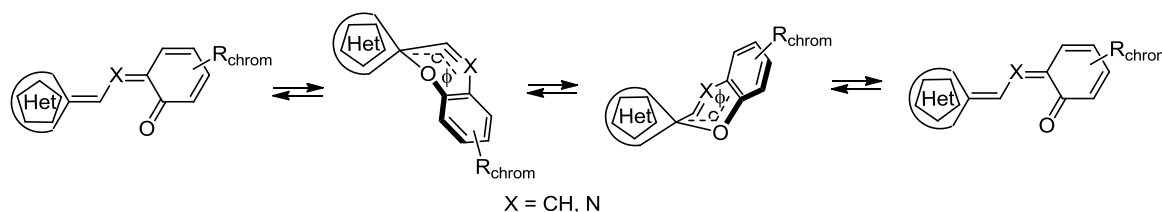


## Теоретическое моделирование электроциклической реакции раскрытия 2*H*-пиранового и 2*H*-1,4-оксазинового циклов фото- и термохромных спиропиранов и спирооксазинов

Игорь В. Дороган<sup>1\*</sup>, Владимир И. Минкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 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.<sup>1–3</sup> Ключевая стадия таких превращений включает разрыв относительно слабой связи C<sub>спиро</sub>–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,<sup>4</sup> хемосенсоров,<sup>5–8</sup> материалов для молекулярной электроники,<sup>9–11</sup> регуляторов и маркеров энзимных реакций и других динамических биологических процессов.<sup>12–14</sup> 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,<sup>15–31</sup> 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,<sup>21,22</sup> содержащие отдельные фрагменты реальной системы, либо в подавляющем большинстве случаев производные спиробензопиранов и спиробензоксазинов индолинового ряда.<sup>23–31</sup>

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 спиронафтопиранов **2a–c**) от различных по электронным свойствам и положению заместителей.

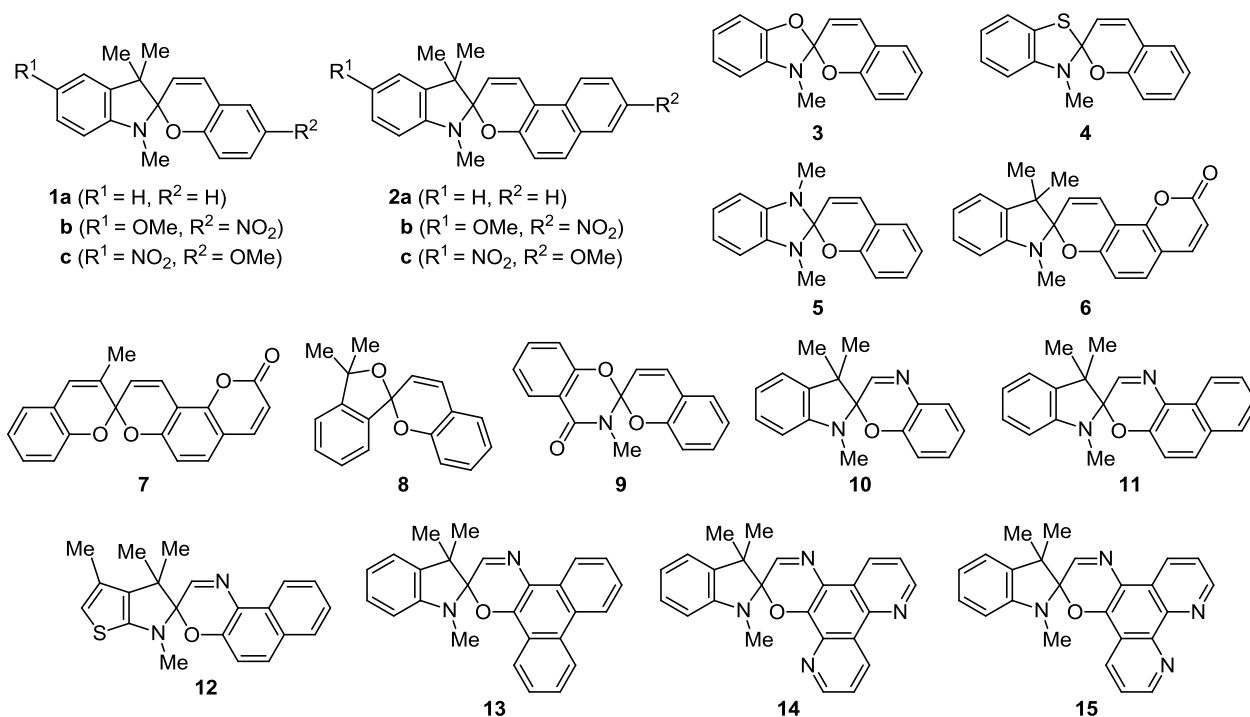


Рисунок 1. Структуры исследованных спиропиранов 1–9 и спирооксазинов 10–15.

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.

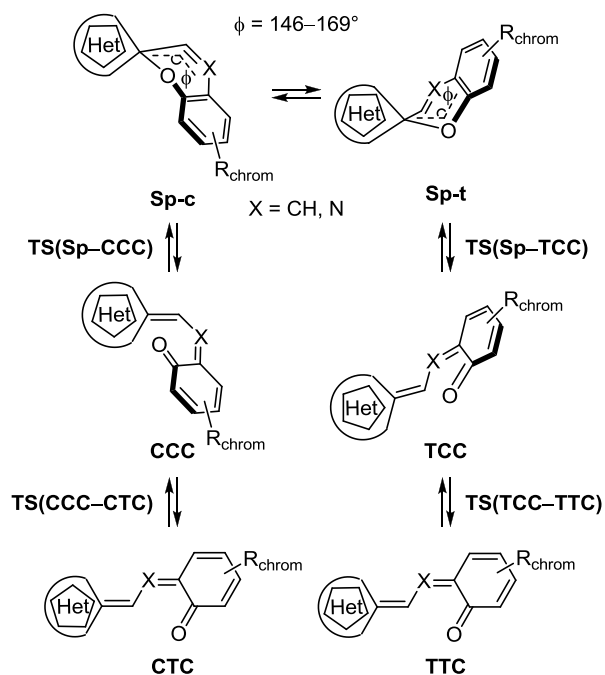
Как было установлено нами ранее<sup>26</sup> и позднее подтверждено другими авторами,<sup>28</sup> структурная нежесткость циклических изомеров спиропиранов и спирооксазинов, связанная с возможностью небольшого перегиба хроменого или 1,4-бензоксазинового фрагмента (схема 1, Het – гетероциклический фрагмент), 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  $149.4^\circ$  у изомера **Sp-t** спиропирана **4** до  $169.8^\circ$  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 ( $\Delta E$ , 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
<b>CTC</b>	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
<b>TS(CCC–CTC)</b>	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
<b>CCC</b>	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
<b>TS(Sp–CCC)</b>	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
<b>Sp-c</b>	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
<b>Sp-t</b>	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
<b>TS(Sp–TCC)</b>	–	–	29.6*	–	18.7	–	19.4*	–	21.7	–	18.8*	25.7	25.5	–	–	23.1	21.3	22.5	20.4
<b>TCC</b>	–	–	29.6	–	16.8	–	19.4	–	20.6	–	18.8	21.9	25.4	–	23.7	23.0	19.9	22.0	19.4
<b>TS(TCC–TTC)</b>	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
<b>TTC</b>	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.

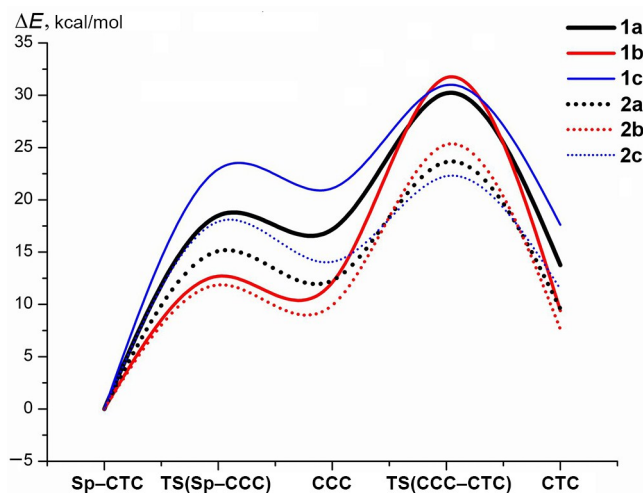
сильно уплощенной области ППЭ, а их относительные энергии крайне малы (табл. 1). Вследствие уплощенного характера ППЭ в области циклических изомеров, для спиропиранов **3**, **4**, **6–9** удалось локализовать лишь одну из возможных циклических форм. Тем не менее стадии разрыва связи  $S_{\text{спиро}}\text{–O}$  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 **CCC** и **TCC** (схема 1, табл. 1). Для термодинамически и кинетически более устойчивых изомеров **CCC** активационные барьеры обратной реакции не превышают 3.8 ккал/моль, в то время как для большинства изомеров **TCC** (за исключением спиропирана **8**) они значительно ниже. Более того, для спиропиранов **1a,b**, **2b**, **5**, **6** и спирооксазина **10** структуры **TCC** не удалось локализовать на ППЭ. Указанные обстоятельства означают, что цисоидные изомеры (**CCC**, **TCC**) 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  $\pi$ -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  $\pi$ -системы соединения дает возможность частичной компенса-

ции структурных изменений молекулы за счет эффективного перераспределения электронной плотности.

Действительно, согласно данным компьютерного моделирования, последовательное расширение  $\pi$ -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.

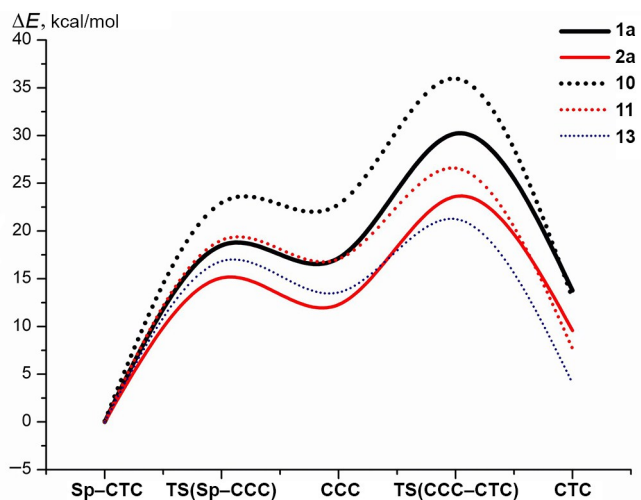


Рисунок 3. Энергетические профили реакции раскрытия цикла изомеров Sp-с спиропиранов **1a**, **2a** и спирооксазинов **10**, **11**, **13** по данным расчетов PBE0/6-311+G(d,p).

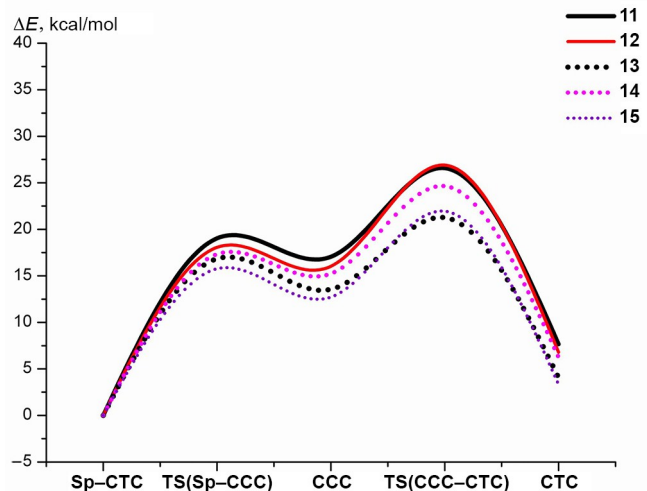


Рисунок 4. Энергетические профили реакции раскрытия цикла изомеров Sp-с спирооксазинов **11–15** по данным расчетов PBE0/6-311+G(d,p).

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.

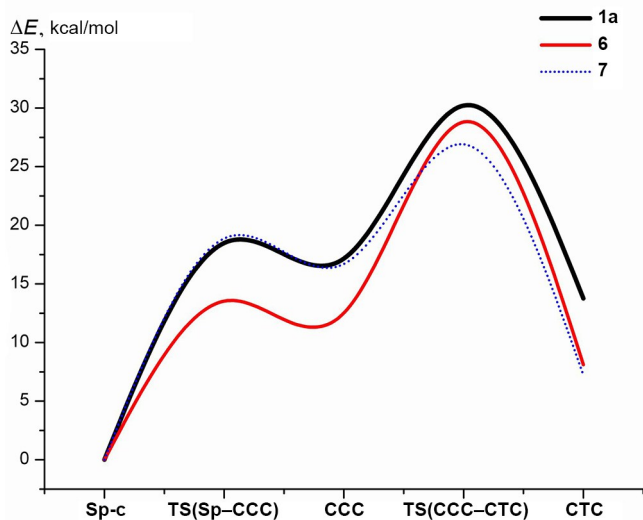
На основе полученных результатов можно сделать некоторые выводы о влиянии различных по донорно-акцепторным свойствам гетероциклических (Het) и  $2H$ -хромоновых (бензоксазиновых) фрагментов молекул спиропиранов и спирооксазинов на энергетический профиль рассматриваемых электроциклических реакций. Было установлено, что замена бензохромонового 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 бензохромоновую (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 бензоксазольный 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

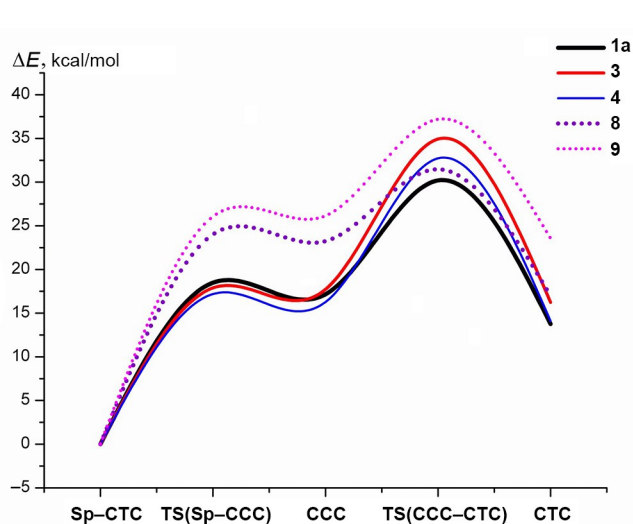
варьировании различных по свойствам заместителей в ряду бензо- и нафтопиранов **1** и **2** (рис. 1).

В заключение нужно отметить, что стерические факторы, обусловленные наличием в гетероциклических (Het) и (или)  $2H$ -хромоновых (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 хромоновой 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  $2H$ -хромонового (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  $2H$ -хромонового (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  $\pi$ -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  $\pi$ -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 09<sup>32</sup> в рамках теории функционала плотности. В расчетах был применен гибридный функционал PBE0<sup>33</sup> 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.; Besugliy, 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.