооксазинов **10–15**.

Таким образом, в этом случае гетероциклическая (Het) и хроменная (бензоксазиновая) части молекул уже в достаточной степени развернуты друг относительно друга, что и определяет низкий барьер последующей *цис-транс*-изомеризации. С другой стороны, низкобарьерный разрыв связи $C_{\text{спиро}}-O$ происходит при меньших торсионных углах между фрагментами молекул. При этом в отсутствие стерических препятствий возникает возможность эффективного электронного сопряжения фрагмента $=CH-X=$ (схема 1) с π -системой остальной части молекулы, в результате которого центральная связь этого фрагмента приобретает характер двойной связи. В свою очередь, это ведет к возрастанию энергии активации процесса *цис-транс*-изомеризации.

Согласно результатам расчетов (табл. 1, рис. 2), введение электронодонорного заместителя (метокси-группы) в гетероциклическую (Het) часть и акцепторного заместителя (нитрогруппы) в *2H*-хроменную часть молекул соединений **1a** и **2a** (схема 1) приводит к снижению активационных барьеров разрыва связи $C_{\text{спиро}}-O$ на 5.8 и 3.2 ккал/моль соответственно и, с другой стороны, к повышению барьеров *цис-транс*-изомеризации на 6.7 и 4.1 ккал/моль (энергетические профили соединений **1b** и **2b** на рис. 2). В структурах, соответствующих интермедиатам CCC, отмечается укорочение центральной связи фрагмента $=CH-X=$ (при $X = CH$) с 1.393 до 1.376 Å (соединения **1a–c**) и с 1.400 до 1.388 Å (соединения **2a–c**), что указывает на усиление электронного сопряжения в этом фрагменте. Смена положений заместителей на противоположное в этих же системах (кривые **1c**, **2c**, рис. 2), напротив, приводит к увеличению активационных барьеров разрыва связи на 10.2 и 6 ккал/моль и уменьшению барьеров последующей стадии изомеризации на 9.7 и 4.1 ккал/моль. Обратный эффект проявляется также и в изменениях длин связей фрагментов $=CH-X=$.

Влияние заместителей в спиробензопирановой системе **1a** проявляется значительно в большей степени, чем в спиронафтопирановой **2a**. Возможная причина такого результата связана с тем, что расширение π -системы соединения дает возможность частичной компенса-

ции структурных изменений молекулы за счет эффективного перераспределения электронной плотности.

Действительно, согласно данным компьютерного моделирования, последовательное расширение π -системы *2H*-хроменного фрагмента в ряду спиропиранов **1a**, **2a** и спирооксазинов **10**, **11**, **13** приводит к снижению активационных барьеров как стадии разрыва связи $C_{\text{спиро}}-O$, так и последующей *цис-транс*-изомеризации (рис. 3). Рассчитанные значения изменения барьеров на первой стадии реакции составили 3.4 ккал/моль в ряду спиропиранов и 4.0 и 1.7 ккал/моль в ряду спирооксазинов. Понижения барьеров *цис-транс*-изомеризации составили 1.7 ккал/моль в ряду спиропиранов и 3.7 и 1.8 ккал/моль в ряду спирооксазинов.

Замена бензольного цикла на тиофеновый в гетероциклической части (Het) спирооксазина **11** (рис. 4, кривая **12**) и аза-замещение в хроменом фрагменте спирооксазина **13** (кривые **14**, **15**) лишь незначительно меняют активационные параметры реакции.

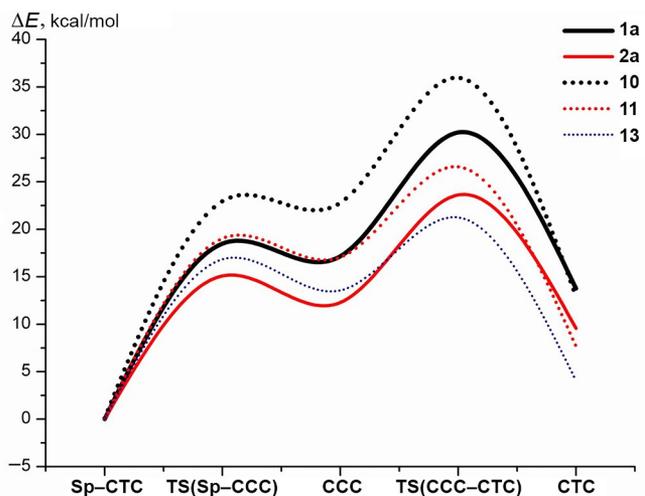


Рисунок 3. Энергетические профили реакции раскрытия цикла изомеров Sp-с спиропиранов **1a**, **2a** и спирооксазинов **10**, **11**, **13** по данным расчетов PBE0/6-311+G(d,p).

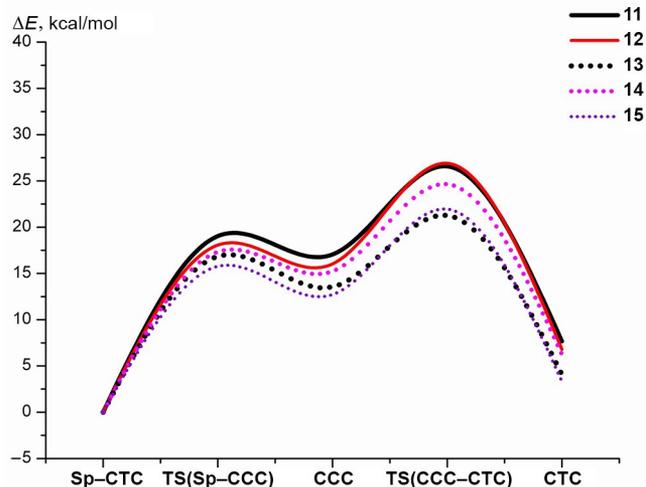


Рисунок 4. Энергетические профили реакции раскрытия цикла изомеров Sp-с спирооксазинов **11–15** по данным расчетов PBE0/6-311+G(d,p).

По сравнению со спиропиранами производные спирооксазинов в целом характеризуются более высокими значениями активационных барьеров каждой из стадий термической электроциклической реакции. Этот результат может быть связан с некоторым укорочением и, следовательно, увеличением прочности циклической связи $C_{\text{спиро}}-O$ в спирооксазинах по сравнению с аналогичными спиропиранами.

На основе полученных результатов можно сделать некоторые выводы о влиянии различных по донорно-акцепторным свойствам гетероциклических (Het) и $2H$ -хроменовых (бензоксазиновых) фрагментов молекул спиропиранов и спирооксазинов на энергетический профиль рассматриваемых электроциклических реакций. Было установлено, что замена бензохроменового фрагмента индолинового спиропирана на кумариновый, обладающий более выраженными акцепторными свойствами, снижает барьер разрыва связи $C_{\text{спиро}}-O$ на 5 ккал/моль (кривая **6**, рис. 5). В то же время замена в соединении **6** индолиновой части на бензохроменовую (более электроотрицательную) (кривая **7**, рис. 5) во многом нивелирует эффект предыдущей структурной модификации.

С другой стороны, замена в гетероциклической части соединения **1a** индолинового фрагмента на более электроотрицательные изобензофурановый и бензоксазиновый (кривые **8**, **9**, рис. 6) заметно повышает барьер разрыва связи $C_{\text{спиро}}-O$ (на 5.5 и 7.6 ккал/моль соответственно), в то время как бензоксазолный и бензотиазольный аналоги соединения **1a** (кривые **3**, **4**, рис. 6) имеют более низкие (на 0.6 и 1.3 ккал/моль соответственно) по сравнению с ним активационные параметры этой стадии реакции. Для последующей *цис-транс*-изомеризации изомеров *ССС* соединений **3**, **4**, **8**, **9** характерно повышение реакционных барьеров на 4.2 и 3.4 ккал/моль у спиропиранов **3**, **4** и снижение аналогичных параметров на 4.8 и 2.0 ккал/моль у соединений **8**, **9**. Качественно схожие результаты были получены при

варьировании различных по свойствам заместителей в ряду бензо- и нафтопиранов **1** и **2** (рис. 1).

В заключение нужно отметить, что стерические факторы, обусловленные наличием в гетероциклических (Het) и (или) $2H$ -хроменовых (1,4-бензоксазиновых) фрагментах молекул спиропиранов и спирооксазинов объемных заместителей, которые препятствуют стабилизации промежуточных цисоидных интермедиатов, в значительной степени перекрывают влияние электронных факторов на отдельные стадии реакции. Так, раскрытие цикла изомеров **Sp-t** производных спиропиранов и спирооксазинов индолинового ряда, у которых две метильные группы в хроменовой части создают стерические затруднения формированию интермедиатов **ТСС**, во многих случаях протекает как один процесс, объединяющий разрыв связи $C_{\text{спиро}}-O$ и *цис-транс*-изомеризацию, с достаточно высоким барьером (табл. 1).

На основе результатов проведенного исследования можно сделать следующие общие выводы. Электроциклическая реакция раскрытия цикла в системах спиропиранов и спирооксазинов происходит по двум реакционным каналам, что является следствием структурной нежесткости $2H$ -хроменового (1,4-бензоксазинового) фрагмента спироциклической формы этих соединений, приводящей к существованию близких по энергии конформационных изомеров. Реакция идет в две стадии: диссоциация связи $C_{\text{спиро}}-O$ и *цис-транс*-изомеризация образующегося на первой стадии интермедиата, но по своим кинетическим характеристикам близка к одностадийному процессу благодаря чрезвычайно низким барьерам рециклизации цисоидных интермедиатов. Усиление электронодонорных свойств гетероциклической части и электроноакцепторных свойств $2H$ -хроменового (1,4-бензоксазинового) фрагмента снижает активационные барьеры разрыва связи $C_{\text{спиро}}-O$ и одновременно увеличивает барьеры последующей изомеризации за счет усиления сопряжения фрагмента $=CH-X=$ ($X = CH, N$) цисоидных интермедиатов с π -системой

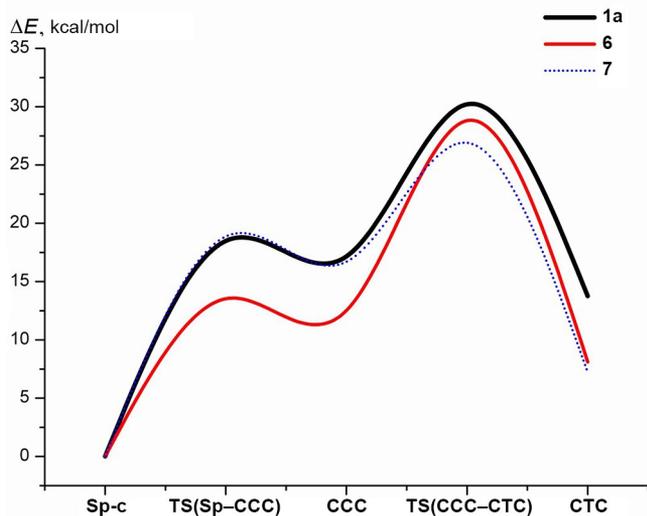


Рисунок 5. Энергетические профили реакции раскрытия цикла изомеров *Sp-c* спиропиранов **1a**, **6**, **7** по данным расчетов PBE0/6-311+G(d,p).

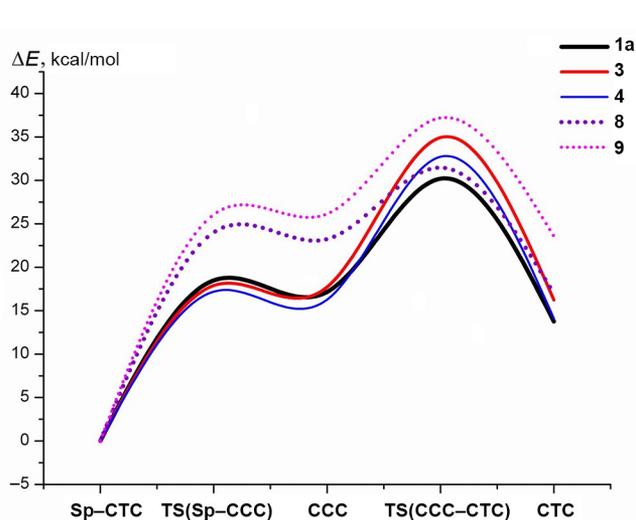


Рисунок 6. Энергетические профили реакции раскрытия цикла изомеров *Sp-c* спиропиранов **1a**, **3**, **4**, **8**, **9** по данным расчетов PBE0/6-311+G(d,p).

остальной части мероцианиновой системы. Расширение π -системы хроменого и бензоксазинового фрагментов соответственно спиропиранов и спирооксазинов за счет аннелирования цикла снижает активационные барьеры обеих стадий реакции и нивелирует влияние вводимых заместителей. Стерические затруднения формированию цисоидных интермедиатов на пути реакции раскрытия циклов спиропиранов и спирооксазинов приводят к тому, что стадии разрыва связи $C_{\text{спиро}}-O$ и *цис-транс*-изомеризации объединяются в один процесс. Активационные барьеры термической изомеризации спирооксазинов, как правило, выше соответствующих барьеров аналогичных по структуре спиропиранов.

Компьютерное моделирование. Исследование путей реакций раскрытия 2*H*-пиранового и 2*H*-1,4-бензоксазинового циклов в серии производных спиропиранов и спирооксазинов **1–15** проводилось с использованием программного пакета GAUSSIAN 09³² в рамках теории функционала плотности. В расчетах был применен гибридный функционал PBE0³³ и базис 6-311+G(d,p). Природа найденных стационарных точек на путях реакции подтверждалась расчетом собственных значений матрицы Гессе.

Файл сопроводительной информации, содержащий полные и относительные энергии стационарных точек на ППЭ реакций исследуемых соединений и мнимые частоты колебаний для структур переходных состояний, доступен на сайте <http://hgs.osi.lv>. Декартовы координаты всех оптимизированных структур могут быть предоставлены по отдельному запросу.

Работа выполнена при поддержке гранта Южного федерального университета (проект 213.01-2014/005) и ведущей научной школы РФ НШ-8201.2016.3.

Список литературы

- Berkovic, G.; Krongauz, V.; Weiss, V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1741.
- Minkin, V. I. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2751.
- Browne, W. R.; Feringa, B. L. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *60*, 407.
- Molecular Switches*; Feringa, B. L., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- Natali, M.; Giordani, S. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4010.
- Zhu, J. F.; Chan, W. H.; Lee, A. W. M. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 2001.
- Sumiya, S.; Doi, T.; Shiraishi, Y.; Hirai, T. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 690.
- Shiraishi, Y.; Yamamoto, K.; Sumiya, S.; Hirai, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 12137.
- Minkin, V. I. In *Molecular Switches*; Feringa, B. L.; Browne, W. R., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2011, p. 37.
- Minkin, V. I. *Russ. Chem. Rev.* **2013**, *82*, 1. [*Учену химии* **2013**, *82*, 1.]
- Darwish, N.; Aragonès, A. C.; Darwish, T.; Ciampi, S.; Díez-Pérez, I. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 7064.
- Chen, L.; Wu, J.; Schmuck, C.; Tian, H. *Chem. Commun.* **2014**, 6443.
- Zhu, M. Q.; Zhang, G. F.; Hu, Z.; Aldred, M. P.; Li, C.; Gong, W. L.; Chen, T.; Huang, Z. L.; Liu, S. *Macromolecules* **2014**, *47*, 1543.
- Zhang, H.; Wang, C.; Jiang, T.; Guo, H.; Wang, G.; Cai, X.; Yang, L.; Zhang, Y.; Yu, H.; Wang, H.; Jiang, K. *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 5216.
- Lenoble, C.; Becker, R. S. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 62.
- Ernsting, N. P.; Dick, B.; Arthen-Engeland, Th. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5502.
- Kullmann, M.; Ruetzel, S.; Buback, J.; Nuernberger, P.; Brixner, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13074.
- Rini, M.; Holm, A.-K.; Nibbering, E. T. J.; Fidder, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3028.
- Hobley, J.; Pfeifer-Fukumura, U.; Bletz, M.; Asahi, T.; Masuhara, H.; Fukumura, H. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2265.
- Futami, Y.; Chin, M. L. S.; Kudoh, S.; Takayanagi, M.; Nakata, M. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *370*, 460.
- Gómez, I.; Reguero, M.; Robb, M. A. *Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3986.
- Celani, P.; Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10815.
- Sheng, Y.; Leszczynski, J.; Garcia, A. A.; Rosario, R.; Gust, D.; Springer, J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16233.
- Prager, S.; Burghardt, I.; Dreuw, A. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*(8), 1339.
- Sanchez-Lozano, M.; Estévez, C. M.; Hermida-Ramón, J. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9128.
- Minkin, V. I.; Metelitsa, A. V.; Dorogan, I. V.; Lukyanov, B. S.; Besuglii, S. O.; Micheau, J.-C. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9605.
- Liu, F.; Kurashige, Y.; Yanai, T.; Morokuma, K. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4462.
- Liu, F.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10693.
- Maurel, F.; Aubard, J.; Rajzmann, M.; Guglielmetti, R.; Samat, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1307.
- Maurel, F.; Aubard, J.; Millie, P.; Dognon, J. P.; Rajzmann, M.; Guglielmetti, R.; Samat, A. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4759.
- Castro, P. J.; Gómez I.; Cossi, M.; Reguero, M. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 8148.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision A.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, 2009.
- Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.