

Axial-chirale BODIPY-DYEmers: eine offensichtliche Ausnahme für die Exciton-Chiralitäts-Methode**

Torsten Bruhn,* Gennaro Pescitelli,* Sandro Jurinovich, Anu Schaumlöffel, Franziska Witterauf, Johannes Ahrens, Martin Bröring und Gerhard Bringmann*

Abstract: Die Exciton-Chiralitäts-Methode (ECM) ist bekannt als einer der besten Ansätze zur Bestimmung der Absolutkonfiguration von Biarylten. Hier wird die erste echte Ausnahme für ein einfaches Biarylsystem beschrieben. Durch eine Kombination von ECD- und VCD-Messungen mit DFT-(B3LYP/6-311G*), TDDFT- (CAM-B3LYP/6-311G*) und „Coupled-Cluster“-Rechnungen (RI-SCS-CC2) wurden die Absolutkonfigurationen von BODIPY-DYEmers mit Chiralitätsachse bestimmt. Für das 1,1'-verknüpfte Dimer sagt die ECM das falsche Vorzeichen für das CD-Couplet bei 500 nm voraus. Dieses ungewöhnliche Verhalten kann mit dem starken magnetischen Übergangsdipolmoment der Anregung bei 500 nm erklärt werden, das zu einer unerwarteten Dominanz der $\mu\text{-}$ gegenüber der $\mu\mu\text{-}$ Kopplung führt. Damit sind diese Dimere der erste Fall, in dem eine starke $\mu\mu\text{-}$ Kopplung die Verwendung der ECM verhindert. Dieses Verhalten sollte nicht auf den BODIPY-Chromophor beschränkt sein.

Der Bordipyrrin-Komplex (BODIPY, 4,4-Difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen) wurde 1968 das erste Mal von Treibs und Kreuzer beschrieben.^[1] Aufgrund seiner einzigartigen Eigenschaften und vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten wurde dieser Fluoreszenzfarbstoff seit den späten 1990ern zunehmend Gegenstand der Forschung.^[2] Zahlreiche aktuelle Publikationen beschäftigen sich mit der quantenchemischen Untersuchung von BODIPYs mittels TDDFT mit dem Fokus auf Absorption und Fluoreszenz von Monomeren.^[3] In fast allen Fällen wurde der Circulardichroismus (CD) nur eingesetzt, um das Vorhandensein von Chiralität zu beweisen. Bisher bekannte Beispiele von chiralen BODIPYs sind Monomere mit zentraler, axialer und helikaler Chiralität^[4] oder

Multichromophorsysteme, die an chirale Bausteine gebunden sind.^[5] Außerdem wurde an BODIPY-Dimeren und -Polymeren eine axiale Chiralität eingeführt, indem sie an chirale Binaphthyle gekuppelt wurden.^[6] Die hier beschriebenen C-C-gekoppelten Dimere zeigen hingegen eine intrinsische axiale Chiralität. Es gibt bislang keine Beispiele, in denen die Absolutkonfiguration (AC) von chiralen BODIPY-Dimeren durch einen Vergleich von berechneten mit experimentellen CD-Kurven bestimmt wurde, und nur einen Fall, in dem die Anwendung der Exciton-Chiralitäts-Methode (ECM)^[7] erwähnt wird.^[8]

Die BODIPY-DYEmers^[9] **1** und **2** (Abbildung 1) wurden nach Lit. [10] durch oxidative C-C-Kupplung der entsprechenden Monomere an den jeweils unsubstituierten pyrrolischen Positionen synthetisiert. Dabei verhindern die benachbarten Gruppen direkt neben der Achse die freie Rotation um diese Bindung. Das wiederum führt dazu, dass man Racemate von konfigurativ stabilen Atropisomeren beobachtet.

Die dimeren Verbindungen **1** und **2** wurden über HPLC an chiraler Phase getrennt. Bei den online durchgeföhrten Messungen des elektronischen Circulardichroismus (ECD) traten deutliche Unterschiede in den CD-Spektren auf. Während das α -Dimer **1** (3,3'-verknüpft) ein intensives ECD-Couplet bei 510 nm aufwies, zeigte das β' -Dimer **2** (1,1'-verknüpft) nur sehr kleine ECD-Banden. Offline-Messungen bestätigten, dass das absolute CD-Spektrum ($\Delta\epsilon$ -Einheiten) von **2** um den Faktor 5 kleiner ist als das von **1** (siehe die Hintergrundinformationen). Das war unerwartet, da beide Substanzen eine sehr ähnliche Orientierung von nahezu identischen Chromophoren aufweisen.

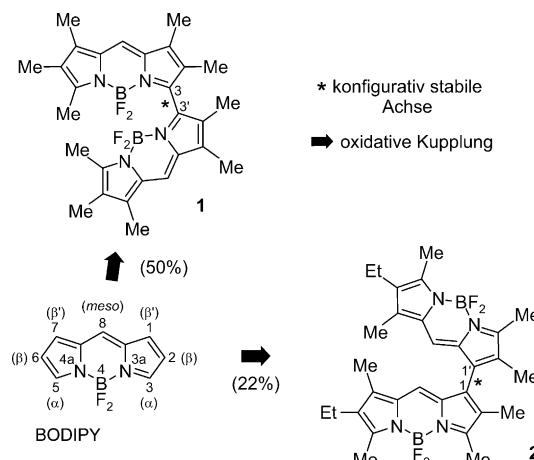


Abbildung 1. Axial-chirale BODIPY-DYEmers und ihre Synthese aus passenden monomeren Bausteinen.

[*] Dr. T. Bruhn, A. Schaumlöffel, F. Witterauf, Prof. Dr. G. Bringmann
Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
E-Mail: torsten.bruhn@uni-wuerzburg.de
bringman@chemie.uni-wuerzburg.de

Dr. G. Pescitelli, S. Jurinovich
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa
via Moruzzi 3, 56124 Pisa (Italien)
E-Mail: gennaro.pescitelli@unipi.it

Dr. J. Ahrens, Prof. Dr. M. Bröring
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Technische Universität Braunschweig
Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG unterstützt. Außerdem danken wir Prof. Dr. Lorenzo Di Bari, Prof. Dr. Benedetta Mennucci und Dr. Ciro A. Guido für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201408398> zu finden.

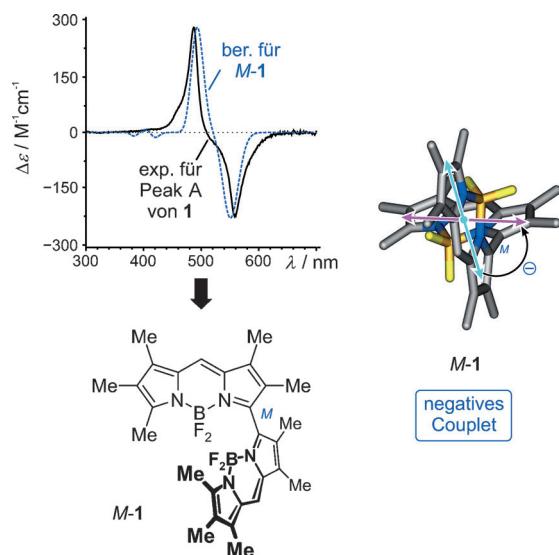


Abbildung 2. Bestimmung der AC des schneller eluierenden Enantiomers von Dimer **1** durch die ECM und durch den Vergleich des berechneten (TDCAM-B3LYP/6-311 + G*) mit dem experimentellen CD-Spektrum.

Das intensive ECD-Couplet des α -Dimers kann leicht mit einer starken excitonischen Kopplung zwischen den Übergangsdiopolmomenten der Chromophore erklärt werden. Die Amplitude dieses Couplets beträgt $575 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, ein bemerkenswert hoher Wert, selbst für ein Biaryl.^[11] Bei einem solchen Couplet liegt es nahe, die ECM^[7] anzuwenden, um die AC des 3,3'-gekoppelten BODIPY-Dimers **1** zu bestimmen. TDDFT-Rechnungen am Monomer zeigten, dass die Hauptanregung des BODIPY-Monomers entlang der langen Achse polarisiert ist. Daher sollte das Dimer **M-1** ein negatives Couplet im ECD-Spektrum zeigen und **P-1** ein positives. Die schneller eluierende Verbindung wies deutlich ein negatives Couplet auf (Abbildung 2) und ist daher *M*-konfiguriert, während das langsamere Enantiomer eine spiegelbildliche CD-Kurve ergibt (siehe die Hintergrundinformationen) und *P*-konfiguriert ist.

Zusätzlich wurden quantenchemische CD-Rechnungen durchgeführt: Eine Konformationsanalyse des *M*-konfigurierten Enantiomers von **1** mit B3LYP/6-311 + G* ergab nur ein relevantes Konformer, das einen Diederwinkel an der Achse N3a-C3-C3'-N3a' von 103° aufwies. TDCAM-B3LYP/6-311 + G*[CPCM,CH₂Cl₂] lieferte ein CD-Spektrum, das sehr gut ($\Delta_{\text{ESI}}^{[12]} = 86\%$) mit der experimentellen CD-Kurve des schneller eluierenden Enantiomers übereinstimmt und damit das Ergebnis der ECM bestätigt.

Eine analoge Anwendung der ECM auf das β' -Dimer **2** würde eine *M*-Chiralität für das langsamere Enantiomer vorhersagen, da dieses ein negatives Exciton-Couplet um 530 nm aufweist (Abbildung 3 und Abbildung 4). Die daraus resultierende Umkehr der Elutionsreihenfolge und der bereits erwähnte große Unterschied in den Intensitäten der ECD-Spektren der Verbindungen machten jedoch eine Verifizierung dieses Ergebnisses notwendig. Eine Konformationsanalyse des *M*-konfigurierten Enantiomers führte zu zwei Konformationen, die sich im Achsendiederwinkel unterschieden. Das Hauptkonformer (**2a**) mit einer Population

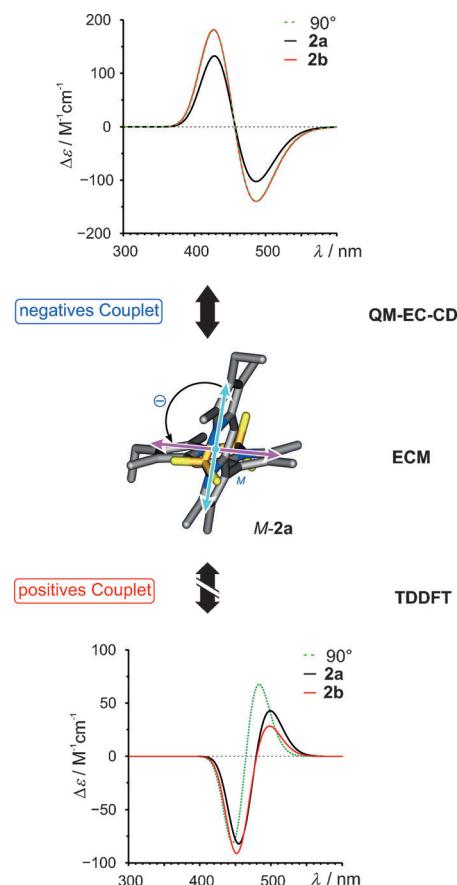


Abbildung 3. Vergleich der Ergebnisse der ECM mit denen von QM-EC-CD- und TDCAM-B3LYP-Rechnungen des Dimers **2**. TDDFT widerspricht sowohl der ECM als auch den QM-EC-CD-Resultaten.

von 98 % bei 300 K (nach Gibbs-Energien) hat einen Winkel von -116° (C8a-C1-C1'-C8a'), während das Minderkonformer (**2b**) einen von -58° aufweist. Nach der ECM würde man für beide ein negatives Couplet erwarten (in Abbildung 3 für **2a** gezeigt). Deshalb war es umso überraschender, dass die TDCAM-B3LYP-Rechnungen jeweils ein positives Couplet zeigten (Abbildung 3). Um eine denkbare Konjugation zwischen den Chromophoren auszuschließen, wurde eine TDDFT-Rechnung an einer dritten Konformation mit einem Diederwinkel von 90° (bei dem eine Konjugation unmöglich ist) vorgenommen, die aber wieder zu einem positiven ECD-Couplet führte (Abbildung 3).

Anschließend wurden potenzielle Probleme mit dem Dichtefunktional und der „visuellen“ Nutzung der ECM ausgeschlossen, indem zwei verschiedene Ansätze verfolgt wurden. Zum einen wurden durch RI-SCS-CC2/def2-SVP-Rechnungen (Abbildung 4) die TDDFT-Ergebnisse bestätigt und zum anderen durch quantitative QM-EC-CD-Berechnungen (Exciton-gekoppelter Circular dichroismus) die Resultate der ECM bestärkt (Abbildung 3). Bei der QM-EC-CD-Methode wurde durch eine Fragmentierungsprozedur der excitonischen Hamilton-Operator (erstellt aus TDCAM-B3LYP-berechneten Übergangsdichten und -energien) explizit gelöst.^[13] Die Methode schließt unter anderem auch Lösungsmittelleffekte ein (für Details siehe die Hintergrundinformationen). QM-EC-CD widersprach damit eindeutig

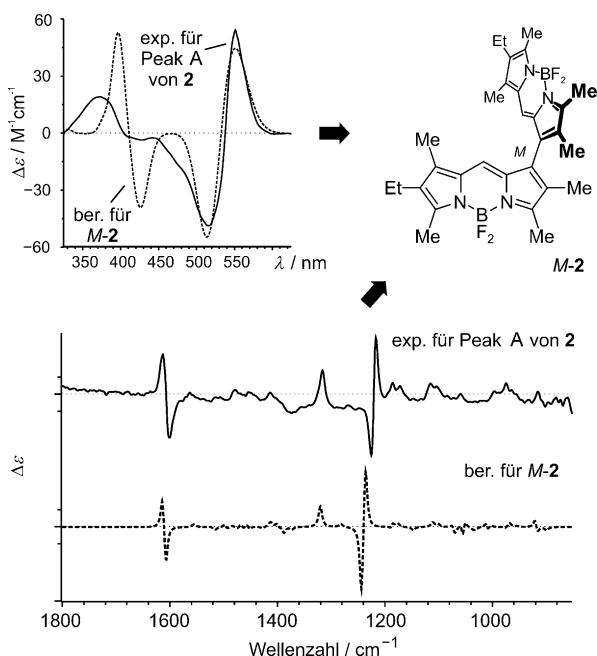


Abbildung 4. Vergleich der experimentellen ECD- und VCD-Spektren (VCD in a.u.) mit berechneten (RI-SCS-CC2/def2-SVP für ECD, B3LYP/6-311G* für VCD) von Verbindung **M-2**.

den TDDFT- und SCS-CC2-Ergebnissen. Obwohl wir sicher waren, dass zumindest die SCS-CC2-Resultate verlässlich die AC des β' -Dimers **2** bestimmt haben, sollte dies zusätzlich durch Schwingungscirculardichroismus(VCD)-Spektroskopie bewiesen werden.^[14]

Die VCD-Spektren wurden in einer CCl_4 -Lösung aufgenommen und mit B3LYP/6-311 + G*-berechneten Spektren verglichen (Abbildung 4 und die Hintergrundinformationen). Die vorhergesagte VCD-Kurve des *M*-Enantiomers passte sehr gut zum experimentellen Spektrum der schneller eluierenden Verbindung (Peak A). Dies ist dieselbe AC, die bereits durch die TDDFT- und CC2-Methoden bestimmt wurde (Abbildung 4). VCD bestätigt somit die ECD-Rechnungen und beweist zugleich, dass die ECM an der Spektrevorhersage bei diesem BODIPY-Dimer versagt.

Um dieses Versagen zu verstehen, muss man sich die theoretischen Grundlagen der ECM genauer ansehen. Die beiden Rotationsstärken R^α und R^β der zwei angeregten Zustände des Exciton-Couplets sind definiert durch Gleichung (1).^[7]

$$R^{\alpha\beta} = \pm \frac{1}{2} \pi \sigma_0 R_{ij} \cdot (\mu_{ioa} \times \mu_{joa}) \\ + \frac{1}{2} \text{Im} \{(\mu_{ioa} \mp \mu_{joa}) \cdot (m_{ioa} \mp m_{joa})\} \quad (1)$$

In dieser Gleichung sind $\boldsymbol{\mu}$ und \mathbf{m} das elektrische und magnetische Übergangsdipolmoment der Chromophore i und j , und \mathbf{R}_{ij} ist der Abstandsvektor zwischen diesen Chromophoren.^[7] Im ersten Term der Gleichung ($\mu\mu$ -Term) erhält man die Rotationsstärke aus der Kombination der elektrischen Übergangsmomente der jeweiligen Chromophore mit den dadurch verursachten ursprungsabhängigen magne-

schen Momenten. Der zweite Term ($\mu\mu$ -Term) beschreibt die Rotationsstärke als Skalarprodukt von den excitonischen elektrischen und den ursprungsunabhängigen magnetischen Übergangsmomenten, die aus der Kombination von In-Phase und Anti-Phase der individuellen Chromophore resultieren.

Bei der Anwendung der ECM setzt man voraus, dass das intrinsische (ursprungsunabhängige) magnetische Übergangsmoment $m_{0\alpha}$ für die Anregung $0 \rightarrow \alpha$ vernachlässigbar klein ist. Das stimmt auch für die meisten aromatischen $\pi\text{-}\pi^*$ -Anregungen, für die die ECM angewendet worden ist, zum Beispiel für die stärksten, entlang der langen Achse polarisierten Übergänge von *p*-substituierten Benzoaten, Naphthoaten oder Anthroaten. Deshalb kann der $\mu\mu$ -Term einfach ignoriert werden, und man bestimmt die Rotationsstärken des Exciton-Couplets mit der $\mu\mu$ -Kopplung, wobei sich Vorzeichen und Intensität des Couplets erst nach der Multiplikation mit dem Kopplungspotential V_{ij} ergeben.^[7] Allerdings ist die $S_0\text{-}S_1$ -Anregung des BODIPY bei 500 nm mit einem starken magnetischen Übergangsdiopolmoment verbunden, das senkrecht zur aromatischen Ebene steht. Der berechnete Wert dieses magnetischen Moments liegt bei 1.85 au (TD CAM-B3LYP) oder 2.23 au (RI-SCS-CC2), im Vergleich dazu liegt der TD-CAM-B3LYP-Wert des erlaubten magnetischen Dipolübergang $n\text{-}\pi^*$ von Formaldehyd oder Aceton nur bei 1.21 au. Daher müssen die Rotationsstärken R^α und R^β über die vollständige Gleichung berechnet werden, also sowohl mit den $\mu\mu$ - als auch den $\mu\mu$ -Kopplungen.

Um das möglichst genau durchzuführen, wurde die bereits erwähnte Software mit der Fragmentierungsprozedur so erweitert, dass intrinsische magnetische Momente miteinbezogen werden können (siehe die Hintergrundinformationen).^[15] Auf diese Weise wurde die Gesamtkopplung aus $\mu\mu$ - und $\mu\mu$ -Term berechnet (Tabelle 1), und es zeigte sich, dass der $\mu\mu$ -Term deutlich größer ist als der $\mu\mu$ -Term. Im Fall des 3,3'-verknüpften **1** haben beide Werte dasselbe Vorzeichen, sodass sie sich zu sehr großen Rotationsstärken aufsummieren, wie sie auch im Experiment und den vollständigen Rechnungen gefunden wurden. Im Gegensatz dazu haben die beiden Terme des 1,1'-gekoppelten Dimers **2** entgegengesetzte Vorzeichen, hier dominiert die $\mu\mu$ -Kopplung über den $\mu\mu$ -Term, sodass das Gesamtcouplet ein umgekehrtes Vorzeichen erhält und der ECM widerspricht. Außerdem verringert sich – passend zum Experiment – die Intensität des Couplets deutlich.

Obwohl in der Literatur bereits von einigen „Ausnahmen“ für die ECM berichtet worden ist,^[16,17] behandeln die meisten nur Fälle, die sich durch unbekanntes Verhalten im

Tabelle 1: Rotationsstärken [$10^{-40} \text{ esu}^2 \text{ cm}^{-2}$] der ersten angeregten Zustände der *M*-konfigurierten Enantiomere von **1** und **2** aus QM-EC-CD-Rechnungen mit der TDDFT/Fragmentierungsmethode.^[15]

	E [eV]	$\mu\mu$	Gesamt
1	2.59	-862.3	-1960.6
	2.95	983.3	1695.0
2a	2.67	-878.2	302.4
	2.79	919.2	-227.4
2b	2.65	-857.9	250.5
	2.82	912.4	-216.4

Konformationsraum^[16] oder durch das Überlappen verschiedener Übergänge erklären lassen.^[17] Hier beschreiben wir den allerersten Fall, bei dem die Exciton-Chiralitäts-Methode für ein einfaches Biaryl mit bekannter Konformation und einer deutlich von anderen Übergängen getrennten Anregung versagt. Wie oben gezeigt, liegt das nicht an einem intrinsischen Fehler in der Methode, sondern an einer bisher nicht beschriebenen Form der optischen Aktivität. Die Bedeutung des $\mu\text{-Terms}$ für Dimer **2** basiert auf der ungewöhnlichen Kombination eines starken magnetischen Übergangsdipolmoments mit einem kleinen Interchromophor-Abstand (wenn der ECD auch aus dem $\mu\text{-Term}$ entsteht, skaliert er mit dem Potential V_{ij} und deshalb mit R_{ij}^{-3}).^[7] Um auch den Einfluss dieses letzten Aspektes zu zeigen, wurden TDCAM-B3LYP/6-31G*-Rechnungen an einem Modell von **M-2** durchgeführt, in dem die 1,1'-Bindung getrennt und der Abstand C1-C1' auf 4 Å vergrößert wurde, wobei die resultierenden getrennten Chromophore jeweils mit einem Wasserstoffatom abgesättigt wurden. Dadurch wurde der Diederwinkel zwischen den Chromophoren fast genau beibehalten, der größere Abstand R_{ij} sollte allerdings eine signifikante $\mu\text{-Kopplung}$ verhindern, sodass eine dominante $\mu\mu\text{-Kopplung}$ entsteht (die nur mit R_{ij}^{-2} skaliert).^[7] Wie erwartet zeigten diese Rechnungen ein negatives Exciton-Couplet (siehe die Hintergrundinformationen), im Gegensatz zu den vollständigen TDDFT-Rechnungen des intakten Dimers und in Übereinstimmung mit den Erwartungen der ECM.

Obwohl der BODIPY-Chromophor gut bekannt ist, wurden die chiroptischen Eigenschaften von chiralen Derivaten oder Dimeren bisher stark vernachlässigt. Unsere Untersuchungen zeigen, dass das ungewöhnlich große magnetische Übergangsdipolmoment der ersten $\pi\text{-}\pi^*$ -Anregung des BODIPY-Chromophors Konsequenzen für das ECD der Dimere hat. Aufgrund des starken magnetischen Dipols und des geringen Abstands der Chromophore im 1,1'- und im 3,3'-gekoppelten DYEmer kann die ECM nicht mehr genutzt werden, um deren Absolutkonfiguration zu bestimmen. Dieses Ergebnis ist nicht auf BODIPYs begrenzt, vielmehr können alle Chromophore mit C_{2v} -Symmetrie B_1/B_2 -Übergänge haben, die sowohl elektrisch als auch magnetisch dipoleraugt sind. Deshalb sollte das Auftreten von starken magnetischen Übergangsdipolmomenten in $\pi\text{-}\pi^*$ -Anregungen auch für weitere Excitonensysteme geprüft werden, vor allem für Bisphenanthrene und verzerrte Multiporphyrine.

Eingegangen am 20. August 2014
Online veröffentlicht am 29. Oktober 2014

Stichwörter: BODIPY · Circulardichroismus · Dichtefunktionalrechnungen · Enantiomerentrennung · Exciton-Chiralitäts-Methode

- [1] A. Treibs, F.-H. Kreuzer, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 718, 208–223.
- [2] G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1184–1201; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1202–1219.
- [3] a) S. Chibani, B. Le Guennic, A. Charaf-Eddin, A. D. Laurent, D. Jacquemin, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 1950–1963; b) B. Le Guennic, O. Maury, D. Jacquemin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14,

157–164; c) J. L. Jin, S. X. Wu, Y. Geng, S. Y. Yang, G. C. Yang, J. Wu, S. Muhammad, Y. Liao, Z. M. Su, L. Z. Hao, *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, 112, 440–452; d) S. Chibani, B. Le Guennic, A. Charaf-Eddin, O. Maury, C. Andraud, D. Jacquemin, *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, 8, 3303–3313.

- [4] a) A. Gossauer, F. Fehr, F. Nydegger, H. Stöckli-Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1599–1608; b) A. Gossauer, F. Nydegger, H. Kim, A. Burghart, M. B. Welch, J. Reibenspies, K. Burgess, *Chem. Commun.* **1999**, 1889–1890; c) T. Kiss, R. Slezak, H. Stöckli-Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1772–1780; d) A. Haefele, C. Zedde, P. Retailleau, G. Ulrich, R. Ziessel, *Org. Lett.* **2010**, 12, 1672–1675; e) R. I. Lerrick, T. P. L. Winstanley, K. Haggerty, C. Wills, W. Clegg, R. W. Harrington, P. Bultinck, W. Herrebout, A. C. Benniston, M. J. Hall, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 4714–4716.
- [5] a) P. Bonaccorsi, M. C. Aversa, A. Barattucci, T. Papalia, F. Puntoriero, S. Campagna, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10550–10552; b) H. Xi, C.-X. Yuan, Y.-X. Li, Y. Liu, X.-T. Tao, *Cryst-EngComm* **2012**, 14, 2087–2093.
- [6] a) G. Beer, C. Niederalt, S. Grimmel, J. Daub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3252–3255; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3385–3388; b) G. Beer, K. Rurack, J. Daub, *Chem. Commun.* **2001**, 1138–1139; c) Y. Wu, X. Mao, X. Ma, X. Huang, Y. Cheng, C. Zhu, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, 213, 2238–2245.
- [7] *Comprehensive Chiroptical Spectroscopy* (Hrsg.: N. Berova, P. L. Polavarapu, K. Nakanishi, R. W. Woody), Wiley, Hoboken, **2012**.
- [8] E. M. Sánchez-Carnerero, F. M. Jimenez, B. L. Maroto, A. R. Agarrabeitia, J. Banuelos, T. Arbeloa, I. López-Arbeloa, M. J. Ortiz, S. de La Moya Cerero, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 11641–11643.
- [9] a) J. Ahrens, B. Böker, K. Brandhorst, M. Funk, M. Bröring, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 11382–11395; b) J. Ahrens, B. Haberlag, A. Scheja, M. Tamm, M. Bröring, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 2901–2912.
- [10] a) M. Bröring, R. Krüger, S. Link, C. Kleeberg, S. Köhler, X. Xie, B. Ventura, L. Flamigni, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2976–2983; b) B. Ventura, G. Marconi, M. Bröring, R. Krüger, L. Flamigni, *New J. Chem.* **2009**, 33, 428–438; c) A. B. Nepomnyashchii, M. Bröring, J. Ahrens, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19498–19504; d) A. Poirel, A. De Nicola, P. Retailleau, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 7512–7525.
- [11] S. F. Mason, R. H. Seal, D. R. Roberts, *Tetrahedron* **1974**, 30, 1671–1682.
- [12] T. Bruhn, A. Schaumlöffel, Y. Hemberger, G. Bringmann, *Chirality* **2013**, 25, 243–249.
- [13] S. Jurinovich, G. Pescitelli, L. Di Bari, B. Mennucci, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 16407–16418.
- [14] P. L. Polavarapu, *Chirality* **2008**, 20, 664–672.
- [15] S. Jurinovich, C. A. Guido, B. Mennucci, EXAT (Excitonic Analysis Tool), University of Pisa, Italy, **2014**, <https://www1.dcci.unipi.it/molecolab/tools/>.
- [16] a) S. Matile, N. Berova, K. Nakanishi, J. Fleischhauer, R. W. Woody, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5198–5206; b) D. Gargiulo, F. Derguini, N. Berova, K. Nakanishi, N. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7046–7047; c) J. D. Chisholm, J. Golik, B. Krishnan, J. A. Matson, D. L. Van Vranken, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3801–3802.
- [17] a) T. Hattori, K. Sakurai, N. Koike, S. Miyano, H. Goto, F. Ishiya, N. Harada, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9086–9087; b) A. Sol-ladié-Cavallo, C. Marsol, G. Pescitelli, L. Di Bari, P. Salvadori, X. Huang, N. Fujioka, N. Berova, X. Cao, T. B. Freedman, L. A. Nafie, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1788–1796; c) T. Furo, T. Mori, T. Wada, Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8242–8243; d) J. Joy, R. T. Cheriyil, K. Nagarajan, A. Shaji, M. Hariharan, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 17927–17939; e) G. Pescitelli, L. Di Bari, *J. Phys. Chem. C* **2014**, DOI: 10.1021/jp505703k.