

# 博士論文

論文題目     *N*-Ph rhodamine類の消光機構の解析と  
蛍光プローブ開発への応用

氏     名     岩木   慎平

博士論文

*N*-Ph rhodamine 類の消光機構の解析と  
蛍光プローブ開発への応用

東京大学大学院薬学系研究科薬科学専攻

薬品代謝化学教室

岩木 慎平

## 目次

第一章	序論.....	3
第一節	蛍光 .....	4
第二節	蛍光プローブ .....	5
第三節	Rhodamine 類の誘導体と <i>N</i> -Ph rhodamine (QSY) 類 .....	10
第四節	本研究の目的.....	12
第二章	<i>N</i> -Ph rhodamine 類の消光機構の解析 .....	13
第一節	<i>N</i> -Ph rhodamine 類の光学特性 .....	14
第二節	時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) による消光機構の推定 .....	19
第三節	誘導体の合成による消光機構の検証.....	36
第四節	小括 .....	59
第三章	タグタンパク質を検出する蛍光プローブの開発 .....	60
第一節	序論 .....	61
第二節	HaloTag を可視化する赤色蛍光プローブの開発 .....	66
第三節	SNAP-tag を可視化する蛍光プローブの開発 .....	74
第四節	タグタンパク質検出蛍光プローブの生細胞イメージングへの応用 .....	82
第五節	小括 .....	87
第四章	総括・今後の展望.....	88
第一節	総括 .....	89
第二節	今後の展望 .....	90
第五章	実験の部.....	96
第六章	参考文献.....	164
	謝辞.....	170

# 第一章

## 序論



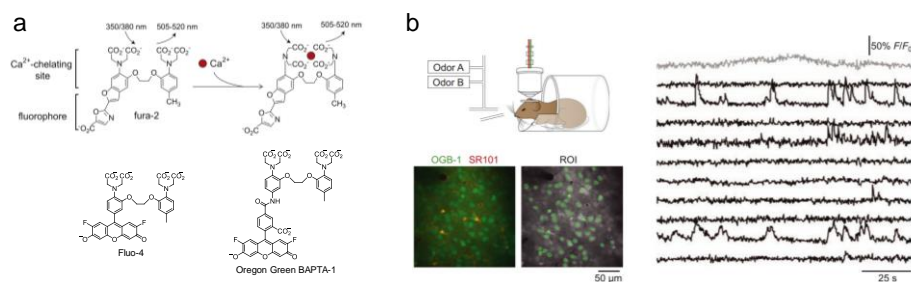
## 第一節 蛍光

励起状態にある量子系が基底状態に戻る際にエネルギーを光子として放出する現象は luminescence (発光) と呼ばれる。<sup>1,2</sup> Luminescence はその励起状態の成り立ちにより様々に分類されるが、そのうちの一種である蛍光とは、光を吸収して電子励起された分子が、再び基底状態に戻る際に光子としてエネルギーを放出する現象である。このような蛍光性を示す有機小分子化合物は蛍光色素といわれ、古くから分光分析技術に用いられてきた。蛍光を用いた分析技術は、吸光を用いる場合と比較して、夾雑物に由来するシグナルが少ないために非常に感度が高いことが知られている。そのため、蛍光法は環境・食品における成分分析や創薬における化合物スクリーニング<sup>3</sup>などに応用され、分析化学において主要な技術の一つになっている。

蛍光法は *in vitro* での成分分析のみならず培養細胞、組織切片、動物個体まで幅広く応用可能<sup>4,5</sup> な優れた分析化学的手法であることが知られている。近年では光学顕微鏡の発展<sup>6</sup> に伴い、蛍光色素や GFP (Green Fluorescent Protein<sup>7</sup>) などの蛍光タンパク質を用いて生体内におけるイベントを可視化し、挙動を捉える「蛍光イメージング」が盛んに行われ、生命科学研究の発展に貢献してきた。2008 年に遺伝子工学的手法を用いることで標的タンパク質と GFP を融合し、標的タンパク質の挙動を観察する技術の開発<sup>8</sup> により下村修博士、Martin Chalfie 博士、Roger Y. Tsien 博士がノーベル化学賞を受賞し、2014 年には回折限界を超えた 10 nm 程度での分解能を実現した超解像蛍光顕微鏡の開発<sup>9,10,11,12</sup> により Eric Betzig 博士、Stefan W. Hell 博士、William E. Moerner 博士がノーベル化学賞を受賞していることから、蛍光イメージングによる生命科学研究への貢献の大きさが高く評価されていることをうかがい知ることができる。さらに近年では蛍光法を培養細胞・組織切片での生命科学研究に用いるだけでなく、動物個体レベルでの疾患の病態イメージングへと応用し最終的に疾患診断技術への応用を目指す研究<sup>13</sup> も盛んに行われている。

## 第二節 蛍光プローブ

蛍光を用いた分析化学的手法は検出器や顕微鏡、レーザーといったハード面のみならず、それに用いる色素の改良というソフト面でも盛んに研究がなされてきた<sup>14,15</sup>。特に、pH や金属イオンの濃度変化、酵素活性などの特定の生命現象を捉えたときにのみ蛍光性となる有機小分子化合物（蛍光プローブ）は蛍光イメージングによる生命現象の解明に大きく貢献してきた。蛍光プローブの応用として有名な例としては、Fura-2<sup>16</sup>や Fluo-4<sup>17</sup>等のカルシウムイオン( $\text{Ca}^{2+}$ )感受性蛍光プローブ<sup>18</sup>を用いた神経発火のイメージング<sup>19</sup>が挙げられる (Figure 1-2-1)。蛍光プローブを用いることで従来のパッチクランプ法では困難な多数のニューロンの活動の同時観察が可能であり、これにより神経回路を解析する研究が盛んに行われている。



**Figure 1-2-1.** 蛍光プローブの生命科学研究への応用例。(a) Chemical structure of  $\text{Ca}^{2+}$ -sensitive fluorescence probes. (b) *In vivo* circuit analysis utilizing  $\text{Ca}^{2+}$ -sensitive fluorescence probes.<sup>19</sup>

このような蛍光プローブは、蛍光色素の光化学的素過程を厳密に制御することで分子設計を行うことが可能である。蛍光プローブの概論について述べるに先立ち、まず Jablonski 図を用いて有機小分子における光化学的素過程<sup>2</sup>について述べる。一般的な有機小分子化合物は、最もエネルギーが低く安定な電子配置を持つ基底状態として存在している。基底状態の化合物が光を吸収すると、よりエネルギーの高い分子軌道へと電子が遷移し、化合物は励起状態(電子励起状態)となる。励起状態の分子は不安定であるため、多くの場合素早くエネルギーを放出して失活し、再び基底状態へと戻るが、その pathway は Figure 1-2-2 に示されるように様々である。

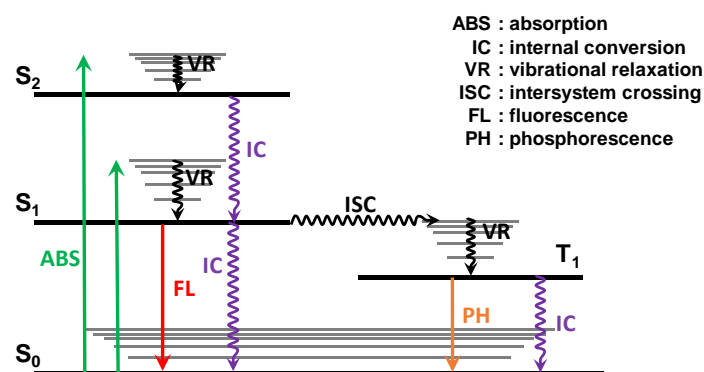


Figure 1-2-2. Jablonski diagram.

一般的な有機小分子化合物は多くの場合、励起状態になった後、最低一重項励起状態 ( $S_1$ ) を経由し、その後基底状態へと失活していく。 $S_1$  が失活する過程は主に内部転換、交換交差、そして蛍光放射の三つである。これらはそれぞれ以下のように説明される。

内部転換 (IC, Internal conversion) :  $S_1$  から  $S_0$  の高振動レベルに断熱的に遷移した後、振動緩和にて周囲の溶媒などにエネルギーを奪われ、基底状態ゼロ点振動レベルまで緩和する過程。

項間交差 (ISC, Intersystem crossing) :  $S_1$  から励起三重項の高振動レベルに断熱的に移る過程。

蛍光放射 (FL, Fluorescence) : エネルギーを光子として放出し、基底状態へ戻る過程。

これらの内、蛍光放射過程が他と比べて優位な場合、その化合物は強蛍光性となる。また、蛍光放射過程以外をまとめて無放射過程(NR, nonradiative relaxation)と呼ぶことも多い。有機小分子化合物の蛍光性の指標としては蛍光量子収率が多くの場合用いられるが、この蛍光量子収率は以下の式 (1) により定義される。

$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{ic} + k_{isc}} \quad \text{----- 式 (1)}$$

ここで、 $k_f$ 、 $k_{ic}$ 、 $k_{isc}$  はそれぞれ励起状態にある分子が蛍光、内部転換、項間交差 (intersystem crossing) を起こす際の速度定数である。この蛍光量子収率を指標にすることで蛍光プローブの分子設計が可能である。

蛍光プローブは、その蛍光変化のメカニズムから下記の二種類に分類できる。

1. 標的生体分子との反応により、蛍光団の共鳴系が変化する
2. 標的生体分子との反応により、無放射過程の速度定数 ( $k_{nr}$ ) が変化する

1. 標的生体分子との反応により、蛍光団の共鳴系が変化する<sup>20</sup>

この分子設計においては多くの場合、直接蛍光色素に標的生体分子との反応点を導入することにより達成される。これにより蛍光色素の共鳴系が変化し、それに付随して  $k_{fl}$  や  $k_{nr}$ 、吸収の過程の変化を生じることにより、標的生体分子との反応による蛍光強度の変化を達成する分子設計戦略である。この分子設計を利用した蛍光プローブの代表例としては、クマリンを母核とした  $\beta$ -galactosidase 活性検出蛍光プローブの DiFMUG<sup>21</sup> や caspase-3/7 活性検出蛍光プローブである Ac-DEVD-AMC<sup>22</sup> が挙げられる。ただし、現代の科学においても化合物の構造から蛍光の速度定数を予測することはほぼ不可能であることから、本分子設計戦略は誘導体化による蛍光特性の変化について十分な知見が集まっているクマリンやレゾルフィンなどの母核が用いられる。

近年開発された例としては、キサンテン蛍光色素の分子内スピロ環化を利用した蛍光プローブ<sup>23,24</sup> が挙げられる。Figure 1-2-3 に示すよう 2'位に thiomethyl 基等の求核性の高い置換基が存在すると、キサンテン環 9 位へ求核攻撃し、キサンテン環の共鳴系が切断され可

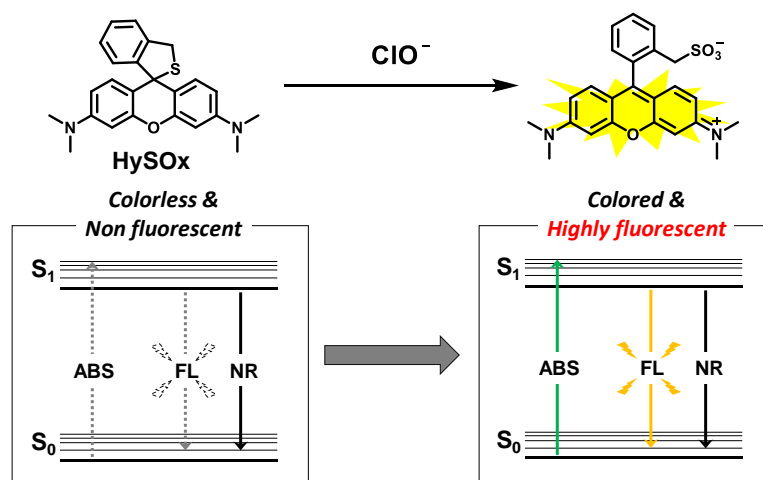


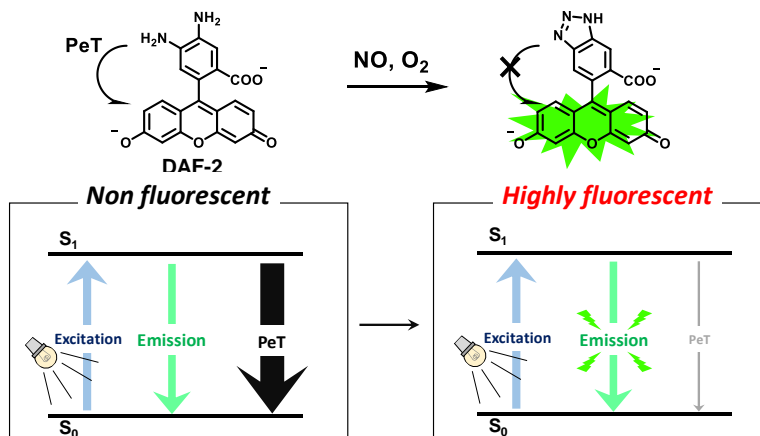
Figure 1-2-3. 分子内スピロ環化を利用した蛍光プローブ

視光吸収が消失する。これにより、適切に励起光を選択することで、標的との反応前は無吸収かつ無蛍光、反応後は強蛍光性を示すよう分子設計を行うことが可能である。このような分子設計に基づき、当研究室においても次亜塩素酸イオン( $\text{ClO}^-$ )を検出する蛍光プローブ<sup>23</sup>や、プロテアーゼ活性を検出する蛍光プローブ<sup>24</sup>が開発されている。

## 2. 標的生体分子との反応により、 $k_{\text{nr}}$ が変化する

蛍光団に直接構造修飾を施すのではなく、蛍光団の近傍に特定の構造を導入して光物理学的現象により蛍光団の  $k_{\text{nr}}$  を変化させ、間接的に標的生体分子との反応による蛍光量子収率の変化を達成する。具体例として、研究が大いに進んでいる光誘起電子移動 (Photoinduced electron transfer, PeT)<sup>25</sup> を利用した蛍光プローブと、蛍光共鳴エネルギー移動 (Förster resonance energy transfer, FRET)<sup>26,27</sup> を利用した蛍光プローブについて述べる。

### ・光誘起電子移動 (PeT) を利用した蛍光プローブ



**Figure 1-2-4.** 光誘起電子移動を利用した蛍光プローブ

光誘起電子移動とは、光による励起エネルギーを駆動力とした分子内電子移動反応 (酸化還元反応) である<sup>28</sup>。蛍光団の近傍に非常に電子豊富な構造、もしくは電子欠損な構造が存在する時、励起された蛍光団が電子のアクセプターもしくはドナーとなって電子移動反応が起こり、電荷分離状態を形成する。電荷分離状態では電子遷移は禁制となるため、蛍光の

放射は起こらずに back electron transfer 等によって基底状態へと戻る。このように光誘起電子移動が起これば蛍光の放射は起こらないことを利用し、標的生体分子との反応前後で光誘起電子移動の速度定数を大きく変化させ蛍光強度変化を達成する蛍光プローブが数多く報告されている<sup>15,25,29,30,31</sup>。その代表例の一つに当研究室で開発された一酸化窒素 (NO) 検出蛍光プローブである diaminofluorescein (DAF)<sup>32</sup>が挙げられる(Figure 1-2-4)。

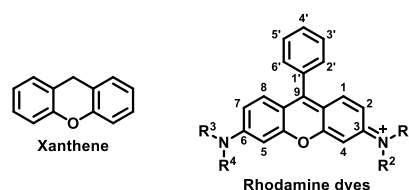
・ 蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) を利用した蛍光プローブ

FRET とは、近傍に存在する二つの色素間で、双極子-双極子の相互作用により励起エネルギーの移動が起こる現象<sup>20</sup>である。この FRET 機構においては、励起エネルギーのドナーとなる蛍光団の蛍光スペクトルとアクセプターとなる色素の吸収スペクトルの重なり合い、及び色素間の距離の 6 乗に反比例して効率が変化することが知られている。特に FRET 効率が距離に依存することを利用し、エンド型のプロテアーゼ活性検出蛍光プローブ<sup>33,34</sup>や DNA の hybridization<sup>35,36</sup>を検出する蛍光プローブの開発などが可能である。

ここのように様々な蛍光プローブの分子設計法が開発されたことで、検出可能な標的生体分子の幅は大きく広がってきた。一方これら蛍光制御原理は、先述したように現代の科学において化合物の蛍光性を予測することは未だ困難であるために、「強蛍光性の色素の誘導体で無蛍光性になる化合物を発見し、無蛍光性になるメカニズムを解析する」ことにより主に確立した分子設計法である<sup>20,25,23</sup>。すなわち、蛍光色素の誘導体のうち無蛍光性のものに着目し、その無蛍光性のメカニズムを解析していく研究は、新たな分子設計に基づく蛍光プローブの開発の種となり、蛍光プローブの適用の幅をさらに拡大していくことにつながると期待できる。

### 第三節 Rhodamine 類の誘導体と *N*-Ph rhodamine (QSY) 類

Rhodamine とは、キサランテン環の 3,6 位に窒素原子が結合した色素 (Figure 1-3-1) の総称<sup>37</sup>である。



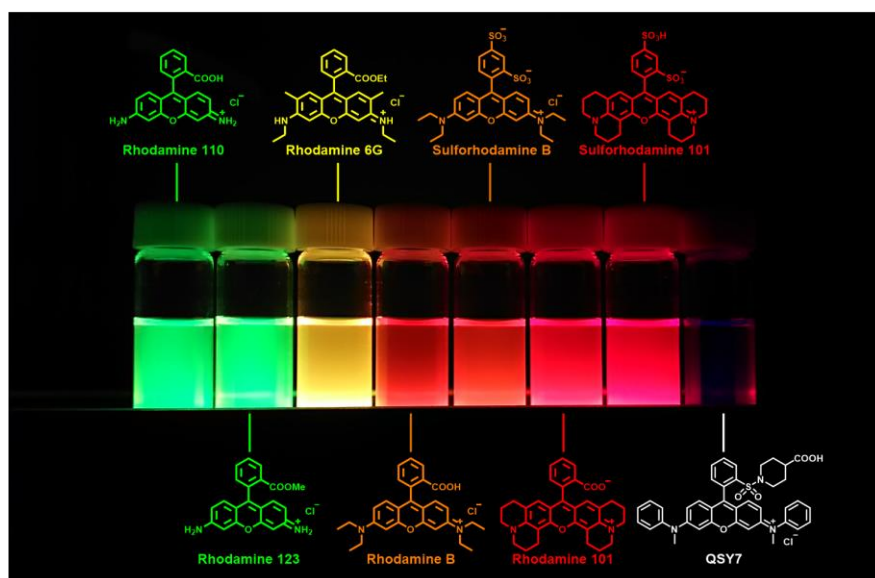
Rhodamine 類は、高い蛍光量子収率、強い光退色耐

**Figure 1-3-1.** Chemical structures of xanthene (left) and rhodamine dyes (right).

性とともに水溶性を併せ持つ色素として知られており、これら優れた性質を持っていることから、Alexa シリーズに代表される蛍光ラベル化試薬や、蛍光プローブの母核として汎用されてきた。

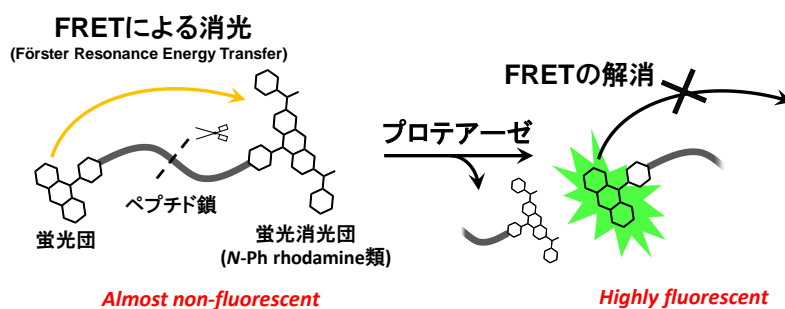
Figure 1-3-2 には市販されている様々な rhodamine の誘導体の構造およびその methanol 溶液の写真を示した。写真のとおり Rhodamine 類は、キサランテン環の窒素原子のアルキル化等の構造修飾により、強蛍光性を保ちながら吸収・蛍光波長を様々に変化させることができる。一方で、図中で示した QSY7 という色素のように、キサランテン環 3,6 位の窒素原子に Ph 基が結合した誘導体 (これを *N*-Ph rhodamine 類と定義する) は無蛍光性であることが知られている<sup>14</sup>。

この無蛍光性の色素である *N*-Ph rhodamine 類はこれまで、Thermo Fisher Scientific 社より販売されている QSY シリーズに代表されるように、蛍光消光団 (Fluorescence dark quencher)



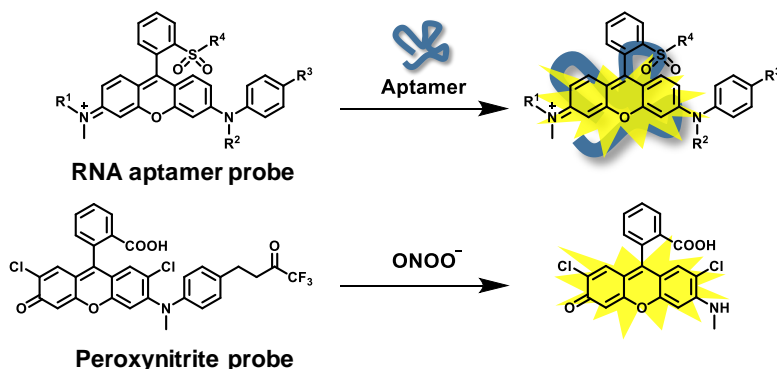
**Figure 1-3-2.** Chemical structures of rhodamine dyes and photographs of their methanol solutions.

として利用されてきた<sup>14</sup>。蛍光消光団とは、蛍光団と空間的に近接することで、エネルギー移動やスタッキング等によって蛍光性を失わせる化合物である。QSY 類を第二節で述べた FRET におけるアクセプターとして利用することで、ドナーとなる蛍光団の蛍光を消光することが可能であり、これを利用して非常に S/N の高い蛍光プローブを開発することができる (Figure 1-3-3)。そのため、QSY 類はプロテアーゼ活性検出蛍光プローブ<sup>38,39,40</sup>や DNA の hybridization<sup>35,36</sup> の検出などに汎用されてきた。



**Figure 1-3-3.** Utilization of QSY dyes as fluorescence dark quenchers.

一方で近年では、*N*-Ph rhodamine 類の応用は蛍光消光団に留まらず、RNA アプタマーを検出する蛍光プローブ<sup>41,42</sup>や、(厳密には rhodamine ではないが) peroxynitrite を検出する蛍光プローブ<sup>43</sup>等、蛍光プローブの母核として *N*-Ph rhodamine 類を応用する例が報告され、注目を集めている (Figure 1-3-4)。そこで、これら *N*-Ph rhodamine 類が無蛍光性となるメカニズムを明らかにすることで、このような *N*-Ph rhodamine 類を母核にした蛍光プローブを論理的かつ効率的に開発することが可能になると期待される。



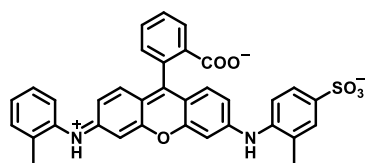
**Figure 1-3-4.** Fluorescence probes based on *N*-Ph rhodamine dyes.



## 第四節 本研究の目的

以上に述べたように、*N*-Ph rhodamine 類を母核とした蛍光プローブが開発され始めてはいるものの、一方で *N*-Ph rhodamine 類が無蛍光性になるメカニズムについては、未だほとんど知見がない。現在までに唯一ある知見としては、「粘性の高い溶媒中においては蛍光性になる」という点<sup>44,45</sup>が挙げられる。1980 年の Tredwell らの報告<sup>46</sup>によると、Figure 1-4-1 に示した色素 Fast Acid Violet 2R の蛍光寿命を粘度の異なる様々なアルコール中にて測定した結果、粘性が最小の ethanol 中で約 10 ps、最大の 1-undecanol 中で約 115 ps となり、溶媒粘度に依存して 10 倍以上蛍光強度が変化したと報告している (Table 1-4-1)。この結果に対して Tredwell らは、*N*-tolyl 基の回転等の内部転換が起こることがこの無蛍光性の原因ではないかと考察しているが、それ以上の詳細なメカニズムはこれまで調べられてこなかった。

そこで、本研究では *N*-Ph rhodamine の詳細な消光メカニズムを解析し、その結果を基に新たな蛍光プローブを開発していくことを目的とした。このような消光メカニズムの解析を行うことは、蛍光プローブの分子設計の幅を広げるという点、新たな蛍光プローブの開発を効率的に行うという点において非常に意義深いと考えられる。



**Fast Acid Violet 2R  
(FAV 2R)**

**Figure 1-4-1.** Chemical structure of Fast Acid Violet 2R.

**Table 1-4-1.** Fluorescence quantum yields and fluorescence lifetimes of FAV 2R in various protic solvents

solvent	$\eta$ (cP)	$\Phi_f$	$\tau_f$ (ps)
Ethanol	1.2	0.0022	$10 \pm 2$
<i>i</i> -propanol	2.4	0.005	$23 \pm 2$
<i>n</i> -pentanol	4.0	0.007	$41 \pm 4$
<i>n</i> -hexanol	5.4	0.010	$56 \pm 4$
<i>n</i> -heptanol	7.0	0.013	$66 \pm 5$
<i>n</i> -octanol	8.8	0.016	$85 \pm 7$
<i>n</i> -nonanol	10.3	0.018	$89 \pm 7$
<i>n</i> -decanol	12.3	0.021	$103 \pm 9$
<i>n</i> -undecanol	14.6	0.024	$115 \pm 9$

## 第二章

### *N*-Ph rhodamine 類の消光機構の解析

## 第一節 N-Ph rhodamine 類の光学特性

### ■ Ph-DER の分子設計・合成

消光機構を解析するにあたり系を単純化するため、rhodamine B の一方の diethylamino 基を phenyl amino 基へと変換した化合物 *N,N*-diethyl-*N'*-phenyl-rhodamine (Ph-DER, **3**) を分子設計・合成し、「低粘度の溶媒中での無蛍光性」および「蛍光強度の溶媒粘度依存性」が維持されているか確認した (Figure 2-1-1)。

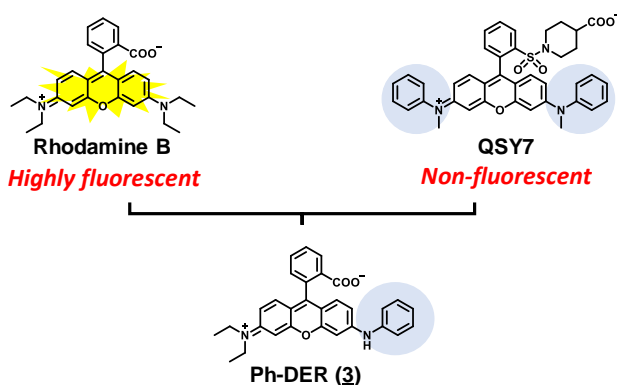
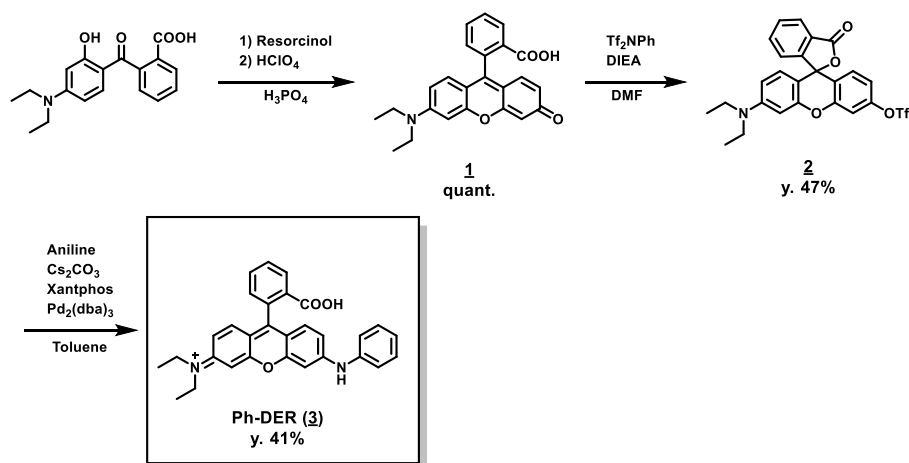


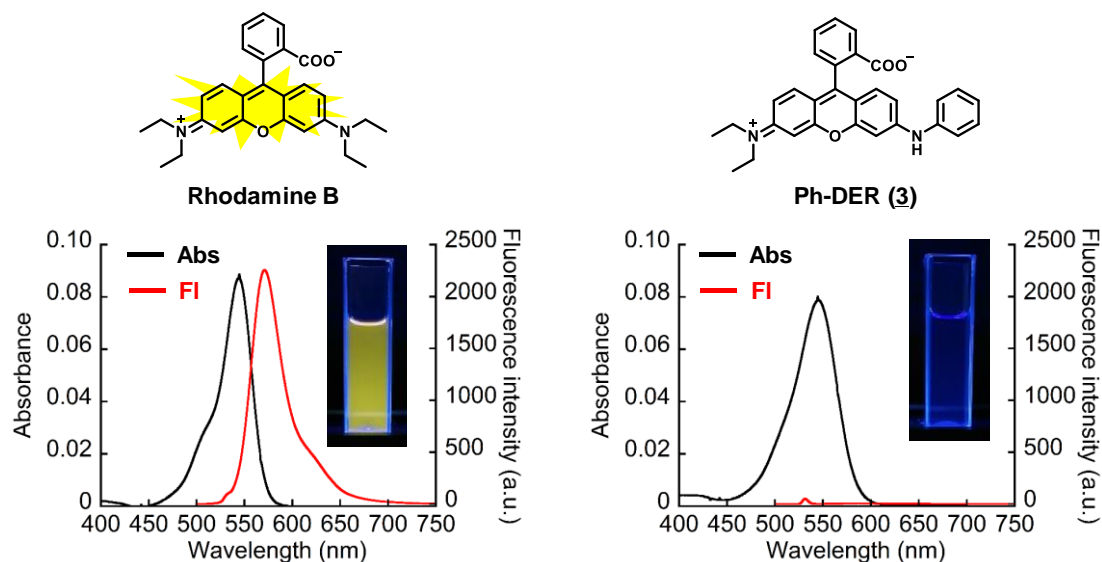
Figure 2-1-1. Molecular design of Ph-DER (**3**).

Scheme 2-1-1 に示したように、2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoic acid を出発原料として resorcinol との縮合によりキサンテン環 (*N,N*-diethyl rhodol (**1**)) を構築した後に、フェノール性水酸基のトリフラート化と続く Buchwald-Hartwig 反応によりアニリンを導入し、Ph-DER (**3**) を得た。



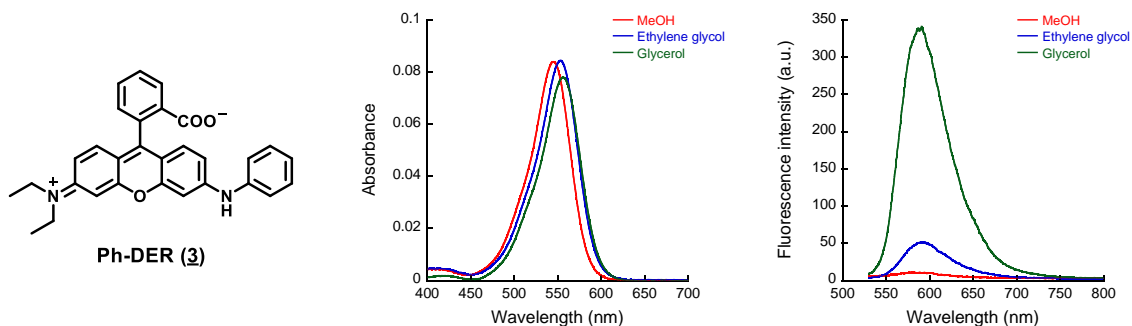
Scheme 2-1-1. Synthesis of Ph-DER (**3**).

まず、無蛍光性が保たれているか検討を行った。**Methanol** 中における吸収、蛍光スペクトルの測定を行ったところ、両者において吸光度には大きな違いはなかった一方で、蛍光強度は **Ph-DER (3)** において著しく減弱していることが分かった(**Figure 2-1-2**)。このことから、一方の窒素原子に **Ph** 基が結合してれば十分に蛍光の消光が起こると考えられる。



**Figure 2-1-2.** Absorption and emission spectra of rhodamine B (1  $\mu$ M, left) and Ph-DER (1  $\mu$ M, **3**, right) in methanol containing 0.1% DMSO as a cosolvent. Excitation wavelength was 530 nm.

続いて、Ph-DER の蛍光強度の溶媒粘度依存性に関する検討を行った。溶媒としては、誘電率 $\epsilon_r$ が近い一方で粘度 $\eta$ が大きく異なる三種の溶媒として methanol ( $\epsilon_r = 32.6$ ,  $\eta = 0.61$  cP)、ethylene glycol ( $\epsilon_r = 38.7$ ,  $\eta = 19.9$  cP)および glycerol ( $\epsilon_r = 42.5$ ,  $\eta = 1412$  cP)<sup>47</sup> を選択した。



**Figure 2-1-3.** Absorption and fluorescence spectra (1  $\mu$ M,  $\lambda_{ex} = 510$  nm) of Ph-DER (**3**) in methanol, ethylene glycol or glycerol. Each solution contains 0.1% DMSO as a cosolvent.

**Table 2-1-2.** Photophysical properties of Ph-DER (3)

	$\eta$ (cP)	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl}}$ (nm)	$\Phi_{\text{fl}}^{\text{a}}$
Methanol	0.61	547	— <sup>b</sup>	<0.01
Ethylene glycol	19.9	554	599	0.01
Glycerol	1412	557	591	0.10

<sup>a</sup>  $\Phi_{\text{fl}}$  is the relative fluorescence quantum yield determined by using rhodamine B in ethanol (0.65) as a fluorescence standard. <sup>b</sup> Not determined.

その結果、Ph-DER は粘度の低い methanol 中において、蛍光量子収率 $\Phi_{\text{fl}} < 0.01$  になることが分かった。一方で、粘度が大きい ethylene glycol および glycerol 中においては蛍光量子収率がそれぞれ $\Phi_{\text{fl}} = 0.01$ 、 $0.10$  と算出された(Figure 2-1-3, Table 2-1-2)。よって、溶媒の粘度に応じて蛍光強度が増大する性質もまた維持されていることが確認された。このように「低粘度溶媒中での無蛍光性」および「溶媒粘度依存的な蛍光増大」という、FAV 2R や QSY といった *N*-Ph rhodamine 類において特徴的な二つの性質が維持されていたことから、この Ph-DER を中心に消光機構の解析を行って問題はないと判断した。

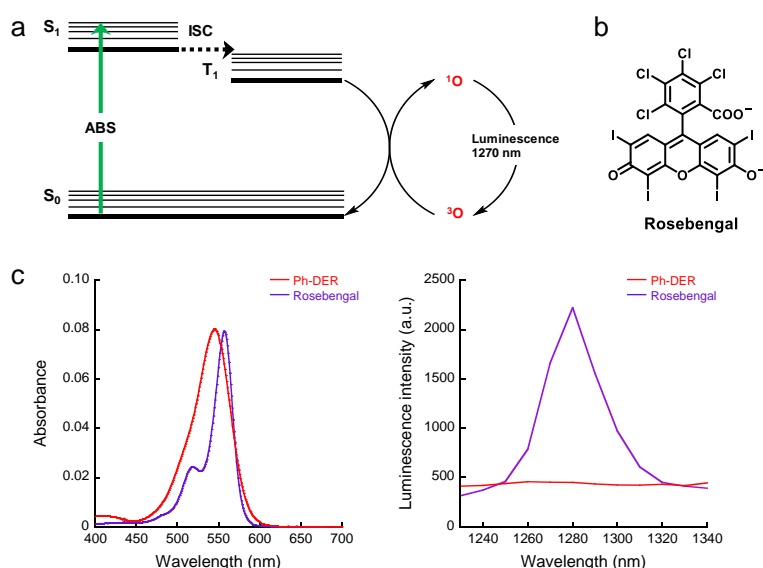
## ■ 低粘度の溶媒中における無蛍光性に関する考察

第一章においても述べたが、一般に蛍光量子収率は以下の式 (1) によって表される。

$$\Phi_{\text{fl}} = \frac{k_{\text{fl}}}{k_{\text{fl}} + k_{\text{ic}} + k_{\text{isc}}} \quad \text{式 (1)}$$

ここで、 $k_{\text{fl}}$ 、 $k_{\text{ic}}$ 、 $k_{\text{isc}}$  はそれぞれ励起状態にある分子が蛍光 (fluorescence)、内部転換 (internal conversion)、項間交差 (intersystem crossing) を起こす際の速度定数である。Ph-DER においては、メタノール、エチレングリコール、グリセロールの各種溶媒中において、吸収・蛍光スペクトルの形状および波長には大きな変化はないことから、基底状態での構造や  $k_{\text{fl}}$  はほとんど変化していないと考えられる。すなわち、蛍光量子収率が低下した原因は「内部転換」または「項間交差」のいずれかの無放射過程の速度定数が増大したためと考えられる。

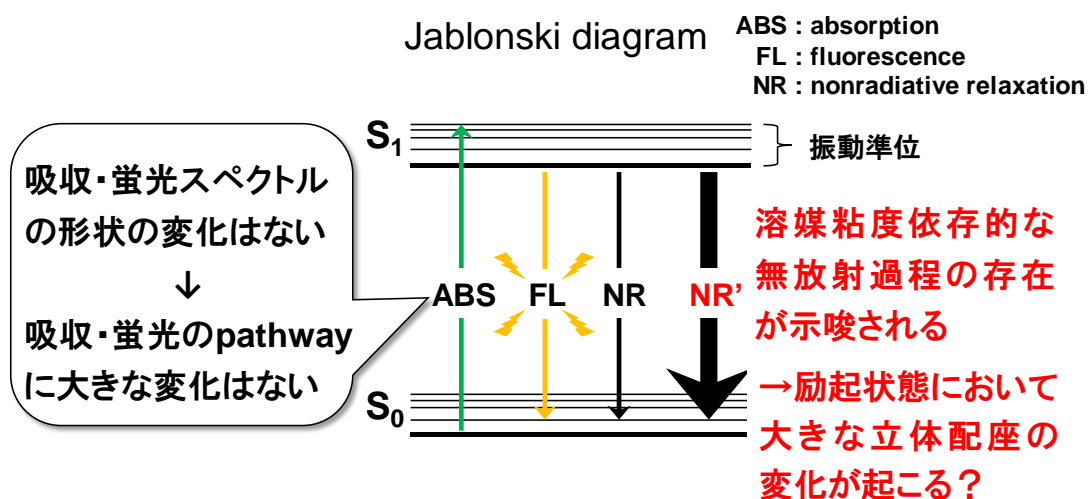
ここで、項間交差は一重項励起状態から三重項励起状態へ変化する過程である。一般にキサンテン環色素は三重項励起状態において酸素原子と反応し、一重項励起状態の酸素原子を生成することが知られている (Figure 2-1-4a)。この一重項酸素の生成を指標に項間交差の速度に関して議論を行うこととした。



**Figure 2-1-4.** (a) The mechanism of releasing singlet oxygen by triplet-excited dyes. (b) Chemical structure of rosebengal. (c) Absorption and emission spectra of Ph-DER and rosebengal (1  $\mu\text{M}$ ) in methanol containing 0.1% DMSO as a cosolvent. The excitation wavelength was 530 nm.

一重項酸素生成のポジティブコントロールとしては rosebengal ( $\Phi_{\text{singlet oxygen}} = 0.76$ ,  $\Phi_{\text{isc}} = 0.96$ ,<sup>48</sup> Figure 2-1-4b) を用いた。その結果、Ph-DER においては一重項酸素に由来する発光シグナルが観察されなかった(Fig 2-1-4c)。すなわち、Ph-DER の一重項酸素生成の量子収率はほとんど 0 となることから、この化合物において項間交差はほとんど起こっていないと考えることができる。

以上により、 $k_{\text{ic}}$  が  $k_{\text{fl}}$  に比べて非常に大きいことが蛍光消光の原因と考えることができる。また、 $k_{\text{ic}}$  の値が溶媒の粘度に依存して変化するという特徴から、励起状態において大きな立体配座の変化を伴う無放射過程 (nonradiative relaxation) が起こることがこの無放射過程に関与するのではないかと考えた (Figure 2-1-5)。



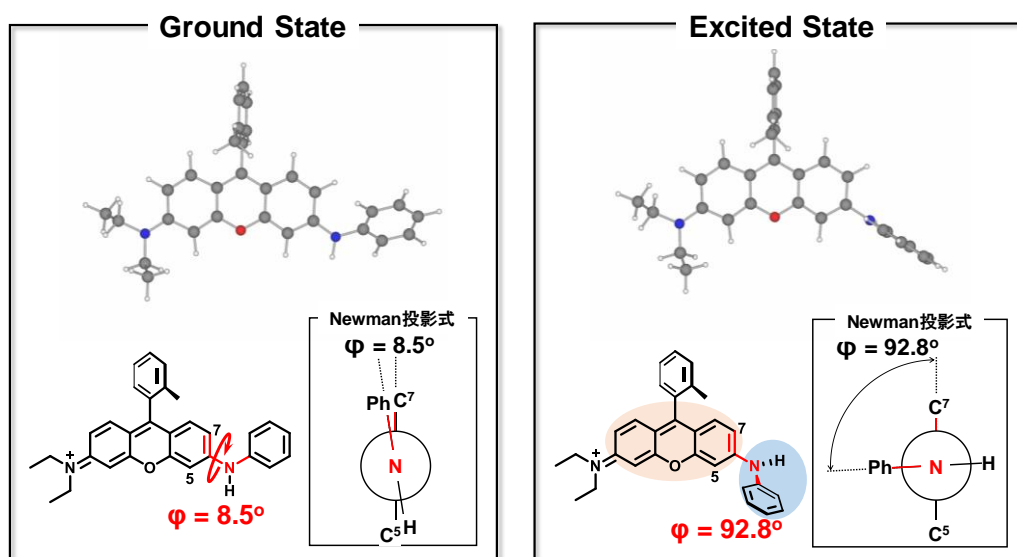
**Figure 2-1-5.** Is the non-fluorescence internal conversion caused by a great change in molecular conformation?

## 第二節 時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) による消光機構の推定

### ■ Ph-DER の基底状態および励起状態における最安定構造

第一節において、励起状態における分子の立体配座の変化が蛍光の消光に重要であることを述べたが、では、どのような立体配座の変化が励起状態で起こるか？ということが次の疑問となる。そこで、励起状態で起こる立体配座の変化について、計算化学的手法による考察を試みた。

分子軌道計算には、市販のソフトウェアである Gaussian09<sup>49</sup> を使い、基底関数は 6-31G\* として計算を行った。なお、計算コストを低下させるため、Ph-DER の 2'位の COOH 基は Me 基へと置換している。Ph-DER の基底状態での最安定構造を計算した後に時間依存密度汎関数法 (TD-DFT) によって励起状態での最安定構造の計算を行った。得られた基底状態および励起状態における最安定構造を Figure 2-2-1 に示す。



**Figure 2-2-1.** Energy minimized structure of Ph-DER in ground state (left) or excited state (right). They were calculated at B3LYP/6-31G\* level.

ここで、構造式中に赤で示した三つの bond により規定される二面角を $\varphi$ とする。基底状態 (左) において二面角 $\varphi = 8.5^\circ$  となり非常に平面性の高い構造が最安定となったが、一方で励起状態 (右) においては、 $\varphi = 92.8^\circ$  となった。すなわち、キサンテン環 (黄色のハイラ



イト)とアニリン様構造 (青のハイライト) が直交した構造が最安定構造として計算された。すなわち、Ph-DER において励起された後にキサンテン環—窒素原子間の結合のねじれ運動が生じると考えられる。

次に、この励起状態の「ねじれた構造」が無蛍光性の原因になり得るか考察を行うため、基底状態および励起状態における分子軌道分布の比較を行った (Figure 2-2-2)。

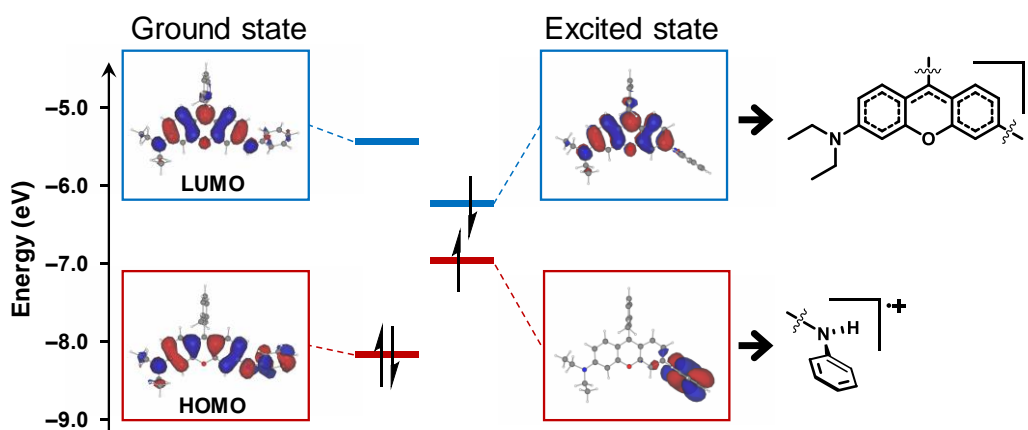
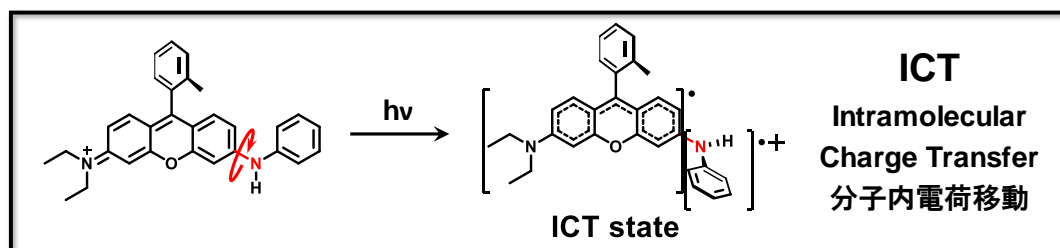


Figure 2-2-2. Comparison of molecular orbitals of Ph-DER in ground and excited states.

基底状態、励起状態における HOMO に相当する軌道の変化に着目すると、基底状態においては分子全体に広がっていた軌道が、励起状態においてはアニリン様の構造へと局在化していることがわかる。励起状態では HOMO に相当する軌道は一電子欠損しているため、このアニリン様の構造はカチオンラジカルになっていると考察することができる。逆に、LUMO に相当する軌道は励起状態においてもキサンテン環に局在していることから、キサンテン環構造は励起状態においてラジカルになっていると考察することができる。

またこのとき、HOMO および LUMO に相当する軌道がそれぞれアニリン様構造、キサンテン環構造に局在化し両者に重なり合いが消失したために、 $S_1 \rightarrow S_0$  遷移は CT 遷移になり、振動子強度  $f$  (Oscillator strength, 電子遷移の起こりやすさを表す指標) が  $f = 0.0000$  の禁制遷移と計算された。すなわち、このような「ねじれた構造」においては電子遷移が起こらず、無蛍光性になると考えられる。

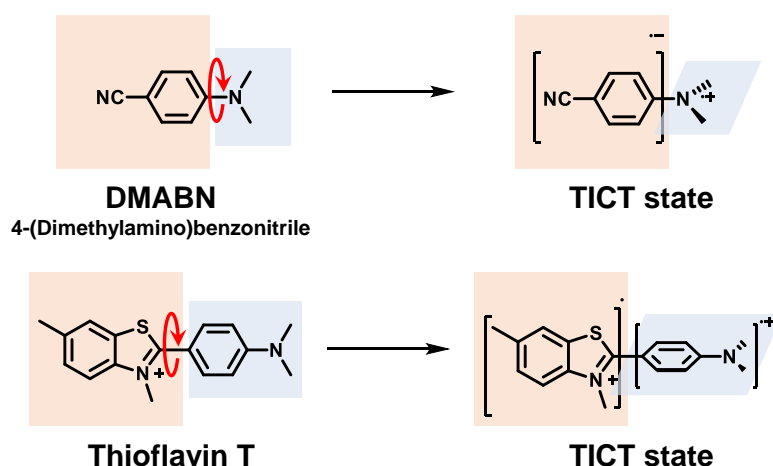


**Figure 2-2-3.** Hypothesis of quenching mechanism of *N*-Ph rhodamine dyes.

以上の計算結果から、Ph-DER が無蛍光性となる原因は「励起状態において、キサンテン環と窒素原子間との結合のねじれが生じ、それに付随して ICT (Intramolecular Charge Transfer, 分子内電荷移動) 状態を形成すること」であると推察された(Figure 2-2-3)。

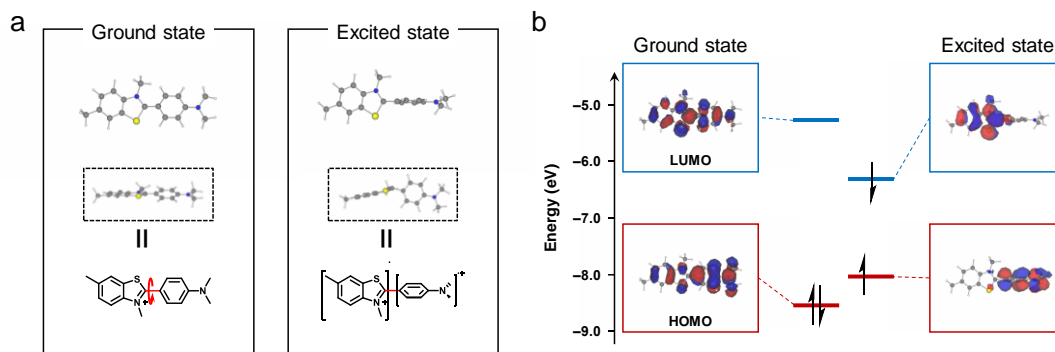
## ■ 同様の挙動を示す化合物群

Ph-DER と同様の「励起状態における結合のねじれに付随する ICT 状態の形成」が起こるとされている化合物として、4-(dimethylamino)benzonitrile (DMABN)<sup>50,51,52,53</sup> や thioflavin T<sup>54,55,56</sup> が挙げられる。これらにおいてこの挙動は TICT (Twisted Intramolecular Charge Transfer; ねじれ型分子内電荷移動)<sup>57</sup> と呼ばれている (Figure 2-2-4)。



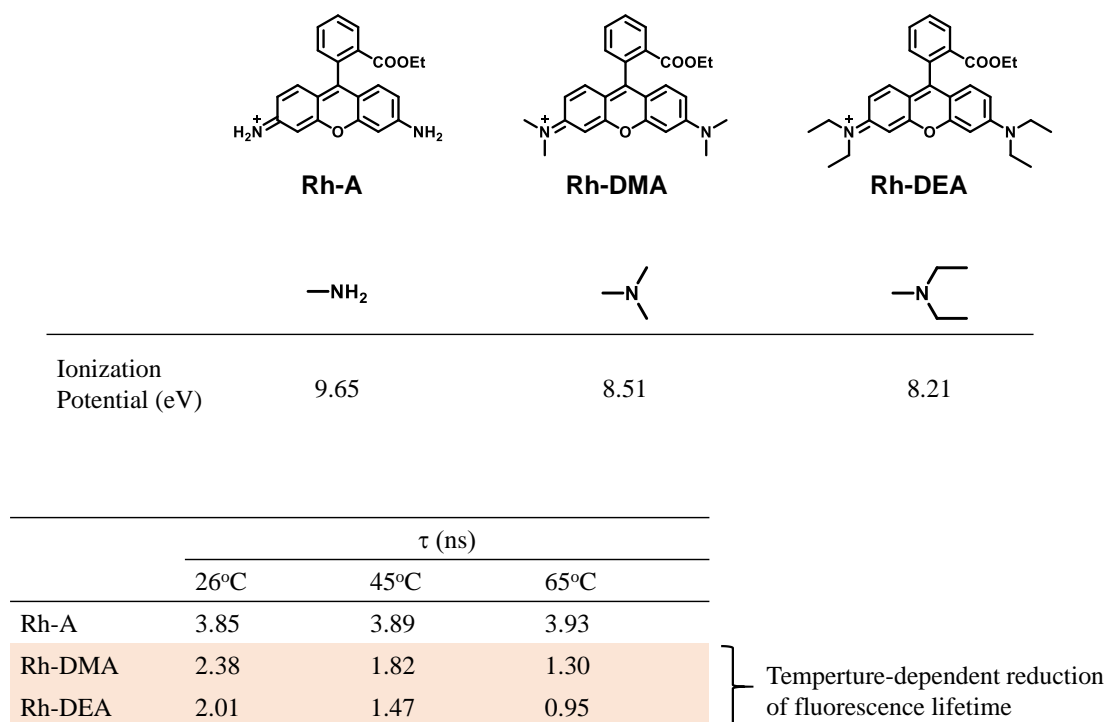
**Figure 2-2-4.** Chemical structure of representative TICT compound.

特に Thioflavin T では、一電子励起配置間相互作用法 (CIS) による計算により、励起状態における最安定構造がねじれた構造になること、そのとき  $S_1 \rightarrow S_0$  遷移が CT 遷移になることが報告されている<sup>58</sup>。本研究において用いている TD-DFT 法による計算においても、先行研究と同様の計算結果が得られている (Figure 2-2-5)。



**Figure 2-2-5.** Energy minimized structure (a) and molecular orbitals (b) of thioflavin T in ground state or excited state. They were calculated at B3LYP/6-31G\* level.

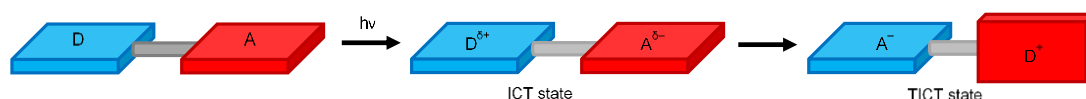
また、窒素原子がアルキル化された rhodamine 類が TICT 様の挙動を示すことが 1988 年に Vogel らにより報告されている<sup>59</sup>。以下にその報告の概要について述べる(Figure 2-2-6)。



**Figure 2-2-6.** TICT-like behavior of rhodamine dyes. Fluorescence lifetime was measured in ethanol.

彼らの報告によると、rhodamine のキサンテン環の窒素原子がアルキル化された誘導体群において、対応するアミンのイオン化ポテンシャルが減少すると蛍光寿命 (=蛍光量子収率) が短くなる (Rh-A>Rh-DMA>Rh-DEA (rhodamine B))。また、蛍光寿命の減少が見られた Rh-DMA および Rh-DEA (rhodamine B) において蛍光寿命は温度にも依存して変化する。

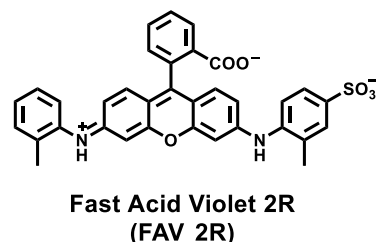
一般に TICT 状態のエネルギーは以下の式で見積もられる<sup>60</sup>とされている(Figure 2-2-7)。



**Figure 2-2-7.** TICT 現象の概念図

$$E(\text{TICT}) = IP(\text{D}) - EA(\text{A}) + C - \Delta E_{\text{solv}} \quad \dots\dots\dots (\text{式 2-2})$$

ここで、 $IP(\text{D})$ は TICT においてドナーとなる構造 (カチオンになる構造、以下、ドナー) のイオン化ポテンシャル、 $EA(\text{A})$ はアクセプターとなる構造の電子親和力、 $C$  はクーロン引力による項、 $\Delta E_{\text{solv}}$  は周囲の溶媒和による安定化の項である。Vogel らの報告と照らし合わせると、TICT 状態を形成しやすいと考えられるアミン部位のイオン化ポテンシャルが低い (ドナーがカチオンになりやすい) 化合物ほど、蛍光寿命が短くなっている。



**Figure 2-2-8.** Chemical structure of FAV 2R.

また、温度依存性から分子運動も蛍光消光において重要であると考えられ、TICT 状態を形成するという仮説に矛盾しない。

さらに、本論文中<sup>59</sup>で筆者らは dimethylaniline のイオン化ポテンシャルが dialkylamine のイオン化ポテンシャルと比較しておよそ 1 eV 低いことから、*N*-Ph rhodamine 類である FAV 2R の蛍光消光に TICT が関与している可能性を指摘している。

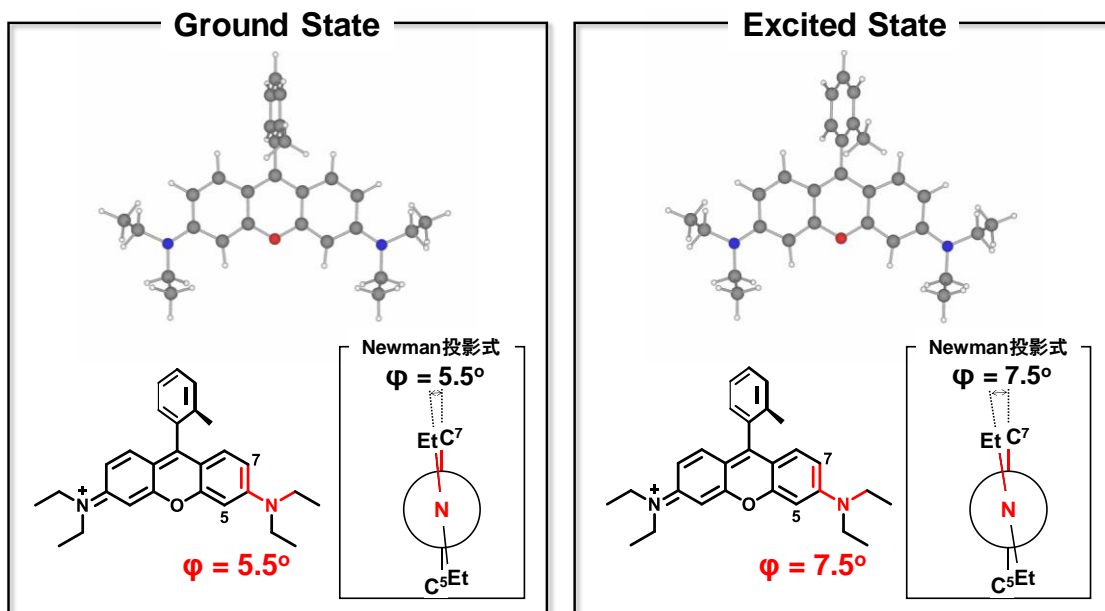
上記の論文で Rh-DEA (rhodamine B のエチルエステル)は TICT 状態の形成が示唆されているが、同じキサンテン環構造を持つ rhodamine B は蛍光量子収率が 0.65 (in ethanol) の強い蛍光性の色素として知られている。そこで次に、TICT 状態が生じることが示唆されるものの蛍光性である rhodamine B と、無蛍光性の *N*-Ph rhodamine 類である Ph-DEA を計算化学的なアプローチで比較していくことで、それぞれの挙動について考察することを試みた。

## ■ Ph-DER と rhodamine B との比較

Rhodamine B が強蛍光性であるにも関わらず TICT 状態を形成し得るとの報告に関して、以下の作業仮説を立てた。

「rhodamine B は Ph-DER とは異なり、主に「ねじれ」を生じない通常の励起状態である locally excited (LE) 状態から発蛍光の過程で基底状態に戻るが、Ph-DER では LE 状態に比べて TICT 状態に非常に移行しやすいために無蛍光性になる。」

既に Ph-DER が励起状態において、キサンテン環－窒素原子間の結合が約 90 度ねじれた TICT 状態と考えられる構造が最安定構造として計算されたことを Figure 2-2-1 で示した。Rhodamine B においても同様に、基底状態および励起状態での最安定構造について計算を行った(Figure 2-2-9)。



**Figure 2-2-9.** Energy minimized structure of rhodamine B in ground state (left) or excited state (right). They were calculated at B3LYP/6-31G\* level.

その結果、Ph-DER とは異なり、rhodamine B においてはキサンテン環と窒素原子の間の結合がねじれずに両者が同一平面上に存在する構造、すなわち LE 状態が最安定構造として計算された。続いて、基底状態及び励起状態における分子軌道分布について示す。

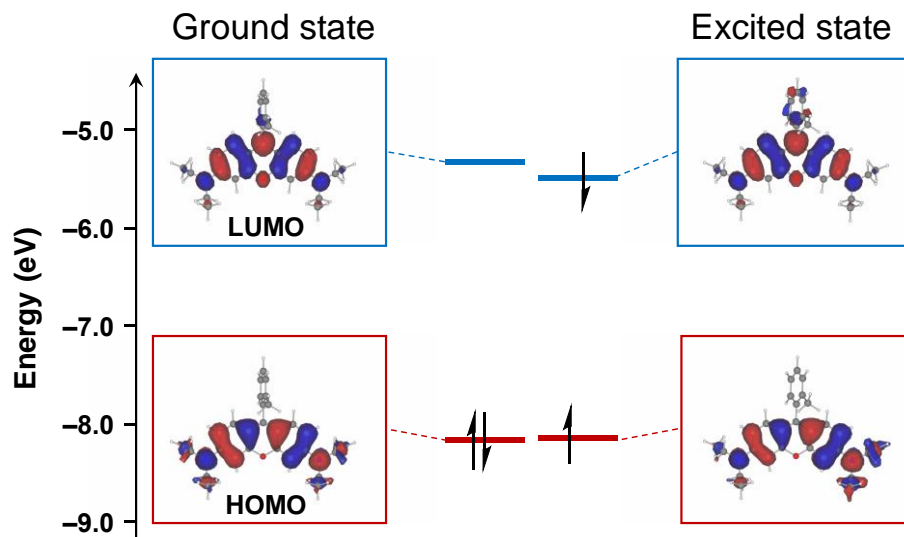
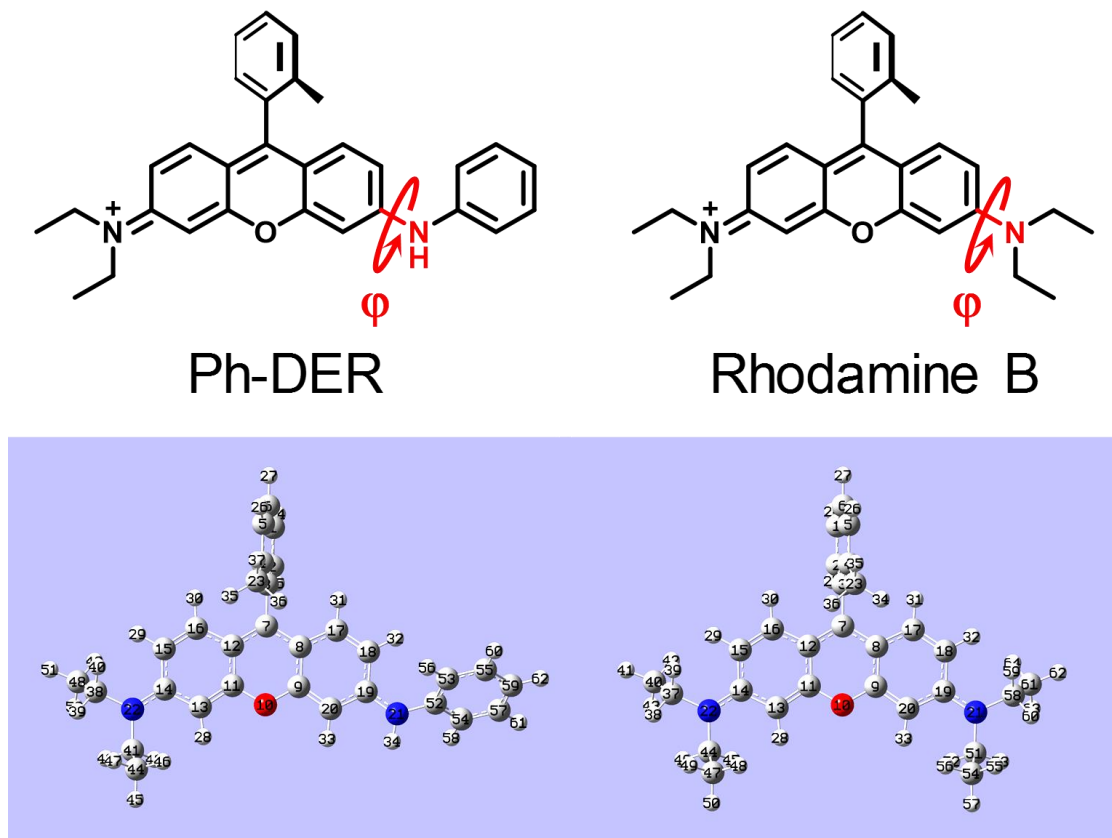


Figure 2-2-10. Comparison of molecular orbitals of rhodamine B in ground and excited states.

励起状態における HOMO に相当する分子軌道の局在化は見られておらず、振動子強度  $f = 0.5154$  となり十分に電子遷移は起こり得るという結果が得られた(Figure 2-2-10)。すなわち、rhodamine B においては Ph-DER とは異なり LE 状態が local minimum として計算されており、これは rhodamine B が強蛍光性であるという事実とよく一致している。一方で、rhodamine B が TICT 様の挙動を示すことに関しては上記の計算では知見が得られていない。そこで、励起後の Ph-DER と rhodamine B の挙動の違いについて更なる考察を行うため、modredundant オプションを用いて二面角  $\phi$  を指定して構造最安定化計算を行うことで、二面角に対して化合物のエネルギーがどのように変化するかを見積もることとした。

Ph-DER および rhodamine B についてキサンテン環と窒素原子間の結合の周りの二面角  $\phi$  (Figure 2-2-11)の値を  $10^\circ$  ずつ変化させそれぞれ TD-DFT 法で励起状態での構造の最安定化計算を行い、得られた最安定構造およびの分子軌道分布の様子について示す。Ph-DER に

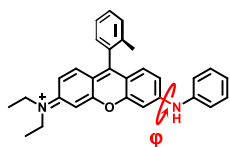
においては C(18)-C(19)-N(21)-C(52)による二面角を $\phi$ として指定し、rhodamine B においては C(18)-C(19)-N(21)-C(58)の二面角及び C(20)-C(19)-N(21)-C(51)による二面角の両方を $\phi$ として指定した (Figure 2-2-11)。



**Figure 2-2-11.** The number of atoms of Ph-DER and rhodamine B.

その結果を Figure 2-2-12 に示す。Ph-DER、rhodamine B の双方において二面角 $\phi$ が  $90^\circ$  に近づくと共に HOMO に相当する軌道がアニリン様構造またはジエチルアミン様構造へと移動し、ICT が進行する様子が観察された。従って、Ph-DER のみならず rhodamine B においても、二面角 $\phi$ がねじれていくことで ICT 状態を形成することが示唆された。

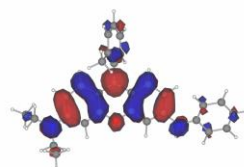
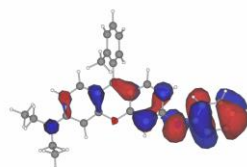
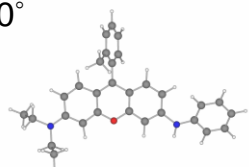




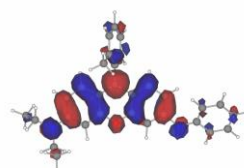
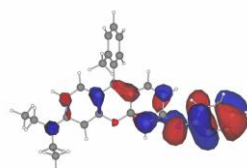
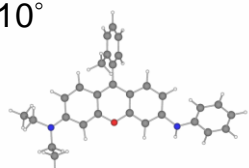
115 (HOMOに相当)

116 (LUMOに相当)

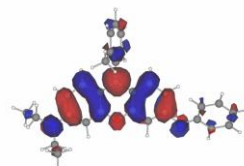
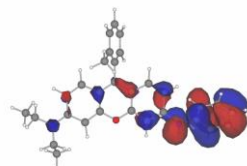
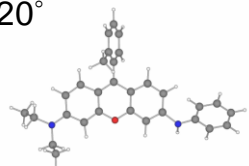
$\varphi = 0^\circ$



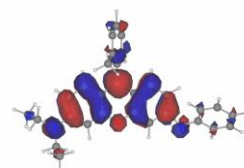
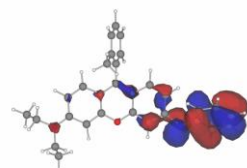
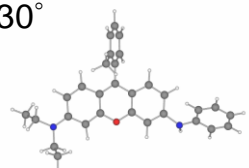
$\varphi = 10^\circ$



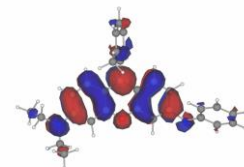
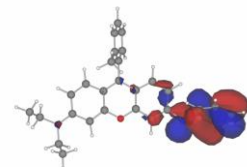
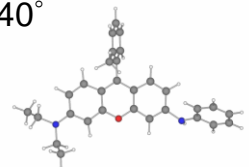
$\varphi = 20^\circ$



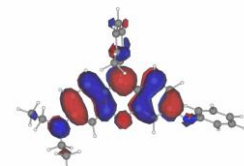
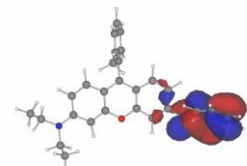
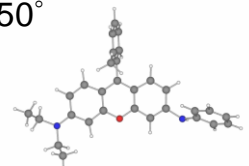
$\varphi = 30^\circ$



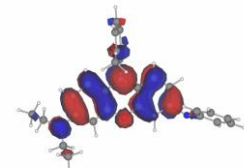
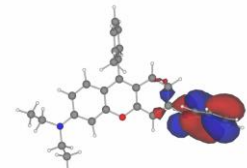
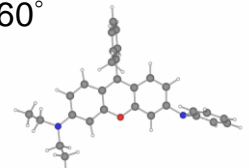
$\varphi = 40^\circ$

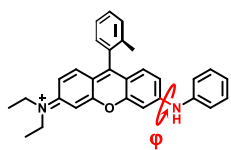


$\varphi = 50^\circ$



$\varphi = 60^\circ$

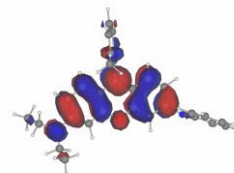
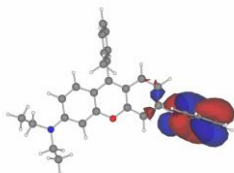
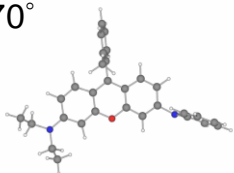




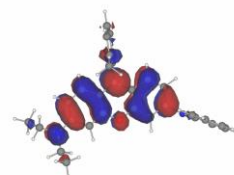
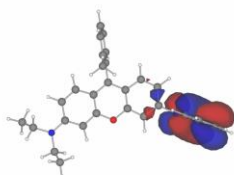
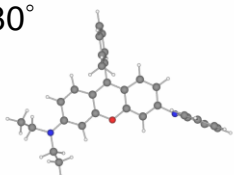
115 (HOMOに相当)

116 (LUMOに相当)

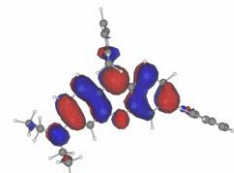
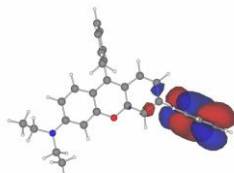
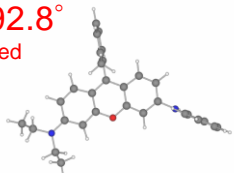
$\phi = 70^\circ$



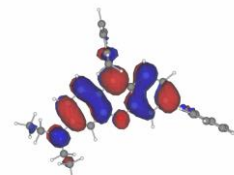
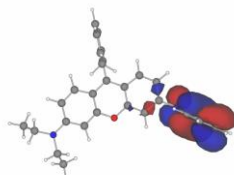
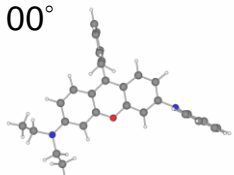
$\phi = 80^\circ$



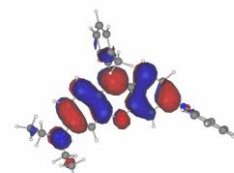
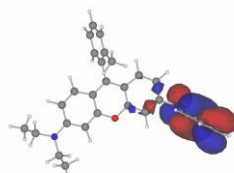
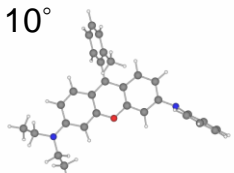
$\phi = 92.8^\circ$   
Optimized



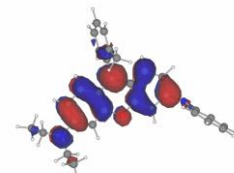
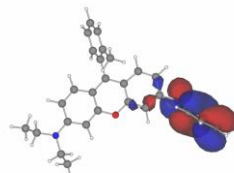
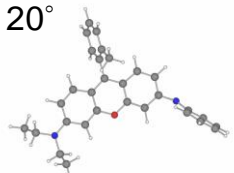
$\phi = 100^\circ$

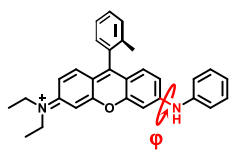


$\phi = 110^\circ$



$\phi = 120^\circ$

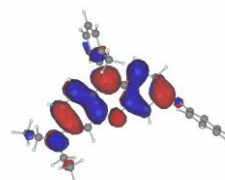
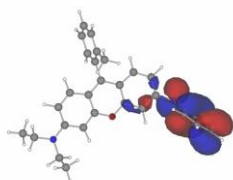
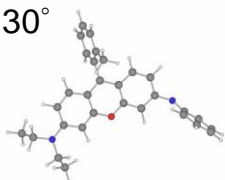




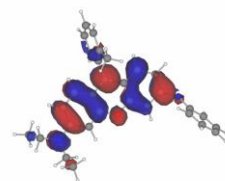
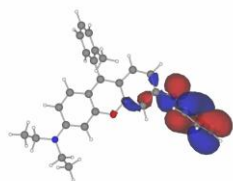
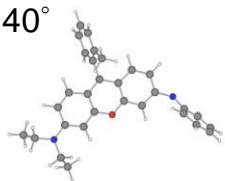
115 (HOMOに相当)

116 (LUMOに相当)

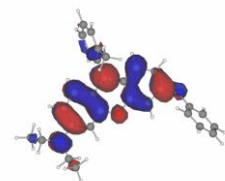
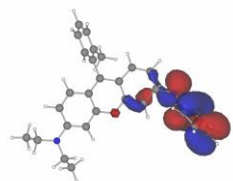
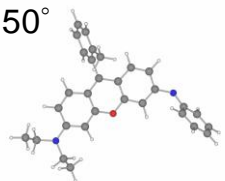
$\phi = 130^\circ$



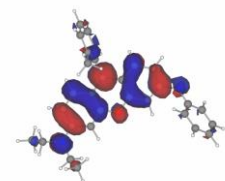
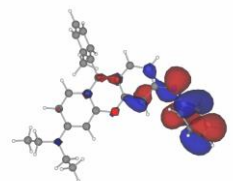
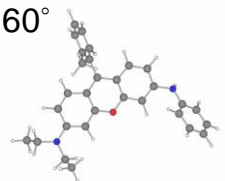
$\phi = 140^\circ$



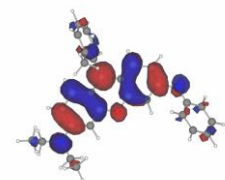
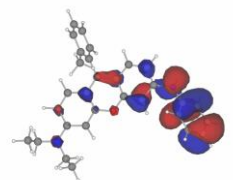
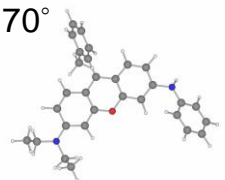
$\phi = 150^\circ$



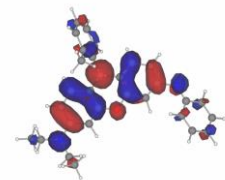
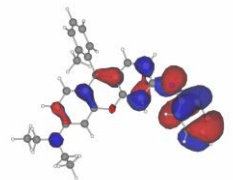
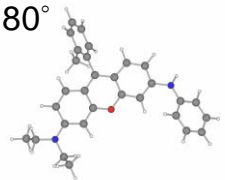
$\phi = 160^\circ$

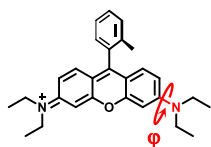


$\phi = 170^\circ$



$\phi = 180^\circ$

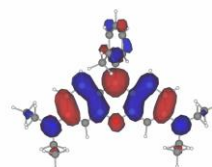
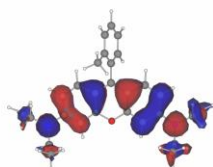
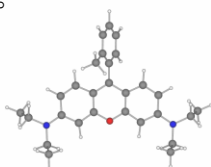




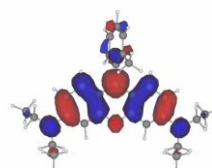
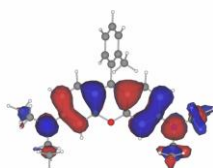
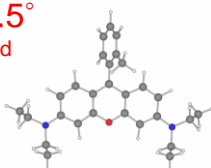
111 (HOMOに相当)

112 (LUMOに相当)

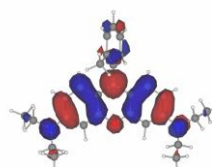
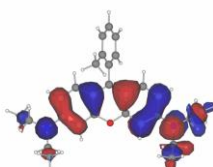
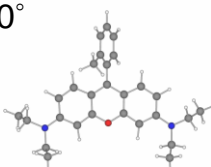
$\varphi = 0^\circ$



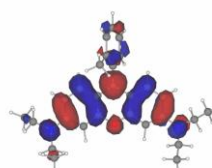
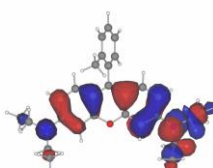
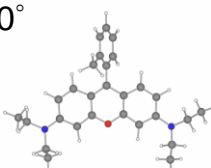
$\varphi = 7.5^\circ$   
Optimized



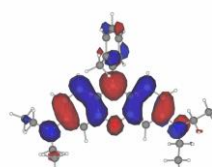
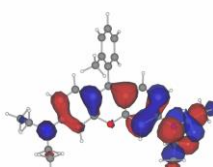
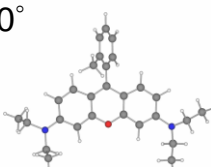
$\varphi = 20^\circ$



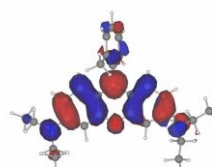
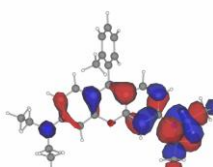
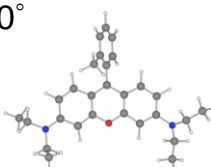
$\varphi = 30^\circ$



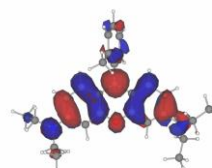
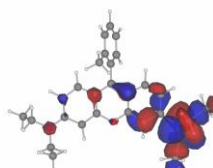
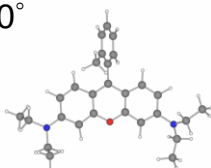
$\varphi = 40^\circ$

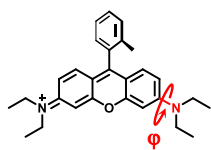


$\varphi = 50^\circ$

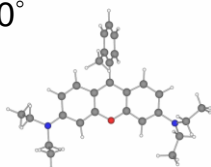


$\varphi = 60^\circ$

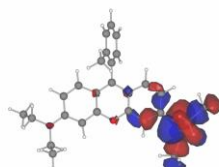




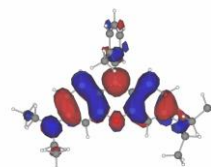
$\phi = 70^\circ$



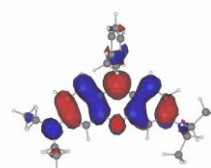
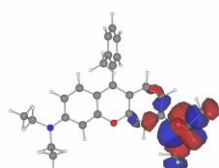
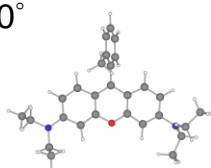
111 (HOMOに相当)



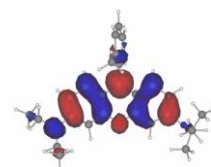
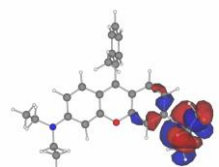
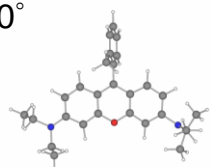
112 (LUMOに相当)



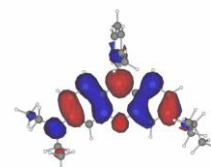
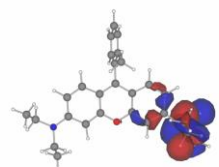
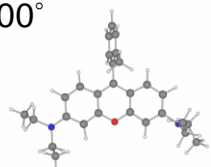
$\phi = 80^\circ$



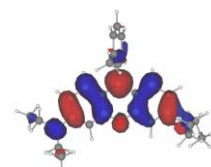
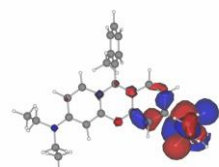
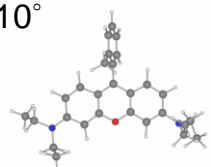
$\phi = 90^\circ$



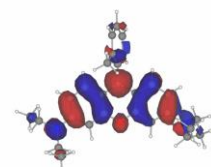
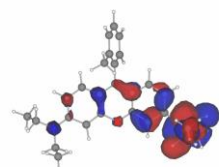
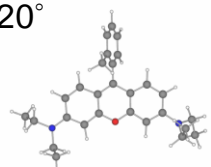
$\phi = 100^\circ$

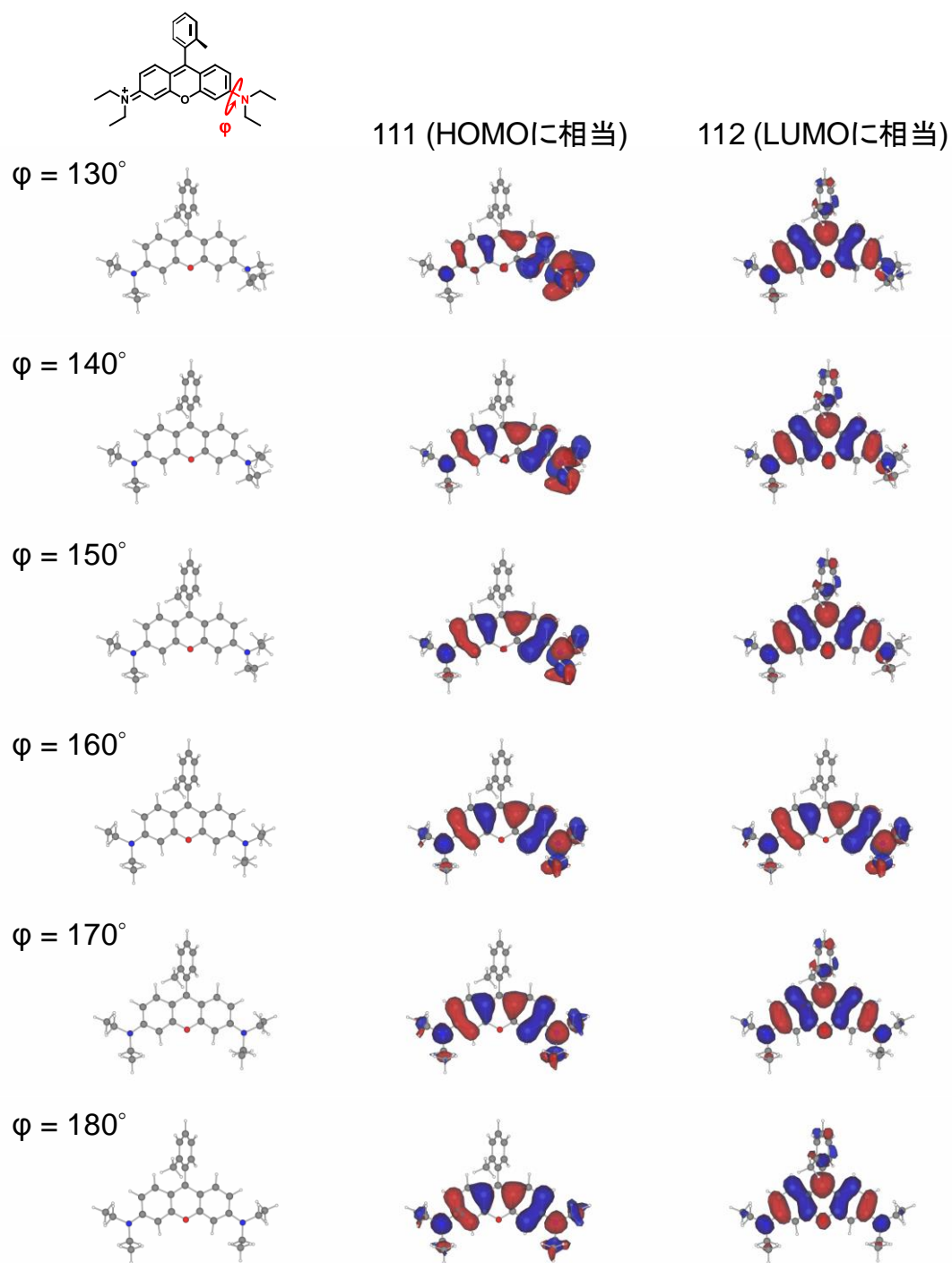


$\phi = 110^\circ$

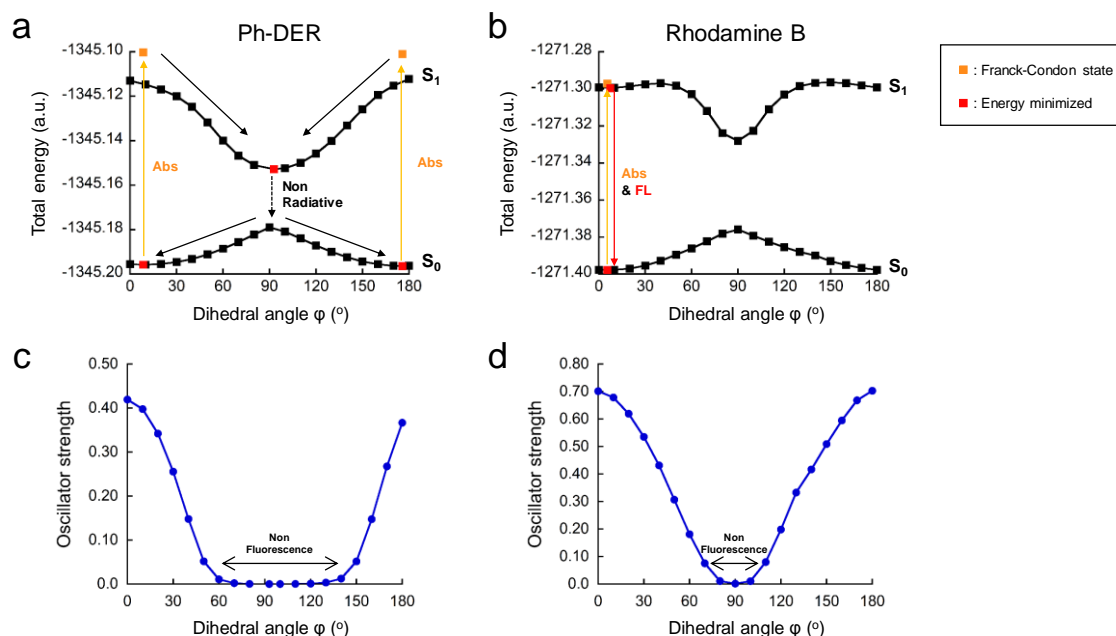


$\phi = 120^\circ$





**Figure 2-2-12.** Energy minimized structure of Ph-DER and rhodamine B at various  $\varphi$  angle.



**Figure 2-2-13.** (a,b) Energy dependence of  $S_0$  and  $S_1$  states of Ph-DER (a) or rhodamine B (b) on dihedral angle  $\phi$ . Geometries of conformers were optimized at B3LYP/6-31G\* level. Arrows denote absorption (orange), fluorescence from LE state (red), torsional relaxation process from Franck-Condon state to TICT state (black), and nonradiative transition from TICT state to the ground state (dotted arrow). (c,d) Oscillator strength ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) of Ph-DER (c) or rhodamine B (d) dependent of dihedral angle  $\phi$ . Geometries of conformers were optimized at B3LYP/6-31G\* level.

さらに、同様に modredundant オプションを用いて基底状態での各 $\phi$ における最安定構造の計算を行い、各 $\phi$ に対する基底状態・励起状態それぞれの最安定構造のエネルギーおよび振動子強度をプロットした(Figure 2-2-13)。その結果、Ph-DER においては Franck-Condon 状態から $\phi = 90^\circ$ までねじれた構造に至るまでに回転障壁は見られなかったのに対し、rhodamine B においては $\phi = 20^\circ$ 周辺において小さな回転障壁が観察され、またその回転障壁を乗り越えた先に存在する $\phi = 90^\circ$ の TICT 状態は LE 状態と比較して安定であることがわかった。また、rhodamine B においても TICT 状態における振動子強度  $f$  はおよそ 0 であり、電子遷移は起こらないと解釈することができる。すなわち、rhodamine B においても TICT 状態は無蛍光性であるが、そこに至るまでに回転障壁が存在するためにその大部分が LE 状態より蛍光の過程で基底状態へと戻ることによって強蛍光性になると考えられる。

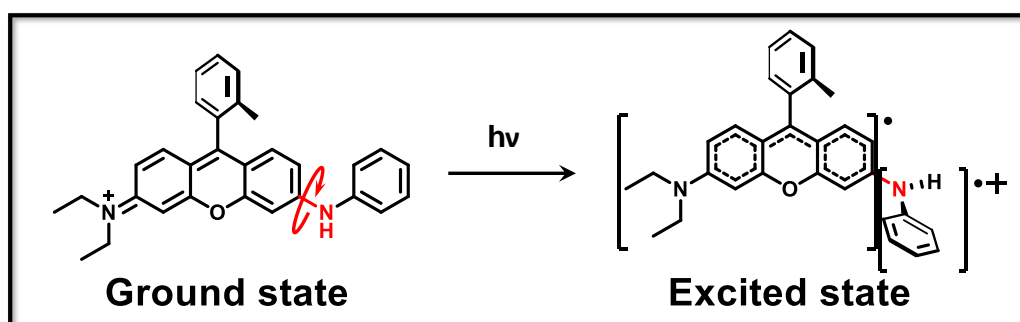
以上の計算化学による解析において、「rhodamine B は Ph-DER とは異なり主に「ねじれ」を生じない通常の励起状態である locally excited (LE) 状態から発蛍光の過程で基底状態に戻るが、Ph-DER では LE 状態に比べて TICT 状態に非常に移行しやすいために無蛍光性になる。」という作業仮説が支持された。このように TD-DFT 法を用いた計算により、Ph-DER と rhodamine B の光学特性の違いを矛盾なく説明できたと考えている。



### 第三節 誘導体の合成による消光機構の検証

#### ■ 誘導体合成の方針

第二節において、TD-DFT 法により Ph-DER の消光機構にキサンテン環—窒素原子間の結合のねじれ運動に付随する ICT 状態の形成 (TICT) が関与することが示唆された(Figure 2-3-1)。そこで本節では、Ph-DER の誘導体を合成していくことで、得られた仮説の妥当性を探っていくこととした。



**Figure 2-3-1.** Hypothesis of quenching mechanism of N-Ph rhodamine dyes.

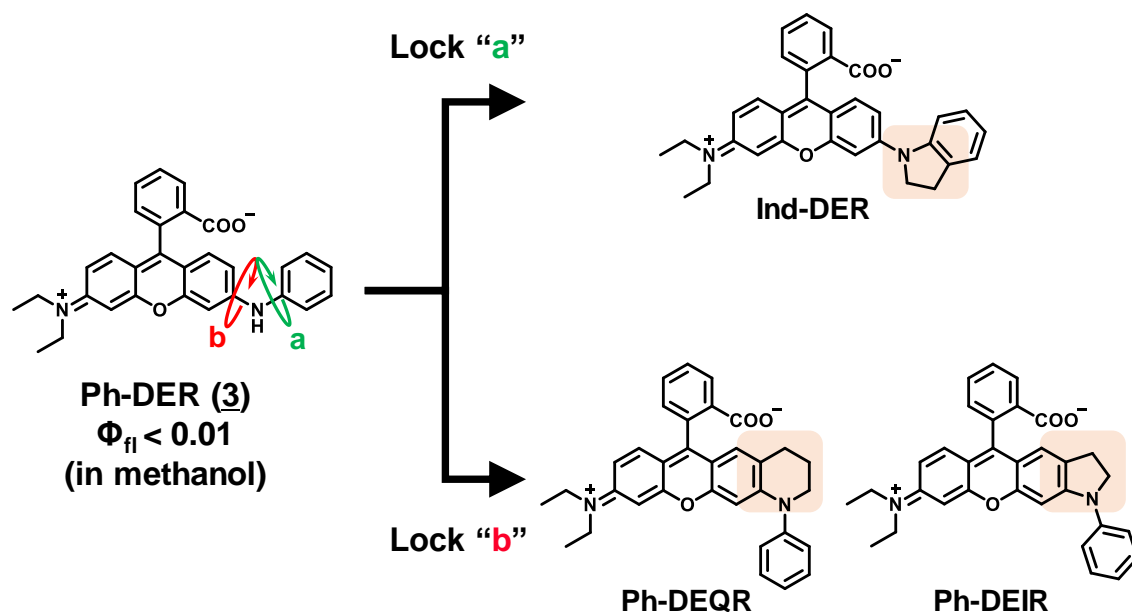
この「結合のねじれ運動に付随する ICT 状態の形成」が起こるとすれば、以下の二点が重要と考えられる。

- 1, “Twist”: 励起状態において、赤で示した bond のねじれ運動が起きる
- 2, “ICT”: 励起状態において、電荷の移動が起きる

そこで、これら二点の重要性について、誘導体群を合成することで検証を行った。

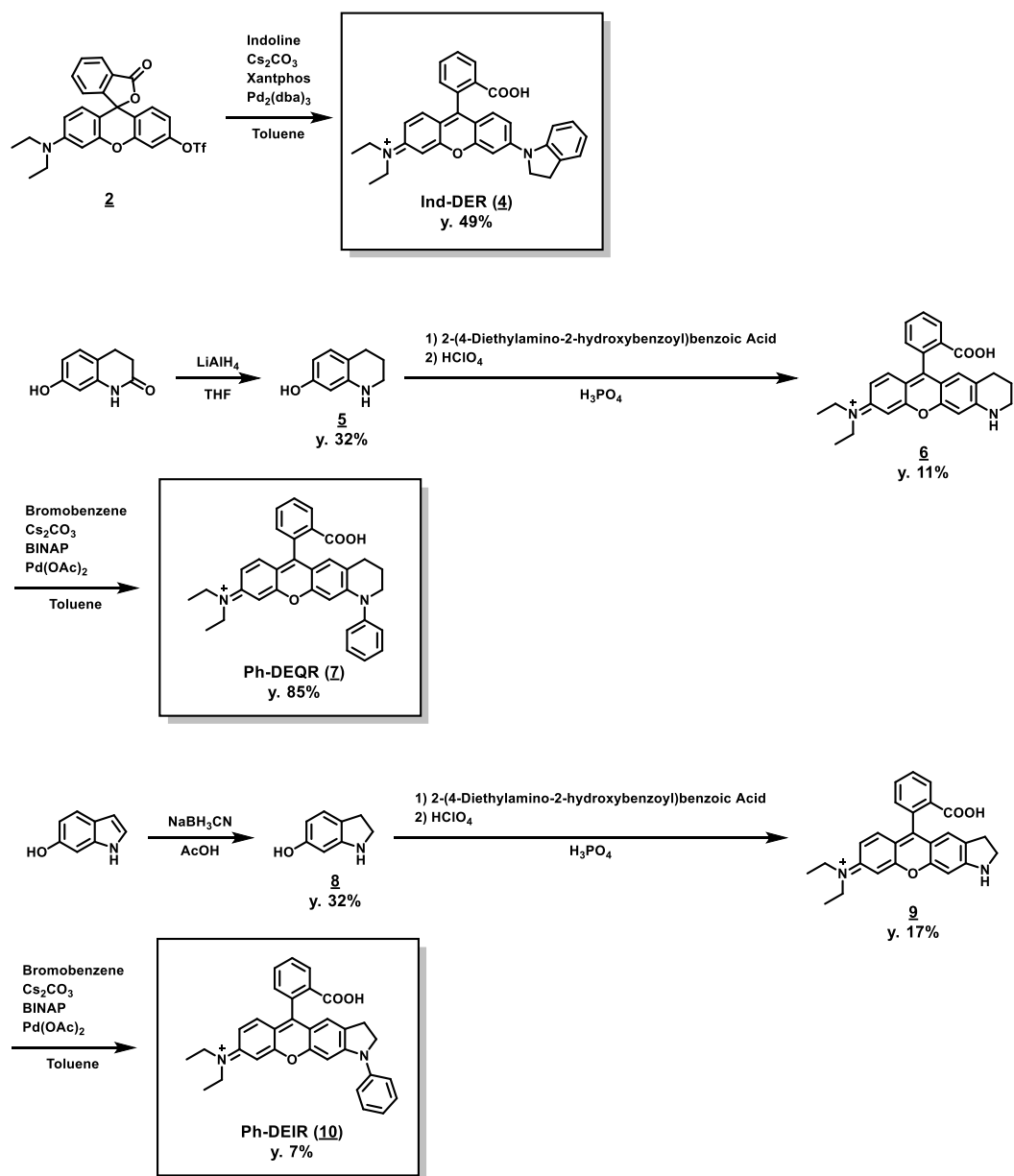
## ■ “Twist”に関する検証

実際に赤の結合のねじれ運動が重要か検討するため、Ph-DER の分子内に架橋構造を導入した Figure 2-3-2 に示す誘導体群の分子設計・合成を行った。結合のねじれ運動が蛍光消光に関与するならば、Figure 2-3-2 に示す緑の bond “a” を架橋した誘導体 Ind-DER において蛍光性は回復せず、赤の bond “b” を架橋した誘導体 Ph-DEQR 及び Ph-DEIR は蛍光性になると予想される。



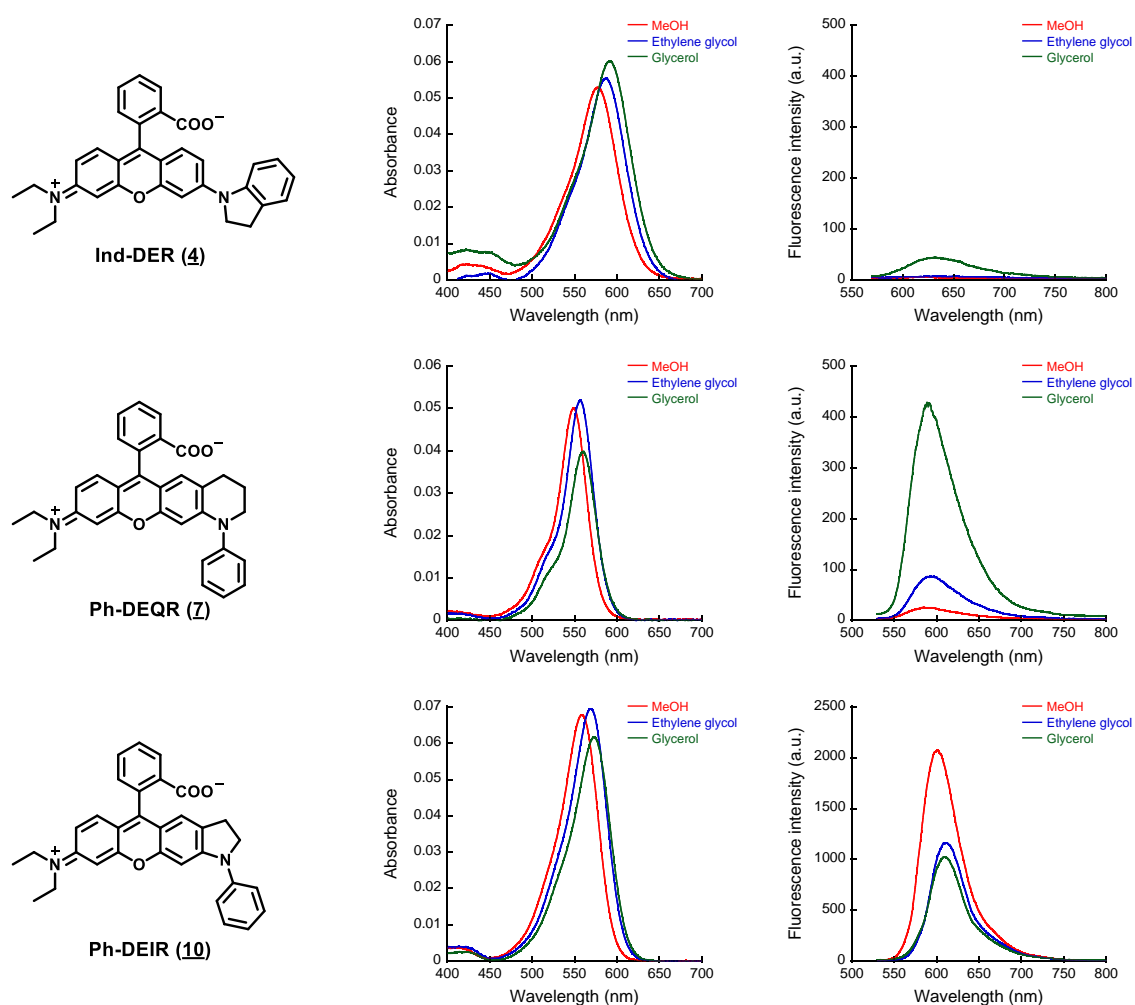
**Figure 2-3-2.** Molecular design of Ph-DER derivatives.

誘導体群のうち、Ind-DER (4) は Ph-DER と同様に、*N,N*-diethyl rhodol のトリフラート化体 (2) から Buchwald-Hartwig 反応により合成した。Ph-DEQR (7) および Ph-DEIR (10) においては、対応する 3-aminophenol 誘導体を合成した後に 2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoic acid との縮合によりローダミン骨格を構築した後、続く Buchwald-Hartwig 反応により Ph 基を導入することにより得た。



**Scheme 2-3-1.** Synthesis of Ind-DER, Ph-DEQR and Ph-DEIR.

続いて合成した誘導体群について、Ph-DER と同様に methanol, ethylene glycol 及び glycerol 中での吸収および蛍光スペクトル、蛍光量子収率の測定を行った(Figure 2-3-3, Table 2-3-1)。



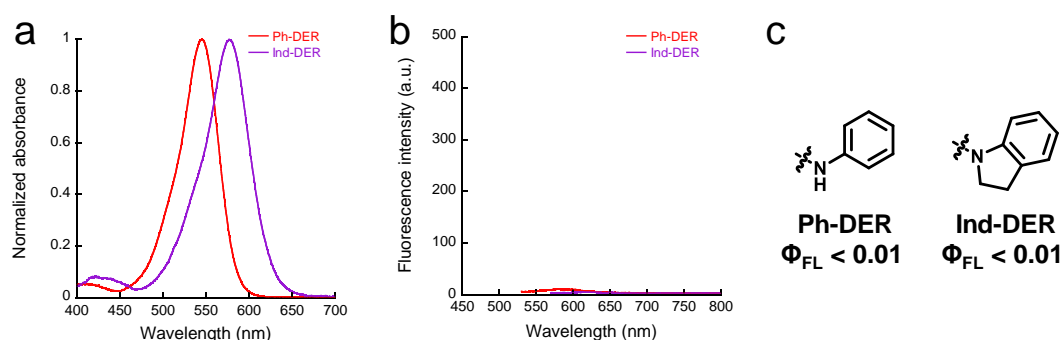
**Figure 2-3-3.** Absorption and fluorescence spectra of Ind-DER (1  $\mu$ M, **4**,  $\lambda_{\text{ex}} = 510$  nm), Ph-DEQR (1  $\mu$ M, **7**,  $\lambda_{\text{ex}} = 510$  nm) or Ph-DEIR (1  $\mu$ M, **10**,  $\lambda_{\text{ex}} = 510$  nm) in methanol, ethylene glycol or glycerol. Each solution contains 0.1% DMSO as a cosolvent.

**Table 2-3-1.** Photophysical properties of the derivatives of Ph-DER

	Methanol			Ethylene glycol			Glycerol		
	$\lambda_{\text{abs}}$	$\lambda_{\text{fl}}$ (nm)	$\Phi_{\text{fl}}$	$\lambda_{\text{abs}}$	$\lambda_{\text{fl}}$ (nm)	$\Phi_{\text{fl}}$	$\lambda_{\text{abs}}$	$\lambda_{\text{fl}}$ (nm)	$\Phi_{\text{fl}}$
	(nm)			(nm)			(nm)		
Ph-DER	545	577	<0.01 <sup>a</sup>	553	590	0.01 <sup>a</sup>	556	587	0.10 <sup>a</sup>
Ind-DER	577	— <sup>c</sup>	<0.01 <sup>b</sup>	587	632	<0.01 <sup>b</sup>	592	633	0.02 <sup>b</sup>
Ph-DEQR	550	689	0.01 <sup>a</sup>	557	593	0.04 <sup>a</sup>	560	591	0.29 <sup>a</sup>
Ph-DEIR	559	601	0.43 <sup>a</sup>	569	609	0.37 <sup>a</sup>	573	610	0.44 <sup>a</sup>

<sup>a,b</sup>  $\Phi_{\text{fl}}$  is the relative fluorescence quantum yield determined by using rhodamine B in ethanol (0.65)<sup>a</sup> or cresyl violet in methanol (0.54)<sup>b</sup> as a fluorescence standard. <sup>c</sup> Not determined.

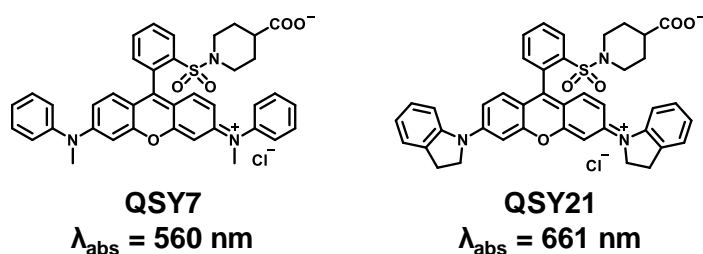
その結果、自由度の低い五員環構造にてキサンテン環と N 原子を架橋した Ph-DEIR (**10**, bond “b”を架橋)のみが、メタノール中においても蛍光量子収率が 0.43 と強蛍光性になることがわかった。以下に Figure 2-3-2 の緑の bond “a”を架橋した誘導体である Ind-DER と赤の bond “b”を架橋した誘導体である Ph-DEQR 及び Ph-DEIR に分けて、以下にそれぞれについて詳細に Ph-DER との比較について議論する。



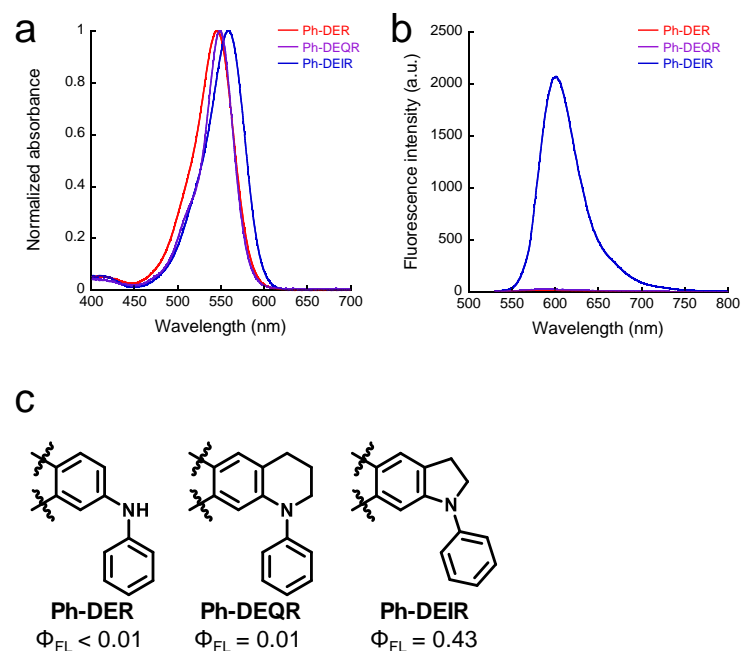
**Figure 2-3-4.** (a,b) Absorption (a) and fluorescence (b) spectra of Ph-DER (1  $\mu$ M,  $\lambda_{\text{ex}} = 510$  nm) and Ind-DER (1  $\mu$ M,  $\lambda_{\text{ex}} = 550$  nm) in methanol containing 0.1% DMSO as a cosolvent. (c) Relative fluorescence quantum yields of Ph-DER and Ind-DER in methanol containing 0.1% DMSO as a cosolvent. Each value was determined by using rhodamine B in ethanol (0.65) or cresyl violet in methanol (0.54) as a fluorescence standard, respectively.

まずは Figure 2-3-2 の緑の bond “a” を架橋した誘導体である Ind-DER と Ph-DER を比較した結果について Figure 2-3-4 に示す。その結果、Ind-DER は Ph-DER と同様に、低粘度の溶媒中において無蛍光性が保たれていることが分かった。すなわち、Figure 2-3-2 の緑の bond “a” の架橋は蛍光量子収率には大きく影響しないと考えられる。Figure 2-3-3 より Ind-DER が Ph-DER と同様に溶媒粘度依存的な蛍光量子収率を示すことから、両者は同様の消光機構により methanol 中において無蛍光性になっていると推察される。一方、Ind-DER にのみ見られた特徴として Ph-DER よりも吸収極大波長が 30 nm ほど長波長化している点が挙げられる。これと同様の現象は販売されている蛍光消光団である QSY 類においても見られており、架橋構造のない QSY7 と比較して架橋構造を導入した QSY21 は大きく長波長化することが知られている<sup>14</sup> (Figure 2-3-5)。こ

の長波長化の原因は、架橋構造の導入によりキサンテン環と Ph 基との基底状態における平面性



**Figure 2-3-5.** Chemical structures and maximum absorption wavelengths of QSY7 and QSY21.

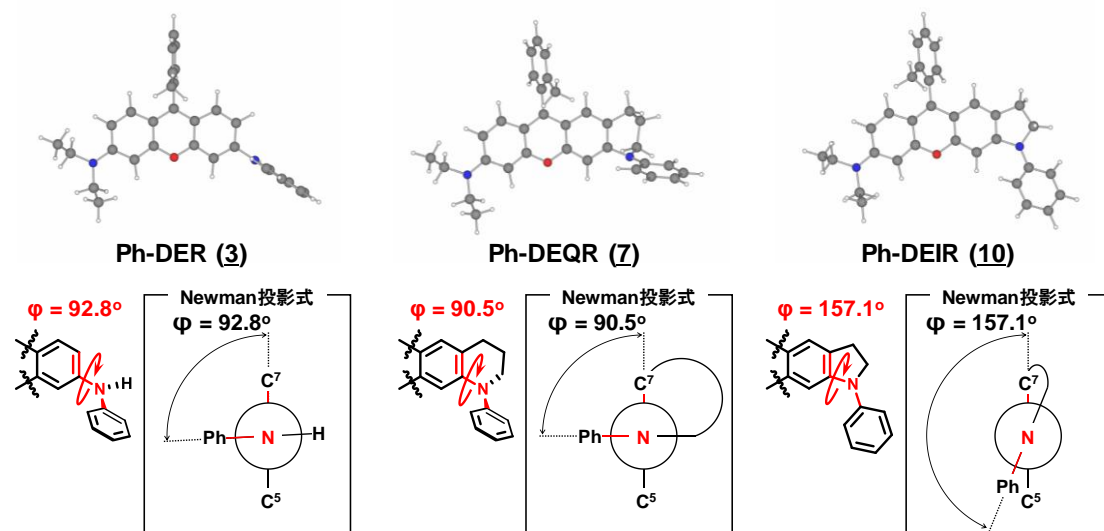


**Figure 2-3-6.** (a,b) Absorption (a) and fluorescence (b) spectra of Ph-DER, Ph-DEQR and Ph-DEIR (1  $\mu$ M,  $\lambda_{ex}$  = 510 nm) in methanol containing 0.1% DMSO as a cosolvent. (c) Relative fluorescence quantum yields of Ph-DER, Ph-DEQR and Ph-DEIR in methanol containing 0.1% DMSO as a cosolvent. Each value was determined by using rhodamine B in ethanol (0.65) as a fluorescence standard.

次に、Figure 2-3-2 の赤の bond “b”を架橋した誘導体 Ph-DEQR 及び Ph-DEIR について考察する(Figure 2-3-6)。五員環構造で架橋した誘導体 Ph-DEIR は溶媒の粘度によらず強蛍光性 ( $\Phi_{fl} = 0.43$ )を示した一方で、六員環構造で架橋した Ph-DEQR は、当初の予想とは反して低粘度のメタノール中においてほとんど無蛍光性 ( $\Phi_{fl} = 0.01$ )となった。Ph-DEQR では Ph-DER と同様に蛍光量子収率が溶媒粘度依存的に増大した一方で、Ph-DEIR においてはいずれの溶媒中においても強蛍光性になったことから、Ph-DEIR においては N-Ph rhodamine 類に見られる蛍光消光を引き起こす pathway が完全に消失していると考えられる。Ph-DER の蛍光消光において「bond “b”のねじれ運動」が関与しているならば、この Ph-DEQR と Ph-DEIR の顕著な光学特性の差は六員環構造と五員環構造における環の自由度 (ひずみ)の差を示しているのではないかと考え、更なる検討を行うこととした。

## ■ Ph-DEQR 及び Ph-DEIR の TD-DFT 法による解析

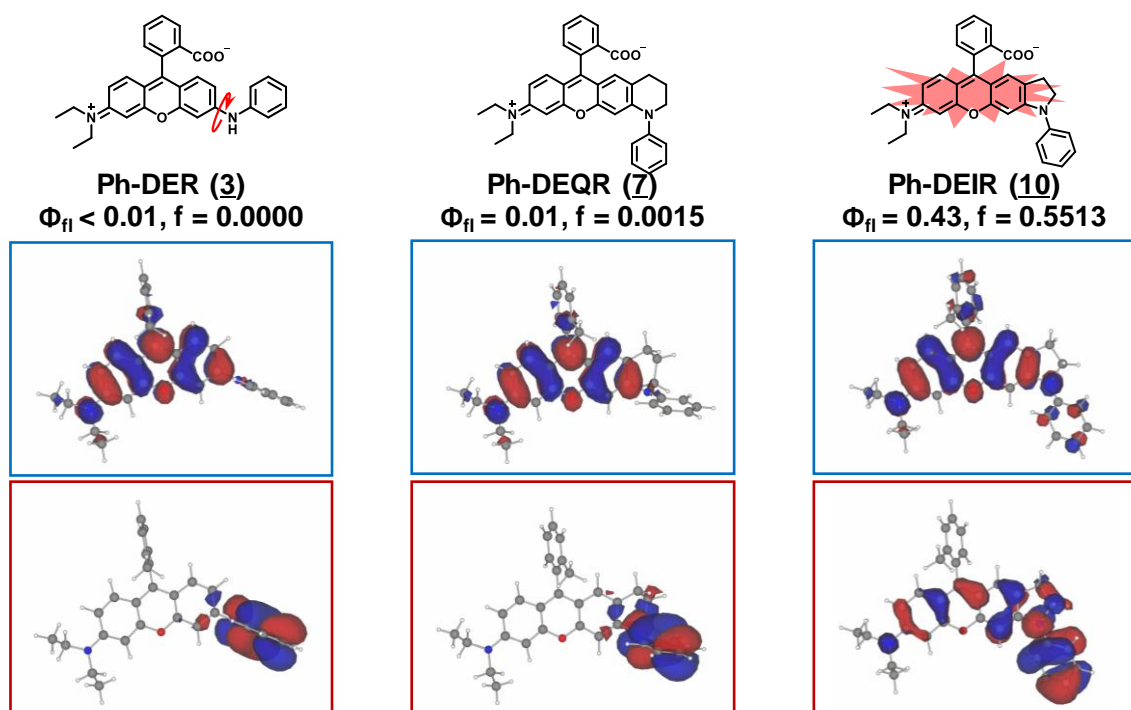
そこで、Ph-DEIR と Ph-DEQR の五員環構造と六員環構造に由来する環構造の自由度 (ひずみ) の差が実際に結合のねじれ運動に影響を与え得るか検討を行うため、両者の励起状態での最安定構造を TD-DFT 法により計算し、比較を行った(Figure 2-3-7)。



**Figure 2-3-7.** Energy minimized structures of Ph-DER (left), Ph-DEQR (middle) and Ph-DEIR (right) in excited state. They were calculated at B3LYP/6-31G\* level.

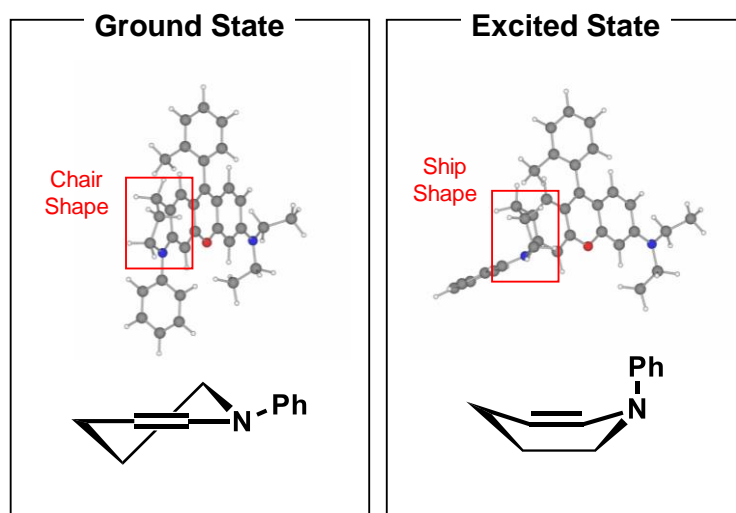
その結果、Ph-DEQR は励起状態において、Ph-DER と同様にキサンテン環-窒素原子間の結合がおおよそ  $\phi = 90^\circ$  までねじれた構造が最安定と計算された一方で、Ph-DEIR では  $\phi = 160^\circ$  程度にねじれた構造が最安定となり、励起状態においても平面性の高い構造が維持されていることが示唆された。





**Figure 2-3-8.** The molecular orbitals of Ph-DER (left), Ph-DEQR (middle) and Ph-DEIR (right) in excited state. They were calculated at B3LYP/6-31G\* level.

また、その時の分子軌道分布を比較してみると、Ph-DEQR は HOMO に相当する軌道は Ph-DER と同様にアニリン様の構造に局在化しており、LUMO に相当する軌道との重なり合いが消失していた。このように  $S_1 \rightarrow S_0$  遷移が CT 遷移になることで振動子強度  $f$  はほぼ 0 となり、無蛍光性になることが示唆された。一方で、Ph-DEIR に着目してみると、HOMO 及び LUMO に相当する軌道間で重なり合いが維持されているため、十分に電子遷移が起こり得るという結果になった(Figure 2-3-8)。以上の TD-DFT 法による計算により、Ph-DEQR 及び Ph-DEIR に見られた光学特性の差を矛盾なく説明できることから、蛍光消光における“twist”の関与が強く支持されたと考えている。

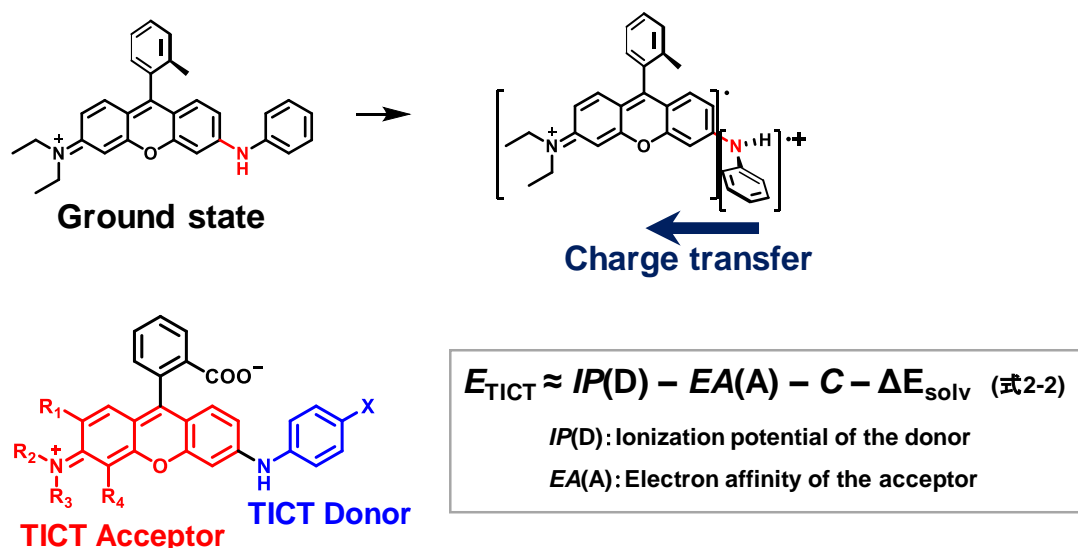


**Figure 2-3-9.** The energy minimized structures of Ph-DEQR in ground state and excited state.

また、Ph-DEQR の励起状態と基底状態の構造を比較すると、基底状態において六員環は椅子型の配座をとっているが、励起状態においてこれが船型に変化することで、Ph 基がキサンテン環から垂直に立ち上がった構造へと変化している様子が観察された(Figure 2-3-9)。Ph-DEQR は励起状態においてこの立体配座の異性化によってねじれた構造となり、無放射過程によって基底状態へと戻ると考察される。

## ■ ICT に関する検討の方針

「結合のねじれ運動に付随する ICT 状態の形成」という消光機構について、これまでに“twist”の観点から検証を行い、キサンテン環-窒素原子間の結合が蛍光消光において非常に重要であることを述べた。次に、“ICT”の観点から誘導体の合成を行っていくこととした。

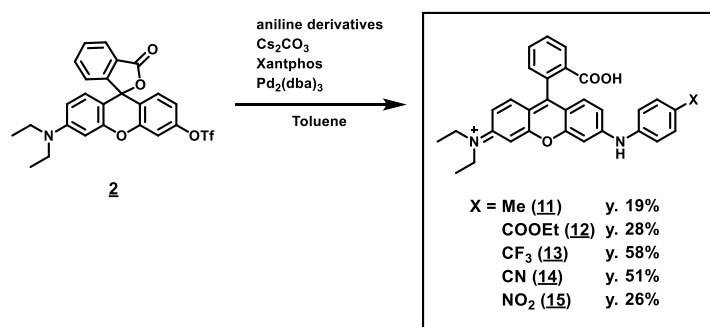


**Figure 2-3-10.** The plan of derivatization of Ph-DER.

TD-DFT 法による推測の結果、Ph-DER が TICT 状態を形成する際には、アニリン様の構造がカチオンになると考えられる。すなわち、TICT におけるドナー構造は Figure 2-3-10 に青で示した構造と考えられ、逆にアクセプター構造は赤で示した構造であると考えられる。式 2-2 から、ドナー構造のイオン化ポテンシャルの値が小さい（電子供与能が高い）ほど、またアクセプター構造の電子親和力が大きい（電子受容能が高い）ほど TICT 状態のエネルギーが安定化し、TICT 状態の形成がより発熱的になることで蛍光量子収率が減少すると予想できる。そこで、ドナー構造、アクセプター構造のそれぞれを変化させた誘導体を系統的に分子設計・合成し、それらの光学特性を検討することとした。

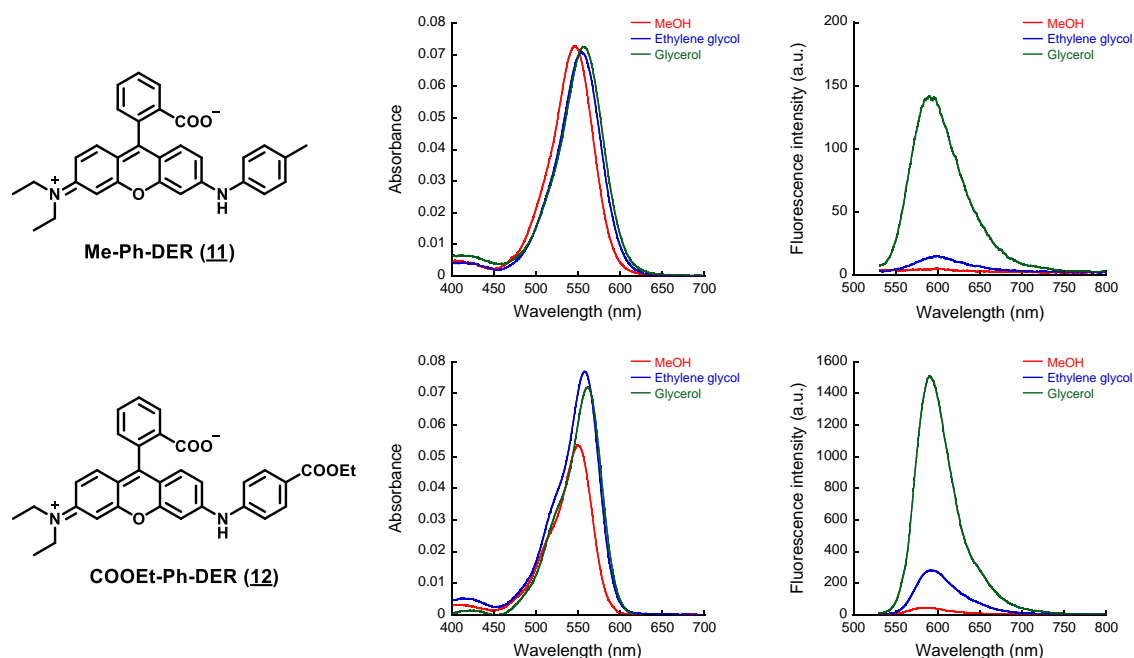
## ■ ドナー構造を変化させた誘導体群の評価

Ph-DER におけるドナー構造はアニリン様の構造と考えられるので、Ph 基の *p* 位に様々な置換基を導入した化合物群を分子設計・合成した。ICT が蛍光消光に関与するならば、電子供与能の高いドナー構造を有する誘導体ほど蛍光量子収率が低下することが予想される。誘導体群は、Ph-DER と同様に *N,N*-diethyl rhodol のトリフラート化体 (**2**) から Buchwald-Hartwig 反応により合成した。

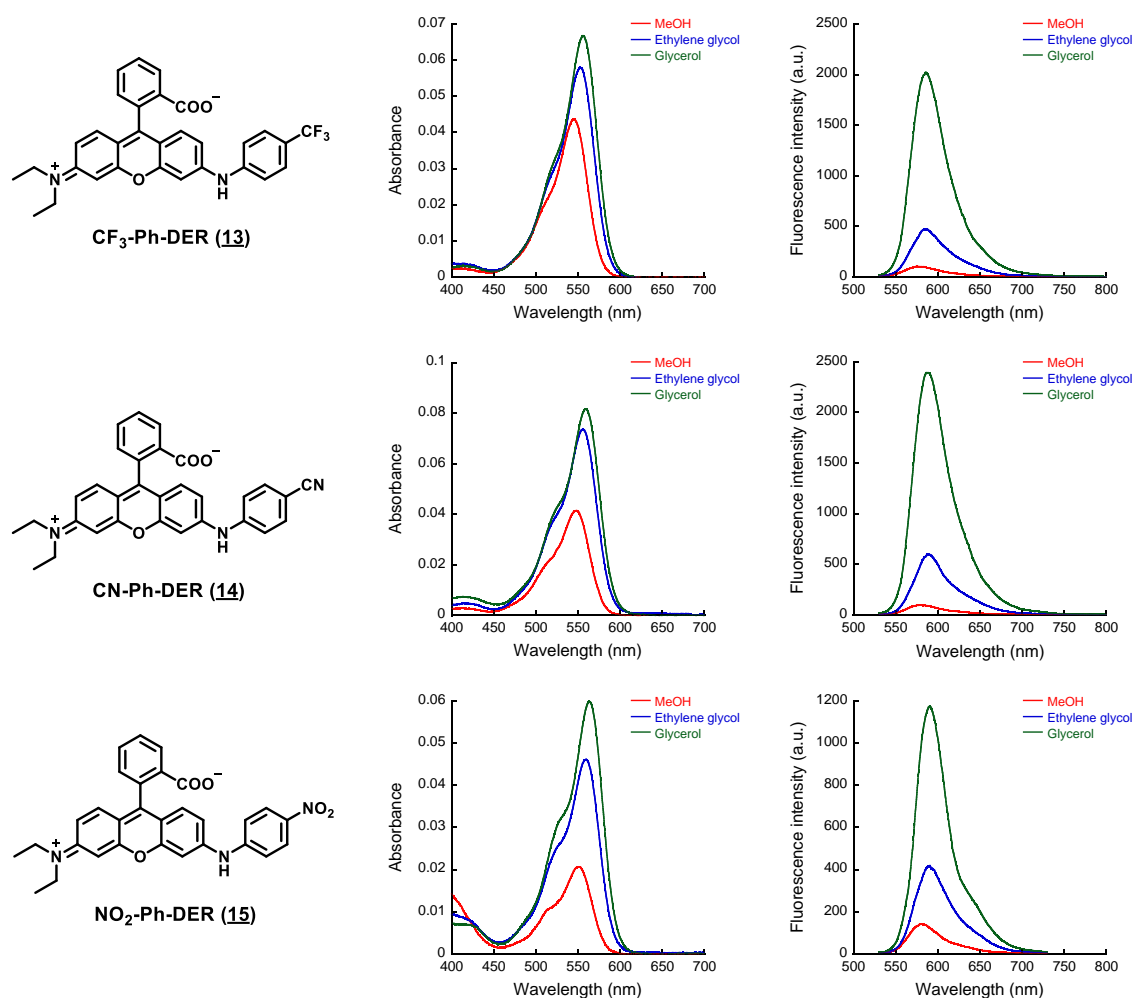


**Scheme 2-3-2.** Synthesis of Ph-DER derivatives.

続いて、合成した化合物の各溶媒中での吸収・蛍光スペクトルを測定した。



**Figure 2-3-11.** Absorption and fluorescence spectra of **11–15** (1  $\mu$ M,  $\lambda_{\text{ex}}$  = 510 nm) in methanol, ethylene glycol or glycerol. Each solution contains 0.1% DMSO as a cosolvent.



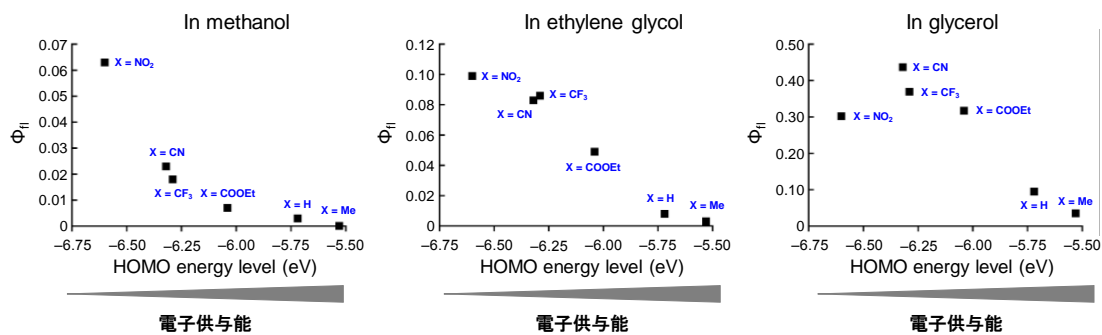
**Figure 2-3-11.** Absorption and fluorescence spectra of **11–15** (1  $\mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}}$  = 510 nm) in methanol, ethylene glycol or glycerol. Each solution contains 0.1% DMSO as a cosolvent. (Continued)

**Table 2-3-1.** Photophysical properties of Ph-DER derivatives

X	Methanol			Ethylene glycol			Glycerol		
	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl}}$ (nm)	$\Phi_{\text{fl}}^{\text{a}}$	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl}}$ (nm)	$\Phi_{\text{fl}}^{\text{a}}$	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl}}$ (nm)	$\Phi_{\text{fl}}^{\text{a}}$
Me ( <b>11</b> )	547	— <sup>b</sup>	<0.01	554	599	<0.01	557	591	0.04
H ( <b>3</b> )	545	577	<0.01	553	590	0.01	556	587	0.10
COOEt ( <b>12</b> )	550	581	0.01	558	592	0.05	562	590	0.32
CF <sub>3</sub> ( <b>13</b> )	545	579	0.02	553	585	0.09	556	585	0.37
CN ( <b>14</b> )	548	579	0.02	556	590	0.08	559	589	0.44
NO <sub>2</sub> ( <b>15</b> )	550	580	0.06	559	590	0.10	563	590	0.30

<sup>a</sup>  $\Phi_{\text{fl}}$  is the relative fluorescence quantum yield determined by using rhodamine B in ethanol (0.65) as a fluorescence standard. <sup>b</sup> Not determined.

合成した各種誘導体は、いずれも粘度の高い ethylene glycol や glycerol 中で蛍光強度が増大する様子が見られた(Figure 2-3-11, Table 2-3-1)。このことから、これら誘導体は同様の機序により蛍光消光していると考えられる。また、ドナー構造の電子供与能と蛍光量子収率の関係についてより詳細に考察を行うために、イオン化ポテンシャルと強い相関関係にある HOMO energy level を DFT 法で計算し、蛍光量子収率との関係について検討した。HOMO energy level の計算を行うにあたり、ドナー構造は *p* 位置換アニリンとし、B3LYP/6-31+G\*レベルでの計算を行った (Figure 2-3-12)。



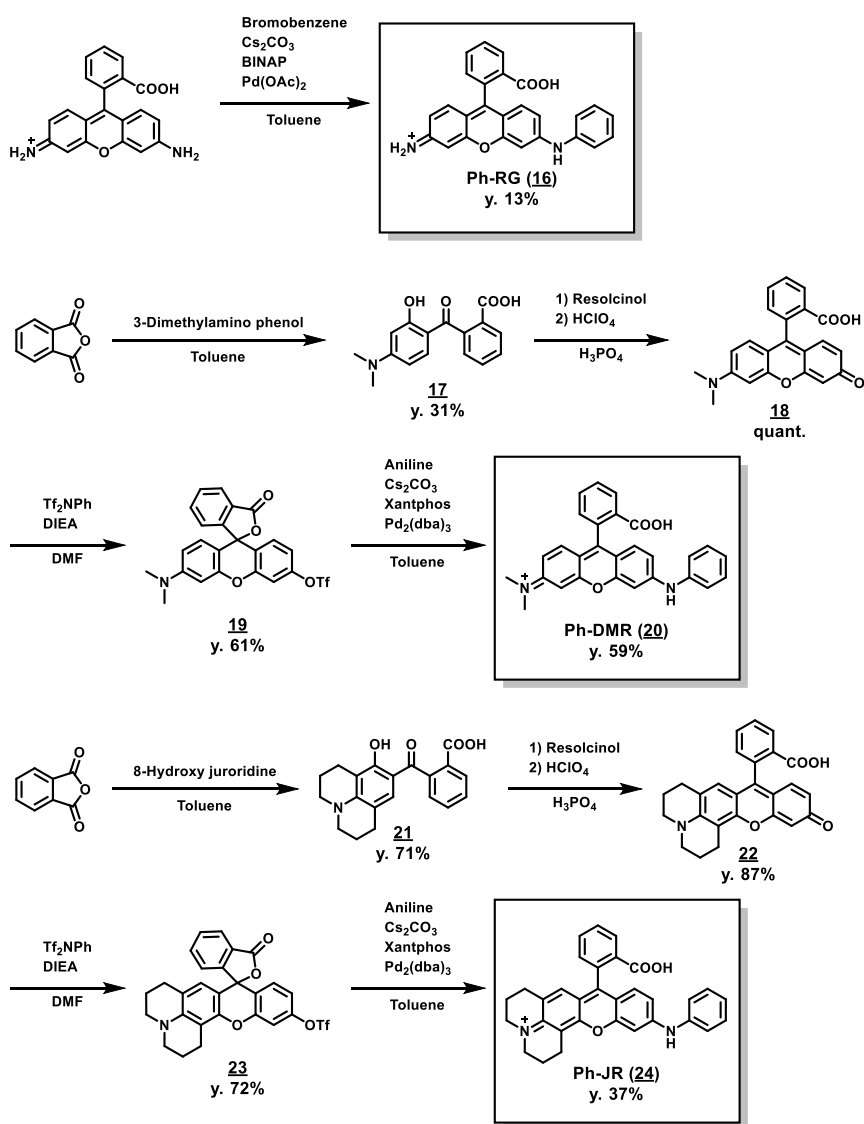
**Figure 2-3-12.** Relationship between HOMO energy level of donor and fluorescence quantum yield. HOMO energy level was calculated at B3LYP/6-31+G\* level.

各種溶媒中において、HOMO energy level が高く電子供与能が高いドナー構造を持つ誘導体ほど、蛍光量子収率が低下する様子が見られた。一般に、ドナー構造の電子供与能が強いほど ICT が生じやすくなることから、上記の結果は *N*-Ph rhodamine 類の蛍光消光に TICT 状態の形成が関与するという仮説を支持していると言える。

なお、各種溶媒中において蛍光量子収率の増大が始まる電子供与能の閾値が異なっているが、これは蛍光放射の速度定数  $k_f$  が粘度によらずほぼ一定であるのに対して無放射過程の速度定数  $k_{nr}$  が粘度に依存して値が変化するためと考えられる。

## ■ アクセプター構造を変化させた誘導体群の評価

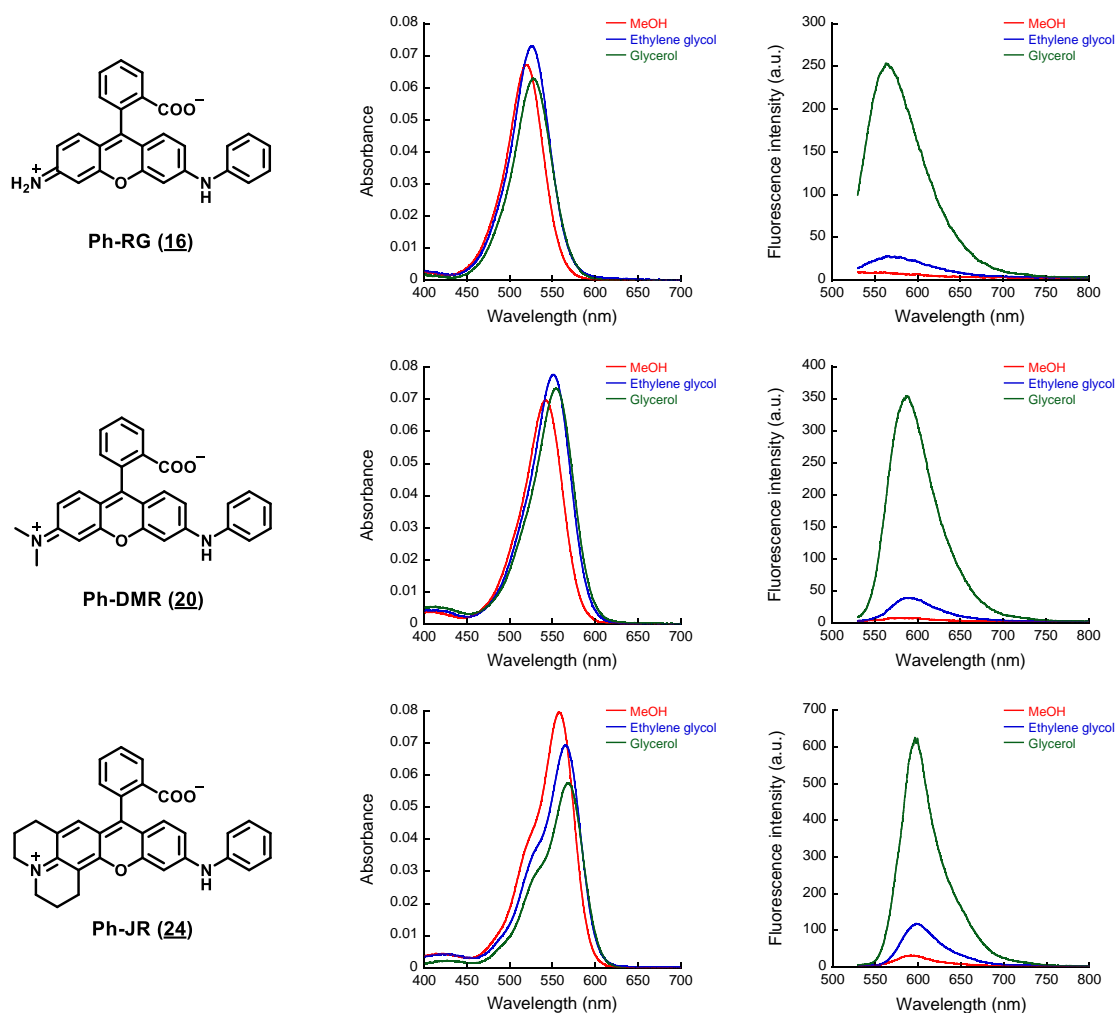
次に、アクセプター構造を変化させた誘導体の光学特性について述べる。Ph-DER におけるアクセプター構造はキサンテン環と考えられ、これを様々に変化させた誘導体を分子設計・合成した。TICT 状態の形成が蛍光消光に関与するならば、電子受容能の高いアクセプター構造を有する誘導体ほど蛍光量子収率が低下することが予想される。



**Scheme 2-3-3** Synthesis of Ph-RG, Ph-DMR and Ph-JR.

合成した誘導体のうち、Ph-RG (**16**)は Rhodamine 110 を出発原料とし、Buchwald-Hartwig 反応により合成した。Ph-DMR (**20**)及び Ph-JR (**24**)においては無水フタル酸を出発原料とし、該当する 3-aminophenol 誘導体との縮合により 2-(4-amino-2-hydroxybenzoyl)benzoic acid 誘導体とした後に、Ph-DER と同様に resorcinol との縮合によるキサンテン環の構築、フェノール性水酸基のトリフラート化に続く Buchwald-Hartwig 反応を行うことで目的物を得た。

続いて、これら誘導体の各溶媒中での吸収・蛍光スペクトルを測定した。その結果を Figure 2-3-13 及び Table 2-3-2 に示す。



**Figure 2-3-13.** Absorption and fluorescence spectra of Ph-RG (**16**), Ph-DMR (**20**) or Ph-JR (**24**) (1  $\mu$ M,  $\lambda_{\text{ex}}$  = 510 nm) in methanol, ethylene glycol or glycerol. Each solution contains 0.1% DMSO as a cosolvent.

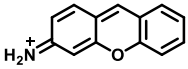
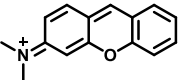
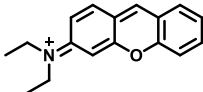
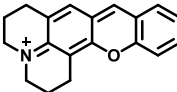


**Table 2-3-2.** Photophysical properties of Ph-DER derivatives

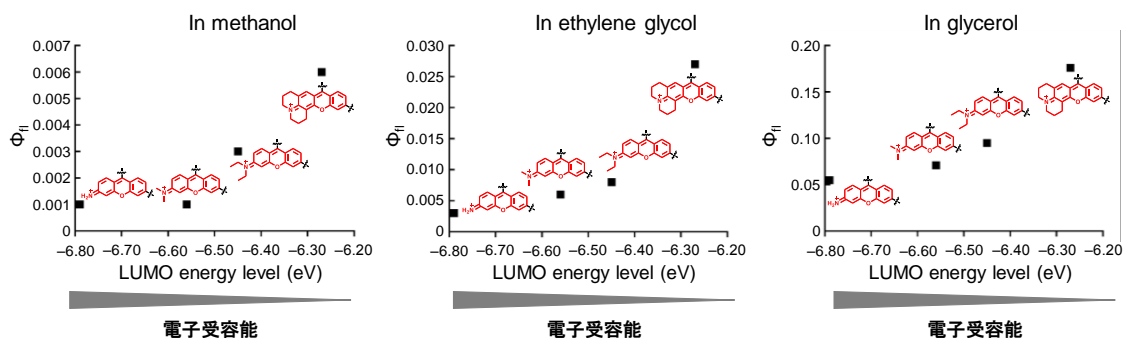
	Methanol			Ethylene glycol			Glycerol		
	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl}}$ (nm)	$\Phi_{\text{fl}}^{\text{a}}$	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl}}$ (nm)	$\Phi_{\text{fl}}^{\text{a}}$	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{fl}}$ (nm)	$\Phi_{\text{fl}}^{\text{a}}$
Ph-RG ( <b>16</b> )	520	— <sup>b</sup>	<0.01	526	564	<0.01	528	563	0.06
Ph-DMR ( <b>20</b> )	542	578	<0.01	551	586	0.01	554	587	0.07
Ph-DER ( <b>3</b> )	545	577	<0.01	553	590	0.01	556	587	0.10
Ph-JR ( <b>24</b> )	558	589	0.01	565	598	0.03	569	598	0.18

<sup>a</sup>  $\Phi_{\text{fl}}$  is the relative fluorescence quantum yield determined by using rhodamine B in ethanol (0.65) as a fluorescence standard. <sup>b</sup> Not determined.

合成した各種誘導体は、ドナー構造を変化させた誘導体と同様に、いずれも粘度の高い ethylene glycol や glycerol 中で蛍光強度が増大する様子が見られた。このことから、これら誘導体も同様の機序により蛍光消光していると考えられる。さらに、電子親和力と強い相関関係にある LUMO energy level を DFT 法で計算し、蛍光量子収率との関係について検討した。LUMO energy level の計算を行うにあたり、アクセプター構造は Figure 2-3-14 に示す構造とし、B3LYP/6-31+G\*レベルでの計算を行った。

Acceptor				
LUMO energy level	−6.79 eV	−6.56 eV	−6.45 eV	−6.27 eV

**Figure 2-3-14.** LUMO energy level of acceptor of each molecule. Calculation was performed at B3LYP/6-31+G\* level.



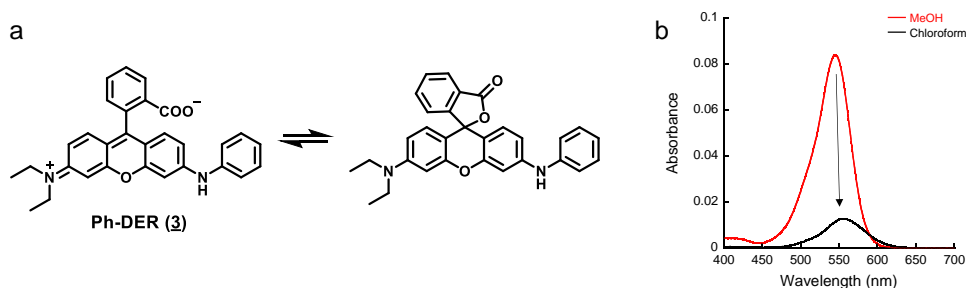
**Figure 2-3-15.** Relationship between LUMO energy level of acceptor and fluorescence quantum yield. LUMO energy level was calculated at B3LYP/6-31+G\* level.

その結果、各種溶媒中において、LUMO energy level が低く電子受容能が高いアクセプター構造を持つ誘導体ほど、蛍光量子収率が低下する様子が見られた(Figure 2-3-15)。一般に、アクセプター構造の電子受容能が強いほど ICT が生じやすくなることから、上記の結果は *N*-Ph rhodamine 類の蛍光消光に TICT 状態の形成が関与するという仮説を支持していると言える。

以上のように、“ICT”の観点から分子設計・合成した各種誘導体において、ドナー構造の電子供与能およびアクセプター構造の電子受容能が強いほど蛍光量子収率が低下したことから、*N*-Ph rhodamine 類の蛍光消光における ICT の重要性が支持されたと考えている。

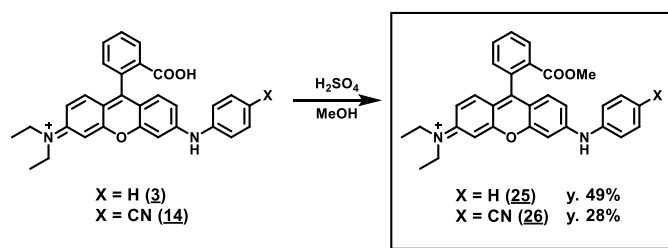
## ■ N-Ph rhodamine 類の蛍光強度の誘電率依存性

ICT 状態の形成が蛍光消光に関与する場合、その蛍光強度は溶媒の誘電率によって影響を受けることが知られている<sup>20</sup>。これは、ICT 状態において分子は強く分極するため、ICT 状態は極性溶媒中において安定化されるためである(式 2-2)。そこで、非プロトン性の極性溶媒であるアセトニトリル ( $\epsilon_r = 37.5$ ) と低極性溶媒のジクロロメタン中における吸収・蛍光スペクトルの測定を行った。もし ICT が蛍光消光に関与するならば、溶媒の極性(誘電率)が高いほど ICT 状態の形成が発熱的になり、蛍光消光が起こりやすくなると考えられる。

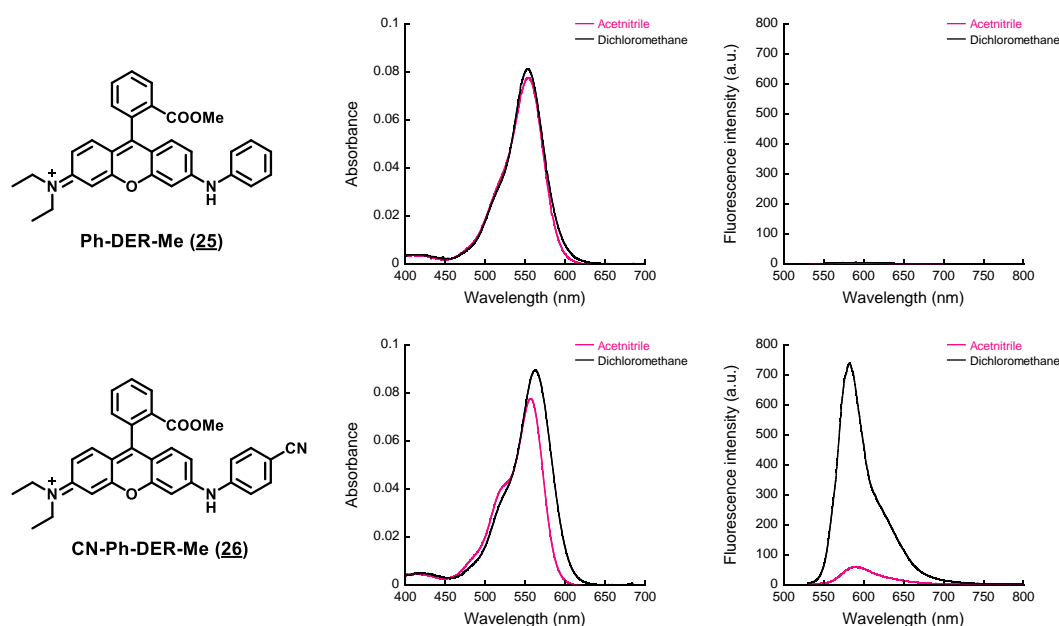


**Figure 2-3-16.** (a) Chemical equilibrium of Ph-DER and spirolactone ring formation. (b) Absorption spectra of Ph-DER (1  $\mu$ M) in methanol or chloroform containing 0.1% DMSO as a cosolvent.

しかしながら、これまでに合成した N-Ph rhodamine 類は chloroform などの低極性溶媒中において、Figure 2-3-16 に示すように吸光度が著しく低下してしまうことが分かった。この吸光度の低下はスピロラクトン環の形成による共役系の分断が原因と考えられるため、2'位のカルボキシ基をメトキシカルボニル基へと変換することでスピロラクトン環形成を抑制した誘導体 Ph-DER-Me (**25**) を合成することとした。また、ドナー構造に CN 基を導入した CN-Ph-DER-Me (**26**) も併せて合成し、それらの評価を行った。



**Scheme 2-3-5.** Synthesis of Ph-DER-Me (**25**) and CN-Ph-DER-Me (**26**).



**Figure 2-3-17.** Absorption and fluorescence spectra of Ph-DER-Me (**25**) and CN-Ph-DER-Me (**26**) (1  $\mu\text{M}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 510 \text{ nm}$ ) in acetonitrile or dichloromethane. Each solution contains 0.1% DMSO as a cosolvent.

**Table 2-3-3.** Fluorescence quantum yields of Ph-DER derivatives

	$\Phi_{\text{fl}}^{\text{a}}$	
	Acetonitrile	Dichloromethane
Ph-DER-Me ( <b>25</b> )	<0.01	<0.01
CN-Ph-DER-Me ( <b>26</b> )	0.01	0.10

<sup>a</sup>  $\Phi_{\text{fl}}$  is the relative fluorescence quantum yield determined by using rhodamine B in ethanol (0.65) as a fluorescence standard.

カルボキシ基をメトキシカルボニル基へと変換したことでスピロラクトン環の形成が抑制され、dichloromethane 中においても吸光度が維持された(Figure 2-3-17)。Ph-DER-Me (**25**) においては蛍光量子収率がもともとほぼ 0 であるため  $k_{\text{nr}} \gg k_{\text{fl}}$  になっていると考えられるため、溶媒の誘電率による蛍光強度の変化を観察することができなかったが、一方で、CN-Ph-DER-Me (**26**)は低極性溶媒中において蛍光量子収率が大きく増大した(Table 2-3-3)。これは、低極性溶媒である dichloromethane 中において ICT 状態が不安定化されたためと解釈することができ、ICT 状態の形成を支持する結果となっている。

## ■ N-Ph rhodamine 類の蛍光寿命の測定

一般に蛍光色素の蛍光消光は大きく分けて「静的消光 (static quenching)」と「動的消光 (dynamic quenching)」の二種類<sup>20</sup>に分類できる。前者は蛍光色素が消光剤と基底状態で相互作用することで蛍光性を失う現象であり、後者は励起状態において消光剤と相互作用することにより蛍光性を失う現象である。実測上では、静的消光では蛍光寿命は変化しない、もしくは多相性の減衰を示す一方で、動的消光においては蛍光寿命の変化を伴う。

N-Ph rhodamine 類の消光に TICT state の形成が関与するとするならば、N-Ph rhodamine 類の消光は動的消光であり、蛍光寿命の変化を伴うと考えられる。すなわち、蛍光放射過程の速度定数  $k_f$  は変化しないと仮定することができ、蛍光量子収率 $\Phi_f$  と蛍光寿命 $\tau$ の関係は比例関係になることが期待される (式 3-1、3-2)。

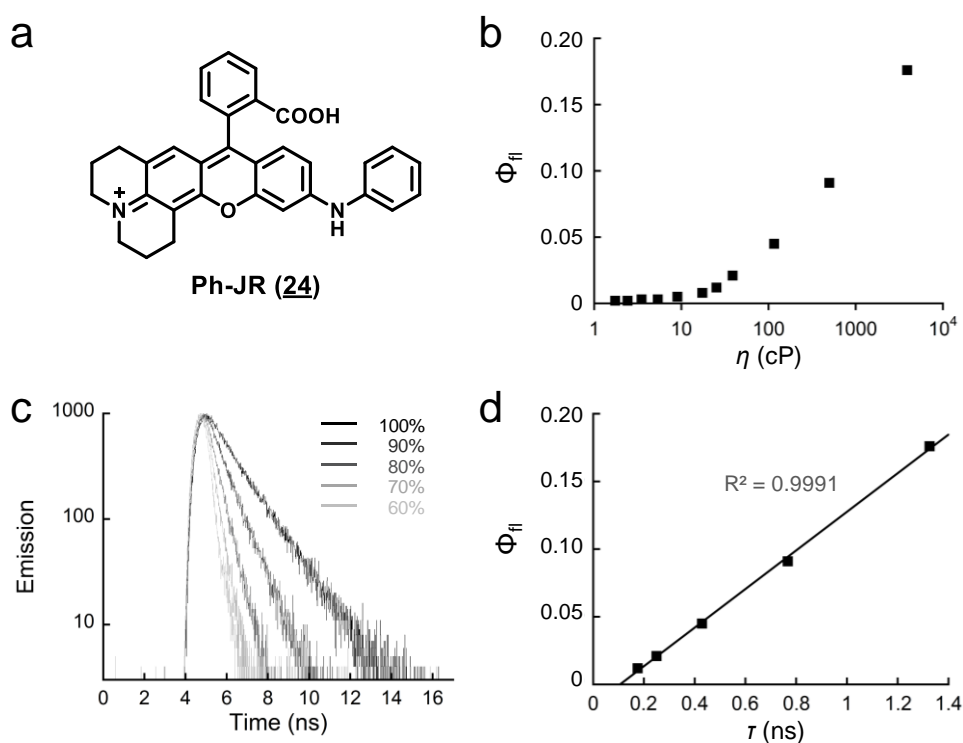
$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{ic} + k_{isc} + k_{isc}} \quad \text{式 (3-1)} \qquad \tau \propto \frac{1}{k_f + k_{ic} + k_{isc} + k_{isc}} \quad \text{式 (3-2)}$$

そこで、N-Ph rhodamine 類の誘導体において、粘度依存的な蛍光量子収率と蛍光寿命の変化について調べ、両者に比例関係があるか検討を行った。具体的には glycerol と水 (milliQ) を様々な割合で混合することで粘度を変化させ<sup>61</sup>、各粘度における蛍光量子収率と蛍光寿命を測定した。蛍光寿命の測定には浜松ホトニクス社の蛍光寿命測定装置 Quantrus-Tau (C11367-01)を用い、蛍光色素としてはその光源波長 (590 nm) に最も適した吸収スペクトルを有する Ph-JR を選択した。

**Table 2-3-4.** Photophysical properties of Ph-JR in solvents with various viscosity

Glycerol fraction (%)	$\eta$ (/mPas)	$\Phi_f^a$	$\tau$ (ns)
100	3900	0.18	1.32
90	498	0.09	0.77
80	116	0.05	0.43
70	38.8	0.02	0.24
60	25.3	0.01	0.18
50	17.4	0.01	— <sup>b</sup>
40	9.01	0.01	— <sup>b</sup>
30	5.37	<0.01	— <sup>b</sup>
20	3.49	<0.01	— <sup>b</sup>
10	2.41	<0.01	— <sup>b</sup>
0	1.74	<0.01	— <sup>b</sup>

<sup>a</sup>  $\Phi_f$  is the relative fluorescence quantum yield determined by using rhodamine B in ethanol (0.65) as a fluorescence standard. <sup>b</sup> Not determined.



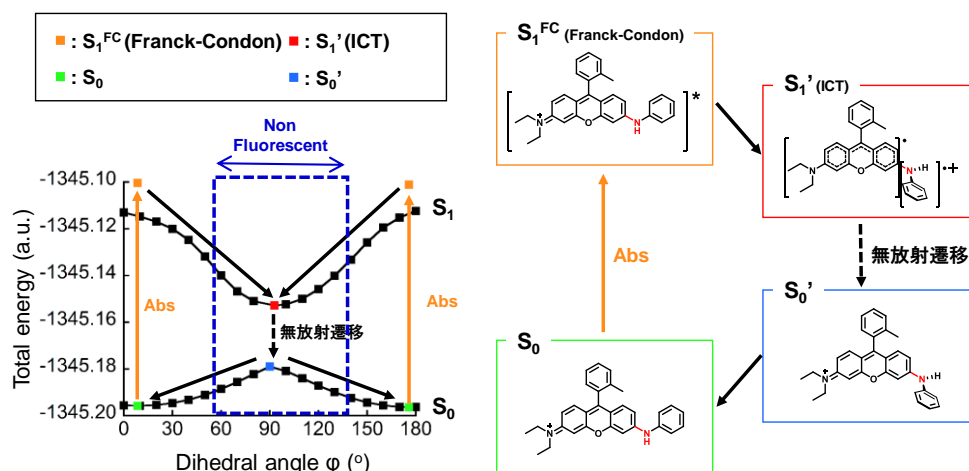
**Figure 2-3-18.** (a) Chemical structure of Ph-JR. (b) Viscosity-dependent change in fluorescence quantum yield of Ph-JR. (c) Fluorescence decay of Ph-JR in the mixture of glycerol and water. (d) Correlation between fluorescence lifetime and fluorescence quantum yield.

その結果を Table 2-3-4 及び Figure 2-3-18 に示す。Ph-JR の蛍光量子収率は溶媒粘度に伴い増大した (Table 2-3-4, Figure 2-3-18b) 。Glycerol の比率が 50%以下での蛍光寿命は、蛍光量子収率の低下のために測定することはできなかったが、glycerol 比率が 60%以上の場合には溶媒粘度とともに蛍光寿命も増大する様子が見られ (Figure 2-3-18c) 、蛍光量子収率と蛍光寿命の間には強い正の相関関係が見られた (Figure 2-3-18d) 。以上より、Ph-JR の水溶液中での蛍光消光は基底状態での相互作用により起こる「静的消光」ではなく、励起状態における緩和過程の変化による消光である「動的消光」であることが確認された。さらに理研田原研にお願いし、Ph-DER-Me (**25**)のフェムト秒時間分解吸収スペクトルの測定を行っていた結果、Ph-DER-Me (**25**)の  $S_1$  状態はアセトニトリル中で約 3.1 ps の寿命を持つことが分かっており、*N*-Ph rhodamine 類の消光が動的消光であることが支持されている。以上の結果は、*N*-Ph rhodmaine が TICT 状態の形成により消光するという仮説に矛盾しない。

## 第四節 小括

蛍光消光団である QSY 類に代表される *N*-Ph rhodamine 類は無蛍光性であることが知られている。これら *N*-Ph rhodamine 類の無蛍光性のメカニズムの検討を行い以下の結果を得た。

- TD-DFT 法により励起状態での挙動を推測したところ、キサンテン環—窒素原子間の結合のねじれを伴う TICT 状態の形成が蛍光消光に関与することが示唆された。
- 上記の仮説の検証を行うため、“twist”及び“ICT”の二つの観点から Ph-DER の誘導体を分子設計・合成しその光学特性を精査した。その結果、“twist”及び“ICT”双方が *N*-Ph rhodamine 類の蛍光消光に関与することが分かった。



**Figure 2-4-1.** Energy dependence of  $S_0$  and  $S_1$  states of Ph-DER on dihedral angle  $\phi$ . Geometries were optimized at B3LYP/6-31G\* level. The oscillator strength ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) was calculated to almost 0 in the region shown in blue.

上記の結果の一つの解釈として、「*N*-Ph rhodamine 類は励起された後に、キサンテン環—窒素原子間のねじれ運動が生じて TICT 状態を形成し、高速の無輻射過程によって素早く基底状態へと戻る(Figure 2-4-1)」と考察することができる。今回合成した Ph-DER の誘導体の光学特性は、TICT 状態の関与を想定することで矛盾なく説明することができることから、今後 *N*-Ph rhodamine 類を母核とした蛍光プローブを開発するにあたって TICT 状態を安定にとり得るか否かを考慮することは分子設計における有用な指針になると考えられる。

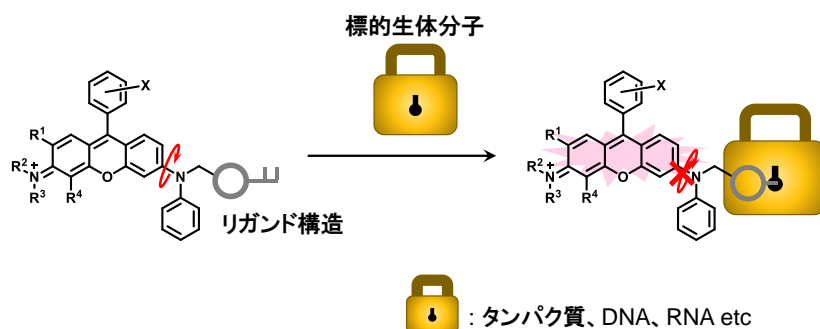


## 第三章

# タグタンパク質を検出する蛍光プローブ の開発

## 第一節 序論

これまでの消光機構の解析の結果から、*N*-Ph rhodamine類の消光にはTICT状態が関与することが示唆されてきた。このTICTの特徴的な点としては、分子内のbondが大きく「ねじれる」ことに起因する点である。これを利用することで、タンパク質やRNA、DNAなどのさまざまな標的生体分子との結合によって蛍光性となる蛍光プローブを開発できると考えた。すなわち、ねじれの軸となるbondの周辺に特定の標的生体分子に対して親和性を持つリガンド構造を導入することで、標的生体分子との結合による立体障害により、ねじれ運動が抑制され、蛍光性を回復すると期待できる(Figure 3-1-1)。

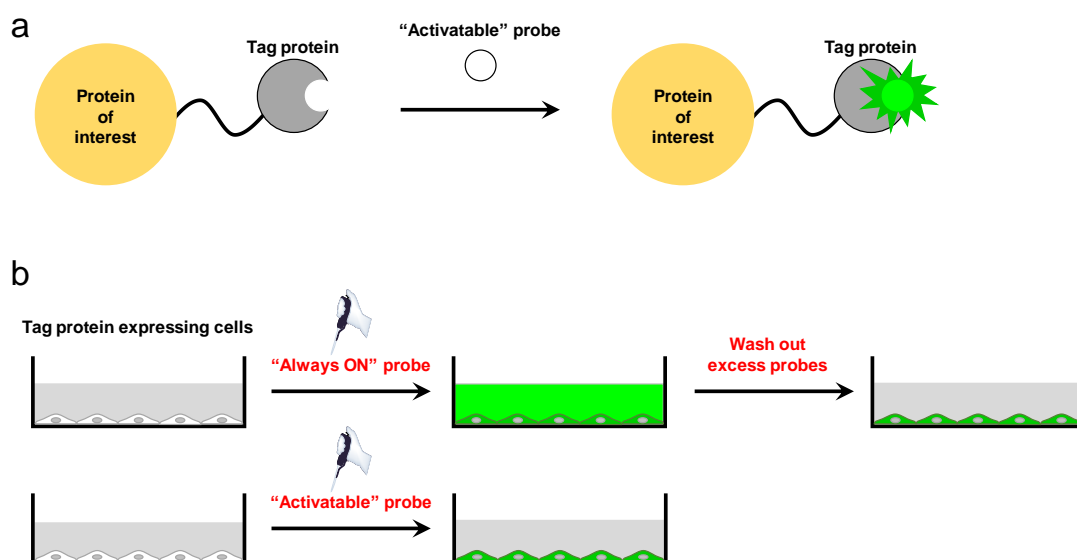


**Figure 3-1-1.** Design strategy of fluorescence probe by restriction of twisting motion.

本分子設計戦略を適用する標的として、タグタンパク質を選択した。タグタンパク質とは、天然の酵素を改変し、特定の構造を有する有機小分子を自殺基質として共有結合するよう機能化されたタンパク質の総称<sup>62</sup>である。現在までに SNAP-tag<sup>63</sup>や HaloTag<sup>64</sup>など、様々なタグタンパク質およびその小分子リガンドの開発が報告されている。このようなタグタンパク質と観察したいタンパク質との融合タンパク質を利用することで、蛍光イメージングによる生細胞や固定化細胞における標的タンパク質の局在や発現量の変化等の解析、プルダウンアッセイによるタンパク質間相互作用解析、タンパク質の精製、基板表面等への固定化、SDS-PAGE後のゲル上での標的タンパク質の可視化など、*in celluo* から *in vitro* まで様々

な応用が可能となる。特に蛍光イメージングに焦点を絞れば、タグタンパク質のラベル化に用いる蛍光性小分子リガンドの選択やラベル化のタイミングのコントロールによって時空間を限定しながらタンパク質の挙動を解析することが可能となり、GFP 等の蛍光タンパク質を用いた実験では得られない情報をタグタンパク質の利用により得ることができる。<sup>65</sup>

このように有用なタグタンパク質であるが、蛍光イメージングに用いる際の一つの欠点として、観察の前に未反応の蛍光性小分子リガンドを洗浄する操作が必要な点が挙げられる。このような洗浄操作は動的なタンパク質の挙動の解析の妨げになり、またサンプル数の多い実験においては操作が煩雑になり、実験結果の誤差を生じやすくなる原因になり得ると考えられる。



**Figure 3-1-2.** (a) “Activatable” fluorescence probes for tag proteins are organic small molecules that become fluorescent by the reaction with tag protein. (b) “Activatable” fluorescence probes for tag proteins enable an observation of the protein of interest without washing out process of unreacted probes.

このような背景から、現在までに様々なタグタンパク質との反応により蛍光性を獲得する“activatable”な蛍光プローブ(Figure 3-1-2)が開発されてきた。Figure 3-1-3 に分子設計戦略の観点から分類したタグタンパク質に対する activatable な蛍光プローブの構造を示す。

### 1. 蛍光消光団を利用した分子設計法

現在までに最も報告例が多い方法であり、SNAP-tag<sup>66,67</sup>、BL( $\beta$ -lactamase)-tag<sup>68,69,70</sup>、PYP(photoactive yellow protein)-tag<sup>71</sup>等、様々なタグタンパク質に対する蛍光プローブ<sup>72,73</sup>が報告されている。具体的な分子設計としては、分子内にタグタンパク質に対するリガンド構造と蛍光団に加えて蛍光消光団を組み込む。これによって反応前の蛍光量子収率を低下させ、タグタンパク質との反応により蛍光消光団が脱離することで蛍光性が回復する。蛍光消光の機構は Förster resonance energy transfer (FRET)機構を利用したものが主である。論理的な分子設計が可能であり、それによって反応前後での大きな蛍光の activation ratio を達成することが可能である。一方で、分子内に消光団を組み込むために必然的に分子量が増大し、しばしばタグタンパク質による酵素認識が低下し反応速度が落ちることがある。

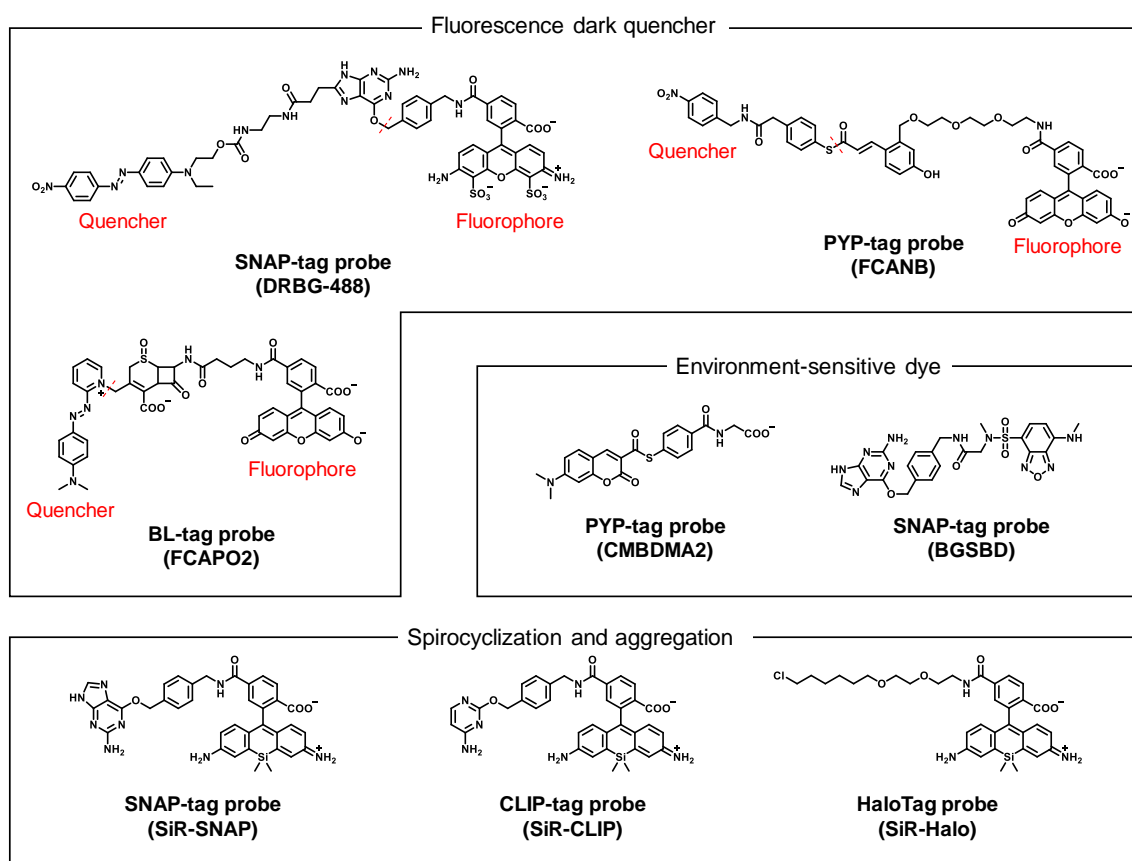
### 2. 環境感受性蛍光色素を利用した分子設計法

環境感受性蛍光色素とは、有機溶媒中など、極性の低い環境下で強蛍光性になる蛍光色素である。この環境感受性蛍光色素とタグタンパク質に対するリガンド構造を結合させることで、タグタンパク質表面の疎水的環境を認識して蛍光性になり、PYP-tag<sup>74</sup> や SNAP-tag<sup>75</sup> において開発が報告されている。蛍光プローブの分子量を低く抑えることが可能なこともあり、反応速度は PYP-tag probe の CMBDMA2 で 約  $3000 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、SNAP-tag probe である BGSBD で約  $7200 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と非常に速い。一方で、このような分子設計に適用可能な環境感受性色素の種類は少なく、また、論理的に分子設計を行うことが困難であるため成功例は非常に少ない。

### 3. 分子内スピロ環化及び分子集合体の形成を利用した分子設計法

2013 年に Kai Johnsson らによって報告された手法<sup>76</sup>である。Johnsson らは、rhodamine のキサンテン環 10 位の酸素原子をケイ素原子に置換した Si-rhodamine (SiR) 類のうち、2'位に

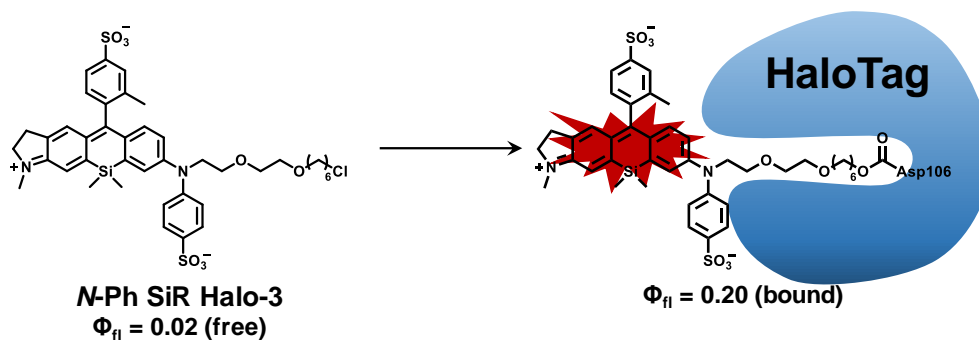
COOH 基を有する 2'-carboxy-SiR 類が、水溶液中では COOH 基のキサンテン環 9 位への可逆的な求核攻撃によってスピロラクトン環を形成し無吸収・無蛍光性になる一方で、タグタンパク質との結合時にはそのような求核攻撃が起こらず蛍光性になることを発見した。非常に高い S/N で細胞イメージングを達成しているが、その背景には未反応のプロブが凝集体を形成することも要因の一つとなっている。この分子設計によって SNAP-tag、CLIP-tag 及び HaloTag 等に対する蛍光プローブを開発し、超解像蛍光イメージング等への応用を達成しており、近年大きな注目を集めている<sup>77</sup>。一方、本分子設計は 2'-Carboxy-SiR 類に特有の性質に基づいたものであるため、異なる波長帯で同様の分子設計を行うことは非常に困難と考えられる。



**Figure 3-1-3.** Fluorescence probes for various tag proteins which were developed based on “fluorescence dark quencher”, “environment-sensitive dye” or “spirocyclization and aggregation” strategy.

以上に述べたように、タグタンパク質に対する“activatable”な蛍光プローブの分子設計戦略はいくつか考案されているがそれぞれ利点・欠点を有している。*N*-Ph rhodamine 類の「ねじれ運動」の抑制を利用した分子設計戦略はタグタンパク質を可視化する蛍光プローブの開発における新たな選択肢となり得るものであり、本分子設計戦略が達成されることで分子量を低く抑えながら論理的にタグタンパク質に対する“activatable”な蛍光プローブを開発することが可能になる。

上記のコンセプトに基づき、当研究室の明珍らはタグタンパク質の一つである HaloTag タンパク質を標的とした近赤外蛍光プローブ *N*-Ph SiR Halo-3 を開発している<sup>78</sup>。この蛍光プローブは HaloTag との反応により最大で蛍光量子収率が0.02から 0.20 と、約十倍の蛍光増大を示す(Figure 3-1-4)。これによって、培養細胞の細胞膜表面での HaloTag タンパク質の発現を可視化することに成功している。

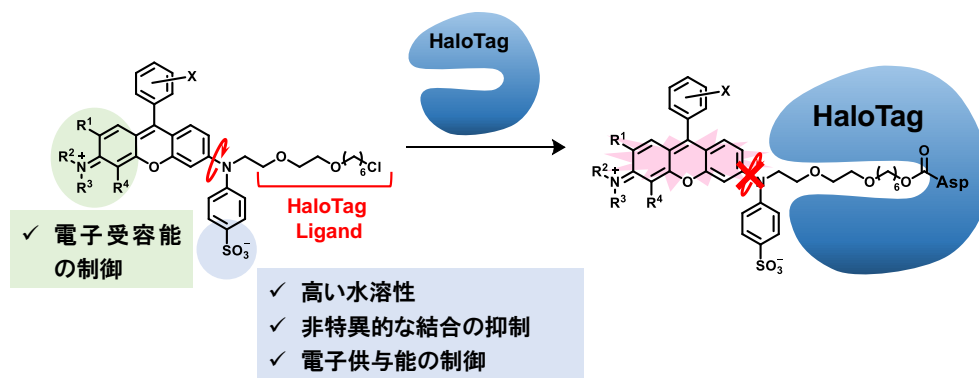


**Figure 3-1-4.** Molecular design of *N*-Ph SiR Halo-3.

第三章ではこの分子設計戦略の更なる拡張を目指し、①HaloTag タンパク質を可視化する赤色蛍光プローブの開発及び②SNAP-tag を可視化する蛍光プローブの開発を行った。それらの結果について次に示す。

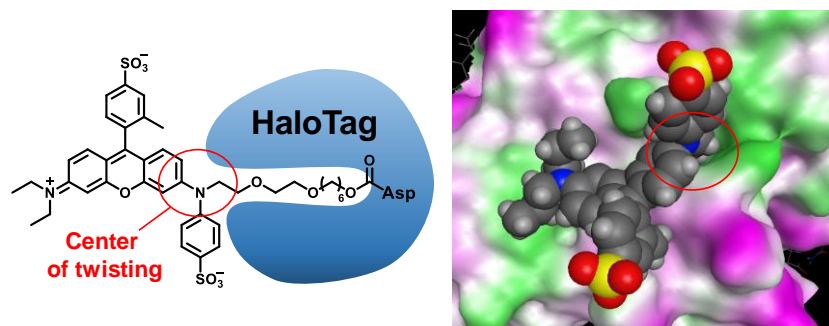


ると同時に、第二章の *N*-Ph rhodamine 類の消光機構の解析による知見を基にドナー構造の電子供与能及びアクセプター構造の電子受容能の変化による蛍光量子収率の調節を行い、プローブの構造を最適化していくことを行った。



**Figure 3-2-2.** Design strategy of fluorescence probe for HaloTag protein.

そこで実際に、Figure 3-2-2 に示す位置に HaloTag ligand を導入することで HaloTag 結合時に立体障害を生じ得るか、モデル化合物を用いてドッキングシミュレーションにより検討した。ドッキングシミュレーションは HaloTag の Asp106 と HaloTag ligand が反応しエステル結合を形成している状態を想定し、MMFF94x (Merk Molecular Force Field) 法により計算を行った(Figure 3-2-3)。プローブの構造は実際の空間的大きさを反映している CPK モデルにより表示した。蛍光プローブはタンパク質の表面に存在しているため正確な位置を推測することは困難であるが、タンパク質表面の極近傍に存在していることが分かる。このことから HaloTag との結合により、十分に立体障害を起こし得ることが示唆された。

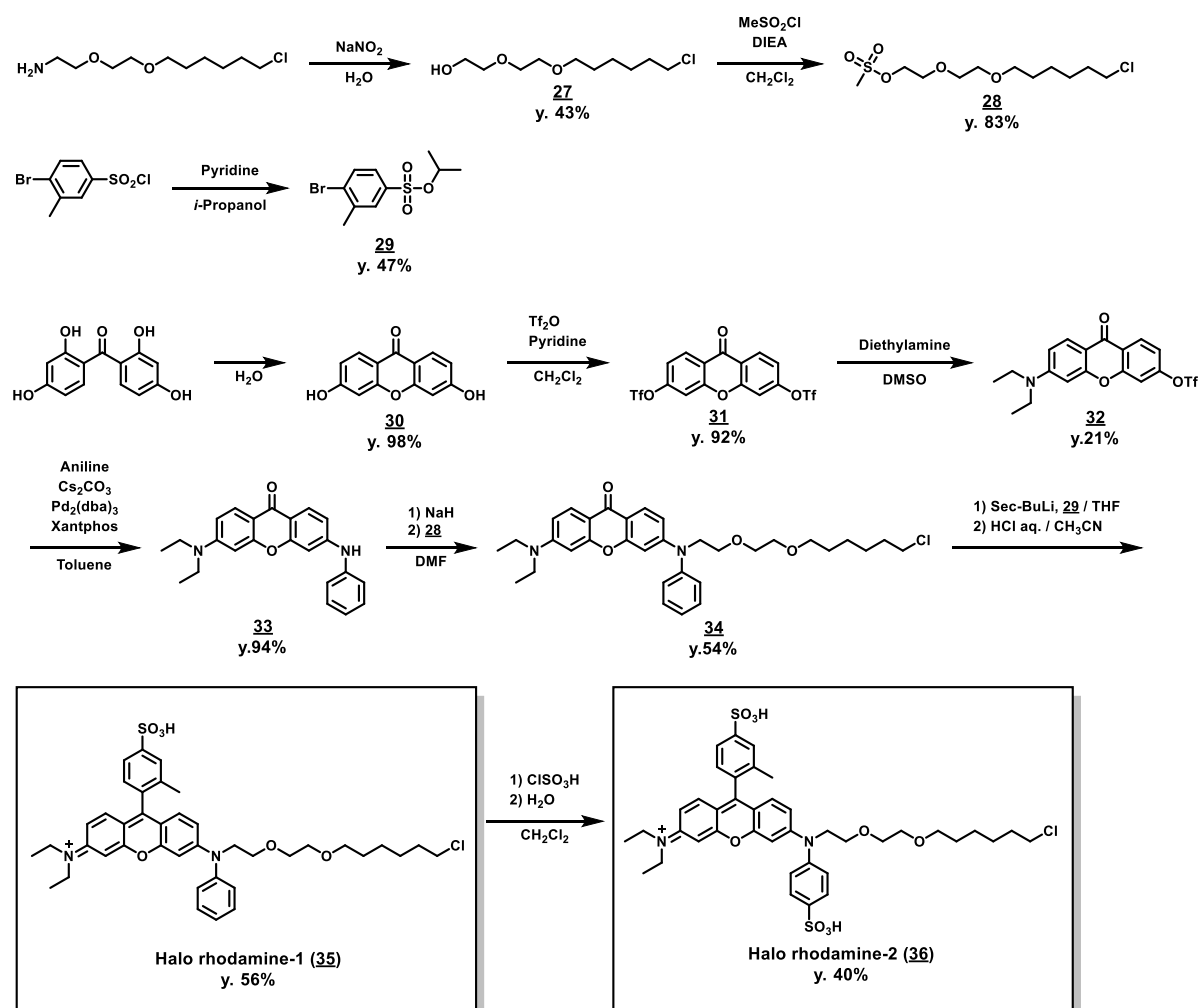


**Figure 3-2-3.** Docking simulation of HaloTag protein and HaloTag probe. Structure of HaloTag probe was displayed by CPK model (right).



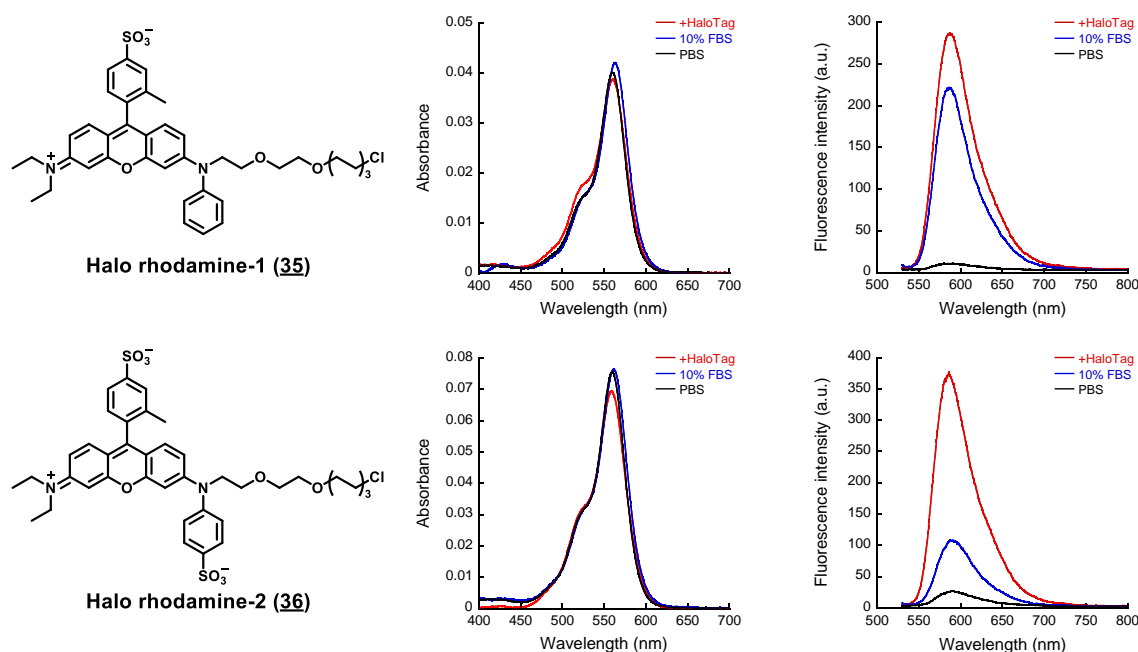
## ■ HaloTag を可視化する蛍光プローブの合成と評価

ドッキングシミュレーションから立体障害が起きうることが示唆されたため、HaloTag を標的とした蛍光プローブ Halo rhodamine-1 及び-2 を分子設計・合成した。合成においては 2,2',4,4'-tetrahydroxy-benzophenone を出発原料として定法により 3,6-dihydroxyxanthone のトリフラート化体を得たのち、 $S_NAr$  反応によるジエチルアミノ基の導入、Buchwald-Hartwig 反応によるアニリンの導入、 $S_N2$  反応による HaloTag ligand 構造の導入を行い、リチオ化反応によるキサンテン環の構築を行い Halo rhodamine-1 (**35**) を得た。さらに、chlorosulfuric acid によってスルホン化することで Halo rhodamine-2 (**36**) を得た。



Scheme 3-2-1. Synthesis of Halo rhodamine-1 (**35**) and Halo rhodamine-2 (**36**).

次に、開発した Halo rhodamine-1 及び 2 の光学特性の評価を行った(Figure 3-2-4, Table 3-2-1)。この評価を行うにあたり、HaloTag を大腸菌により発現させ、破碎・精製することで得た。また、非特異的なタンパク質結合のコントロールとして FBS を PBS で十倍希釈したもの (1.8 mg protein/mL, 以後 10% FBS と表記)を用いた。



**Figure 3-2-4.** Absorption and fluorescence spectra of Halo rhodamine-1 and Halo rhodamine-2 (1  $\mu$ M) in PBS with or without 10% FBS or HaloTag protein (2  $\mu$ M). Each solution contains 0.1% DMSO as a cosolvent.

**Table 3-2-1.** Fluorescence quantum yields of HaloTag probes

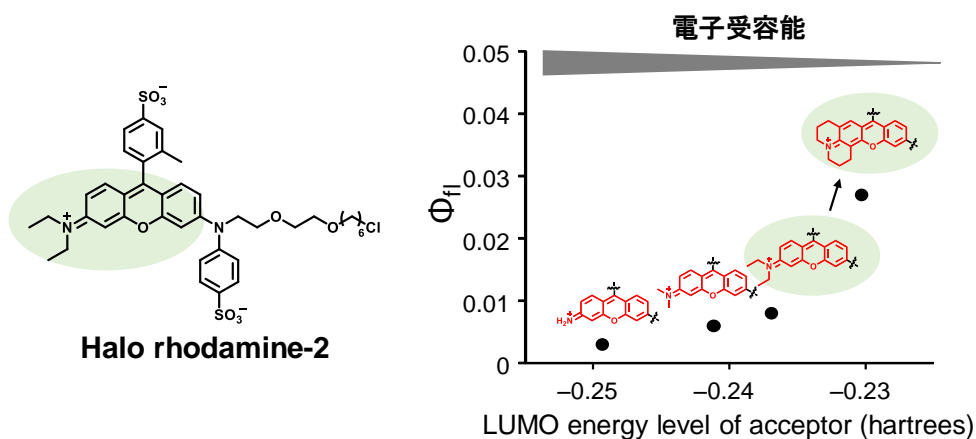
	$\Phi_F^a$		
	PBS	10% FBS	+HaloTag
Halo rhodamine-1	<0.01	0.06	0.07
Halo rhodamine-2	0.01	0.02	0.09

<sup>a</sup>  $\Phi_F$  is the relative fluorescence quantum yield determined by using rhodamine B in ethanol (0.65) as a fluorescence standard.

分子設計の通りに Halo rhodamine-1 及び Halo rhodamine-2 は HaloTag の添加により約 10 倍の蛍光増大を示し、HaloTag に対する activatable な蛍光プローブの開発に成功した。また、スルホン酸を分子内に二つ導入した Halo rhodamine-2 は 10% FBS 中での蛍光量子収率が低く抑えられていたことから、非特異的なタンパク質への結合を抑制することに成功していると考えられる。しかしながら、両者はともに HaloTag 結合時においても蛍光量子収率が 0.1 以下であり、十分に蛍光性が回復していないと考えられた。そこで、より実用的な HaloTag プローブを開発するため、蛍光量子収率の改善を試みることにした。

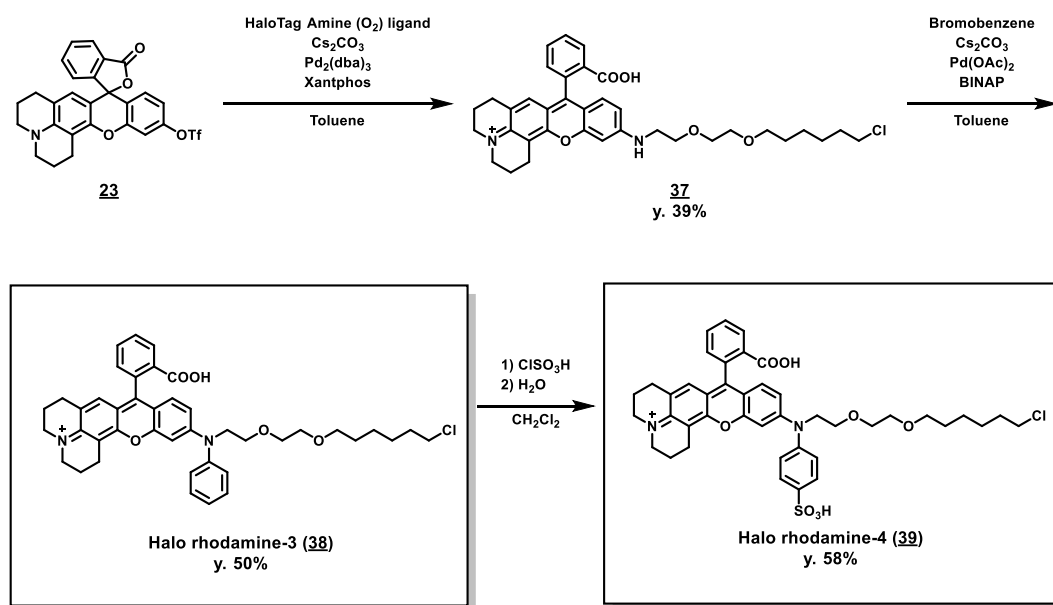
## ■ HaloTag 検出蛍光プローブの改良

第二章での検討により、*N*-Ph rhodmaine 類の蛍光消光には結合のねじれ運動のみならず、ICT 状態が関与することが分かっている。このことから、ICT におけるアクセプター構造の電子受容能を変化させることで蛍光量子収率を改善できると考えた。具体的には現在アクセプター構造としてジエチルアミノ基を有するキサンテン環を使用しているが、これをより電子受容能の低い母核へと変換することで ICT 状態の形成がより不利になり、その結果、蛍光量子収率が增大することを期待した (Figure 3-2-5)。

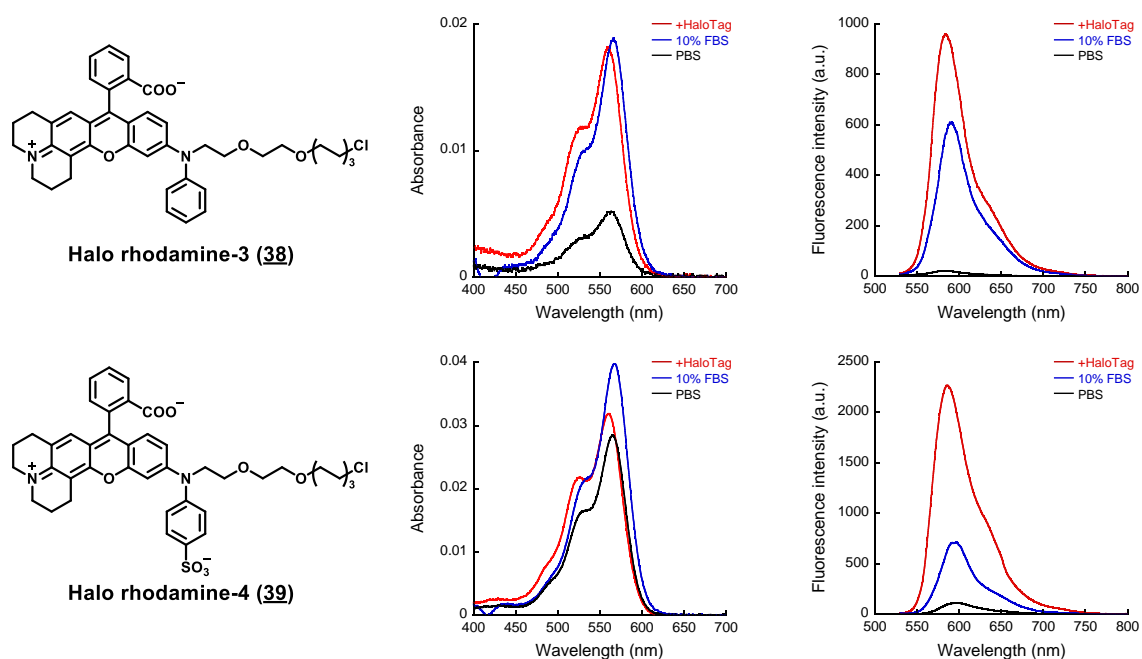


**Figure 3-2-5.** Strategy to improve the fluorescence properties of HaloTag probe.

そこで上記のアイデアに基づき、新たな HaloTag プローブ Halo rhodamine-3 と Halo rhodamine-4 を分子設計・合成した。化合物 **23** を出発原料として、二段階の Buchwald-Hartwig 反応による HaloTag ligand 及び芳香環の導入を行うことで Halo rhodamine-3 を得た。さらに chlorosulfuric acid によるスルホ化を行い、Halo rhodamine-4 を合成した。



**Scheme 3-2-2.** Synthesis of Halo rhodamine-3 (**37**) and Halo rhodamine-4 (**38**).



**Figure 3-2-6.** Absorption and fluorescence spectra of Halo rhodamine-3 and Halo rhodamine-4 (1  $\mu\text{M}$ ) in PBS with or without 10% FBS or HaloTag protein (2  $\mu\text{M}$ ). Each solution contains 0.1% DMSO as a cosolvent.

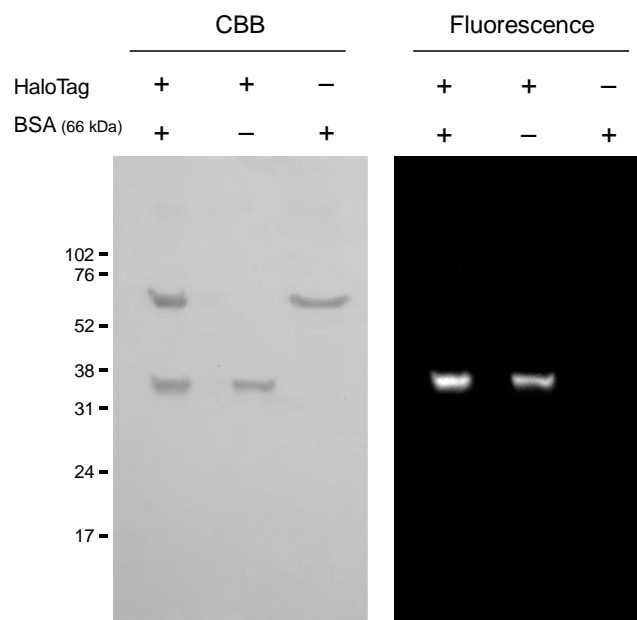
**Table 3-2-2.** Fluorescence quantum yields of HaloTag probes

	$\Phi_{fl}$ <sup>a</sup>		
	PBS	10% FBS	+HaloTag
Halo rhodamine-3	0.02	0.24	0.24
Halo rhodamine-4	0.02	0.15	0.33

<sup>a</sup>  $\Phi_{fl}$  is the relative fluorescence quantum yield determined by using rhodamine B in ethanol (0.65) as a fluorescence standard.

新たに合成した Halo rhodamine-3 及び 4 は、HaloTag との反応によって蛍光強度が増大し、それぞれ蛍光量子収率  $\Phi_{fl}$  = 0.24、0.33 となることが分かった (Figure 3-2-6, Table 3-2-2)。特に Halo rhodamine-4 は Halo rhodamine-2 と比較して 3 倍以上蛍光量子収率を向上させることに成功した。Halo rhodamine-4 は Halo rhodamine-3 と比較しても 10% FBS 中での蛍光を低く抑えられていた。これらより、Halo rhodamine-4 が最も実用的な HaloTag 検出蛍光プローブの候補であると考えられた。

なお、Halo rhodamine-4 の HaloTag の添加による蛍光強度の増大が HaloTag との反応に由来するものであることは SDS-PAGE によって確認した (Figure 3-2-7)。HaloTag (約 33 kDa) に由来するバンドのみから特異的に蛍光が観測されたことから、Halo rhodamine-4 は HaloTag と共有結合をしていると考えられた。



**Figure 3-2-7.** Covalent binding of Halo rhodamine-4 with HaloTag protein was confirmed by SDS-PAGE analysis.

### 第三節 SNAP-tag を可視化する蛍光プローブの開発

#### ■ SNAP-tag プローブの分子設計

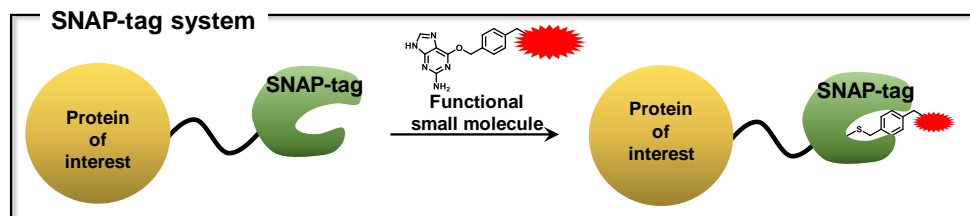


Figure 3-3-1. Summary of SNAP-tag technology.

第二節の検討から、標的との結合により分子内のねじれ運動を抑制するという制御原理に基づいて HaloTag を検出する蛍光プローブを開発することに成功した。さらに *N*-Ph rhodamine 類のねじれ運動に基づく分子設計戦略の汎用性を示すため、SNAP-tag を標的とした activatable な蛍光プローブの開発を試みることにした。SNAP-tag は、DNA 修復酵素 (human-O<sup>6</sup>-alkylguanine-DNA alkyltransferase; hAGT, 20 kDa) が Benzylguanine (BG) 誘導体を基質として認識し、特異的に共有結合を形成することを利用したタグタンパク質システム<sup>63</sup> である (Figure 3-3-1)。分子設計としては HaloTag に対する蛍光プローブと同様に、SNAP-tag のリガンド構造である BG 構造を *N*-Ph rhodamine 類の「ねじれ運動」の軸の近傍に導入し、SNAP-tag との反応により立体障害を生じ、「ねじれ運動」が抑制されることで蛍光性になることを期待した (Figure 3-3-2)。

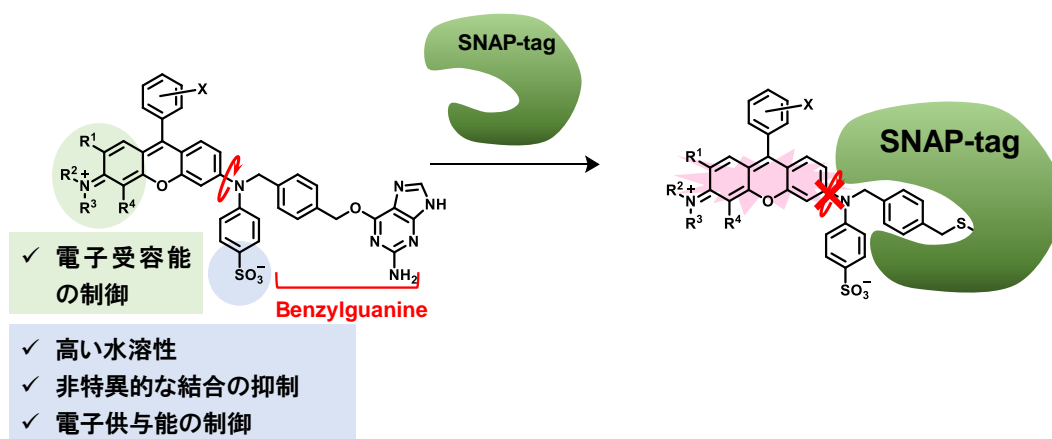
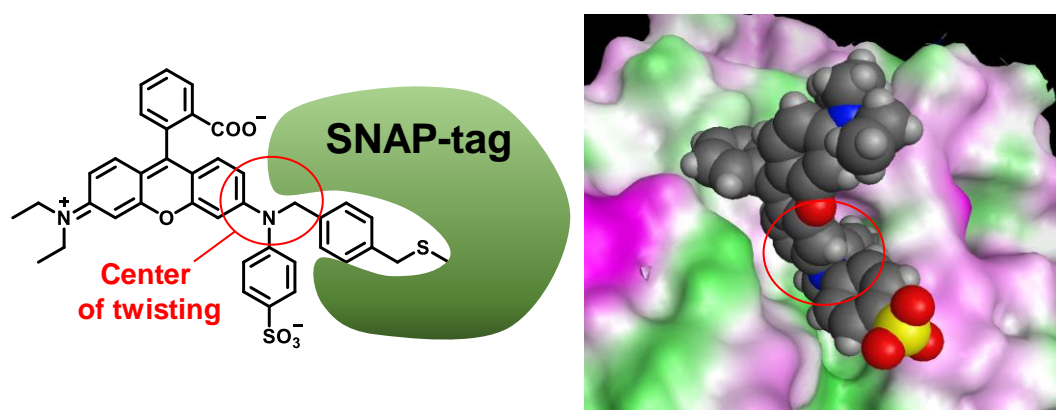


Figure 3-3-2. Design strategy of fluorescence probe for SNAP-tag protein.

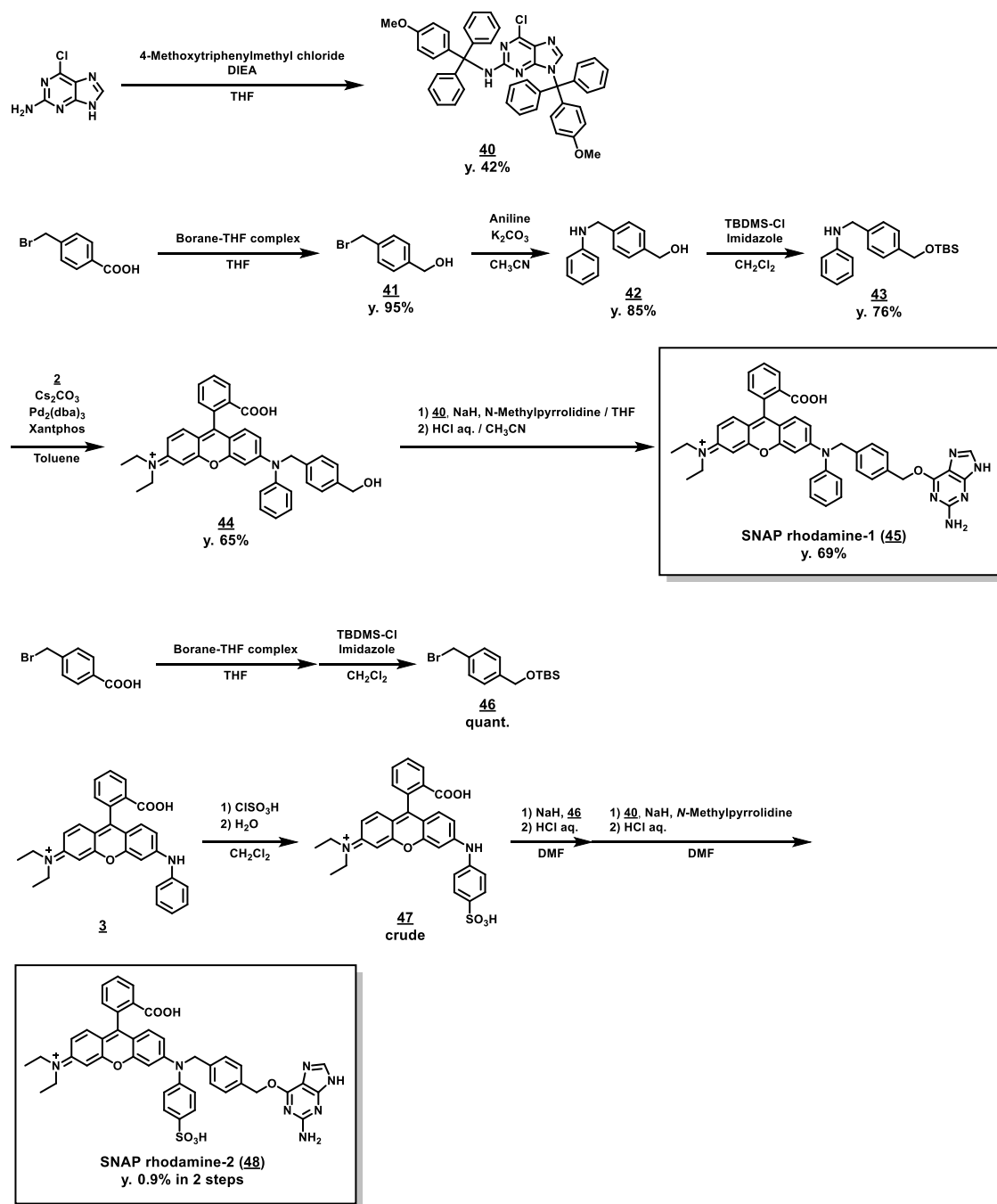
上記の分子設計により、SNAP-tag との結合時に立体障害を受け得るかドッキングシミュレーションにより検討を行った(Figure 3-3-3)。ドッキングシミュレーションは SNAP-tag の Cys145 と SNAP-tag probe がチオエーテル結合しているものとして、MMFF94x (Merk Molecular Force Field) 法により計算を行った。その結果、SNAP-tag probe はタンパク質の表面の極近傍に存在し、特に *N*-Ph rhodamine のねじれ運動の回転軸にあたるキサンテン環-窒素原子の周囲に立体障害が生じ得ることが示唆された。



**Figure 3-3-3.** Docking simulation of SNAP-tag protein and SNAP rhodamine-2. Structure of SNAP rhodamine-2 was displayed by ball stick model (left) or CPK model (right).

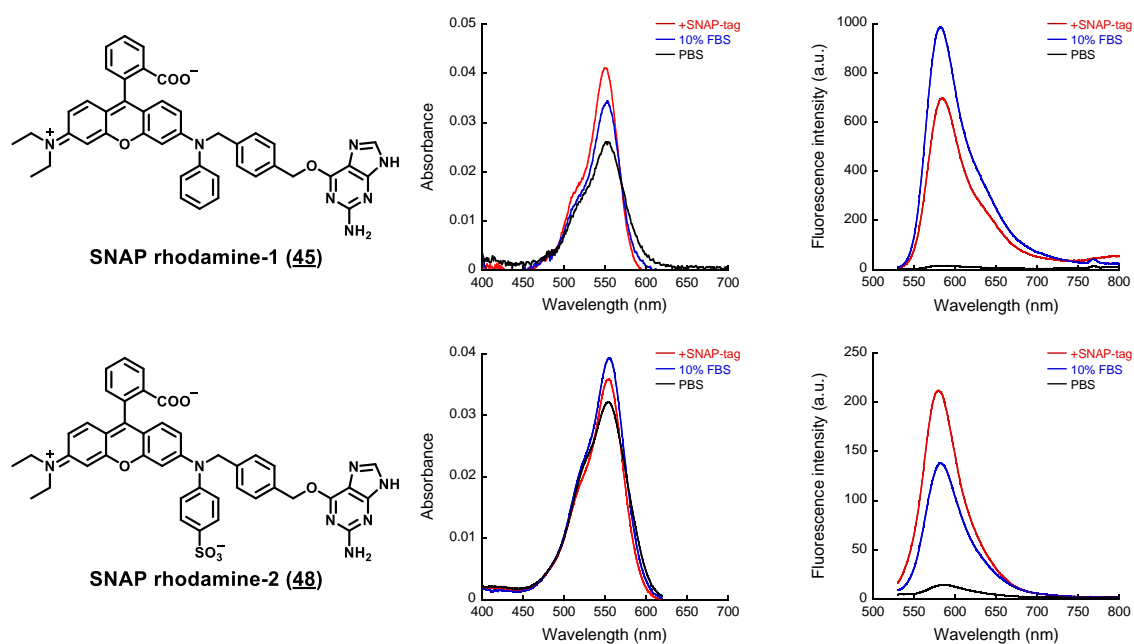


■ SNAP-tag プローブの合成と評価



**Scheme 3-3-1.** Synthesis of SNAP rhodamine-1 (**45**) and SNAP rhodamine-2 (**48**).

上記のアイデアを基に、HaloTag を標的とした蛍光プローブ SNAP rhodamine-1 及び 2 を分子設計・合成した。4-Bromomethylbenzoic acid を出発原料としてカルボン酸の還元、 $S_N2$  反応によるアニリンの導入、アルコールの保護により化合物 **43** を合成し、Buchwald-Hartwig 反応によってベンジルアルコール構造を導入した rhodamine 誘導体 **44** を得た。さらに MMTs 保護を行った 2-amino-6-chloropurine に対する  $S_NAr$  反応によって SNAP rhodamine-1 (**45**) を合成した。SNAP rhodamine-2 は、化合物 **3** を出発原料として chlorosulfonic acid によるスルホ化、 $S_N2$  反応によるベンジルアルコール構造の導入の後に guanine 構造を導入することで合成に成功した。



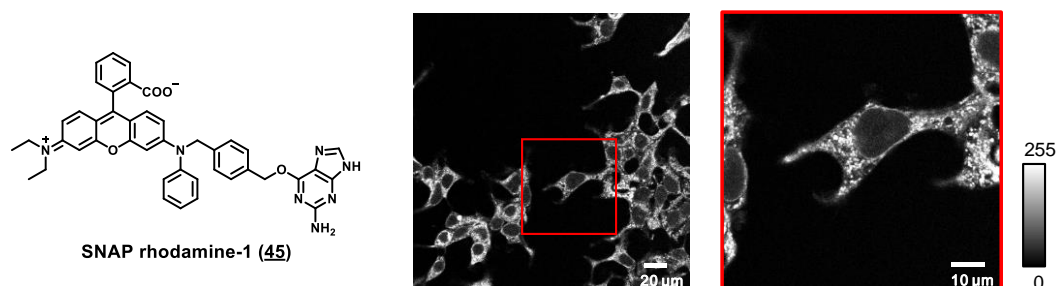
**Figure 3-3-4.** Absorption and fluorescence spectra of SNAP rhodamine-1 and SNAP rhodamine-2 (1  $\mu$ M) in PBS with or without 10% FBS or SNAP-tag protein (2  $\mu$ M). Each solution contains 0.1% DMSO as a cosolvent.

**Table 3-3-1.** Fluorescence quantum yields of SNAP-tag probes

	$\Phi_f^a$		
	PBS	10% FBS	+SNAP-tag
SNAP rhodamine-1	0.01	0.31	0.18
SNAP rhodamine-2	0.01	0.05	0.10

<sup>a</sup>  $\Phi_f$  is the relative fluorescence quantum yield determined by using rhodamine B in ethanol (0.65) as a fluorescence standard.

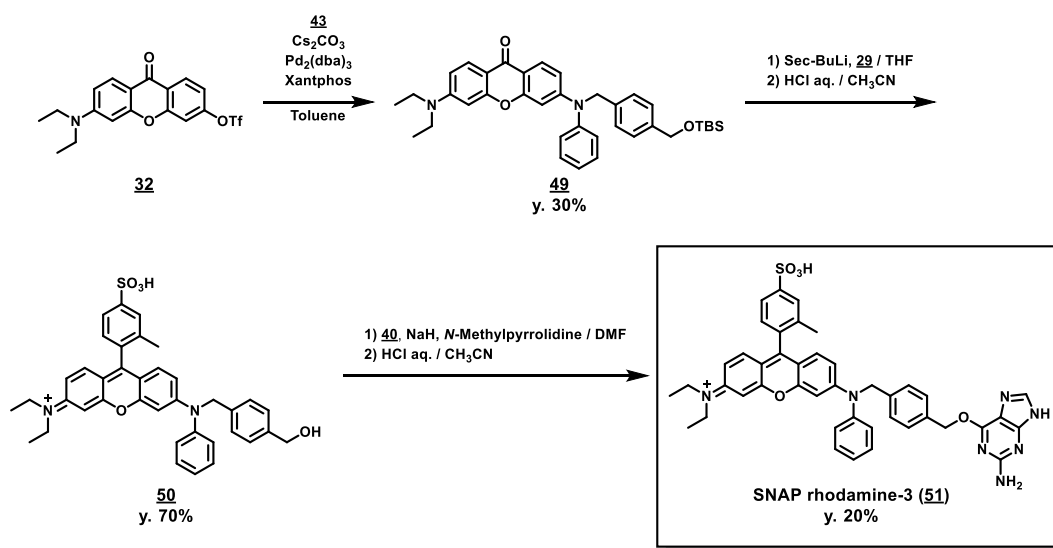
合成した SNAP-tag プローブの光学特性を評価した結果、分子設計の通りに SNAP rhodamine-1 及び SNAP rhodamine-2 はともに SNAP-tag の添加により蛍光増大を示すことが分かった(Figure 3-3-4, Table 3-3-1)。特に、SNAP rhodamine-1 は SNAP-tag との反応によって蛍光量子収率 $\Phi_f=0.18$ まで増大する、非常に“明るい”蛍光プローブであることが分かった。しかしながら一方で、10% FBS 中でも蛍光量子収率が 0.31 まで増大しており、非特異的なタンパク質への結合が目立つという結果になった。実際に、SNAP rhodamine-1 を HEK293T 細胞に添加し、共焦点蛍光顕微鏡にて観察を行ったところ、SNAP-tag 非発現細胞においても非特異的に細胞内に集積することが分かった (Figure 3-3-5)。そのため、SNAP-tag を可視化する蛍光プローブとして SNAP rhodamine-1 は適していないと考えられた。



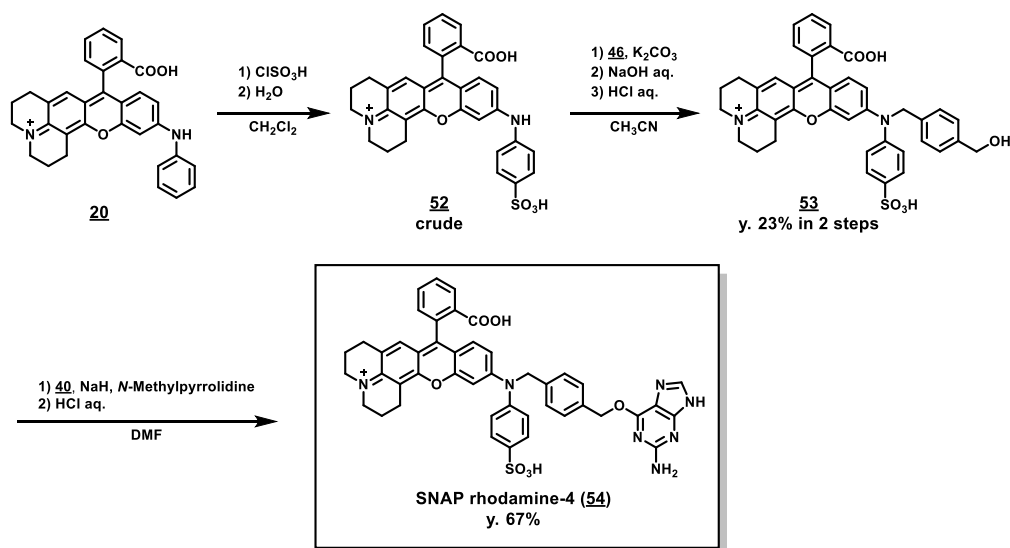
**Figure 3-3-5.** Confocal fluorescence images of SNAP-EGFR transfected HEK293T cells labeled with SNAP rhodamine-1 (1  $\mu$ M).  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$  = 543 nm/ 560-650 nm.

## ■ SNAP-tag プロープの改良

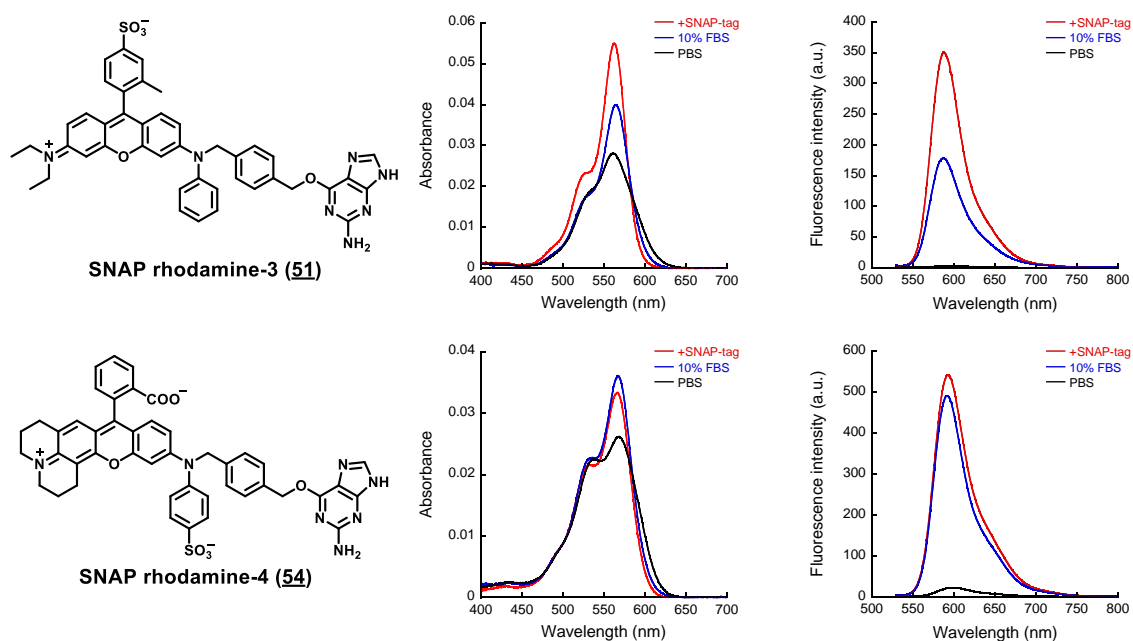
より実用的な SNAP-tag を標的とした蛍光プローブ開発するため、以下の2つの戦略でプローブの誘導体化を行った。1つ目の戦略は、SNAP rhodamine-1 ヘスルホン酸を導入することによる非特異的なタンパク質結合の抑制であり、2つ目の戦略は HaloTag プロープと同様の、SNAP rhodamine-2 を基にしたアクセプター構造の変換による ICT 状態の安定性の制御である。これに基づき、以下の SNAP rhodamine-3 と SNAP rhodamine-4 を分子設計・合成した。SNAP rhodamine-3 は化合物 **32** を原料とし、Buchwald-Hartwig 反応及びリチオ化によってベンジルアルコール構造を導入した rhodamine 誘導体 **50** を合成し、これに guanine 構造を導入することで合成した。また、SNAP rhodamine-4 は化合物 **20** より SNAP rhodamine-2 と同様の合成スキームにより合成した。



**Scheme 3-3-2.** Synthesis of SNAP rhodamine-3 (**51**).



**Scheme 3-3-3.** Synthesis of SNAP rhodamine-4 (**54**).



**Figure 3-3-6.** Absorption and fluorescence spectra of SNAP rhodamine-3 and SNAP rhodamine-4 (1  $\mu\text{M}$ ) in PBS with or without 10% FBS or SNAP-tag protein (2  $\mu\text{M}$ ). Each solution contains 0.1% DMSO as a cosolvent.

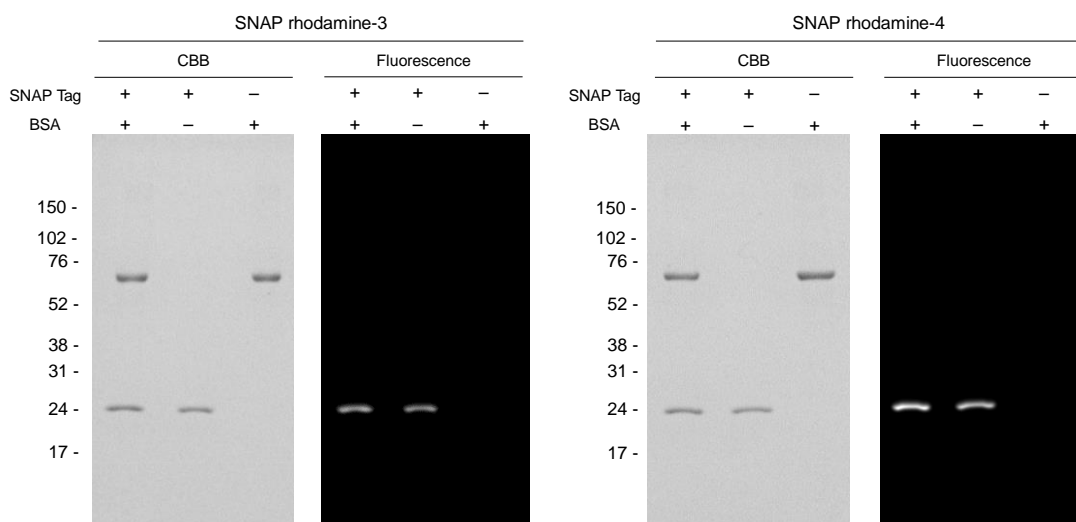
**Table 3-3-2.** Fluorescence quantum yields of SNAP-tag probes

	$\Phi_{fl}^a$		
	PBS	10% FBS	+SNAP-tag
SNAP rhodamine-3	<0.01	0.10	0.13
SNAP rhodamine-4	0.01	0.21	0.25

<sup>a</sup>  $\Phi_{fl}$  is the relative fluorescence quantum yield determined by using rhodamine B in ethanol (0.65) as a fluorescence standard.

新たに開発した SNAP rhodamine-3 及び SNAP rhodamine-4 も同様に SNAP-tag との反応により蛍光増大を示した(Figure3-3-6, Table 3-3-2)。SNAP rhodamine-3 は SNAP rhodamine-1 と比較して 10% FBS 中における蛍光量子収率の増大は抑えられているものの、SNAP-tag 結合時の蛍光量子収率も低下することが分かった。一方で、SNAP rhodamine-2 を改良し開発した SNAP rhodamine-4 は、SNAP-tag 結合時に蛍光量子収率が $\Phi_{fl}=0.25$  まで増大した。このことから、SNAP-tag を検出する蛍光プローブの開発においても HaloTag プローブと同様に *N*-Ph rhodamine 類のアクセプター構造を変換する分子設計戦略が有効であると考えられた。

また、SNAP rhodamine-3 及び SNAP rhodamine-4 が共に SNAP-tag と特異的に共有結合することは SDS-PAGE により確認した (Figure 3-3-7)。



**Figure 3-3-7** The covalent binding of SNAP rhodamine-3 and SNAP-rhodamine-4 with SNAP-tag protein was confirmed by SDS-PAGE analysis.

## 第四節 タグタンパク質検出蛍光プローブの生細胞イメージングへの応用

### ■ No wash でのタグタンパク質発現のイメージング

次に、開発したタグタンパク質検出蛍光プローブの生細胞イメージングへの応用に着手した。具体的には、HaloTag または SNAP-tag を HEK293T 細胞の細胞膜表面に一過的に過剰発現させた後に開発したタグタンパク質検出蛍光プローブ（スルホン酸の親水性により、細胞膜非透過性）を添加し、未反応のプローブの洗浄操作を行わずに共焦点顕微鏡で観察を行った(Figure 3-4-1)。HaloTag プローブとしては Halo rhodamine-4 を、SNAP-tag プローブとしては SNAP rhodamine-4 を選択した。

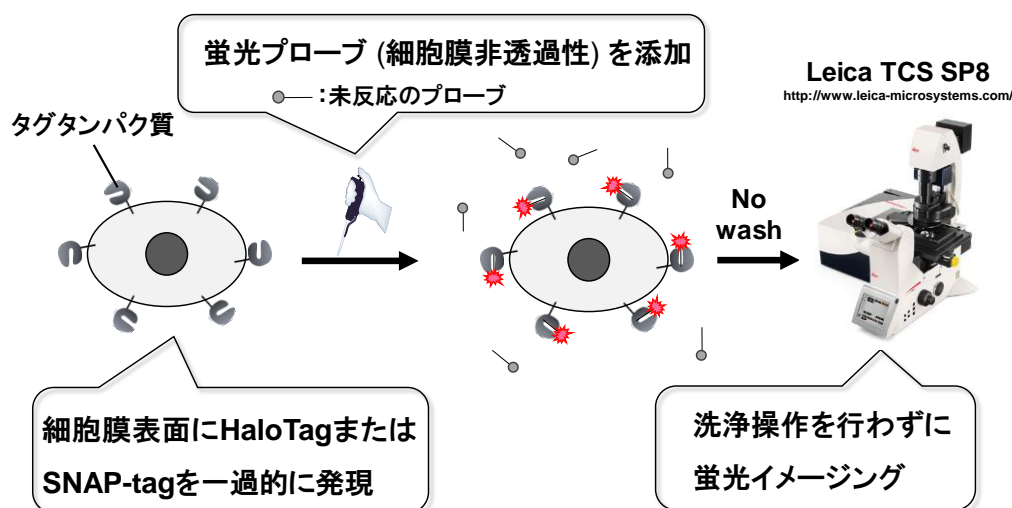
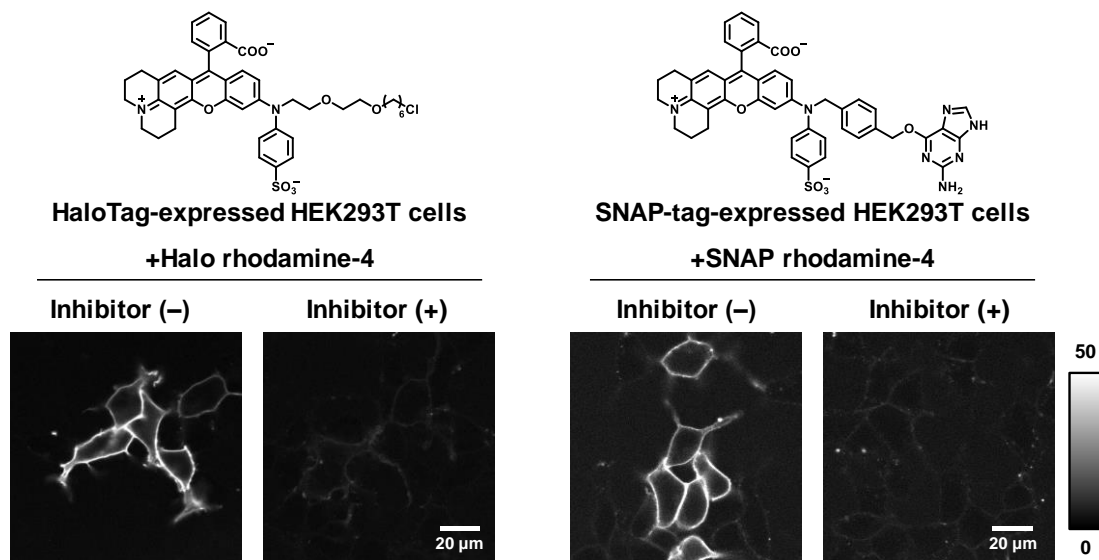


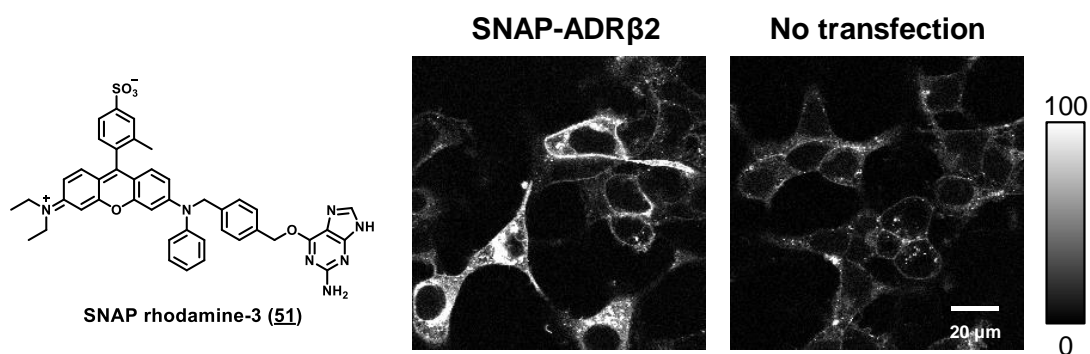
Figure 3-4-1. Protocol of fluorescence imaging of tag protein expression on cell surface.

その結果、HaloTag、SNAP-tagの双方においてプローブの添加により、タグタンパク質発現細胞選択的に細胞膜において蛍光強度が増大する様子が観察された(Figure 3-4-2)。さらに競合的阻害剤 (HaloTag: HaloTag Alexa488 ligand, SNAP-tag: SNAP-Surface Block)を用いることでこのような蛍光強度の増大が抑えられたことから、細胞膜における蛍光強度の増大はプローブとタグタンパク質との反応によるものであることが確認された。以上により、HaloTag及びSNAP-tagの双方において、未反応のプローブを洗い流すことなくタグタンパク質を可視化することに成功した。

なお、SNAP-tagに関してはSNAP rhodamine-3も有用なプローブ候補化合物であったが、SNAP-tag非発現細胞への非特異的集積が見られた (Figure 3-4-3)ため、今後の検討にはSNAP rhodamine-4を用いることとした。

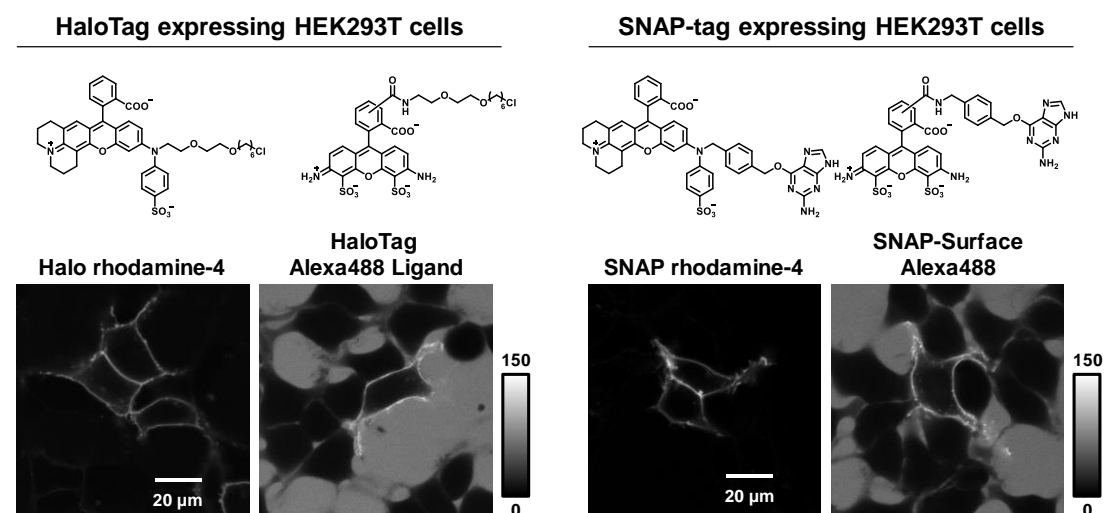


**Figure 3-4-2.** (Left) Fluorescence imaging of HEK293T cells expressing HaloTag-rhodopsin on cell surface by using Halo rhodamine-4. Cells were pretreated with inhibitor (HaloTag Alexa 488 Ligand) 20 min before the addition of Halo rhodamine-4 (inhibitor (+)). (Right) Fluorescence imaging of HEK293T cells expressing SNAP-tag-ADRB $\beta$ 2 (Beta-2 adrenergic receptor) on cell surface by using SNAP rhodamine-4. Cells were pretreated with inhibitor (SNAP-Surface Block) 20 min before the addition of SNAP rhodamine-4 (inhibitor (+)).  $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 561 \text{ nm}/580\text{-}650 \text{ nm}$ .



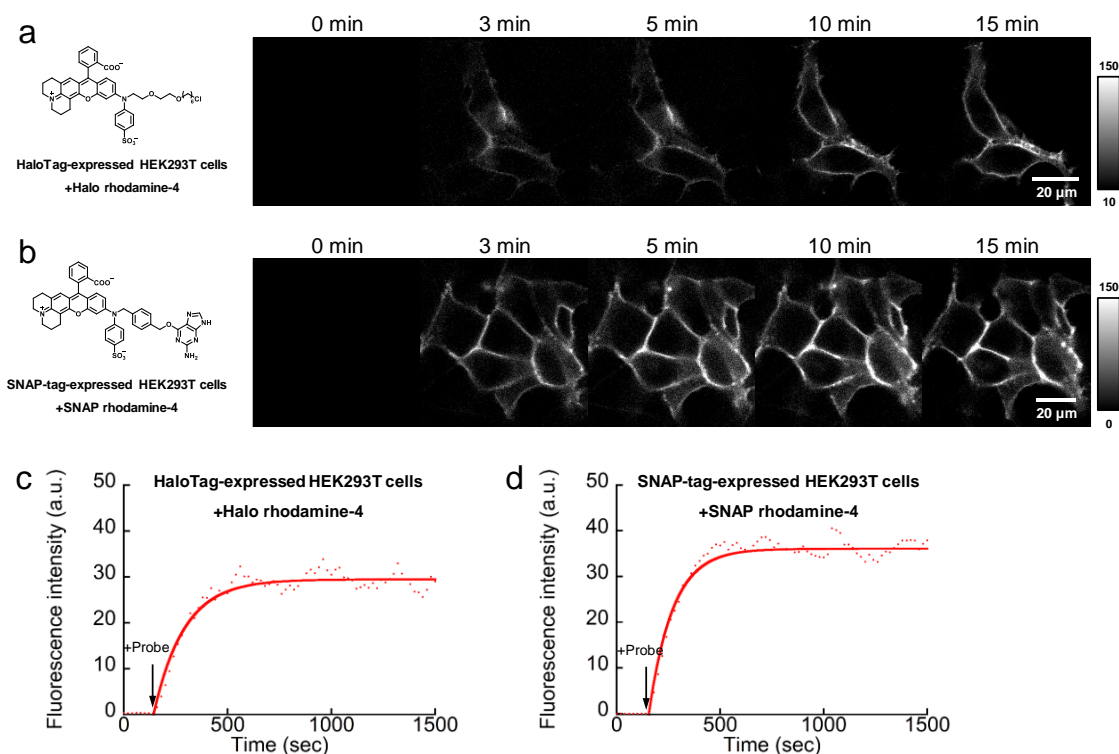
**Figure 3-4-3.** Confocal fluorescence images of SNAP-ADRB $\beta$ 2 (Beta-2 adrenergic receptor) expressing HEK293T cells labeled with SNAP rhodamine-3 (1  $\mu$ M).  $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 543 \text{ nm}/560\text{-}650 \text{ nm}$ .





**Figure 3-4-4.** (Left) Fluorescence imaging of HEK293T cells expressing HaloTag-rhodopsin on cell surface by using Halo rhodamine-4 or HaloTag Alexa 488 ligand (2  $\mu$ M). (Right) Fluorescence imaging of HEK293T cells expressing SNAP-tag-ADR $\beta$ 2 (Beta-2 adrenergic receptor) on cell surface by using SNAP rhodamine-4 or SNAP-Surface Alexa 488 (2  $\mu$ M). Alexa488:  $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 488 \text{ nm}/500\text{--}550 \text{ nm}$ . probe:  $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}} = 561 \text{ nm}/580\text{--}650 \text{ nm}$ .

また、蛍光の制御を行っていない、“Always ON”タイプの蛍光色素との比較を行った。HaloTag Alexa 488 ligandまたはSNAP-Surface Alexa 488を用いて、未反応の色素を洗浄することなくイメージングを行い、蛍光プローブを用いた場合と比較した(Figure 3-4-4)。その結果、今回開発した蛍光プローブを用いることで、Always ONタイプの蛍光色素を用いた場合と比較してバックグラウンドシグナルが低く抑えられており、これにより高いS/Nのイメージングを達成することができた。

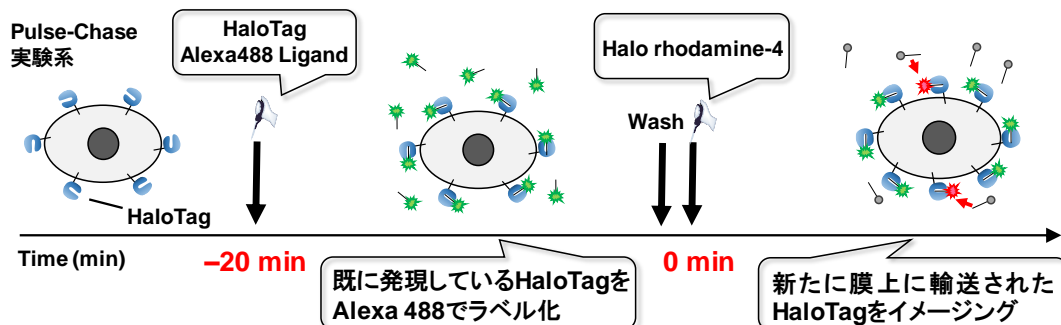


**Figure 3-4-5.** (a) Timelapse imaging of HEK293T cells expressing HaloTag-rhodopsin on cell surface by using Halo rhodamine-4 (0.5  $\mu\text{M}$ ). (b) Timelapse imaging of HEK293T cells expressing SNAP-tag-ADR $\beta$ 2 (Beta-2 adrenergic receptor) on cell surface by using SNAP rhodamine-4 (0.5  $\mu\text{M}$ ). (c) Time-dependent change in fluorescence intensity on cell surface of HEK293T cells expressing HaloTag-rhodopsin on cell surface by using Halo rhodamine-4. (d) Time-dependent change in fluorescence intensity on cell surface of HEK293T cells expressing SNAP-tag-ADR $\beta$ 2 on cell surface by using SNAP rhodamine-4 (0.5  $\mu\text{M}$ ).

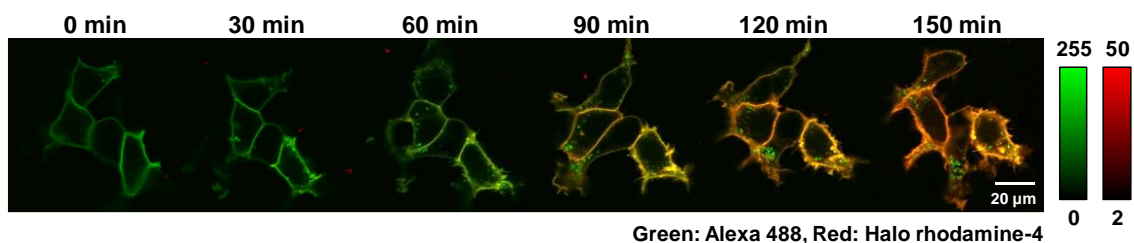
次に、それぞれの蛍光プローブを用いた場合のラベル化速度を見積もるため、タイムラプスイメージングを行った(Figure 3-4-5)。その結果、いずれのプローブを用いた場合においてもHEK293T細胞の細胞膜における蛍光シグナルは10分以内という速いタイムスケールでプラトーに達した。このように、今回開発した蛍光プローブを用いることで細胞膜表面に発現しているタグタンパク質を、未反応のプローブを洗浄する操作を必要とせずに迅速に可視化することに成功した。

## ■ パルスチェイス実験系によるタンパク質発現のイメージング

最後に、開発したタグタンパク質検出蛍光プローブをパルスチェイス実験<sup>80</sup>によるタンパク質発現のリアルタイムイメージングへと応用した。具体的にはHaloTagとHalo rhodamine-4の組み合わせを用いることとした。まずHaloTagを一過性に細胞膜表面に発現させたHEK293T細胞に対し、イメージング開始20分前にHaloTag Alexa488 Ligand (1  $\mu$ M)を添加し、あらかじめ発現しているHaloTagのラベル化を行った。続いて、未反応のAlexa488を除いた後に、Halo rhodamine-4を添加してイメージングを行った(Figure 3-4-6)。その結果、時間経過とともに細胞膜からプローブに由来する赤色の蛍光が観察された。Figure 3-4-5の結果から、プローブとHaloTagとの反応は10分以内に完結することが分かっているため、この蛍光強度変化はHaloTagが細胞膜へと輸送される速度を示していると考えられる。以上のように、Halo rhodamine-4を用いることでパルスチェイス実験によるタンパク質発現のリアルタイムイメージングに成功した。



**Figure 3-4-6.** A schematic view of real-time pulse-chase labeling to monitor protein newly delivered to the cell surface.



**Figure 3-4-7.** The real-time pulse (HaloTag Alexa488 ligand, 1  $\mu$ M)-chase (Halo rhodamine-4, 0.5  $\mu$ M) labeling of HaloTag expressed on cell surface of HEK293 cells. Alexa488:  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$  = 488 nm/ 500-550 nm. Halo rhodamine-4:  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$  = 561 nm/ 580-650 nm.

## 第五節 小括

第一章で得られた *N*-Ph rhodamine 類の消光機構に関する知見を活かし、第二章においてはタグタンパク質を検出する蛍光プローブの開発を行った。

まず、HaloTag に対するリガンド構造を *N*-Ph rhodamine 類の「ねじれ運動」の軸の近傍に導入することで、HaloTag との反応により立体障害が生じ「ねじれ運動」が抑制されることで蛍光性になることを期待し分子設計・合成を行った。第一章で得られた知見を基にして蛍光団の構造を最適化することにより、HaloTag を標的とした activatable な蛍光プローブである Halo rhodamine-4 の開発に成功した。

また、同様の分子設計戦略によって異なるタグタンパク質システムである SNAP-tag を標的とした蛍光プローブ SNAPrhodamine-4 の開発を行い、*N*-Ph rhodamine 類の「ねじれ運動」を利用した分子設計法の汎用性を示すことに成功した。

さらに開発したタグタンパク質検出蛍光プローブを用いることで、未反応のプローブの洗浄操作を行うことなく細胞膜表面に発現したタグタンパク質をイメージングすることに成功した。これを応用し、パルスチェイス実験によるタンパク質発現のリアルタイムイメージングに成功した。

以上のように、「結合のねじれ運動」の抑制を利用した分子設計法により、実用的なタグタンパク質検出蛍光プローブの開発に成功した。将来的には、タグタンパク質に対するリガンドに代わり内在性のタンパク質に対する阻害剤やリガンド構造を導入することで、内在性のタンパク質の可視化プローブにも応用できると期待される。

## 第四章

### 総括・今後の展望

## 第一節 総括

Rhodamine 類は一般に高い蛍光量子収率・優れた光退色耐性を有する蛍光色素であり、バイオイメージングにおいて汎用されてきた。一方で、rhodamine のキサンテン環 3,6 位に Ph 基が結合した色素群、*N*-Ph rhodamine 類は無蛍光性であることが知られている。このような背景の中、本研究では *N*-Ph rhodamine 類の消光機構の解析を行い、得られた知見を基に新たな蛍光プローブを開発することを目指し検討を行った。

第二章では、*N*-Ph rhodamine 類の消光機構の解析について述べた。*N*-Ph rhodamine 類の分子構造を単純化した Ph-DER を分子設計・合成し、無蛍光性になることを確認した後、TD-DFT 法によって Ph-DER の励起状態における最安定構造の計算を行った。その結果、*N*-Ph rhodamine 類は励起状態においてキサンテン環-窒素原子間の bond がねじれることで TICT 状態を形成し、無輻射過程により基底状態へと戻ることが示唆された。この仮説を検証するため、“Twist” 及び “ICT” の二つの観点から誘導体化を行いそれらの光学特性を精査した。それら Ph-DER の誘導体の光学特性は、TICT 状態の関与を想定することで矛盾なく説明できることが分かった。

第三章においては、第二章で得られた知見を基に、*N*-Ph rhodamine 類を母核とした蛍光プローブの開発に取り組んだ。具体的には、励起状態におけるキサンテン環-窒素原子間の bond の「ねじれ運動」が蛍光消光の原因になることに着目し、標的生体分子と *N*-Ph rhodamine 類との結合を検出する蛍光プローブの開発を行った。この分子設計戦略によりタグタンパク質である HaloTag 及び SNAP-tag を検出する蛍光プローブを開発することに成功した。両者を開発するにあたり、第二章で得られた知見を基に TICT 状態の安定性を制御することで蛍光プローブの蛍光量子収率の改善に成功しており、タグタンパク質を検出する蛍光プローブ開発を論理的かつ効率的に推し進める新たな分子設計戦略を確立できたと考えている。

## 第二節 今後の展望

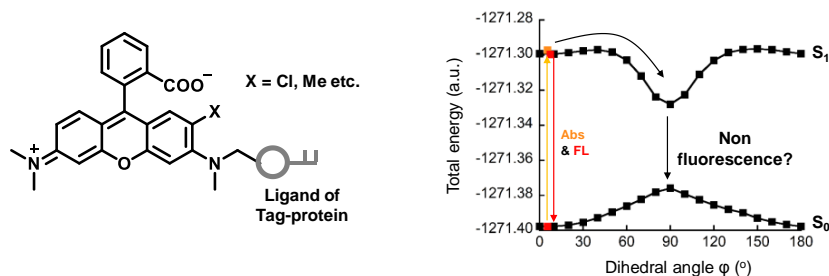
### 細胞内のタグタンパク質を検出する蛍光プローブ

本研究においては *N*-Ph rhodamine 類の消光機構の解析を行い、タグタンパク質を検出する蛍光プローブの分子設計戦略を提案・確立した。特に Halo rhodamine-4 及び SNAP rhodamine-4 はタグタンパク質との反応により、10 倍以上の蛍光上昇を示し、またこれらを用いることで、培養細胞におけるタグタンパク質の発現を可視化することに成功した。しかしながら、今回開発した蛍光プローブで可視化できるタグタンパク質は細胞膜表面に存在するものに限られる。その理由としては、分子設計の都合上 Ph 基を rhodamine 類に導入する必要があるために化合物の脂溶性が向上し、細胞内においては豊富に存在するタンパク質に対して非特異的に結合することで蛍光強度が上昇するためであると考えられる。この限界を克服するにあたり、以下に示す二つのアプローチが考えられる。

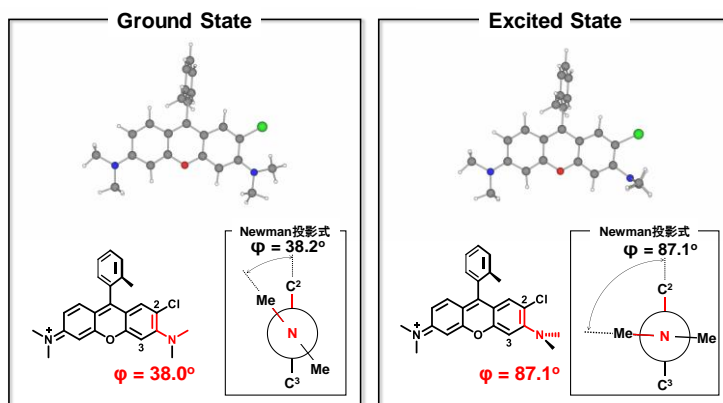
#### 1. 芳香環を導入することなく、rhodamine 類の蛍光を消光させる。

第二章において、Ph-DER と rhodamine B を比較すると、rhodamine B においては二面角  $\phi = 20\text{-}30^\circ$  において回転障壁が存在し、 $\phi = 10^\circ$  の近傍に存在する LE 状態から基底状態へと遷移することが強蛍光性を保つ要因になっていることを示唆する結果を得た。すなわち rhodamine B のように N 原子に Ph 基が結合していない色素においても、回転障壁を超えさせることができれば無蛍光性になると期待できる(Figure 5-1)。すなわち、キサンテン環の 2 位に Cl 基や Me 基といった嵩高い置換基を導入することで、立体障害の効果によって基底状態における二面角  $\phi$  が増大し蛍光消光が起こることが期待できる。プレリミナリーな検討として 2-Cl-tetramethyl rhodamine (2-Cl-TMR) の基底状態及び励起状態における最安定構造を計算したところ、「ねじれた」構造が最安定と計算され、 $S_1 \rightarrow S_0$  遷移が禁制となることが示唆されている(Figure 5-2)。このキサンテン環 2 位に置換基を導入する分子設計においては

Ph 基を導入する必要がないためにプローブの脂溶性を低く保つことが可能であり、細胞内における非特異的なタンパク質への吸着の抑制が期待できる。



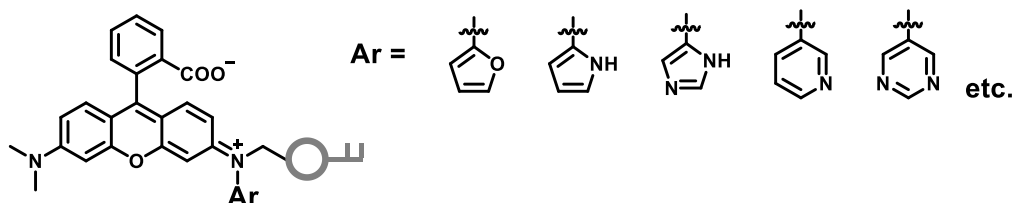
**Figure 5-1.** Design strategy of fluorescence probe for tag protein inside cells.



**Figure 5-2.** Optimized structure of 2-Cl-TMR in ground state and excited state calculated at B3LYP/6-31G\* level.

## 2. 複素芳香環の導入により、rhodamine 類の蛍光を消光させる

今回の検討では rhodamine のキサンテン環 3,6 位の窒素原子にベンゼン環を導入した化合物を合成したが、これを複素芳香環に変換することで、化合物の脂溶性を低下させることが可能である (Figure 5-3)。さらに、新たな水素結合の生成により、タグタンパク質結合時の rhodamine 類の運動をより強く抑制し蛍光量子収率を改善することが期待できる。



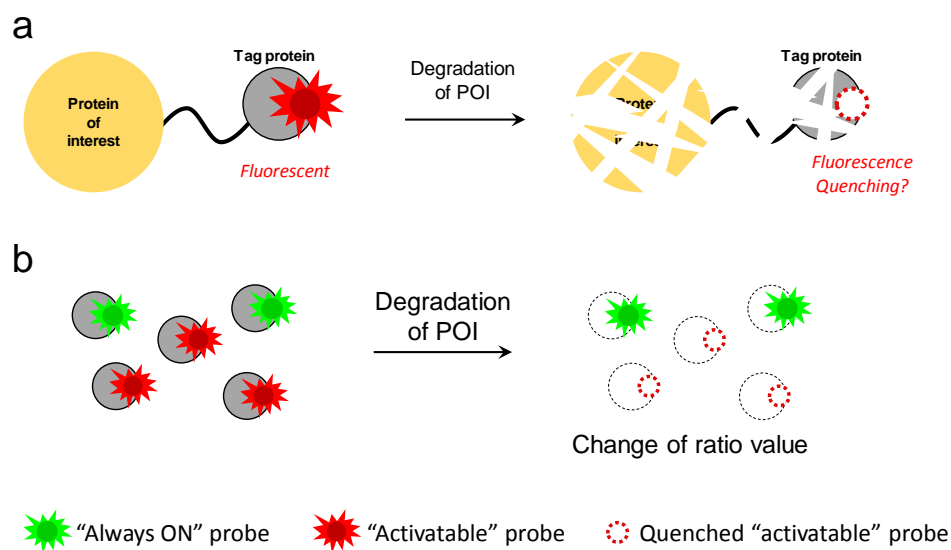
**Figure 5-3.** Candidate of fluorescence probes for tag-proteins inside cells.



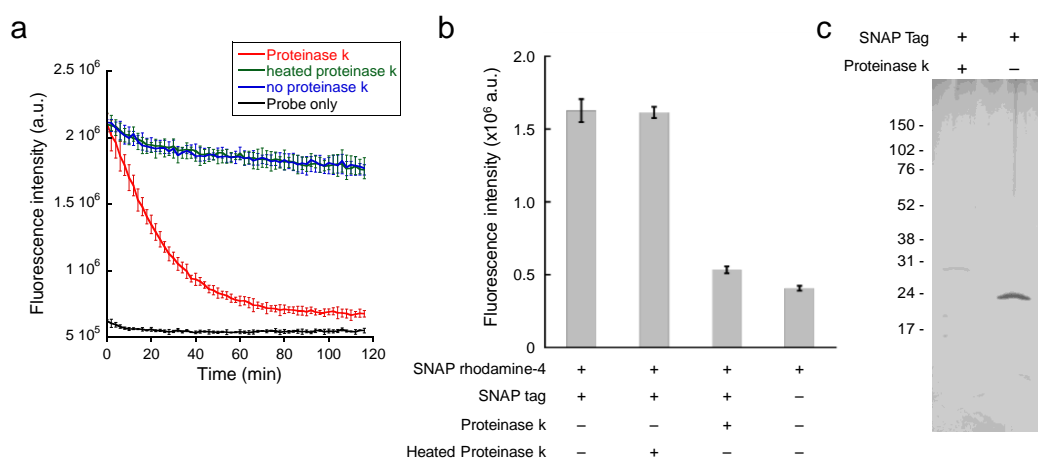
## タグタンパク質検出蛍光プローブのタンパク質分解過程のイメージングへの応用

今回開発した *N*-Ph rhodamine 類を母核にしたタグタンパク質を検出する蛍光プローブは、タンパク質表面における立体障害によって蛍光増大を示すと考えられる。これにより、「標的タンパク質への結合」を検出することに取り組んできたが、同様の機構により「標的タンパク質の分解」を検出することが可能と考えられる (Figure 5-4a)。すなわち、標的タンパク質がプロテアーゼ等により分解されることで、*N*-Ph rhodamine 類のねじれ運動の回転軸近傍の立体障害が消失し再び無蛍光性へと戻ると期待できる。さらに pH 等の周囲の環境に蛍光量子収率が影響されない Alexa 488 等の蛍光色素と蛍光プローブとの蛍光強度のレシオ値の変化を測定することにより、標的タンパク質の分解を検出できると期待している (Figure 5-4b)。

実際に *N*-Ph rhodamine 類を母核とした蛍光プローブにおいて蛍光強度の変化が起きるか初期検討を行った。蛍光プローブとしては SNAP rhodamine-4 を選択し、SNAP-tag と結合させた後に脂肪族・芳香族アミノ酸への幅広い加水分解活性を示す proteinase k を添加し、蛍光強度の時間経過を測定した。その結果、proteinase k の添加により SNAP rhodamine-4 の蛍光強度が時間経過とともに減少し、SNAP-tag と結合していないプローブと同程度まで低下した。一方で熱失活 (95°C, 10 min) させた proteinase k を添加しても蛍光強度は減少しなかった。また、SDS-PAGE (Figure 5-5c) により SNAP-tag の proteinase k による分解が確認された。以上のように、少なくとも *in vitro* においては SNAP-tag の分解を SNAP rhodamine-4 の蛍光減少により検出することに成功している (Figure 5-5)。



**Figure 5-4.** (a) Strategy to detection the protein degradation utilizing fluorescence probe based on *N*-Ph rhodamine dyes. (b) If fluorescence probe based on *N*-Ph rhodamine dyes become non-fluorescent by the degradation of their target protein, the fluorescence ratio seems to change.



**Figure 5-5.** (a) Time-dependent change in fluorescence intensity of SNAP-rhodamine conjugated with SNAP-tag (0.5  $\mu$ M) with or without proteinase k (0.2  $\mu$ g/mL). The reaction was performed in PBS (pH 7.4) containing 0.05% DMSO and 0.1% CHAPS. Error bar shows standard deviation.  $n=3$ .  $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 540 \text{ nm}/>590 \text{ nm}$ . (b) Fluorescence intensity of each solution 2 hr after the addition of proteinase k. Error bar shows standard deviation.  $n=3$ . (c) Degradation of SNAP-tag (20 kDa) by proteinase k (28.5 kDa) was confirmed by SDS-PAGE. The gel was stained by silver staining kit.

## 「結合のねじれ」を利用した分子設計の内在性タンパク質への応用

本研究で開発したタグタンパク質検出蛍光プローブの分子設計戦略は、標的分子との結合による「結合のねじれ」を利用したものである。そのため、タグタンパク質のように共有結合を形成しなくともリガンドの親和性さえ保たれていれば標的分子との結合により蛍光量子収率は増大することが期待できる。すなわち、内在性のタンパク質に対するリガンド構造を用いることで、内在性のタンパク質を可視化する蛍光プローブを開発できると考えられる。

生細胞におけるタンパク質の局在を観察する手法としては、蛍光タンパクと融合して発現させ、蛍光イメージングを行う方法が最も一般的であるが、この手法では遺伝子導入の操作が必要となり、標的タンパク質を過剰発現させることでタンパク質局在の変化が起こることがある。一方で、このような小分子蛍光プローブを用いる場合には遺伝子操作は必要ないため、タンパク質の局在の変化は生じにくいと期待される。

また、このような内在性のタンパク質を可視化する蛍光プローブは臨床医療への応用も期待できる。近年、蛍光色素を用いて疾患病変部位を可視化し、それを手術の指標の一つとする fluorescence guided surgery<sup>81</sup> が大きな注目を集めており、当研究室においてもがんの術中迅速診断を可能にする蛍光プローブ gGlu-HMRG<sup>82</sup> が開発されている。この蛍光プローブは  $\gamma$ -glutamyltransferase (GGT) 活性により蛍光量子収率が増大する蛍光プローブであり、化合物添加後数分以内に 1 mm 以下の微小がんを可視化することが可能であることが分かっている。このように gGlu-HMRG の蛍光強度の増大は実用上十分に速いタイムスケールで起こるが、がん細胞において過剰発現しているタンパク質に結合することで蛍光性となるプローブを開発することができれば、酵素反応を介さないためさらに迅速に蛍光強度が増大する蛍光プローブになり得ると期待される。具体的には、既に卵巣がんへの臨床応用が試みられている、葉酸受容体を標的とした always on 型の蛍光色素である Folate-FITC<sup>83</sup> を参考に、葉酸受容体を可視化する activatable な蛍光プローブの開発が考えられる。

## Peroxynitrite を検出する近赤外蛍光プローブ

今回の研究により *N*-Ph rhodamine 類の無蛍光性を「結合のねじれ運動に付随して生じる ICT 状態の形成」と考えることで矛盾なく説明できることが分かった。その知見の内、「ねじれ運動が起こる」ことを活かし、タグタンパク質検出蛍光プローブの開発を行った。一方で、「ICT 状態の形成」が関与することに着目しても蛍光プローブの開発が可能と考えられる。すなわち、標的生体分子との反応によりドナー構造の電子供与能が低下することを蛍光制御原理として蛍光プローブを開発することが可能である。具体的な標的生体分子として、Peroxynitrite ( $\text{ONOO}^-$ ) に注目した。Peroxynitrite は  $\text{NO}$  と  $\text{O}_2^-$  の反応により形成される活性窒素種の一つであり、ニトロ化による DNA の損傷、膜傷害、タンパク質の破壊などのストレスを強く引き起こす<sup>84</sup>。

一方で、これまで検討してきた *N*-Ph rhodamine の場合は peroxynitrite によりニトロ化されたとしても methanol 中の蛍光量子収率が 6%程度と低い値に留まっている。これは TICT 状態の形成の速度定数が依然として  $k_{\text{fl}}$  よりも速いことに起因していると考えられる。一方、TICT は光励起を駆動力とした現象であるため、その速度定数は化合物の励起エネルギーの大きさに依存して変化すると予想される。すなわち、「ICT 状態の形成」を利用した分子設計は、励起エネルギーが小さい、すなわち吸収・蛍光が長波長である Si-rhodamine 類<sup>85</sup>に適した分子設計であると考えられる。Si-rhodamine 類のキサンテン環の N 原子に Ph 基を導入することで、peroxynitrite を検出する近赤外蛍光プローブが開発できると考えている(Figure 5-6)。ニトロ化反応を起こす活性酸素種、活性窒素種は peroxynitrite のみであることから、近赤外領域の蛍光プローブでは未だ報告されていない peroxynitrite 選択的な応答を示す蛍光プローブとなることが期待される。

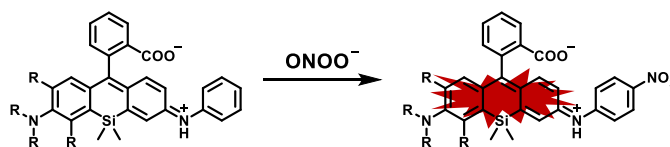


Figure 5-6. Molecular design of near-infrared fluorescence probes for peroxynitrite.

## 第五章

### 実験の部

## **1. Materials and general instruments**

Reagents and solvents were of the best grade available, supplied by Tokyo Chemical Industries, Co., Ltd., Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Sigma-Aldrich Co., LLC., Kanto Chemical Co., Inc., New England Biolabs, Inc., Promega Corporation or Thermo Fisher Scientific Inc., and were used without further purification. Silica gel column chromatography was performed by using Silica Gel 60 (Spherical) (Kanto Chemical Co.).  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded on a JEOL JNM-LA300 instrument (300 MHz) or JNM-LA400 instrument (400 MHz);  $\delta$  values are in ppm relative to tetramethylsilane (TMS). Mass spectra (MS) were measured with a JEOL JMS-T100LC AccuTOF (ESI). The concentrations of compounds were determined by using ICP-MS (4500 ICP-MS, Hewlett Packard). UV-vis spectra were obtained on a UV-1800 or UV-2550 (Shimadzu). Fluorescence spectroscopic studies were performed with a Hitachi F4500 (Tokyo, Japan). The slit widths were 2.5 nm for excitation and 5 nm for emission. The photomultiplier voltage was 700 V. HPLC analyses were performed on an Inertsil ODS-3 column (GL Sciences Inc.; 4.6 mm  $\times$  250 mm) using an HPLC system composed of a pump (PU-980, JASCO) and a detector (MD-2015, JASCO). HPLC purifications were performed on an Inertsil ODS-3 column (GL Sciences Inc.; 10.0 mm  $\times$  250 mm) using an HPLC system composed of a pump (PU-2080, JASCO) and a detector (MD-2015, JASCO). MPLC purifications were performed on a Yamazen Smart Flash EPCLC AI-5805 (Tokyo, Japan). HaloTag protein was prepared according to the literature.<sup>86</sup> SNAP-tag protein was prepared according to the literature<sup>87</sup> (a kind gift from Dr. Kamiya, the University of Tokyo, Japan).

## **2. Fluorescence quantum yield**

For determination of the fluorescence quantum yield ( $\Phi_{\text{f}}$ ), rhodamine B in ethanol ( $\Phi_{\text{f}} = 0.65$ ) or cresyl violet in methanol ( $\Phi_{\text{f}} = 0.54$ ) was used as a standard, and the results were calculated according to the following equation (subscript “st” stands for the reference and “x” for the sample).

$$\Phi_{\text{x}}/\Phi_{\text{st}} = [A_{\text{st}}/A_{\text{x}}][n_{\text{x}}^2/n_{\text{st}}^2][D_{\text{x}}/D_{\text{st}}]$$

where st: standard; x: sample; A: absorbance at the excitation wavelength;  $n$ : refractive index; D: area under the fluorescence spectra on an energy scale.

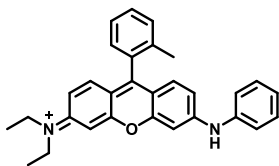
### 3. Computation details

We performed DFT and TD-DFT calculations using the Gaussian 09 program.<sup>49</sup> Calculations were performed at the hybrid Becke3-LYP (B3LYP)<sup>88,89,90,91</sup> functional with a basis set of 6-31G\* (derivatives of Ph-DER) or 6-31+G\* (HOMO/LUMO energy level of donor/acceptor structure) for all atoms. Geometry optimization and vibrational analysis were performed at the same level. Stationary points were optimized without any symmetry assumptions, and characterized by normal coordinate analysis at the same level of theory (number of imaginary frequencies is 0 for minima).

### 4. Cartesian Coordinates and Total Electron Energies

#### Energy minimized structures in the ground state and the excited state

##### Ph-DER



##### Ground state

E(RB3LYP) = -1345.19576839 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.255388	4.689821	-1.506834
2	6	0	-0.277841	3.298408	-1.417311
3	6	0	-0.476397	2.665001	-0.181022
4	6	0	-0.644645	3.430094	0.994694
5	6	0	-0.611282	4.825731	0.878480
6	6	0	-0.423308	5.454624	-0.352813
7	6	0	-0.499674	1.172168	-0.141810
8	6	0	0.705427	0.432877	-0.150957
9	6	0	0.652551	-0.993010	-0.126283
10	8	0	-0.541566	-1.643921	-0.089819
11	6	0	-1.717185	-0.956869	-0.086049
12	6	0	-1.721227	0.469435	-0.113338
13	6	0	-2.868948	-1.715128	-0.049270
14	6	0	-4.140807	-1.084306	-0.042544
15	6	0	-4.162011	0.356014	-0.085595
16	6	0	-3.007056	1.087089	-0.120911
17	6	0	2.006320	1.017147	-0.181943
18	6	0	3.144047	0.254143	-0.184037
19	6	0	3.061292	-1.173961	-0.153027
20	6	0	1.786319	-1.780198	-0.128890
21	7	0	4.168561	-1.966168	-0.174583
22	7	0	-5.291010	-1.802287	-0.006042
23	6	0	-0.842322	2.781309	2.346657
24	1	0	-0.105899	5.168387	-2.469983
25	1	0	-0.147538	2.694727	-2.311560
26	1	0	-0.731847	5.427966	1.775195
27	1	0	-0.404157	6.539151	-0.407768
28	1	0	-2.760282	-2.789919	-0.005897
29	1	0	-5.106911	0.881663	-0.116577
30	1	0	-3.058660	2.169565	-0.167320

31	1	0	2.084684	2.097975	-0.218456
32	1	0	4.115872	0.729141	-0.231651
33	1	0	1.679870	-2.859996	-0.100662
34	1	0	4.002380	-2.955150	-0.315217
35	1	0	-1.798629	2.247310	2.407674
36	1	0	-0.053450	2.052522	2.567602
37	1	0	-0.833309	3.531921	3.141610
38	6	0	-6.616839	-1.170365	0.111138
39	1	0	-7.255061	-1.878084	0.649018
40	1	0	-6.540800	-0.288882	0.752739
41	6	0	-5.293606	-3.273028	-0.069392
42	1	0	-6.239089	-3.567821	-0.534568
43	1	0	-4.505643	-3.602232	-0.752425
44	6	0	-5.152486	-3.941569	1.302290
45	1	0	-5.186729	-5.030538	1.191582
46	1	0	-4.206619	-3.674879	1.784277
47	1	0	-5.967427	-3.644716	1.970832
48	6	0	-7.246236	-0.819129	-1.240597
49	1	0	-6.639155	-0.092458	-1.789987
50	1	0	-7.356034	-1.709857	-1.868175
51	1	0	-8.241773	-0.389184	-1.087919
52	6	0	5.537076	-1.585097	-0.063361
53	6	0	5.971365	-0.714855	0.945035
54	6	0	6.462916	-2.152354	-0.947637
55	6	0	7.325300	-0.393366	1.042118
56	1	0	5.260280	-0.315433	1.661392
57	6	0	7.816302	-1.839720	-0.829713
58	1	0	6.120009	-2.825963	-1.728621
59	6	0	8.250510	-0.953487	0.158769
60	1	0	7.658365	0.281384	1.825180
61	1	0	8.529878	-2.283312	-1.517579
62	1	0	9.304338	-0.707252	0.245122

##### Excited state

E(TD-HF/TD-KS) = -1345.15283559 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.204647	5.075804	-1.144153
2	6	0	-0.962681	3.704342	-1.227188
3	6	0	-0.892060	2.906456	-0.073830
4	6	0	-1.064063	3.504685	1.196137
5	6	0	-1.307246	4.882845	1.259202
6	6	0	-1.379150	5.666231	0.106875
7	6	0	-0.635757	1.444280	-0.212933
8	6	0	0.694018	0.950937	-0.463404
9	6	0	0.904411	-0.444132	-0.584705
10	8	0	-0.118127	-1.342841	-0.460286
11	6	0	-1.408743	-0.896167	-0.261368
12	6	0	-1.684388	0.494902	-0.129417
13	6	0	-2.376631	-1.874522	-0.195643
14	6	0	-3.741079	-1.529951	0.001675
15	6	0	-4.041395	-0.142110	0.129571

16	6	0	-3.054189	0.818715	0.066254
17	6	0	1.834572	1.777748	-0.595838
18	6	0	3.097602	1.254108	-0.849189
19	6	0	3.252533	-0.126728	-0.958129
20	6	0	2.162119	-0.987446	-0.834218
21	7	0	4.564185	-0.682087	-1.265482
22	7	0	-4.720778	-2.488727	0.058862
23	6	0	-0.987771	2.689331	2.467438
24	1	0	-1.261092	5.673881	-2.049158
25	1	0	-0.835257	3.234783	-2.199359
26	1	0	-1.440050	5.348546	2.232707
27	1	0	-1.569986	6.732624	0.188399
28	1	0	-2.053912	-2.902863	-0.286495
29	1	0	-5.065583	0.184050	0.255094
30	1	0	-3.327078	1.865170	0.150674
31	1	0	1.709824	2.850507	-0.502806
32	1	0	3.950625	1.916343	-0.958079
33	1	0	2.262604	-2.062931	-0.931255
34	1	0	4.803993	-0.753297	-2.250521
35	1	0	-1.816908	1.975203	2.541376
36	1	0	-0.061786	2.104356	2.517025
37	1	0	-1.026282	3.336468	3.348647
38	6	0	-6.117759	-2.155574	0.357631
39	1	0	-6.560296	-3.031746	0.843001
40	1	0	-6.146403	-1.355489	1.103080
41	6	0	-4.436453	-3.903630	-0.195299
42	1	0	-5.346268	-4.346025	-0.614406
43	1	0	-3.677348	-3.983320	-0.979427
44	6	0	-4.011414	-4.680948	1.056166
45	1	0	-3.834568	-5.733144	0.806976
46	1	0	-3.093334	-4.270074	1.488459
47	1	0	-4.790980	-4.642000	1.824649
48	6	0	-6.939046	-1.777438	-0.880658
49	1	0	-6.527657	-0.892523	-1.376386
50	1	0	-6.950382	-2.596006	-1.608484
51	1	0	-7.975135	-1.562604	-0.596782
52	6	0	5.494383	-1.097403	-0.403876
53	6	0	5.292088	-1.039709	1.019105
54	6	0	6.738187	-1.615409	-0.918590
55	6	0	6.285855	-1.478327	1.859199
56	1	0	4.360779	-0.647662	1.402209
57	6	0	7.713955	-2.046195	-0.054628
58	1	0	6.886504	-1.656598	-1.992942
59	6	0	7.501585	-1.983521	1.340766
60	1	0	6.140741	-1.436203	2.932743
61	1	0	8.649525	-2.434525	-0.441072
62	1	0	8.275860	-2.323545	2.019051

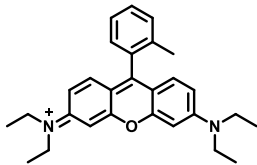
22	7	0	-4.771884	-1.712235	-0.083824
23	6	0	0.418747	2.824236	2.471320
24	1	0	-0.361018	5.395589	-2.242331
25	1	0	-0.370854	2.917385	-2.171079
26	1	0	0.356033	5.491391	1.995262
27	1	0	0.009276	6.685972	-0.140295
28	1	0	-2.230921	-2.673718	-0.088482
29	1	0	-4.613638	0.974925	-0.043947
30	1	0	-2.578981	2.283898	-0.028196
31	1	0	2.571695	2.257320	-0.107812
32	1	0	4.593494	0.927255	-0.147749
33	1	0	2.173779	-2.697008	-0.108159
34	1	0	1.362311	2.265173	2.491682
35	1	0	0.445715	3.546353	3.291841
36	1	0	-0.383150	2.107345	2.684153
37	6	0	-6.104618	-1.098523	0.047240
38	1	0	-6.744928	-1.839659	0.535254
39	1	0	-6.046393	-0.253100	0.737490
40	6	0	-6.716921	-0.678053	-1.292783
41	1	0	-7.717941	-0.263913	-1.132191
42	1	0	-6.107265	0.081707	-1.792332
43	1	0	-6.810425	-1.534016	-1.969441
44	6	0	-4.759533	-3.177108	-0.223039
45	1	0	-3.956249	-3.463877	-0.907343
46	1	0	-5.693508	-3.455666	-0.720633
47	6	0	-4.637910	-3.916326	1.113817
48	1	0	-3.701712	-3.671782	1.625765
49	1	0	-5.465525	-3.658279	1.782934
50	1	0	-4.664953	-4.998178	0.945680
51	6	0	4.696294	-3.227529	-0.260306
52	1	0	3.882880	-3.514901	-0.932348
53	1	0	5.621987	-3.521643	-0.764369
54	6	0	4.581676	-3.948599	1.087033
55	1	0	5.419432	-3.691112	1.743619
56	1	0	3.653914	-3.687295	1.605973
57	1	0	4.595143	-5.032724	0.932443
58	6	0	6.064753	-1.159056	-0.033521
59	1	0	6.022846	-0.302996	0.644749
60	1	0	6.703842	-1.899081	0.457883
61	6	0	6.664971	-0.764281	-1.386730
62	1	0	7.671464	-0.356853	-1.244145
63	1	0	6.742992	-1.630994	-2.051608
64	1	0	6.056189	-0.006689	-1.890629

#### Excited state

E(TD-HF/TD-KS) = -1271.29980763      A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.460004	4.911596	-1.243376
2	6	0	-0.493797	3.521370	-1.159023
3	6	0	-0.014003	2.847973	-0.018976
4	6	0	0.491366	3.600086	1.072543
5	6	0	0.513811	4.995496	0.964512
6	6	0	0.051441	5.651948	-0.177296
7	6	0	-0.047377	1.368758	0.004414
8	6	0	1.199892	0.588955	-0.037123
9	6	0	1.131384	-0.808756	-0.043668
10	8	0	-0.046226	-1.487243	-0.014914
11	6	0	-1.233538	-0.799323	-0.032228
12	6	0	-1.246801	0.637871	-0.016858
13	6	0	-2.374285	-1.574504	-0.042970
14	6	0	-3.656832	-0.970810	-0.035056
15	6	0	-3.697766	0.465513	0.005762
16	6	0	-2.554915	1.222567	0.016856
17	6	0	2.496707	1.148233	-0.134059
18	6	0	3.645872	0.376993	-0.188749
19	6	0	3.563602	-1.040708	-0.158577
20	6	0	2.273300	-1.623601	-0.092956
21	7	0	4.689129	-1.842826	-0.182015
22	7	0	-4.804065	-1.713454	-0.060479
23	6	0	0.944166	2.934463	2.352039
24	1	0	-0.824294	5.410115	-2.136871
25	1	0	-0.874233	2.937833	-1.993149
26	1	0	0.888500	5.579030	1.801745
27	1	0	0.084051	6.736410	-0.228354
28	1	0	-2.246453	-2.648616	-0.031944
29	1	0	-4.650510	0.978879	0.018782
30	1	0	-2.632964	2.303088	0.050809
31	1	0	2.586818	2.228415	-0.184459
32	1	0	4.601369	0.874895	-0.282886
33	1	0	2.119811	-2.693803	-0.061472
34	1	0	1.853226	2.335872	2.210541
35	1	0	1.158683	3.680143	3.122790

### Rhodamine B



#### Ground state

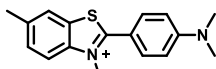
E(RB3LYP) = -1271.39781101      A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.203295	4.880169	-1.299696
2	6	0	-0.210041	3.486234	-1.259119
3	6	0	-0.000835	2.805175	-0.050347
4	6	0	0.208141	3.524726	1.147439
5	6	0	0.203613	4.923989	1.080824
6	6	0	0.004986	5.600005	-0.123570
7	6	0	-0.007532	1.311596	-0.062997
8	6	0	1.201203	0.583784	-0.083270
9	6	0	1.167038	-0.841331	-0.103195
10	8	0	-0.022661	-1.504335	-0.102459
11	6	0	-1.205196	-0.828773	-0.093343
12	6	0	-1.224393	0.597388	-0.070437
13	6	0	-2.349915	-1.599101	-0.094657
14	6	0	-3.628114	-0.981647	-0.073975
15	6	0	-3.663677	0.457648	-0.044705
16	6	0	-2.515780	1.201482	-0.042533
17	6	0	2.498248	1.175106	-0.097723
18	6	0	3.638728	0.419970	-0.113643
19	6	0	3.588172	-1.019388	-0.121249
20	6	0	2.303839	-1.623689	-0.118336
21	7	0	4.724720	-1.761303	-0.139458



36	1	0	0.176447	2.256836	2.743863
37	6	0	-6.136799	-1.108022	0.069383
38	1	0	-6.782263	-1.859522	0.535036
39	1	0	-6.088586	-0.274593	0.775490
40	6	0	-6.739190	-0.661353	-1.268742
41	1	0	-7.741563	-0.250078	-1.107950
42	1	0	-6.124327	0.107473	-1.747500
43	1	0	-6.826640	-1.504482	-1.962126
44	6	0	-4.777691	-3.171912	-0.220070
45	1	0	-3.963563	-3.442783	-0.898773
46	1	0	-5.704515	-3.454860	-0.729436
47	6	0	-4.661866	-3.932299	1.107818
48	1	0	-3.734046	-3.684422	1.633188
49	1	0	-5.499650	-3.693605	1.771369
50	1	0	-4.674906	-5.011709	0.921610
51	6	0	4.617303	-3.299806	-0.314205
52	1	0	3.775876	-3.563698	-0.960045
53	1	0	5.523225	-3.616172	-0.841644
54	6	0	4.524837	-4.031038	1.036014
55	1	0	5.385032	-3.796776	1.671042
56	1	0	3.615259	-3.754402	1.578250
57	1	0	4.512763	-5.112648	0.865148
58	6	0	6.033180	-1.272198	-0.075415
59	1	0	5.999477	-0.407851	0.593355
60	1	0	6.664085	-2.023857	0.409826
61	6	0	6.640562	-0.888355	-1.436418
62	1	0	7.648003	-0.487256	-1.284017
63	1	0	6.717265	-1.760981	-2.092988
64	1	0	6.037639	-0.129778	-1.943914

### Thioflavin T



#### Ground state

E(RB3LYP) = -1166.73990619 A.U.

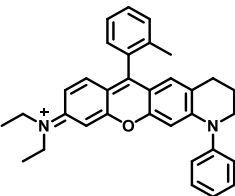
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.547912	0.695250	0.108974
2	6	0	-2.758297	-0.671782	-0.113415
3	6	0	-4.043732	-1.203563	-0.222168
4	6	0	-5.141940	-0.347136	-0.113623
5	6	0	-4.914488	1.030050	0.102664
6	6	0	-3.638138	1.566372	0.215452
7	6	0	-0.343369	-0.023808	0.041654
8	1	0	-4.190389	-2.265570	-0.393006
9	1	0	-5.768902	1.696248	0.180884
10	1	0	-3.502670	2.630922	0.371246
11	6	0	1.095513	-0.001856	0.047600
12	6	0	1.816815	-1.130057	0.515003
13	6	0	1.851380	1.074426	-0.483129
14	6	0	3.192759	-1.171947	0.491024
15	1	0	1.279937	-1.972337	0.942350
16	6	0	3.228464	1.036804	-0.527400
17	1	0	1.348926	1.928397	-0.924879
18	6	0	3.955093	-0.084794	-0.029939
19	1	0	3.691184	-2.047370	0.886676
20	1	0	3.753952	1.872324	-0.971551
21	6	0	-6.551611	-0.873508	-0.229510
22	1	0	-6.565765	-1.954619	-0.391456
23	1	0	-7.126329	-0.660722	0.679501
24	1	0	-7.080544	-0.400097	-1.065006
25	6	0	-0.768859	2.357961	0.656473
26	1	0	0.229572	2.302445	1.086405
27	1	0	-0.774711	3.059355	-0.182659
28	1	0	-1.469021	2.700122	1.420871
29	7	0	-1.183103	1.017857	0.217446
30	7	0	5.313050	-0.119867	-0.057928
31	16	0	-1.219101	-1.503747	-0.247759
32	6	0	6.033654	-1.297900	0.424792
33	1	0	5.761324	-2.194179	-0.145329
34	1	0	7.104072	-1.133277	0.306493
35	1	0	5.832562	-1.480920	1.487235
36	6	0	6.072572	1.009829	-0.592728
37	1	0	5.854239	1.931936	-0.041263
38	1	0	7.137347	0.801396	-0.494143
39	1	0	5.853768	1.173922	-1.655191

#### Excited state

E(TD-HF/TD-KS) = -1166.66295958 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.485276	0.705638	0.151051
2	6	0	2.720020	-0.603807	-0.304510
3	6	0	3.985667	-1.178421	-0.252272
4	6	0	5.058511	-0.439342	0.265240
5	6	0	4.819005	0.874943	0.701113
6	6	0	3.555559	1.460886	0.646717
7	6	0	0.371933	0.205876	-0.726929
8	1	0	4.145093	-2.189039	-0.616892
9	1	0	5.648639	1.461231	1.086358
10	1	0	3.415825	2.484406	0.977009
11	6	0	-1.098464	0.103092	-0.411473
12	6	0	-2.042743	0.542507	-0.353229
13	6	0	-1.568868	-0.450095	0.795632
14	6	0	-3.405729	0.439631	-1.116488
15	1	0	-1.690424	0.954887	-2.292270
16	6	0	-2.921219	-0.568978	1.061494
17	1	0	-0.852076	-0.788152	1.536204
18	6	0	-3.873845	-0.125951	0.101128
19	1	0	-4.102761	0.755057	-1.882790
20	1	0	-3.245428	-0.971036	2.013091
21	6	0	6.437696	-1.048051	0.364832
22	1	0	6.569163	-1.863323	-0.353331
23	1	0	7.217364	-0.302928	0.176124
24	1	0	6.617241	-1.460572	1.366086
25	6	0	0.771530	2.495326	0.194722
26	1	0	-0.315497	2.578245	0.214577
27	1	0	1.159202	2.875707	1.142922
28	1	0	1.158439	3.113687	-0.625614
29	7	0	1.155370	1.098576	0.035473
30	7	0	-5.221946	-0.246298	0.345060
31	16	0	1.236496	-1.328744	-0.936086
32	6	0	-6.221308	0.418718	-0.491500
33	1	0	-6.457551	-0.197874	1.368510
34	1	0	-7.132079	0.554274	0.092975
35	1	0	-5.863701	1.395178	-0.817686
36	6	0	-5.733922	-1.054284	1.452801
37	1	0	-5.725514	-0.474680	2.384934
38	1	0	-6.762530	-1.340295	1.230974
39	1	0	-5.135897	-1.956944	1.579527

### Ph-DEQR



#### Excited state

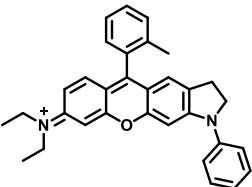
E(TD-HF/TD-KS) = -1461.87419949 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.661530	4.989292	-0.820717
2	6	0	-1.536119	3.604502	-0.932273
3	6	0	-1.070170	2.826812	0.140597
4	6	0	-0.733775	3.457978	1.361099
5	6	0	-0.866402	4.849408	1.453540
6	6	0	-1.321704	5.613911	0.378708
7	6	0	-0.950092	1.352119	-0.034866
8	6	0	-2.090182	0.513032	-0.029571
9	6	0	-1.952164	-0.889983	-0.240882
10	8	0	-0.711895	-1.448496	-0.459800
11	6	0	0.405269	-0.661232	-0.458591
12	6	0	0.336757	0.736633	-0.245649
13	6	0	1.613730	-1.319030	-0.692422
14	6	0	2.782981	-0.569579	-0.641127
15	6	0	2.777842	0.822308	-0.498365
16	6	0	1.553346	1.458521	-0.316451
17	6	0	-3.422638	0.957032	0.196804
18	6	0	-4.498718	0.096725	0.200204
19	6	0	-4.337498	-1.303889	-0.019734
20	6	0	-3.013010	-1.769583	-0.236374
21	7	0	-5.407780	-2.160727	-0.023822
22	6	0	-5.264151	-3.578593	-0.366296
23	6	0	-6.763830	-1.715014	0.315036
24	6	0	-7.556969	-1.184010	-0.884551

25	6	0	-4.915201	-4.469571	0.832172
26	6	0	-0.262229	2.660403	2.556262
27	7	0	4.089234	-1.119872	-1.005361
28	6	0	4.498108	-0.561378	-2.310321
29	6	0	4.698884	0.980817	-2.143065
30	6	0	4.079440	1.530739	-0.819709
31	6	0	4.961688	-1.500136	-0.055174
32	6	0	4.474154	-1.849282	1.257734
33	6	0	5.348123	-2.258508	2.239019
34	6	0	6.725015	-2.368243	1.969074
35	6	0	7.221024	-2.050647	0.684051
36	6	0	6.374611	-1.623466	-0.310468
37	1	0	-2.021959	5.572125	-1.663522
38	1	0	-1.797903	3.109838	-1.864030
39	1	0	-0.616031	5.339470	2.391301
40	1	0	-1.416028	6.691234	0.482258
41	1	0	1.615093	-2.388202	-0.874377
42	1	0	1.512006	2.542464	-0.278653
43	1	0	-3.590218	2.014810	0.366425
44	1	0	-5.484942	0.512560	0.360093
45	1	0	-2.792355	-2.817579	-0.387944
46	1	0	-6.214041	-3.902424	-0.804316
47	1	0	-4.517580	-3.683356	-1.159557
48	1	0	-7.283802	-2.574056	0.752052
49	1	0	-6.709501	-0.964668	1.109126
50	1	0	-8.565105	-0.891339	-0.571053
51	1	0	-7.069677	-0.311731	-1.331842
52	1	0	-7.653957	-1.949963	-1.661771
53	1	0	-4.843171	-5.516539	0.517389
54	1	0	-3.960264	-4.178042	1.280980
55	1	0	-5.685586	-4.402093	1.607888
56	1	0	0.718037	2.200314	2.378556
57	1	0	-0.174075	3.298737	3.440325
58	1	0	-0.956731	1.846620	2.794842
59	1	0	3.671968	-0.775747	-2.990600
60	1	0	5.383008	-1.066424	-2.698583
61	1	0	4.235921	1.475562	-3.001779
62	1	0	5.765986	1.225147	-2.172399
63	1	0	3.918251	2.608064	-0.914544
64	1	0	4.801858	1.402172	-0.003688
65	1	0	3.411623	-1.806171	1.446682
66	1	0	4.968588	-2.521059	3.220329
67	1	0	7.405919	-2.707408	2.741835
68	1	0	8.283753	-2.135295	0.484056
69	1	0	6.778375	-1.363381	-1.278969

24	6	0	-6.715655	-2.502534	-1.422855
25	6	0	-3.996149	-4.725439	1.461496
26	7	0	4.519052	0.058889	0.317769
27	6	0	5.109585	1.359176	0.707377
28	6	0	4.103120	2.408878	0.175646
29	6	0	5.253538	-1.053162	0.000167
30	6	0	-2.367204	2.957798	2.134681
31	6	0	6.583446	-1.188714	0.496773
32	6	0	7.337217	-2.304393	0.181839
33	6	0	6.811740	-3.320486	-0.636877
34	6	0	5.509672	-3.191489	-1.144377
35	6	0	4.736410	-2.083930	-0.841326
36	1	0	-1.138230	5.420046	-2.540810
37	1	0	-0.514133	3.048616	-2.200460
38	1	0	-2.890702	5.495030	1.382895
39	1	0	-2.348047	6.646478	-0.734517
40	1	0	2.284392	-1.763894	0.363995
41	1	0	1.266452	3.105318	-0.019609
42	1	0	-3.704103	1.647640	-0.368729
43	1	0	-5.267320	-0.193611	-0.333699
44	1	0	-1.954636	-2.965773	0.207206
45	1	0	-4.997446	-4.793568	-0.457944
46	1	0	-3.320889	-4.311378	-0.569421
47	1	0	-6.564019	-3.425436	0.530614
48	1	0	-6.355057	-1.691945	0.567844
49	1	0	-7.801756	-2.374545	-1.361564
50	1	0	-6.300963	-1.658862	-1.983756
51	1	0	-6.514837	-3.416720	-1.991573
52	1	0	-3.701205	-5.779871	1.428348
53	1	0	-3.209658	-4.164170	1.975801
54	1	0	-4.910911	-4.648844	2.058690
55	1	0	5.193627	1.419336	1.801351
56	1	0	6.105299	1.463532	0.273138
57	1	0	4.405653	2.774379	-0.814757
58	1	0	4.038410	3.274205	0.840728
59	1	0	-1.513707	2.396810	2.531527
60	1	0	-2.648203	3.711923	2.875442
61	1	0	-3.202236	2.250885	2.053270
62	1	0	6.990566	-0.431689	-0.157092
63	1	0	8.341369	-2.399671	0.583589
64	1	0	7.410709	-4.192476	-0.878362
65	1	0	5.106491	-3.957762	-1.799592
66	1	0	3.756145	-1.971655	-1.286563

## Ph-DEIR



22	7	0	-5.297442	-1.789569	-0.035027
23	6	0	-0.873839	2.805156	2.345518
24	1	0	-0.045716	5.136882	-2.483397
25	1	0	-0.098388	2.665243	-2.298635
26	1	0	-0.745620	5.445040	1.746953
27	1	0	-0.376049	6.531135	-0.441904
28	1	0	-2.770432	-2.785670	0.013830
29	1	0	-5.102557	0.892484	-0.162619
30	1	0	-3.049428	2.173294	-0.192306
31	1	0	2.094014	2.084351	-0.157572
32	1	0	4.120206	0.709503	-0.122290
33	1	0	1.670337	-2.870902	-0.007196
34	1	0	3.993099	-2.977624	-0.144863
35	1	0	-1.831442	2.272400	2.395697
36	1	0	-0.089512	2.078487	2.588568
37	1	0	-0.878235	3.564741	3.131936
38	6	0	-6.622434	-1.151910	0.057614
39	1	0	-7.271960	-1.854223	0.589012
40	1	0	-6.553004	-0.267272	0.695676
41	6	0	-5.304778	-3.260584	-0.089990
42	1	0	-6.242849	-3.554235	-0.570731
43	1	0	-4.505896	-3.596777	-0.756712
44	6	0	-5.191541	-3.922172	1.287576
45	1	0	-5.228963	-5.011551	1.182002
46	1	0	-4.253327	-3.657474	1.785428
47	1	0	-6.017037	-3.618073	1.939715
48	6	0	-7.228836	-0.805387	-1.305823
49	1	0	-6.609876	-0.084422	-1.849451
50	1	0	-7.332732	-1.699017	-1.930306
51	1	0	-8.224728	-0.370220	-1.171295
52	6	0	5.535316	-1.597800	-0.021635
53	6	0	6.035407	-0.715295	0.944339
54	6	0	6.397164	-2.167047	-0.966527
55	6	0	7.390094	-0.382238	0.938790
56	1	0	5.374228	-0.315580	1.706979
57	6	0	7.753183	-1.842559	-0.951793
58	1	0	6.003698	-2.851568	-1.713472
59	6	0	8.251655	-0.943916	-0.005857
60	1	0	7.774744	0.302420	1.688899
61	1	0	8.417898	-2.287328	-1.686286
62	1	0	9.307031	-0.689249	0.000164

$\phi = 10^\circ$

E(RB3LYP) = -1345.19576315      A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.264952	4.693790	-1.504925
2	6	0	-0.286170	3.302180	-1.418088
3	6	0	-0.478815	2.666211	-0.182184
4	6	0	-0.642423	3.428859	0.995766
5	6	0	-0.610420	4.824741	0.882198
6	6	0	-0.428213	5.456195	-0.348654
7	6	0	-0.500814	1.173278	-0.145651
8	6	0	0.704862	0.434938	-0.159438
9	6	0	0.653121	-0.990982	-0.137021
10	8	0	-0.540349	-1.642890	-0.097949
11	6	0	-1.716499	-0.956791	-0.089784
12	6	0	-1.721707	0.469562	-0.114952
13	6	0	-2.867563	-1.715982	-0.050762
14	6	0	-4.139876	-1.086128	-0.039567
15	6	0	-4.162312	0.354238	-0.080458
16	6	0	-3.008028	1.086257	-0.117909
17	6	0	2.005187	1.020352	-0.193589
18	6	0	3.143459	0.258212	-0.200378
19	6	0	3.061882	-1.169999	-0.170542
20	6	0	1.787556	-1.777307	-0.143992
21	7	0	4.169876	-1.961029	-0.201204
22	7	0	-5.289352	-1.805124	-0.000773
23	6	0	-0.834023	2.777231	2.347234
24	1	0	-0.120006	5.174363	-2.467769
25	1	0	-0.159445	2.700372	-2.314114
26	1	0	-0.727513	5.425115	1.780620
27	1	0	-0.409955	6.540841	-0.401536
28	1	0	-2.757983	-2.790755	-0.009157
29	1	0	-5.107689	0.879223	-0.107842
30	1	0	-3.060556	2.168768	-0.162446
31	1	0	2.082522	2.101274	-0.229455
32	1	0	4.114815	0.733904	-0.251054
33	1	0	1.682059	-2.857221	-0.116836
34	1	0	4.004030	-2.949587	-0.345171
35	1	0	-1.789395	2.241865	2.410881
36	1	0	-0.043361	2.049053	2.563763
37	1	0	-0.822937	3.526322	3.143592

38	6	0	-6.615464	-1.174508	0.120362
39	1	0	-7.251660	-1.883346	0.659159
40	1	0	-6.538666	-0.293580	0.762630
41	6	0	-5.290726	-3.275800	-0.065565
42	1	0	-6.237336	-3.571096	-0.528111
43	1	0	-4.504525	-3.603573	-0.751328
44	6	0	-5.144737	-3.945463	1.305063
45	1	0	-5.178160	-5.034367	1.193466
46	1	0	-4.197699	-3.678191	1.784414
47	1	0	-5.957968	-3.650055	1.976321
48	6	0	-7.248575	-0.822629	-1.229471
49	1	0	-6.643565	-0.094875	-1.779708
50	1	0	-7.359060	-1.712909	-1.857556
51	1	0	-8.244141	-0.393786	-1.073925
52	6	0	5.537106	-1.582560	-0.070762
53	6	0	5.960271	-0.714113	0.943992
54	6	0	6.473226	-2.150795	-0.943625
55	6	0	7.313507	-0.395664	1.058751
56	1	0	5.241154	-0.313807	1.651749
57	6	0	7.825594	-1.841205	-0.807945
58	1	0	6.138958	-2.822803	-1.729720
59	6	0	8.248931	-0.956805	0.186871
60	1	0	7.637841	0.277604	1.846742
61	1	0	8.547006	-2.285639	-1.487036
62	1	0	9.302050	-0.712790	0.287006

$\phi = 20^\circ$

E(RB3LYP) = -1345.19544273      A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.454290	4.727540	-1.490287
2	6	0	-0.468245	3.334128	-1.429596
3	6	0	-0.496572	2.674416	-0.191925
4	6	0	-0.507677	3.412964	1.012003
5	6	0	-0.491243	4.810768	0.923588
6	6	0	-0.465965	5.466628	-0.307816
7	6	0	-0.512145	1.180365	-0.177131
8	6	0	0.695288	0.446493	-0.223105
9	6	0	0.648427	-0.979244	-0.214067
10	8	0	-0.541889	-1.635436	-0.157611
11	6	0	-1.719910	-0.953602	-0.117948
12	6	0	-1.729681	0.473277	-0.128574
13	6	0	-2.867579	-1.716270	-0.059214
14	6	0	-4.141032	-1.089817	-0.010863
15	6	0	-4.168002	0.350991	-0.031817
16	6	0	-3.017058	1.086841	-0.087946
17	6	0	1.991671	1.038209	-0.286818
18	6	0	3.131807	0.280000	-0.325081
19	6	0	3.056054	-1.148799	-0.296863
20	6	0	1.785837	-1.761664	-0.250775
21	7	0	4.168620	-1.930727	-0.386231
22	7	0	-5.287180	-1.812542	0.047038
23	6	0	-0.531935	2.731415	2.361890
24	1	0	-0.433657	5.227399	-2.454009
25	1	0	-0.458920	2.750636	-2.346452
26	1	0	-0.497196	5.393005	1.841359
27	1	0	-0.453999	6.552134	-0.341253
28	1	0	-2.754417	-2.791074	-0.030263
29	1	0	-5.114931	0.873768	-0.025071
30	1	0	-3.072693	2.169744	-0.112452
31	1	0	2.062854	2.119618	-0.325363
32	1	0	4.100745	0.757844	-0.401199
33	1	0	1.685186	-2.842150	-0.229993
34	1	0	4.003708	-2.917337	-0.545093
35	1	0	-1.437378	2.127251	2.497172
36	1	0	0.324700	2.059283	2.493592
37	1	0	-0.502415	3.467881	3.169418
38	6	0	-6.612523	-1.187454	0.202431
39	1	0	-7.234804	-1.903730	0.747539
40	1	0	-6.525280	-0.312571	0.851493
41	6	0	-5.285538	-3.282753	-0.029788
42	1	0	-6.242302	-3.577584	-0.471119
43	1	0	-4.515453	-3.602474	-0.737280
44	6	0	-5.103443	-3.962088	1.331786
45	1	0	-5.135573	-5.050259	1.213029
46	1	0	-4.145820	-3.694455	1.789353
47	1	0	-5.900942	-3.674572	2.025005
48	6	0	-7.274800	-0.824999	-1.130453
49	1	0	-6.684315	-0.089235	-1.685799
50	1	0	-7.394517	-1.709640	-1.764721
51	1	0	-8.268660	-0.401988	-0.950088
52	6	0	5.523550	-1.574340	-0.131432
53	6	0	5.874563	-0.729617	0.929901

54	6	0	6.520346	-2.139313	-0.937268
55	6	0	7.218240	-0.433555	1.159507
56	1	0	5.106788	-0.329341	1.584445
57	6	0	7.860939	-1.852381	-0.686761
58	1	0	6.241487	-2.791133	-1.761058
59	6	0	8.214073	-0.992395	0.355922
60	1	0	7.486160	0.220971	1.983691
61	1	0	8.629051	-2.294708	-1.314020
62	1	0	9.258665	-0.765367	0.545371

$\varphi = 30^\circ$

E(RB3LYP) = -1345.19460538 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.505690	4.755278	-1.468318
2	6	0	-0.507962	3.361166	-1.424845
3	6	0	-0.512981	2.686027	-0.195194
4	6	0	-0.511844	3.409476	1.017917
5	6	0	-0.507643	4.808358	0.946691
6	6	0	-0.505670	5.479568	-0.276662
7	6	0	-0.517020	1.191891	-0.198916
8	6	0	0.695663	0.467957	-0.276192
9	6	0	0.659299	-0.957476	-0.285284
10	8	0	-0.524401	-1.623746	-0.214531
11	6	0	-1.706710	-0.952217	-0.143908
12	6	0	-1.727508	0.474795	-0.137043
13	6	0	-2.847112	-1.724577	-0.072522
14	6	0	-4.124238	-1.108695	0.006684
15	6	0	-4.162587	0.332221	0.002929
16	6	0	-3.018792	1.077756	-0.065652
17	6	0	1.985839	1.071448	-0.356450
18	6	0	3.129935	0.321664	-0.427254
19	6	0	3.065529	-1.107687	-0.411699
20	6	0	1.802597	-1.731224	-0.352394
21	7	0	4.186251	-1.873047	-0.562001
22	7	0	-5.263469	-1.840798	0.077417
23	6	0	-0.510749	2.711139	2.359424
24	1	0	-0.503153	5.267167	-2.425916
25	1	0	-0.507638	2.789178	-2.348963
26	1	0	-0.504328	5.379170	1.871626
27	1	0	-0.502514	6.565458	-0.296711
28	1	0	-2.725251	-2.798715	-0.058621
29	1	0	-5.113215	0.847351	0.033369
30	1	0	-3.083095	2.160396	-0.076637
31	1	0	2.047631	2.153696	-0.385578
32	1	0	4.094884	0.805708	-0.518047
33	1	0	1.710553	-2.812604	-0.342987
34	1	0	4.022191	-2.855536	-0.747771
35	1	0	-1.412368	2.103179	2.503203
36	1	0	0.349545	2.039525	2.467598
37	1	0	-0.468682	3.437610	3.175391
38	6	0	-6.590950	-1.227867	0.261729
39	1	0	-7.197863	-1.954483	0.810447
40	1	0	-6.499539	-0.358656	0.917729
41	6	0	-5.251884	-3.310194	-0.014315
42	1	0	-6.214571	-3.608227	-0.440262
43	1	0	-4.492999	-3.616767	-0.739500
44	6	0	-5.038384	-4.001074	1.336863
45	1	0	-5.064125	-5.088270	1.208174
46	1	0	-4.074278	-3.729950	1.778455
47	1	0	-5.824722	-3.726592	2.047911
48	6	0	-7.278839	-0.858100	-1.056048
49	1	0	-6.704355	-0.111621	-1.613886
50	1	0	-7.401643	-1.737467	-1.696977
51	1	0	-8.273107	-0.445728	-0.854583
52	6	0	5.520154	-1.552495	-0.178586
53	6	0	5.797073	-0.746721	0.933614
54	6	0	6.570898	-2.108436	-0.920100
55	6	0	7.122209	-0.482966	1.280619
56	1	0	4.985940	-0.349900	1.535763
57	6	0	7.890722	-1.854325	-0.552666
58	1	0	6.349769	-2.727398	-1.785704
59	6	0	8.171624	-1.034390	0.543122
60	1	0	7.331925	0.141105	2.144390
61	1	0	8.700161	-2.290253	-1.130518
62	1	0	9.200696	-0.832270	0.823686

$\varphi = 40^\circ$

E(RB3LYP) = -1345.19319560 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z

1	6	0	-0.559066	4.789155	-1.442462
2	6	0	-0.542845	3.394748	-1.416557
3	6	0	-0.539002	2.704121	-0.195468
4	6	0	-0.546123	3.412092	1.026740
5	6	0	-0.559771	4.811723	0.973036
6	6	0	-0.567631	5.498272	-0.241733
7	6	0	-0.524363	1.210379	-0.218865
8	6	0	0.697007	0.503064	-0.328385
9	6	0	0.677688	-0.921580	-0.358332
10	8	0	-0.495548	-1.604265	-0.275763
11	6	0	-1.684673	-0.949911	-0.172224
12	6	0	-1.723448	0.476841	-0.144639
13	6	0	-2.813388	-1.738097	-0.090033
14	6	0	-4.096557	-1.140092	0.021892
15	6	0	-4.153489	0.300493	0.038277
16	6	0	-3.021244	1.061858	-0.041735
17	6	0	1.977574	1.125035	-0.421439
18	6	0	3.128651	0.389511	-0.524844
19	6	0	3.082237	-1.040018	-0.525376
20	6	0	1.830340	-1.680491	-0.456432
21	7	0	4.214617	-1.781731	-0.733534
22	7	0	-5.224628	-1.887557	0.104082
23	6	0	-0.533933	2.697267	2.359512
24	1	0	-0.563852	5.313048	-2.393528
25	1	0	-0.535583	2.834513	-2.347807
26	1	0	-0.562225	5.370904	1.905051
27	1	0	-0.578355	6.584272	-0.248048
28	1	0	-2.677615	-2.810611	-0.094120
29	1	0	-5.110033	0.802470	0.093146
30	1	0	-3.099751	2.143619	-0.037883
31	1	0	2.024891	2.208216	-0.437692
32	1	0	4.087349	0.884388	-0.627075
33	1	0	1.751945	-2.762943	-0.460896
34	1	0	4.050451	-2.756139	-0.960532
35	1	0	-1.434407	2.087621	2.503632
36	1	0	0.327159	2.024445	2.452316
37	1	0	-0.485170	3.413773	3.183860
38	6	0	-6.556562	-1.294415	0.319781
39	1	0	-7.143683	-2.035678	0.870426
40	1	0	-6.464579	-0.432076	0.984632
41	6	0	-5.196250	-3.355450	-0.007664
42	1	0	-6.162927	-3.660053	-0.419642
43	1	0	-4.447311	-3.642614	-0.750880
44	6	0	-4.948772	-4.061126	1.330007
45	1	0	-4.963068	-5.146750	1.187199
46	1	0	-3.980090	-3.783366	1.757218
47	1	0	-5.725148	-3.806265	2.059087
48	6	0	-7.272766	-0.918071	-0.980900
49	1	0	-6.718681	-0.156741	-1.539320
50	1	0	-7.394941	-1.791069	-1.630559
51	1	0	-8.268839	-0.522171	-0.756655
52	6	0	5.518926	-1.517721	-0.222911
53	6	0	5.726276	-0.751560	0.931337
54	6	0	6.611978	-2.083036	-0.893459
55	6	0	7.025351	-0.540228	1.394158
56	1	0	4.881073	-0.344017	1.476644
57	6	0	7.903146	-1.881842	-0.410836
58	1	0	6.445991	-2.668223	-1.794222
59	6	0	8.116257	-1.103288	0.729712
60	1	0	7.180141	0.052773	2.290830
61	1	0	8.744615	-2.326111	-0.934060
62	1	0	9.123820	-0.941881	1.100197

$\varphi = 50^\circ$

E(RB3LYP) = -1345.19119457 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.626849	4.827536	-1.412375
2	6	0	-0.586126	3.433498	-1.403758
3	6	0	-0.574081	2.727752	-0.191279
4	6	0	-0.595849	3.420062	1.039717
5	6	0	-0.633186	4.819858	1.003233
6	6	0	-0.650456	5.521290	-0.202877
7	6	0	-0.534312	1.235125	-0.234777
8	6	0	0.698549	0.550668	-0.376877
9	6	0	0.702241	-0.872404	-0.429624
10	8	0	-0.457005	-1.577024	-0.338275
11	6	0	-1.654863	-0.946266	-0.200826
12	6	0	-1.717735	0.479495	-0.149065
13	6	0	-2.767873	-1.755511	-0.110781
14	6	0	-4.058803	-1.182175	0.035372
15	6	0	-4.140469	0.257228	0.076766

16	6	0	-3.023921	1.039744	-0.012869
17	6	0	1.966006	1.197114	-0.479994
18	6	0	3.126747	0.481472	-0.615763
19	6	0	3.104509	-0.947474	-0.634554
20	6	0	1.867237	-1.610543	-0.558644
21	7	0	4.251941	-1.658796	-0.896375
22	7	0	-5.171909	-1.950083	0.125750
23	6	0	-0.572549	2.689420	2.363772
24	1	0	-0.638487	5.363081	-2.356856
25	1	0	-0.566735	2.885162	-2.341882
26	1	0	-0.646298	5.367325	1.942081
27	1	0	-0.679683	6.606934	-0.195649
28	1	0	-2.613774	-2.825206	-0.136138
29	1	0	-5.104536	0.740940	0.157761
30	1	0	-3.121355	2.119750	0.008884
31	1	0	1.994164	2.281000	-0.481050
32	1	0	4.076861	0.991480	-0.727175
33	1	0	1.807186	-2.693950	-0.579126
34	1	0	4.087560	-2.619182	-1.179241
35	1	0	-1.469280	2.073842	2.506257
36	1	0	0.292276	2.019801	2.443641
37	1	0	-0.522482	3.396456	3.196166
38	6	0	-6.509870	-1.383965	0.375397
39	1	0	-7.073605	-2.144437	0.924257
40	1	0	-6.420483	-0.531123	1.052663
41	6	0	-5.121197	-3.415130	-0.014042
42	1	0	-6.089911	-3.728102	-0.414786
43	1	0	-4.380958	-3.675638	-0.775522
44	6	0	-4.838488	-4.141401	1.305486
45	1	0	-4.836697	-5.224148	1.141807
46	1	0	-3.867431	-3.855158	1.721565
47	1	0	-5.606367	-3.914285	2.052498
48	6	0	-7.255991	-0.999171	-0.905848
49	1	0	-6.725668	-0.218833	-1.461109
50	1	0	-7.374589	-1.863323	-1.567859
51	1	0	-8.254652	-0.625019	-0.657169
52	6	0	5.517501	-1.472845	-0.264586
53	6	0	5.660966	-0.752374	0.927770
54	6	0	6.639368	-2.059428	-0.866463
55	6	0	6.925703	-0.611489	1.500339
56	1	0	4.792190	-0.324774	1.417797
57	6	0	7.893542	-1.928930	-0.275155
58	1	0	6.524721	-2.606291	-1.798844
59	6	0	8.044172	-1.198095	0.906403
60	1	0	7.029972	-0.054099	2.426715
61	1	0	8.756543	-2.390722	-0.745550
62	1	0	9.023800	-1.091497	1.361837

$\varphi = 60^\circ$

E(RB3LYP) = -1345.18860126 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.710347	4.869450	-1.375769
2	6	0	-0.639364	3.476724	-1.384788
3	6	0	-0.618062	2.755698	-0.181301
4	6	0	-0.659008	3.431364	1.058476
5	6	0	-0.725819	4.830452	1.039531
6	6	0	-0.753670	5.546825	-0.157535
7	6	0	-0.546794	1.265250	-0.245458
8	6	0	0.700024	0.609892	-0.419137
9	6	0	0.732694	-0.810610	-0.494971
10	8	0	-0.408947	-1.542259	-0.397226
11	6	0	-1.617297	-0.941341	-0.227595
12	6	0	-1.710225	0.482300	-0.150194
13	6	0	-2.710661	-1.776302	-0.133137
14	6	0	-4.010946	-1.234162	0.045303
15	6	0	-4.123185	0.202740	0.114326
16	6	0	-3.026390	1.011168	0.018159
17	6	0	1.950528	1.286458	-0.530322
18	6	0	3.123495	0.596449	-0.697503
19	6	0	3.131645	-0.830736	-0.735417
20	6	0	1.912778	-1.521861	-0.653928
21	7	0	4.297601	-1.505397	-1.045056
22	7	0	-5.105454	-2.026984	0.139480
23	6	0	-0.622579	2.685114	2.373543
24	1	0	-0.729620	5.416723	-2.313362
25	1	0	-0.604160	2.941111	-2.329773
26	1	0	-0.753188	5.365481	1.985202
27	1	0	-0.805903	6.631416	-0.136483
28	1	0	-2.533928	-2.841700	-0.180891
29	1	0	-5.096117	0.663209	0.220618
30	1	0	-3.147115	2.088220	0.059578
31	1	0	1.954941	2.370503	-0.515098

32	1	0	4.062402	1.125721	-0.816776
33	1	0	1.875971	-2.605819	-0.691371
34	1	0	4.134205	-2.443072	-1.398411
35	1	0	-1.511472	2.057410	2.512249
36	1	0	0.250431	2.025018	2.442493
37	1	0	-0.577888	3.382866	3.214023
38	6	0	-6.451092	-1.494742	0.421464
39	1	0	-6.989224	-2.277732	0.964241
40	1	0	-6.368792	-0.653344	1.113737
41	6	0	-5.026773	-3.487601	-0.032540
42	1	0	-5.994977	-3.811828	-0.425473
43	1	0	-4.293174	-3.716077	-0.810494
44	6	0	-4.709066	-4.236137	1.266368
45	1	0	-4.685931	-5.314591	1.077980
46	1	0	-3.738561	-3.937973	1.675306
47	1	0	-5.470792	-4.043322	2.029107
48	6	0	-7.225751	-1.101675	-0.840236
49	1	0	-6.721044	-2.299688	-1.388480
50	1	0	-7.336926	-1.955307	-1.517015
51	1	0	-8.227888	-0.753820	-0.568518
52	6	0	5.514834	-1.418994	-0.303065
53	6	0	5.599535	-0.754747	0.926621
54	6	0	6.652697	-2.033001	-0.845142
55	6	0	6.821630	-0.700012	1.598602
56	1	0	4.717350	-0.302075	1.367814
57	6	0	7.861828	-1.988559	-0.155963
58	1	0	6.586261	-2.533784	-1.807738
59	6	0	7.954644	-1.315820	1.065603
60	1	0	6.879350	-0.185816	2.553652
61	1	0	8.736463	-2.472169	-0.580858
62	1	0	8.900062	-1.276322	1.597617

$\varphi = 70^\circ$

E(RB3LYP) = -1345.18552669 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.824329	4.917008	-1.326344
2	6	0	-0.714618	3.527176	-1.356367
3	6	0	-0.675745	2.788717	-0.163778
4	6	0	-0.736305	3.443954	1.086179
5	6	0	-0.841400	4.840841	1.088119
6	6	0	-0.887855	5.574244	-0.097975
7	6	0	-0.563769	1.302277	-0.251748
8	6	0	0.700542	0.684994	-0.455064
9	6	0	0.770617	-0.731342	-0.556752
10	8	0	-0.348170	-1.496997	-0.455739
11	6	0	-1.569505	-0.934681	-0.255484
12	6	0	-1.701225	0.485039	-0.151370
13	6	0	-2.637216	-1.801766	-0.159053
14	6	0	-3.949277	-1.299863	0.048725
15	6	0	-4.100920	0.132542	0.145652
16	6	0	-3.029751	0.973354	0.046476
17	6	0	1.928665	1.399343	-0.569648
18	6	0	3.117812	0.743508	-0.767202
19	6	0	3.164432	-0.679854	-0.830083
20	6	0	1.969265	-1.406672	-0.746075
21	7	0	4.353571	-1.310441	-1.178992
22	7	0	-5.019507	-2.123940	0.143742
23	6	0	-0.678575	2.679866	2.390238
24	1	0	-0.857468	5.477715	-2.255554
25	1	0	-0.663325	3.007214	-2.309324
26	1	0	-0.883686	5.360565	2.041722
27	1	0	-0.969775	6.656544	-0.060514
28	1	0	-2.431300	-2.860690	-0.229061
29	1	0	-5.084785	0.562786	0.275052
30	1	0	-3.180011	2.045651	0.108462
31	1	0	1.902968	2.482557	-0.534331
32	1	0	4.041635	1.298150	-0.890854
33	1	0	1.962917	-2.490319	-0.803484
34	1	0	4.195697	-2.211115	-1.621529
35	1	0	-1.554718	2.033685	2.525265
36	1	0	0.207164	2.035668	2.445319
37	1	0	-0.642368	3.366581	3.240151
38	6	0	-6.375673	-1.634863	0.453512
39	1	0	-6.884679	-2.443291	0.986837
40	1	0	-6.307607	-0.805538	1.161710
41	6	0	-4.903415	-3.578598	-0.057978
42	1	0	-5.867577	-3.921153	-0.445170
43	1	0	-4.174125	-3.771616	-0.849399
44	6	0	-4.548793	-4.343280	1.221724
45	1	0	-4.497577	-5.416554	1.010777
46	1	0	-3.582081	-4.026151	1.625370
47	1	0	-5.306225	-4.188040	1.997151

48	6	0	-7.176975	-1.238532	-0.790480
49	1	0	-6.701137	-0.412681	-1.328994
50	1	0	-7.274149	-2.081526	-1.482570
51	1	0	-8.184378	-0.923298	-0.499241
52	6	0	5.510812	-1.347777	-0.340770
53	6	0	5.539143	-0.757248	0.928257
54	6	0	6.652038	-1.996165	-0.833909
55	6	0	6.707157	-0.813968	1.690692
56	1	0	4.653816	-0.273765	1.328799
57	6	0	7.805129	-2.062385	-0.056413
58	1	0	6.632809	-2.437803	-1.827226
59	6	0	7.841641	-1.466429	1.207448
60	1	0	6.719951	-0.356550	2.675884
61	1	0	8.681438	-2.573126	-0.444695
62	1	0	8.744050	-1.513898	1.808940

$\phi = 80^\circ$

E(RB3LYP) = -1345.18219540 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.968226	4.964346	-1.267548
2	6	0	-0.813072	3.579599	-1.320871
3	6	0	-0.745032	2.823595	-0.140514
4	6	0	-0.820815	3.455997	1.120394
5	6	0	-0.971342	4.848478	1.145478
6	6	0	-1.047545	5.599041	-0.028256
7	6	0	-0.584902	1.343548	-0.252991
8	6	0	0.699396	0.771864	-0.482105
9	6	0	0.814565	-0.638624	-0.604942
10	8	0	-0.276267	-1.443601	-0.500756
11	6	0	-1.512517	-0.926798	-0.277351
12	6	0	-1.690724	0.487081	-0.150592
13	6	0	-2.549274	-1.830418	-0.181498
14	6	0	-3.875238	-1.375718	0.046447
15	6	0	-4.073911	0.050013	0.167278
16	6	0	-3.033448	0.927607	0.069550
17	6	0	1.899231	1.529883	-0.600420
18	6	0	3.107622	0.915540	-0.824956
19	6	0	3.199959	-0.501524	-0.909944
20	6	0	2.034220	-1.270355	-0.820601
21	7	0	4.416288	-1.084054	-1.285439
22	7	0	-4.916225	-2.235506	0.137600
23	6	0	-0.730847	2.673753	2.411858
24	1	0	-1.023967	5.538681	-2.187281
25	1	0	-0.749343	3.077197	-2.282463
26	1	0	-1.025532	5.351012	2.107630
27	1	0	-1.164507	6.677325	0.027292
28	1	0	-2.308782	-2.880725	-0.269209
29	1	0	-5.070358	0.444354	0.313416
30	1	0	-3.218398	1.993233	0.149369
31	1	0	1.837534	2.610851	-0.546610
32	1	0	4.012052	1.500390	-0.953418
33	1	0	2.064963	-2.352534	-0.894417
34	1	0	4.269847	-1.931703	-1.826739
35	1	0	-1.589179	2.003820	2.545767
36	1	0	0.171342	2.051502	2.448744
37	1	0	-0.703425	3.348316	3.271759
38	6	0	-6.286170	-1.796527	0.463419
39	1	0	-6.765243	-2.630853	0.984219
40	1	0	-6.241340	-0.978503	1.186417
41	6	0	-4.754021	-3.682883	-0.086822
42	1	0	-5.709146	-4.050495	-0.473241
43	1	0	-4.024127	-3.840097	-0.885469
44	6	0	-4.366452	-4.454065	1.179187
45	1	0	-4.282671	-5.521900	0.951842
46	1	0	-3.407436	-4.112432	1.581244
47	1	0	-5.123116	-4.334561	1.961624
48	6	0	-7.106562	-1.404524	-0.769478
49	1	0	-6.660376	-0.554552	-1.295658
50	1	0	-7.180663	-2.237997	-1.475777
51	1	0	-8.121795	-1.126888	-0.467483
52	6	0	5.503060	-1.263329	-0.373503
53	6	0	5.487249	-0.742355	0.925735
54	6	0	6.627278	-1.968422	-0.826669
55	6	0	6.592197	-0.927652	1.758831
56	1	0	4.615742	-0.209864	1.293407
57	6	0	7.716262	-2.160938	0.019142
58	1	0	6.646075	-2.356321	-1.842406
59	6	0	7.707906	-1.637666	1.315270
60	1	0	6.569578	-0.522934	2.766731
61	1	0	8.578371	-2.715199	-0.340379
62	1	0	8.560524	-1.784691	1.970843

$\phi = 90^\circ$

E(RB3LYP) = -1345.17910878 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.574728	4.925485	-1.132346
2	6	0	-1.385698	3.545373	-1.190342
3	6	0	-0.826161	2.854345	-0.103630
4	6	0	-0.462601	3.546925	1.073761
5	6	0	-0.673608	4.931149	1.109128
6	6	0	-1.216005	5.619162	0.023029
7	6	0	-0.626533	1.381791	-0.229008
8	6	0	0.671580	0.843952	-0.484216
9	6	0	0.821212	-0.560347	-0.616754
10	8	0	-0.246547	-1.395223	-0.503708
11	6	0	-1.492935	-0.913175	-0.266205
12	6	0	-1.707104	0.496071	-0.122305
13	6	0	-2.503523	-1.844788	-0.165117
14	6	0	-3.837503	-1.428761	0.090050
15	6	0	-4.068918	-0.011501	0.251646
16	6	0	-3.054795	0.894943	0.150598
17	6	0	1.840426	1.637151	-0.649670
18	6	0	3.060799	1.056025	-0.907547
19	6	0	3.191010	-0.355216	-0.989558
20	6	0	2.054071	-1.157683	-0.865022
21	7	0	4.426751	-0.901882	-1.391875
22	7	0	-4.854258	-2.315985	0.177813
23	6	0	0.115697	2.834626	2.276367
24	1	0	-1.999431	5.450176	-1.982743
25	1	0	-1.658493	2.997720	-2.088489
26	1	0	-0.408781	5.476770	2.010949
27	1	0	-1.361750	6.693667	0.083180
28	1	0	-2.236126	-2.887280	-0.266865
29	1	0	-5.069468	0.352380	0.441873
30	1	0	-3.263855	1.951535	0.273079
31	1	0	1.745936	2.716599	-0.607631
32	1	0	3.943712	1.664300	-1.071731
33	1	0	2.114407	-2.238190	-0.944330
34	1	0	4.285884	-1.683427	-2.026623
35	1	0	-0.498748	1.978124	2.578164
36	1	0	1.125033	2.453051	2.079743
37	1	0	0.182640	3.512546	3.131408
38	6	0	-6.231509	-1.918849	0.527858
39	1	0	-6.685660	-2.778779	1.028690
40	1	0	-6.199808	-1.120726	1.273362
41	6	0	-4.658602	-3.754712	-0.076653
42	1	0	-5.607939	-4.137532	-0.462445
43	1	0	-3.932011	-3.878168	-0.884037
44	6	0	-4.241671	-4.539921	1.171134
45	1	0	-4.136737	-5.601242	0.923159
46	1	0	-3.286396	-4.184644	1.570314
47	1	0	-4.993054	-4.451498	1.962709
48	6	0	-7.071502	-1.512643	-0.687035
49	1	0	-6.650111	-0.637981	-1.192789
50	1	0	-7.132301	-2.327843	-1.415589
51	1	0	-8.090157	-1.267562	-0.368933
52	6	0	5.447278	-1.226765	-0.445035
53	6	0	6.535021	-1.994348	-0.885951
54	6	0	5.411763	-0.773265	0.879049
55	6	0	7.566522	-2.312311	-0.006520
56	1	0	6.572191	-2.332595	-1.919000
57	6	0	6.458791	-1.087266	1.747762
58	1	0	4.570058	-0.187913	1.236124
59	6	0	7.537625	-1.858003	1.314986
60	1	0	8.400005	-2.912952	-0.359248
61	1	0	6.420202	-0.732218	2.773845
62	1	0	8.345286	-2.104124	1.997222

$\phi = 100^\circ$

E(RB3LYP) = -1345.18092024 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.795042	4.991053	-0.934643
2	6	0	-1.520938	3.630016	-1.063733
3	6	0	-0.925503	2.918234	-0.010543
4	6	0	-0.608208	3.568860	1.203322
5	6	0	-0.901619	4.934436	1.309084
6	6	0	-1.482688	5.643940	0.257390
7	6	0	-0.637066	1.467339	-0.206211
8	6	0	0.684085	1.024581	-0.513254
9	6	0	0.925407	-0.364242	-0.689790

E = 110°					
E(RB3LYP) = -1345.18398866      A.U.					
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.968328	4.966605	-0.958460
2	6	0	-1.629452	3.619185	-1.076256
3	6	0	-1.035451	2.935486	-0.004052
4	6	0	-0.783927	3.600807	1.217132
5	6	0	-1.141080	4.951997	1.311151
6	6	0	-1.721887	5.633762	0.241104
7	6	0	-0.679294	1.497663	-0.187412
8	6	0	0.662187	1.112454	-0.469442
9	6	0	0.968086	-0.266072	-0.638778
10	8	0	-0.004776	-1.214109	-0.547754
11	6	0	-1.297007	-0.873645	-0.308035
12	6	0	-1.660473	0.497283	-0.112214
13	6	0	-2.204345	-1.909733	-0.253347
14	6	0	-3.576048	-1.647548	0.005808
15	6	0	-3.957109	-0.271065	0.219650
16	6	0	-3.042879	0.740725	0.162938
17	6	0	1.738605	2.031047	-0.610224
18	6	0	3.014294	1.594920	-0.881420
19	6	0	3.287292	0.211493	-1.069156
20	6	0	2.248306	-0.717922	-0.922441
21	7	0	4.581559	-0.228517	-1.330738
22	7	0	-4.493633	-2.641127	0.050198
23	6	0	-0.166633	2.891012	2.401561
24	1	0	-2.421337	5.486510	-1.797153
25	1	0	-1.815635	3.092368	-2.008379

$\phi = 120^\circ$   
E(RB3LYP) = -1345.18709504      A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.119547	4.933909	-0.995611
2	6	0	-1.725724	3.600148	-1.097351
3	6	0	-1.134453	2.944382	-0.006476
4	6	0	-0.941258	3.624168	1.217247
5	6	0	-1.352490	4.960958	1.294839
6	6	0	-1.930748	5.615226	0.206431
7	6	0	-0.719272	1.520085	-0.172315
8	6	0	0.638586	1.185228	-0.425282
9	6	0	1.001941	-0.182495	-0.579367
10	8	0	0.063712	-1.166005	-0.501965
11	6	0	-1.245659	-0.873273	-0.288457
12	6	0	-1.664369	0.482743	-0.107559
13	6	0	-2.113960	-1.943142	-0.245077
14	6	0	-3.498855	-1.732234	-0.010977
15	6	0	-3.935387	-0.370942	0.187811
16	6	0	-3.058906	0.674978	0.140558
17	6	0	1.683388	2.143025	-0.551457
18	6	0	2.978750	1.755330	-0.793522
19	6	0	3.310770	0.380370	-0.962760
20	6	0	2.302360	-0.587805	-0.832053
21	7	0	4.620417	0.003960	-1.202939
22	7	0	-4.379145	-2.760328	0.023562
23	6	0	-0.327681	2.943734	2.420760
24	1	0	-2.570084	5.432264	-1.848608
25	1	0	-1.867248	3.062289	-2.031026
26	1	0	-1.218182	5.495459	2.231609
27	1	0	-2.235868	6.653267	0.300616
28	1	0	-1.696596	-2.932166	-0.372669
29	1	0	-4.982276	-0.159577	0.358966
30	1	0	-3.421820	1.686431	0.284305
31	1	0	1.442500	3.193368	-0.429887
32	1	0	3.766245	2.500394	-0.861365
33	1	0	2.522576	-1.641314	-0.958785
34	1	0	5.180815	0.757289	-1.588359
35	1	0	-0.848855	2.012060	2.671349
36	1	0	0.725723	2.687594	2.253341
37	1	0	-0.371983	3.594699	3.297802
38	6	0	-5.802714	-2.576649	0.361396
39	1	0	-6.137657	-3.511587	0.820195
40	1	0	-5.894238	-1.812517	1.137257
41	6	0	-3.975879	-4.144698	-0.278764

42	1	0	-4.852055	-4.641898	-0.705766
43	1	0	-3.220735	-4.132010	-1.069071
44	6	0	-3.481149	-4.915439	0.949533
45	1	0	-3.226585	-5.942027	0.666037
46	1	0	-2.592147	-4.449957	1.386898
47	1	0	-4.254101	-4.961261	1.723916
48	6	0	-6.676647	-2.243856	-0.851976
49	1	0	-6.375541	-1.299732	-1.317015
50	1	0	-6.613602	-3.030055	-1.611571
51	1	0	-7.723599	-2.156086	-0.543332
52	6	0	5.405112	-0.861998	-0.382168
53	6	0	6.689763	-1.191822	-0.837807
54	6	0	4.948760	-1.371762	0.839214
55	6	0	7.513210	-2.011447	-0.070351
56	1	0	7.035000	-0.808516	-1.794889
57	6	0	5.778193	-2.204323	1.592429
58	1	0	3.965040	-1.108526	1.212815
59	6	0	7.060247	-2.527332	1.146740
60	1	0	8.508605	-2.254392	-0.430398
61	1	0	5.418955	-2.589952	2.542367
62	1	0	7.700829	-3.171598	1.740854

$\phi = 130^\circ$

E(RB3LYP) = -1345.18996887 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.247021	4.898395	-1.040465
2	6	0	-1.808755	3.577187	-1.123523
3	6	0	-1.221055	2.948106	-0.015211
4	6	0	-1.077247	3.642060	1.207257
5	6	0	-1.532023	4.965676	1.265827
6	6	0	-2.106317	5.593787	0.160082
7	6	0	-0.756129	1.536817	-0.160560
8	6	0	0.614704	1.244961	-0.382476
9	6	0	1.027480	-0.111927	-0.515728
10	8	0	0.119795	-1.124542	-0.451813
11	6	0	-1.203230	-0.872916	-0.266678
12	6	0	-1.669191	0.468954	-0.104387
13	6	0	-2.036944	-1.970554	-0.232396
14	6	0	-3.431860	-1.803623	-0.024340
15	6	0	-3.915891	-0.456712	0.156146
16	6	0	-3.072884	0.617327	0.116232
17	6	0	1.631371	2.235259	-0.496796
18	6	0	2.942669	1.889159	-0.704942
19	6	0	3.326678	0.522365	-0.844818
20	6	0	2.344976	-0.477685	-0.731544
21	7	0	4.648911	0.202819	-1.056520
22	7	0	-4.278782	-2.860427	0.002836
23	6	0	-0.469535	2.989728	2.429258
24	1	0	-2.694303	5.376205	-1.906843
25	1	0	-1.912578	3.028608	-2.055922
26	1	0	-1.435526	5.510564	2.201286
27	1	0	-2.446057	6.622268	0.239615
28	1	0	-1.585154	-2.946233	-0.345015
29	1	0	-4.972128	-0.278505	0.306215
30	1	0	-3.471455	1.617369	0.245011
31	1	0	1.353221	3.278506	-0.395331
32	1	0	3.705490	2.660162	-0.766081
33	1	0	2.599074	-1.525024	-0.842815
34	1	0	5.208474	0.985882	-1.376693
35	1	0	-0.966184	2.043447	2.674793
36	1	0	0.595071	2.766469	2.287573
37	1	0	-0.554636	3.644940	3.300320
38	6	0	-5.711195	-2.721866	0.323064
39	1	0	-6.020573	-3.664344	0.784558
40	1	0	-5.836533	-1.956214	1.092803
41	6	0	-3.826501	-4.231782	-0.287290
42	1	0	-4.679250	-4.758836	-0.725966
43	1	0	-3.059933	-4.197539	-1.065939
44	6	0	-3.326165	-4.982385	0.951241
45	1	0	-3.033264	-6.000846	0.675433
46	1	0	-2.460247	-4.486350	1.401164
47	1	0	-4.109383	-5.051647	1.713513
48	6	0	-6.582895	-2.426027	-0.901391
49	1	0	-6.307934	-1.476110	-1.370835
50	1	0	-6.487155	-3.215169	-1.654543
51	1	0	-7.635250	-2.369860	-0.603819
52	6	0	5.421513	-0.761044	-0.343142
53	6	0	6.681298	-1.091798	-0.862447
54	6	0	4.981576	-1.353222	0.847216
55	6	0	7.496670	-1.998480	-0.189762
56	1	0	7.013114	-0.641241	-1.794496
57	6	0	5.801178	-2.272185	1.503799

58	1	0	4.020246	-1.085242	1.272097
59	6	0	7.058467	-2.598528	0.993518
60	1	0	8.472961	-2.243025	-0.597662
61	1	0	5.456073	-2.722525	2.430127
62	1	0	7.692118	-3.310406	1.513281

$\phi = 140^\circ$

E(RB3LYP) = -1345.19241654 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.354002	4.856400	-1.101879
2	6	0	-1.876469	3.547444	-1.159000
3	6	0	-1.299631	2.947191	-0.029258
4	6	0	-1.207087	3.657889	1.188407
5	6	0	-1.700207	4.968680	1.220698
6	6	0	-2.263554	5.568398	0.093779
7	6	0	-0.790139	1.548551	-0.146822
8	6	0	0.591758	1.295066	-0.332435
9	6	0	1.048487	-0.050780	-0.439867
10	8	0	0.169221	-1.088602	-0.387634
11	6	0	-1.165210	-0.873957	-0.235611
12	6	0	-1.673723	0.454291	-0.098654
13	6	0	-1.966909	-1.995602	-0.208775
14	6	0	-3.370344	-1.868059	-0.033474
15	6	0	-3.897424	-0.534861	0.121570
16	6	0	-3.085173	0.563450	0.088725
17	6	0	1.582700	2.313535	-0.435750
18	6	0	2.906997	2.004672	-0.607644
19	6	0	3.337034	0.646588	-0.713641
20	6	0	2.380352	-0.381022	-0.616081
21	7	0	4.668922	0.377728	-0.895032
22	7	0	-4.186213	-2.949956	-0.013326
23	6	0	-0.612337	3.036182	2.432564
24	1	0	-2.792494	5.311997	-1.984583
25	1	0	-1.941013	2.986255	-2.087437
26	1	0	-1.642648	5.525935	2.152064
27	1	0	-2.634103	6.587581	0.152917
28	1	0	-1.484227	-2.958594	-0.300724
29	1	0	-4.961536	-0.386420	0.246029
30	1	0	-3.515780	1.552533	0.197881
31	1	0	1.271330	3.349484	-0.359008
32	1	0	3.647342	2.797746	-0.664102
33	1	0	2.664748	-1.422102	-0.708442
34	1	0	5.224621	1.181512	-1.164729
35	1	0	-1.085416	2.076913	2.674062
36	1	0	0.462163	2.845435	2.321383
37	1	0	-0.741296	3.696241	3.294532
38	6	0	-5.627793	-2.851187	0.277713
39	1	0	-5.918243	-3.797588	0.743628
40	1	0	-5.790692	-2.081716	1.036612
41	6	0	-3.687160	-4.309464	-0.280039
42	1	0	-4.514266	-4.866479	-0.730713
43	1	0	-2.906015	-4.259541	-1.043244
44	6	0	-3.189904	-5.033001	0.975807
45	1	0	-2.860439	-6.044590	0.716332
46	1	0	-2.349086	-4.506289	1.438287
47	1	0	-3.986241	-5.119087	1.722621
48	6	0	-6.484750	-2.594305	-0.965781
49	1	0	-6.229667	-1.641582	-1.440804
50	1	0	-6.351586	-3.388039	-1.708435
51	1	0	-7.543742	-2.566568	-0.688325
52	6	0	5.435455	-0.666727	-0.301003
53	6	0	6.658190	-0.997496	-0.901364
54	6	0	5.028586	-1.328349	0.864723
55	6	0	7.469414	-1.978249	-0.335474
56	1	0	6.963962	-0.489435	-1.812352
57	6	0	5.842053	-2.320290	1.413239
58	1	0	4.099265	-1.056375	1.353686
59	6	0	7.062270	-2.649190	0.820330
60	1	0	8.417173	-2.224221	-0.805025
61	1	0	5.523885	-2.825438	2.320679
62	1	0	7.692379	-3.417939	1.256778

$\phi = 150^\circ$

E(RB3LYP) = -1345.19432635 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.429958	4.812731	-1.180710
2	6	0	-1.917109	3.516198	-1.204858
3	6	0	-1.368370	2.943120	-0.047447



4	6	0	-1.339322	3.669086	1.164284
5	6	0	-1.866665	4.966937	1.163131
6	6	0	-2.402953	5.539524	0.009194
7	6	0	-0.819966	1.556519	-0.130345
8	6	0	0.571329	1.336627	-0.272304
9	6	0	1.065813	0.001738	-0.352279
10	8	0	0.211998	-1.057391	-0.312391
11	6	0	-1.131518	-0.875429	-0.197996
12	6	0	-1.677369	0.440074	-0.092780
13	6	0	-1.904386	-2.017398	-0.177091
14	6	0	-3.314798	-1.924473	-0.041738
15	6	0	-3.880210	-0.603885	0.078193
16	6	0	-3.095484	0.514929	0.052742
17	6	0	1.539937	2.378927	-0.360018
18	6	0	2.874620	2.102457	-0.492518
19	6	0	3.343692	0.753439	-0.566129
20	6	0	2.409316	-0.297411	-0.487321
21	7	0	4.683316	0.529288	-0.713860
22	7	0	-4.102286	-3.027857	-0.026763
23	6	0	-0.774436	3.076301	2.436060
24	1	0	-2.846589	5.247357	-2.084348
25	1	0	-1.932668	2.943551	-2.128402
26	1	0	-1.857477	5.535568	2.089328
27	1	0	-2.801603	6.549236	0.042587
28	1	0	-1.394734	-2.968580	-0.242568
29	1	0	-4.950956	-0.481518	0.169994
30	1	0	-3.554298	1.493856	0.135750
31	1	0	1.200432	3.407582	-0.308451
32	1	0	3.595561	2.913799	-0.541510
33	1	0	2.719391	-1.332260	-0.561438
34	1	0	5.232712	1.348534	-0.945066
35	1	0	-1.233857	2.109355	2.673276
36	1	0	0.307219	2.908754	2.363940
37	1	0	-0.947903	3.743550	3.284586
38	6	0	-5.553316	-2.963359	0.222397
39	1	0	-5.831651	-3.908895	0.697491
40	1	0	-5.758124	-2.185349	0.962222
41	6	0	-3.559236	-4.377151	-0.255804
42	1	0	-4.358417	-4.964948	-0.717517
43	1	0	-2.759796	-4.318703	-0.999276
44	6	0	-3.075412	-5.064662	1.025396
45	1	0	-2.711444	-6.071035	0.793082
46	1	0	-2.261993	-4.506409	1.499692
47	1	0	-3.888533	-5.159821	1.752735
48	6	0	-6.381757	-2.751891	-1.048746
49	1	0	-6.140780	-1.800011	-1.532855
50	1	0	-6.204570	-3.553443	-1.773663
51	1	0	-7.448616	-2.750511	-0.801649
52	6	0	5.449071	-0.579363	-0.253322
53	6	0	6.631786	-0.887507	-0.939114
54	6	0	5.082849	-1.321560	0.877209
55	6	0	7.441753	-1.930914	-0.496216
56	1	0	6.907258	-0.313579	-1.820121
57	6	0	5.893332	-2.374606	1.301738
58	1	0	4.188856	-1.064249	1.435482
59	6	0	7.072467	-2.683755	0.621061
60	1	0	8.358350	-2.160471	-1.031307
61	1	0	5.607367	-2.943281	2.181848
62	1	0	7.701472	-3.500413	0.961620

φ = 160°

E (RB3LYP) = -1345.19561344 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.187192	4.908152	-1.265635
2	6	0	-1.630525	3.629430	-1.269671
3	6	0	-1.421171	2.938365	-0.066755
4	6	0	-1.763801	3.532707	1.168120
5	6	0	-2.317166	4.819301	1.144883
6	6	0	-2.531222	5.503346	-0.052314
7	6	0	-0.830880	1.567208	-0.122209
8	6	0	0.568937	1.387764	-0.213422
9	6	0	1.104819	0.066437	-0.264026
10	8	0	0.281111	-1.016472	-0.240703
11	6	0	-1.070475	-0.872879	-0.172381
12	6	0	-1.656850	0.426219	-0.103411
13	6	0	-1.810630	-2.036861	-0.166013
14	6	0	-3.227236	-1.983217	-0.090548
15	6	0	-3.835162	-0.677815	-0.025979
16	6	0	-3.081522	0.462816	-0.034735
17	6	0	1.512742	2.456813	-0.255979
18	6	0	2.857568	2.217021	-0.337340
19	6	0	3.367940	0.880532	-0.385841

20	6	0	2.459748	-0.196152	-0.344111
21	7	0	4.715926	0.702308	-0.479999
22	7	0	-3.982863	-3.109313	-0.086510
23	6	0	-1.539480	2.820202	2.483267
24	1	0	-2.347983	5.431862	-2.203138
25	1	0	-1.360326	3.157847	-2.210821
26	1	0	-2.582273	5.291552	2.087209
27	1	0	-2.963071	6.499735	-0.034973
28	1	0	-1.271896	-2.973553	-0.199348
29	1	0	-4.912460	-0.584875	0.003504
30	1	0	-3.571190	1.430118	-0.001913
31	1	0	1.144455	3.475745	-0.214545
32	1	0	3.557436	3.047925	-0.356206
33	1	0	2.799012	-1.222696	-0.398078
34	1	0	5.256454	1.537678	-0.668521
35	1	0	-2.154152	1.915510	2.567019
36	1	0	-0.494519	2.510471	2.604562
37	1	0	-1.792828	3.470450	3.324907
38	6	0	-5.444369	-3.083110	0.098496
39	1	0	-5.715130	-4.023732	0.587734
40	1	0	-5.704206	-2.292238	0.806637
41	6	0	-3.391265	-4.445777	-0.263633
42	1	0	-4.153864	-5.068043	-0.741593
43	1	0	-2.565618	-4.379068	-0.977286
44	6	0	-2.936852	-5.090052	1.050518
45	1	0	-2.533881	-6.089464	0.855445
46	1	0	-2.159726	-4.496508	1.542445
47	1	0	-3.774437	-5.194444	1.748164
48	6	0	-6.222577	-2.931420	-1.212362
49	1	0	-5.991581	-1.984307	-1.710586
50	1	0	-5.987060	-3.744316	-1.907392
51	1	0	-7.298840	-2.960035	-1.012104
52	6	0	5.481882	-0.454998	-0.162383
53	6	0	6.619142	-0.728790	-0.933278
54	6	0	5.158731	-1.276526	0.925761
55	6	0	7.424602	-1.822128	-0.619800
56	1	0	6.862782	-0.090395	-1.778494
57	6	0	5.962479	-2.377763	1.220075
58	1	0	4.304046	-1.042246	1.552002
59	6	0	7.095317	-2.654954	0.452125
60	1	0	8.305937	-2.026678	-1.220243
61	1	0	5.710450	-3.009380	2.066945
62	1	0	7.720954	-3.509339	0.691357

φ = 170°

E (RB3LYP) = -1345.19626527 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.503531	4.732470	-1.345353
2	6	0	-1.943496	3.456234	-1.299652
3	6	0	-1.453177	2.933635	-0.093215
4	6	0	-1.530687	3.690826	1.097148
5	6	0	-2.103888	4.966981	1.025395
6	6	0	-2.582839	5.489220	-0.176648
7	6	0	-0.854958	1.565224	-0.101171
8	6	0	0.547173	1.389385	-0.153547
9	6	0	1.089828	0.070695	-0.168420
10	8	0	0.270306	-1.015184	-0.145948
11	6	0	-1.083232	-0.876641	-0.112263
12	6	0	-1.677224	0.420891	-0.080621
13	6	0	-1.817489	-2.044142	-0.097738
14	6	0	-3.235531	-1.996899	-0.047637
15	6	0	-3.850392	-0.694220	-0.006942
16	6	0	-3.102745	0.450369	-0.022638
17	6	0	1.486681	2.461159	-0.216117
18	6	0	2.833349	2.226396	-0.266498
19	6	0	3.351923	0.891188	-0.264055
20	6	0	2.447265	-0.188203	-0.218523
21	7	0	4.702064	0.725598	-0.328971
22	7	0	-3.985262	-3.127012	-0.040066
23	6	0	-1.029868	3.151953	2.418767
24	1	0	-2.874507	5.128051	-2.286061
25	1	0	-1.877211	2.859805	-2.205740
26	1	0	-2.177374	5.558835	1.934024
27	1	0	-3.019607	6.483401	-0.197276
28	1	0	-1.273397	-2.978338	-0.101912
29	1	0	-4.928292	-0.606267	0.015739
30	1	0	-3.598407	1.414495	-0.000197
31	1	0	1.112074	3.478841	-0.223487
32	1	0	3.529017	3.060180	-0.306279
33	1	0	2.789409	-1.214479	-0.248395
34	1	0	5.239381	1.561305	-0.523751
35	1	0	-1.473797	2.177485	2.654760

36	1	0	0.058746	3.017184	2.419102
37	1	0	-1.277083	3.836277	3.234853
38	6	0	-5.449613	-3.105983	0.121465
39	1	0	-5.723760	-4.043044	0.615581
40	1	0	-5.724494	-2.309497	0.817554
41	6	0	-3.384053	-4.462320	-0.190859
42	1	0	-4.134992	-5.094304	-0.674563
43	1	0	-2.546377	-4.399578	-0.890738
44	6	0	-2.949287	-5.088621	1.138563
45	1	0	-2.537625	-6.088033	0.962536
46	1	0	-2.184153	-4.484894	1.636861
47	1	0	-3.798355	-5.189354	1.822724
48	6	0	-6.207419	-2.970805	-1.203028
49	1	0	-5.972679	-2.027497	-1.706674
50	1	0	-5.956986	-3.789341	-1.886101
51	1	0	-7.286635	-3.002456	-1.019810
52	6	0	5.464720	-0.462477	-0.149217
53	6	0	6.553394	-0.689133	-1.000991
54	6	0	5.187786	-1.361858	0.889014
55	6	0	7.354062	-1.815596	-0.820512
56	1	0	6.763134	0.011060	-1.805437
57	6	0	5.985322	-2.494836	1.049999
58	1	0	4.375519	-1.161991	1.580293
59	6	0	7.068212	-2.726337	0.199244
60	1	0	8.197394	-1.984263	-1.483421
61	1	0	5.769236	-3.187717	1.857949
62	1	0	7.690039	-3.605843	0.335009

$\phi = 180^\circ$

E(RB3LYP) = -1345.19631557 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.503082	4.696291	-1.427919
2	6	0	-1.935839	3.425114	-1.344957
3	6	0	-1.466262	2.930469	-0.118564
4	6	0	-1.573442	3.710820	1.054477
5	6	0	-2.153604	4.981116	0.945227
6	6	0	-2.611050	5.475840	-0.276657
7	6	0	-0.858970	1.566577	-0.086238
8	6	0	0.545077	1.399662	-0.094055
9	6	0	1.096684	0.084908	-0.070538
10	8	0	0.284008	-1.006024	-0.052730
11	6	0	-1.070858	-0.876640	-0.061929
12	6	0	-1.674085	0.416903	-0.070699
13	6	0	-1.797453	-2.049034	-0.049006
14	6	0	-3.216639	-2.011067	-0.043376
15	6	0	-3.840973	-0.712343	-0.042352
16	6	0	-3.100822	0.437152	-0.055160
17	6	0	1.479248	2.476645	-0.149234
18	6	0	2.827956	2.250182	-0.157651
19	6	0	3.355236	0.918818	-0.111784
20	6	0	2.456745	-0.165759	-0.077101
21	7	0	4.708305	0.764974	-0.132824
22	7	0	-3.958894	-3.146231	-0.041002
23	6	0	-1.097909	3.201810	2.397162
24	1	0	-2.857428	5.070239	-2.383761
25	1	0	-1.847132	2.810943	-2.237174
26	1	0	-2.250217	5.590396	1.840075
27	1	0	-3.053832	6.466337	-0.326240
28	1	0	-1.247285	-2.979261	-0.019933
29	1	0	-4.919635	-0.631572	-0.052559
30	1	0	-3.603515	1.397840	-0.063507
31	1	0	1.098639	3.491260	-0.191090
32	1	0	3.519030	3.087838	-0.197408
33	1	0	2.805374	-1.190097	-0.079337
34	1	0	5.241302	1.605097	-0.320568
35	1	0	-1.537867	2.227527	2.641133
36	1	0	-0.008373	3.077983	2.425162
37	1	0	-1.370547	3.898730	3.194273
38	6	0	-5.427698	-3.132798	0.074244
39	1	0	-5.711309	-4.064518	0.573121
40	1	0	-5.729319	-2.328266	0.749726
41	6	0	-3.344572	-4.479208	-0.153892
42	1	0	-4.075979	-5.123521	-0.651124
43	1	0	-2.486144	-4.420434	-0.828593
44	6	0	-2.946505	-5.083114	1.197165
45	1	0	-2.522328	-6.081747	1.048540
46	1	0	-2.201540	-4.466314	1.709800
47	1	0	-3.815457	-5.180532	1.856424
48	6	0	-6.144091	-3.021560	-1.275215
49	1	0	-5.898259	-2.084572	-1.785287
50	1	0	-5.868073	-3.848684	-1.937745
51	1	0	-7.228389	-3.056465	-1.125664

52	6	0	5.464743	-0.441559	-0.096936
53	6	0	6.490718	-0.617136	-1.033768
54	6	0	5.242131	-1.410565	0.890015
55	6	0	7.281606	-1.764237	-0.990155
56	1	0	6.660105	0.138129	-1.796911
57	6	0	6.028162	-2.562860	0.914244
58	1	0	4.482368	-1.249488	1.648232
59	6	0	7.047955	-2.743857	-0.022336
60	1	0	8.076442	-1.894197	-1.718495
61	1	0	5.854365	-3.310752	1.682339
62	1	0	7.662596	-3.638315	0.007112

Excited state

$\phi = 0^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1345.11306139 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.140060	4.790148	-1.414108
2	6	0	-0.130019	3.400200	-1.323830
3	6	0	-0.588116	2.741199	-0.167312
4	6	0	-1.036273	3.504740	0.939131
5	6	0	-1.029621	4.901309	0.827167
6	6	0	-0.595796	5.544283	-0.332098
7	6	0	-0.571651	1.258488	-0.140349
8	6	0	0.714819	0.536129	-0.137746
9	6	0	0.696193	-0.866738	-0.091510
10	8	0	-0.457422	-1.582690	-0.061719
11	6	0	-1.669985	-0.943761	-0.082874
12	6	0	-1.735327	0.490883	-0.126510
13	6	0	-2.780241	-1.758468	-0.053404
14	6	0	-4.085579	-1.201877	-0.080251
15	6	0	-4.178700	0.229896	-0.166434
16	6	0	-3.066005	1.026605	-0.189769
17	6	0	1.975133	1.148565	-0.126295
18	6	0	3.166037	0.410732	-0.101985
19	6	0	3.107915	-0.982372	-0.067905
20	6	0	1.874667	-1.626964	-0.044223
21	7	0	4.257568	-1.864445	-0.028422
22	7	0	-5.202677	-1.985130	-0.042634
23	6	0	-1.482207	2.859282	2.232573
24	1	0	0.202003	5.278081	-2.322147
25	1	0	0.214401	2.807068	-2.167043
26	1	0	-1.363981	5.494987	1.674299
27	1	0	-0.606092	6.629163	-0.385333
28	1	0	-2.613524	-2.825427	0.008199
29	1	0	-5.148996	0.702866	-0.246503
30	1	0	-3.180098	2.100866	-0.283550
31	1	0	2.029482	2.231465	-0.135125
32	1	0	4.109094	0.936663	-0.157291
33	1	0	1.795432	-2.707515	0.022090
34	1	0	4.073013	-2.728954	-0.525663
35	1	0	-2.467071	2.385484	2.138964
36	1	0	-0.784359	2.079647	2.557758
37	1	0	-1.551059	3.604046	3.030665
38	6	0	-6.556020	-1.420265	0.055872
39	1	0	-7.163756	-2.146037	0.605888
40	1	0	-6.527043	-0.521703	0.678193
41	6	0	-5.122746	-3.450849	-0.074643
42	1	0	-6.047574	-3.811764	-0.535713
43	1	0	-4.313503	-3.750612	-0.747150
44	6	0	-4.948453	-4.084263	1.311134
45	1	0	-4.915659	-5.175626	1.223269
46	1	0	-4.023261	-3.749190	1.790420
47	1	0	-5.783261	-3.823159	1.970152
48	6	0	-7.199160	-1.126448	-1.304104
49	1	0	-6.623777	-0.385119	-1.867794
50	1	0	-7.266582	-2.034310	-1.913176
51	1	0	-8.213836	-0.738855	-1.162572
52	6	0	5.587819	-1.533280	-0.016656
53	6	0	6.102613	-0.422321	0.717469
54	6	0	6.509358	-2.400752	-0.679575
55	6	0	7.465428	-0.192311	0.755820
56	1	0	5.428821	0.206171	1.284115
57	6	0	7.865490	-2.154164	-0.630054
58	1	0	6.125921	-3.250256	-1.238424
59	6	0	8.360885	-1.042213	0.080462
60	1	0	7.848126	0.648214	1.326048
61	1	0	8.552476	-2.814493	-1.149541
62	1	0	9.427423	-0.845647	0.110135

$\phi = 10^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1345.11306139 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.150261	4.798161	-1.406902
2	6	0	-0.143064	3.407095	-1.334931
3	6	0	-0.574114	2.734775	-0.175706
4	6	0	-0.991200	3.485186	0.951739
5	6	0	-0.981904	4.882971	0.857759
6	6	0	-0.575419	5.539528	-0.303918
7	6	0	-0.563666	1.251721	-0.168521
8	6	0	0.717890	0.523486	-0.210900
9	6	0	0.694178	-0.880014	-0.173926
10	8	0	-0.463208	-1.590320	-0.116832
11	6	0	-1.671734	-0.945400	-0.107849
12	6	0	-1.730824	0.490013	-0.134554
13	6	0	-2.785742	-1.754112	-0.063687
14	6	0	-4.088411	-1.190006	-0.055615
15	6	0	-4.175734	0.243378	-0.122379
16	6	0	-3.059367	1.033972	-0.160864
17	6	0	1.980053	1.133232	-0.231539
18	6	0	3.166078	0.388570	-0.256197
19	6	0	3.101252	-1.003917	-0.227545
20	6	0	1.869984	-1.645787	-0.163871
21	7	0	4.259794	-1.883074	-0.232185
22	7	0	-5.208045	-1.967491	-0.002739
23	6	0	-1.405449	2.824352	2.247985
24	1	0	0.170525	5.296730	-2.316903
25	1	0	0.177450	2.823891	-2.194315
26	1	0	-1.291910	5.466755	1.720868
27	1	0	-0.582960	6.625034	-0.342722
28	1	0	-2.623860	-2.822517	-0.016444
29	1	0	-5.144905	0.722372	-0.175472
30	1	0	-3.169240	2.109910	-0.239563
31	1	0	2.037848	2.215982	-0.225917
32	1	0	4.114464	0.904929	-0.330687
33	1	0	1.793239	-2.726248	-0.098825
34	1	0	4.132444	-2.657760	-0.875344
35	1	0	-2.392106	2.351106	2.172973
36	1	0	-0.699481	2.041488	2.546994
37	1	0	-1.454934	3.559687	3.056157
38	6	0	-6.556454	-1.396999	0.130095
39	1	0	-7.156118	-2.126109	0.684457
40	1	0	-6.510017	-0.505708	0.761619
41	6	0	-5.137122	-3.433484	-0.053073
42	1	0	-6.073311	-3.783725	-0.499115
43	1	0	-4.343566	-3.729851	-0.745383
44	6	0	-4.938150	-4.083019	1.321786
45	1	0	-4.914388	-5.173509	1.221419
46	1	0	-4.000904	-3.759141	1.785057
47	1	0	-5.757287	-3.823804	2.000919
48	6	0	-7.225534	-1.085242	-1.213175
49	1	0	-6.658159	-0.340259	-1.780148
50	1	0	-7.309437	-1.986027	-1.830557
51	1	0	-8.235281	-0.694779	-1.046728
52	6	0	5.576760	-1.536327	-0.075647
53	6	0	6.000352	-0.493991	0.802940
54	6	0	6.570973	-2.321646	-0.735013
55	6	0	7.349060	-0.256949	0.992272
56	1	0	5.262854	0.082301	1.346296
57	6	0	7.912173	-2.067342	-0.535179
58	1	0	6.256693	-3.116993	-1.405629
59	6	0	8.319283	-1.028650	0.325619
60	1	0	7.661611	0.531541	1.669619
61	1	0	8.656213	-2.665563	-1.051389
62	1	0	9.374614	-0.824546	0.472668

$\phi = 20^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1345.11694139 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.171748	4.812388	-1.394838
2	6	0	-0.163597	3.420360	-1.342875
3	6	0	-0.561172	2.732036	-0.181191
4	6	0	-0.945015	3.466308	0.968464
5	6	0	-0.937108	4.865200	0.894112
6	6	0	-0.564080	5.538029	-0.269605
7	6	0	-0.553097	1.248771	-0.195300
8	6	0	0.722400	0.518958	-0.285808
9	6	0	0.697930	-0.885253	-0.260137
10	8	0	-0.460798	-1.593659	-0.173937
11	6	0	-1.666076	-0.945829	-0.133424

12	6	0	-1.722159	0.489662	-0.141239
13	6	0	-2.781653	-1.751257	-0.075238
14	6	0	-4.082250	-1.182996	-0.030920
15	6	0	-4.166588	0.251386	-0.075243
16	6	0	-3.048294	1.038460	-0.128425
17	6	0	1.984033	1.130793	-0.339126
18	6	0	3.164723	0.383463	-0.417857
19	6	0	3.097353	-1.008785	-0.401286
20	6	0	1.872545	-1.652223	-0.292270
21	7	0	4.270316	-1.881153	-0.449105
22	7	0	-5.202060	-1.957735	0.036015
23	6	0	-1.321511	2.787142	2.266807
24	1	0	0.123082	5.323680	-2.306535
25	1	0	0.131206	2.849364	-2.219468
26	1	0	-1.221092	5.436833	1.774128
27	1	0	-0.571867	6.623972	-0.292731
28	1	0	-2.622468	-2.820602	-0.044312
29	1	0	-5.134943	0.734237	-0.099037
30	1	0	-3.155995	2.115782	-0.189577
31	1	0	2.042670	2.213150	-0.311054
32	1	0	4.116708	0.893785	-0.504271
33	1	0	1.802652	-2.733034	-0.232345
34	1	0	4.227881	-2.504784	-1.250379
35	1	0	-2.308542	2.311921	2.212924
36	1	0	-0.605308	2.002700	2.535981
37	1	0	-1.350536	3.511627	3.085662
38	6	0	-6.546509	-1.385536	0.201646
39	1	0	-7.137022	-2.120097	0.758535
40	1	0	-6.485730	-0.502152	0.842840
41	6	0	-5.136989	-3.423556	-0.034321
42	1	0	-6.083090	-3.764923	-0.465986
43	1	0	-4.358466	-3.713556	-0.745983
44	6	0	-4.912944	-4.090387	1.328218
45	1	0	-4.895720	-5.179619	1.214173
46	1	0	-3.965115	-3.775877	1.776155
47	1	0	-5.717109	-3.836259	2.026907
48	6	0	-7.239669	-1.056461	-1.125083
49	1	0	-6.681663	-0.305311	-1.693211
50	1	0	-7.336160	-1.949603	-1.751562
51	1	0	-8.245557	-0.666812	-0.935242
52	6	0	5.560203	-1.532904	-0.136618
53	6	0	5.874231	-0.589368	0.886817
54	6	0	6.629889	-2.222033	-0.784363
55	6	0	7.192615	-0.360619	1.233172
56	1	0	5.074163	-0.071683	1.400887
57	6	0	7.940132	-1.975571	-0.428116
58	1	0	6.398775	-2.940413	-1.566427
59	6	0	8.239634	-1.040926	0.582374
60	1	0	7.421821	0.354852	2.016657
61	1	0	8.743382	-2.499995	-0.935817
62	1	0	9.271263	-0.841211	0.852256

$\phi = 30^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1345.12001389 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.225257	4.845806	-1.366876
2	6	0	-0.209059	3.452881	-1.345055
3	6	0	-0.554454	2.738426	-0.182714
4	6	0	-0.894631	3.446006	0.996866
5	6	0	-0.895793	4.846139	0.952213
6	6	0	-0.573831	5.545336	-0.211303
7	6	0	-0.541103	1.255185	-0.227524
8	6	0	0.727774	0.532824	-0.378089
9	6	0	0.710967	-0.872510	-0.370464
10	8	0	-0.443600	-1.586694	-0.251590
11	6	0	-1.648236	-0.942804	-0.169836
12	6	0	-1.708339	0.491608	-0.150006
13	6	0	-2.760470	-1.751395	-0.096452
14	6	0	-4.060608	-1.186683	-0.004202
15	6	0	-4.148667	0.247630	-0.014939
16	6	0	-3.032678	1.037469	-0.085301
17	6	0	1.984844	1.154479	-0.469864
18	6	0	3.161287	0.413338	-0.611429
19	6	0	3.099548	-0.979704	-0.619590
20	6	0	1.887030	-1.632131	-0.456537
21	7	0	4.291819	-1.834861	-0.693328
22	7	0	-5.175810	-1.965509	0.077850
23	6	0	-1.216091	2.737340	2.294284
24	1	0	0.029616	5.377718	-2.278803
25	1	0	0.051303	2.902202	-2.245212
26	1	0	-1.146004	5.397557	1.855071
27	1	0	-0.587378	6.631462	-0.210937

28	1	0	-2.598835	-2.820711	-0.089978
29	1	0	-5.117710	0.729231	0.001386
30	1	0	-3.143458	2.115668	-0.120285
31	1	0	2.040118	2.235744	-0.410787
32	1	0	4.112731	0.924782	-0.708591
33	1	0	1.829816	-2.713844	-0.407099
34	1	0	4.368602	-2.258404	-1.615895
35	1	0	-2.202854	2.259158	2.269699
36	1	0	-0.486939	1.950444	2.517644
37	1	0	-1.214816	3.443900	3.129130
38	6	0	-6.517497	-1.400589	0.287435
39	1	0	-7.091913	-2.147598	0.844557
40	1	0	-6.443266	-0.529433	0.943625
41	6	0	-5.110008	-3.429634	-0.025572
42	1	0	-6.066044	-3.763547	-0.440782
43	1	0	-4.349139	-3.702652	-0.762469
44	6	0	-4.851127	-4.124671	1.316416
45	1	0	-4.835393	-5.211177	1.178828
46	1	0	-3.892747	-3.818161	1.747142
47	1	0	-5.637891	-3.886935	2.040268
48	6	0	-7.243272	-1.048809	-1.015739
49	1	0	-6.701976	-0.284140	-1.582000
50	1	0	-7.350747	-1.930092	-1.656961
51	1	0	-8.245979	-0.667619	-0.794619
52	6	0	5.534736	-1.516016	-0.199524
53	6	0	5.712788	-0.699161	0.955334
54	6	0	6.682616	-2.115559	-0.799407
55	6	0	6.978643	-0.506950	1.475853
56	1	0	4.850883	-0.234812	1.418699
57	6	0	7.939925	-1.904349	-0.270148
58	1	0	6.554425	-2.739024	-1.680284
59	6	0	8.105237	-1.099576	0.873436
60	1	0	7.105395	0.117143	2.354908
61	1	0	8.805326	-2.357624	-0.743005
62	1	0	9.095967	-0.926632	1.280220

$\phi = 40^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1345.12480928 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.313822	4.899094	-1.317625
2	6	0	-0.281066	3.506109	-1.333718
3	6	0	-0.555169	2.757763	-0.174137
4	6	0	-0.842841	3.429962	1.039108
5	6	0	-0.862403	4.830684	1.032151
6	6	0	-0.609040	5.563881	-0.127411
7	6	0	-0.525996	1.275188	-0.256568
8	6	0	0.735805	0.573377	-0.474562
9	6	0	0.738106	-0.833797	-0.494444
10	8	0	-0.404477	-1.564208	-0.341614
11	6	0	-1.612828	-0.933966	-0.212699
12	6	0	-1.686586	0.496928	-0.156287
13	6	0	-2.715087	-1.755042	-0.127665
14	6	0	-4.017007	-1.205542	0.019969
15	6	0	-4.117803	0.226177	0.054351
16	6	0	-3.009841	1.027987	-0.031755
17	6	0	1.982582	1.214634	-0.609155
18	6	0	3.156608	0.492652	-0.822720
19	6	0	3.110874	-0.901647	-0.875636
20	6	0	1.917756	-1.573277	-0.648214
21	7	0	4.325337	-1.723519	-0.949363
22	7	0	-5.121710	-1.998254	0.113955
23	6	0	-1.094552	2.683098	2.330428
24	1	0	-0.112962	5.457594	-2.227152
25	1	0	-0.062515	2.982187	-2.260564
26	1	0	-1.072925	5.355158	1.960832
27	1	0	-0.634979	6.649378	-0.097552
28	1	0	-2.543838	-2.822472	-0.153936
29	1	0	-5.089288	0.698596	0.118485
30	1	0	-3.130852	2.105692	-0.032077
31	1	0	2.029620	2.293446	-0.511574
32	1	0	4.100876	1.016288	-0.931805
33	1	0	1.878970	-2.656241	-0.616431
34	1	0	4.547340	-1.929102	-1.922876
35	1	0	-2.080266	2.202059	2.342160
36	1	0	-0.353394	1.892622	2.493152
37	1	0	-1.052464	3.365283	3.184297
38	6	0	-6.461810	-1.453048	0.377528
39	1	0	-7.013335	-2.221115	0.929182
40	1	0	-6.376740	-0.600037	1.055857
41	6	0	-5.046242	-3.457459	-0.039124
42	1	0	-6.010797	-3.786902	-0.437967
43	1	0	-4.304547	-3.699135	-0.805870

44	6	0	-4.743363	-4.194144	1.270995
45	1	0	-4.720496	-5.275195	1.096362
46	1	0	-3.776587	-3.891884	1.685718
47	1	0	-5.512068	-3.989786	2.023877
48	6	0	-7.227476	-1.071413	-0.894100
49	1	0	-6.709432	-0.285404	-1.452847
50	1	0	-7.344535	-1.935063	-1.557268
51	1	0	-8.227173	-0.706959	-0.634445
52	6	0	5.492711	-1.486800	-0.257621
53	6	0	5.511678	-0.823142	1.002128
54	6	0	6.710457	-2.020379	-0.774979
55	6	0	6.699746	-0.699684	1.697245
56	1	0	4.594463	-0.403128	1.396781
57	6	0	7.889795	-1.876194	-0.071585
58	1	0	6.698983	-2.535774	-1.731591
59	6	0	7.899589	-1.218917	1.172931
60	1	0	6.710083	-0.182530	2.651469
61	1	0	8.813210	-2.270617	-0.483232
62	1	0	8.829427	-1.099382	1.718792

$\phi = 50^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1345.13185537 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.445146	4.965856	-1.247614
2	6	0	-0.381234	3.574479	-1.302057
3	6	0	-0.572121	2.790887	-0.149926
4	6	0	-0.811878	3.425296	1.093031
5	6	0	-0.866170	4.824787	1.124833
6	6	0	-0.691719	5.593052	-0.026588
7	6	0	-0.511692	1.310034	-0.269533
8	6	0	0.746269	0.643835	-0.545593
9	6	0	0.781190	-0.765497	-0.598408
10	8	0	-0.340509	-1.524233	-0.417628
11	6	0	-1.560055	-0.919468	-0.249509
12	6	0	-1.660400	0.504328	-0.156323
13	6	0	-2.644111	-1.764706	-0.161916
14	6	0	-3.952565	-1.245404	0.030924
15	6	0	-4.078707	0.179542	0.110570
16	6	0	-2.985502	1.005141	0.017781
17	6	0	1.976699	1.315195	-0.717964
18	6	0	3.152614	0.627107	-0.998969
19	6	0	3.134350	-0.766938	-1.106698
20	6	0	1.966694	-1.470092	-0.819868
21	7	0	4.371980	-1.538952	-1.163077
22	7	0	-5.040111	-2.064588	0.127313
23	6	0	-0.984256	2.637809	2.372997
24	1	0	-0.306643	5.551826	-2.151518
25	1	0	-0.200736	3.078942	-2.252484
26	1	0	-1.042338	5.320067	2.076454
27	1	0	-0.742344	6.676485	0.033064
28	1	0	-2.452925	-2.827484	-0.220410
29	1	0	-5.055918	0.632288	0.215654
30	1	0	-3.126783	2.079913	0.052855
31	1	0	2.007726	2.390851	-0.586149
32	1	0	4.082130	1.174887	-1.120562
33	1	0	1.950833	-2.554097	-0.811477
34	1	0	4.720396	-1.576669	-2.120883
35	1	0	-1.951442	2.121681	2.409871
36	1	0	-0.210838	1.869382	2.483609
37	1	0	-0.930704	3.298535	3.243038
38	6	0	-6.382215	-1.553894	0.439568
39	1	0	-6.907725	-2.349187	0.978076
40	1	0	-6.296216	-0.721940	1.143739
41	6	0	-4.940553	-3.514941	-0.078807
42	1	0	-5.907115	-3.849927	-0.468492
43	1	0	-4.211733	-3.715170	-0.869618
44	6	0	-4.594520	-4.292911	1.196287
45	1	0	-4.552408	-5.366201	0.981480
46	1	0	-3.625881	-3.984808	1.602393
47	1	0	-5.351088	-4.133396	1.971984
48	6	0	-7.185291	-1.143730	-0.799926
49	1	0	-6.693056	-0.332004	-1.345032
50	1	0	-7.305041	-1.987318	-1.488137
51	1	0	-8.184016	-0.804005	-0.505083
52	6	0	5.441263	-1.440311	-0.307015
53	6	0	5.307035	-0.948547	1.022864
54	6	0	6.707643	-1.935406	-0.742567
55	6	0	6.405254	-0.929912	1.859105
56	1	0	4.350131	-0.563338	1.352274
57	6	0	7.796527	-1.895864	0.104292
58	1	0	6.805259	-2.329385	-1.750316
59	6	0	7.658132	-1.398626	1.413540

60	1	0	6.307295	-0.534326	2.864742
61	1	0	8.761787	-2.250349	-0.241656
62	1	0	8.517172	-1.363221	2.074883

$\varphi = 60^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1345.13998173 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.609106	5.020250	-1.187493
2	6	0	-0.504870	3.632023	-1.266403
3	6	0	-0.617067	2.826244	-0.120232
4	6	0	-0.824128	3.435351	1.140483
5	6	0	-0.923148	4.831634	1.197814
6	6	0	-0.822001	5.621765	0.052447
7	6	0	-0.514407	1.347929	-0.262377
8	6	0	0.750070	0.722393	-0.563590
9	6	0	0.823553	-0.686966	-0.649255
10	8	0	-0.275329	-1.479768	-0.463794
11	6	0	-1.511058	-0.907041	-0.271431
12	6	0	-1.646675	0.508279	-0.150950
13	6	0	-2.571947	-1.782277	-0.189151
14	6	0	-3.891514	-1.301409	0.026613
15	6	0	-4.052079	0.114235	0.138644
16	6	0	-2.978020	0.970098	0.050067
17	6	0	1.961945	1.429477	-0.746209
18	6	0	3.150100	0.781655	-1.059301
19	6	0	3.164704	-0.609359	-1.204863
20	6	0	2.019317	-1.352264	-0.912471
21	7	0	4.428456	-1.327946	-1.279328
22	7	0	-4.958015	-2.153691	0.115989
23	6	0	-0.924058	2.620578	2.410804
24	1	0	-0.528960	5.623373	-2.087251
25	1	0	-0.350779	3.155566	-2.231230
26	1	0	-1.077556	5.306649	2.163520
27	1	0	-0.905044	6.702045	0.131077
28	1	0	-2.353946	-2.838430	-0.270946
29	1	0	-5.038118	0.540956	0.267306
30	1	0	-3.145946	2.039850	0.112998
31	1	0	1.964759	2.503806	-0.601290
32	1	0	4.061892	1.358158	-1.184252
33	1	0	2.027339	-2.436311	-0.935617
34	1	0	4.825953	-1.297670	-2.217603
35	1	0	-1.862504	2.054771	2.460317
36	1	0	-0.110531	1.890205	2.487881
37	1	0	-0.882089	3.268497	3.291180
38	6	0	-6.307798	-1.683916	0.452034
39	1	0	-6.811402	-2.504697	0.973224
40	1	0	-6.235547	-0.868976	1.177756
41	6	0	-4.822360	-3.594361	-0.124918
42	1	0	-5.782730	-3.946822	-0.515010
43	1	0	-4.095364	-3.757544	-0.926118
44	6	0	-4.444764	-4.394123	1.127639
45	1	0	-4.376333	-5.460794	0.887502
46	1	0	-3.481111	-4.069793	1.533160
47	1	0	-5.198274	-4.272635	1.913225
48	6	0	-7.132056	-1.258523	-0.768560
49	1	0	-6.661450	-0.423460	-1.297198
50	1	0	-7.241053	-2.086595	-1.477283
51	1	0	-8.134750	-0.946823	-0.456356
52	6	0	5.417373	-1.372046	-0.347929
53	6	0	5.184904	-1.042185	1.022704
54	6	0	6.711264	-1.839824	-0.747898
55	6	0	6.214830	-1.149056	1.930752
56	1	0	4.209545	-0.680981	1.320850
57	6	0	7.730319	-1.925621	0.174881
58	1	0	6.879124	-2.109212	-1.786469
59	6	0	7.493864	-1.587511	1.521962
60	1	0	6.048385	-0.878309	2.967738
61	1	0	8.715643	-2.255747	-0.135541
62	1	0	8.299270	-1.652045	2.245286

$\varphi = 70^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1345.14674890 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.777617	5.050791	-1.159820
2	6	0	-0.631846	3.666343	-1.244207
3	6	0	-0.689434	2.855617	-0.098061
4	6	0	-0.888156	3.456375	1.167608
5	6	0	-1.031798	4.848539	1.231233

6	6	0	-0.981057	5.643454	0.085863
7	6	0	-0.540772	1.380560	-0.243471
8	6	0	0.740751	0.793778	-0.540524
9	6	0	0.854495	-0.613255	-0.641394
10	8	0	-0.221866	-1.439333	-0.464712
11	6	0	-1.475510	-0.901555	-0.268478
12	6	0	-1.651471	0.506729	-0.139566
13	6	0	-2.510609	-1.807918	-0.193851
14	6	0	-3.844538	-1.367173	0.019659
15	6	0	-4.045258	0.040098	0.143086
16	6	0	-2.993991	0.927711	0.063943
17	6	0	1.931963	1.537383	-0.719621
18	6	0	3.140875	0.927382	-1.029821
19	6	0	3.193151	-0.461252	-1.173183
20	6	0	2.066028	-1.242635	-0.915406
21	7	0	4.479249	-1.130468	-1.313075
22	7	0	-4.887214	-2.253036	0.096798
23	6	0	-0.938290	2.634065	2.435856
24	1	0	-0.737702	5.657622	-2.059835
25	1	0	-0.485072	3.196172	-2.213307
26	1	0	-1.182062	5.316332	-2.201165
27	1	0	-1.097202	6.720403	0.168731
28	1	0	-2.261936	-2.856740	-0.282906
29	1	0	-5.042880	0.438132	0.274538
30	1	0	-3.192322	1.991537	0.138484
31	1	0	1.897414	2.612852	-0.588315
32	1	0	4.034637	1.530642	-1.157652
33	1	0	2.099832	-2.325423	-0.963882
34	1	0	4.853939	-1.109704	-2.259778
35	1	0	-1.848860	2.024818	2.490314
36	1	0	-0.091170	1.941651	2.501976
37	1	0	-0.918339	3.279757	3.318722
38	6	0	-6.251644	-1.824199	0.424590
39	1	0	-6.738638	-2.663865	0.931479
40	1	0	-6.208858	-1.015913	1.160263
41	6	0	-4.707708	-3.685931	-0.155993
42	1	0	-5.654575	-4.063959	-0.555313
43	1	0	-3.971416	-3.821019	-0.954107
44	6	0	-4.313872	-4.486378	1.091169
45	1	0	-4.213535	-5.548691	0.842654
46	1	0	-3.362167	-4.137825	1.504869
47	1	0	-5.074705	-4.392964	1.873593
48	6	0	-7.076042	-1.406448	-0.798746
49	1	0	-6.621679	-0.554256	-1.314030
50	1	0	-7.157056	-2.229429	-1.517145
51	1	0	-8.089287	-1.123483	-0.493090
52	6	0	5.433471	-1.289384	-0.377338
53	6	0	5.181950	-1.054473	1.014511
54	6	0	6.725957	-1.767379	-0.788481
55	6	0	6.183539	-1.277852	1.929231
56	1	0	4.214044	-0.680889	1.318806
57	6	0	7.714616	-1.971359	0.144891
58	1	0	6.908425	-1.954685	-1.842161
59	6	0	7.455321	-1.734353	1.511231
60	1	0	6.004119	-1.088083	2.981605
61	1	0	8.694077	-2.315774	-0.167694
62	1	0	8.238645	-1.891733	2.244184

$\varphi = 80^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1345.15101164 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.953815	5.068831	-1.147123
2	6	0	-0.766638	3.689186	-1.231824
3	6	0	-0.774946	2.880347	-0.083371
4	6	0	-0.968818	3.477678	1.184340
5	6	0	-1.155730	4.864644	1.248727
6	6	0	-1.151415	5.657975	0.101126
7	6	0	-0.579520	1.409947	-0.226956
8	6	0	0.723038	0.862891	-0.507137
9	6	0	0.878226	-0.539919	-0.618236
10	8	0	-0.175309	-1.398261	-0.460964
11	6	0	-1.445945	-0.898702	-0.263564
12	6	0	-1.664716	0.502627	-0.132114
13	6	0	-2.452834	-1.836634	-0.194250
14	6	0	-3.800953	-1.437287	0.011730
15	6	0	-4.044582	-0.038087	0.138561
16	6	0	-3.019624	0.881681	0.067882
17	6	0	1.892694	1.643132	-0.670410
18	6	0	3.125524	1.070581	-0.960228
19	6	0	3.220474	-0.315385	-1.089497
20	6	0	2.109088	-1.132895	-0.887185
21	7	0	4.521086	-0.935226	-1.307064

22	7	0	-4.817174	-2.355873	0.078330
23	6	0	-0.971711	2.654964	2.453230
24	1	0	-0.950554	5.674472	-2.048844
25	1	0	-0.623439	3.221251	-2.202569
26	1	0	-1.303728	5.329498	2.220442
27	1	0	-1.299986	6.730941	0.184155
28	1	0	-2.172025	-2.877178	-0.285217
29	1	0	-5.054269	0.329337	0.267239
30	1	0	-3.250120	1.938619	0.147931
31	1	0	1.818208	2.718641	-0.557520
32	1	0	4.001724	1.699618	-1.083317
33	1	0	2.170861	-2.213188	-0.958847
34	1	0	4.843731	-0.950192	-2.271583
35	1	0	-1.851937	2.003175	2.512792
36	1	0	-0.092210	2.003474	2.513938
37	1	0	-0.976643	3.301025	3.336063
38	6	0	-6.197093	-1.968532	0.391022
39	1	0	-6.666526	-2.824762	0.886691
40	1	0	-6.187038	-1.163853	1.131923
41	6	0	-4.591413	-3.781355	-0.176738
42	1	0	-5.522328	-4.187686	-0.585770
43	1	0	-3.844137	-3.891607	-0.968496
44	6	0	-4.184311	-4.573384	1.071515
45	1	0	-4.050083	-5.631653	0.821535
46	1	0	-3.247070	-4.197495	1.494307
47	1	0	-4.954285	-4.504540	1.847537
48	6	0	-7.017798	-1.566722	-0.840187
49	1	0	-6.580371	-0.699663	-1.345167
50	1	0	-7.066968	-2.387740	-1.563690
51	1	0	-8.042198	-1.313190	-0.546018
52	6	0	5.461959	-1.204842	-0.394816
53	6	0	5.223884	-1.050312	1.013718
54	6	0	6.739395	-1.698087	-0.843751
55	6	0	6.217349	-1.374853	1.904907
56	1	0	4.270167	-0.666177	1.346832
57	6	0	7.717567	-2.007671	0.069212
58	1	0	6.913288	-1.816599	-1.908586
59	6	0	7.469175	-1.853305	1.450624
60	1	0	6.047151	-1.253731	2.968752
61	1	0	8.681442	-2.371189	-0.268822
62	1	0	8.245359	-2.094892	2.167899

$\phi = 100^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1345.15230845 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.354661	5.072077	-1.147509
2	6	0	-1.079361	3.706662	-1.228331
3	6	0	-0.961459	2.918940	-0.072170
4	6	0	-1.120516	3.520156	1.197863
5	6	0	-1.397487	4.891944	1.258838
6	6	0	-1.515447	5.665795	0.103761
7	6	0	-0.669045	1.462886	-0.207718
8	6	0	0.676026	1.002023	-0.437468
9	6	0	0.919302	-0.387245	-0.564881
10	8	0	-0.084157	-1.308952	-0.463738
11	6	0	-1.385477	-0.894696	-0.263643
12	6	0	-1.694884	0.489288	-0.131547
13	6	0	-2.329238	-1.896476	-0.199227
14	6	0	-3.702044	-1.584876	-0.005342
15	6	0	-4.035988	-0.204590	0.122678
16	6	0	-3.072529	0.779969	0.062117
17	6	0	1.799130	1.855221	-0.545921
18	6	0	3.078785	1.360550	-0.774731
19	6	0	3.269678	-0.015945	-0.874597
20	6	0	2.192797	-0.900277	-0.798047
21	7	0	4.585976	-0.534126	-1.226602
22	7	0	-4.659065	-2.566578	0.048684
23	6	0	-0.997071	2.712898	2.470628
24	1	0	-1.447047	5.662832	-2.054361
25	1	0	-0.961154	3.234442	-2.200366
26	1	0	-1.521219	5.360058	2.232373
27	1	0	-1.731905	6.727436	0.183357
28	1	0	-1.981753	-2.916717	-0.290008
29	1	0	-5.067875	0.096622	0.247512
30	1	0	-3.370402	1.819389	0.148834
31	1	0	1.646520	2.924989	-0.460204
32	1	0	3.917913	2.042134	-0.870765
33	1	0	2.316790	-1.972058	-0.908753
34	1	0	4.776804	-0.630640	-2.220196
35	1	0	-1.792353	1.962084	2.552617
36	1	0	-0.044789	2.171005	2.514564
37	1	0	-1.057597	3.360038	3.350581

38	6	0	-6.064339	-2.266088	0.343377
39	1	0	-6.488375	-3.153276	0.825158
40	1	0	-6.113718	-1.468658	1.090613
41	6	0	-4.340814	-3.974481	-0.203740
42	1	0	-5.238286	-4.438054	-0.626638
43	1	0	-3.576714	-4.036786	-0.984577
44	6	0	-3.903304	-4.741386	1.049845
45	1	0	-3.701951	-5.789512	0.802099
46	1	0	-2.996378	-4.309842	1.485597
47	1	0	-4.686573	-4.719390	1.815226
48	6	0	-6.889884	-1.903846	-0.896808
49	1	0	-6.496671	-1.009022	-1.389455
50	1	0	-6.880806	-2.721031	-1.626216
51	1	0	-7.931364	-1.712615	-0.615801
52	6	0	5.509694	-1.032449	-0.402570
53	6	0	6.728685	-1.563669	-0.960962
54	6	0	5.331674	-1.032330	1.024999
55	6	0	7.703765	-2.062178	-0.133541
56	1	0	6.858995	-1.560505	-2.038413
57	6	0	6.325991	-1.534630	1.828239
58	1	0	4.415109	-0.637946	1.440147
59	6	0	7.516689	-2.052985	1.267116
60	1	0	8.619836	-2.462926	-0.552662
61	1	0	6.198153	-1.538280	2.904804
62	1	0	8.289660	-2.448796	1.916006

$\phi = 110^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1345.14999639 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.934465	4.946011	-1.130592
2	6	0	-1.605493	3.591283	-1.182925
3	6	0	-1.064756	2.930669	-0.068256
4	6	0	-0.857206	3.649078	1.132311
5	6	0	-1.192494	5.008674	1.165087
6	6	0	-1.724207	5.657396	0.049927
7	6	0	-0.728185	1.482346	-0.175447
8	6	0	0.632152	1.055707	-0.382932
9	6	0	0.910609	-0.326502	-0.511727
10	8	0	-0.070631	-1.271716	-0.432246
11	6	0	-1.382675	-0.892991	-0.232520
12	6	0	-1.729129	0.482950	-0.104307
13	6	0	-2.298023	-1.920531	-0.163240
14	6	0	-3.678091	-1.646292	0.033536
15	6	0	-4.047601	-0.275459	0.169976
16	6	0	-3.112458	0.734998	0.106787
17	6	0	1.732983	1.936699	-0.492543
18	6	0	3.028368	1.472199	-0.697961
19	6	0	3.260911	0.100685	-0.767526
20	6	0	2.199393	-0.807155	-0.730790
21	7	0	4.572725	-0.380051	-1.191484
22	7	0	-4.609033	-2.652534	0.086060
23	6	0	-0.303193	2.973164	2.366379
24	1	0	-2.350920	5.438465	-2.004626
25	1	0	-1.765147	3.029928	-2.099894
26	1	0	-1.040373	5.565237	2.086667
27	1	0	-1.976741	6.712479	0.106951
28	1	0	-1.922702	-2.930972	-0.252678
29	1	0	-5.085459	-0.002913	0.310311
30	1	0	-3.436832	1.764334	0.211268
31	1	0	1.549511	3.003887	-0.437697
32	1	0	3.849151	2.174683	-0.801414
33	1	0	2.347758	-1.874950	-0.850860
34	1	0	4.679578	-0.510383	-2.194321
35	1	0	-0.899706	2.097162	2.646920
36	1	0	0.724727	2.621787	2.211296
37	1	0	-0.294460	3.660897	3.217073
38	6	0	-6.021175	-2.389655	0.384647
39	1	0	-6.421877	-3.291033	0.859854
40	1	0	-6.089872	-1.599665	1.138233
41	6	0	-4.255077	-4.050977	-0.171531
42	1	0	-5.140296	-4.535324	-0.597077
43	1	0	-3.489029	-4.090813	-0.951916
44	6	0	-3.799458	-4.811564	1.079435
45	1	0	-3.572964	-5.853655	0.827988
46	1	0	-2.903278	-4.360025	1.517217
47	1	0	-4.583195	-4.811084	1.844649
48	6	0	-6.857016	-2.038875	-0.851894
49	1	0	-6.487013	-1.130685	-1.338002
50	1	0	-6.828430	-2.850028	-1.587509
51	1	0	-7.902578	-1.875941	-0.568259
52	6	0	5.495145	-0.985933	-0.437410
53	6	0	6.662791	-1.542036	-1.073666

54	6	0	5.374684	-1.052949	0.994195
55	6	0	7.646724	-2.124758	-0.314293
56	1	0	6.749208	-1.488754	-2.154235
57	6	0	6.378573	-1.635157	1.729421
58	1	0	4.488456	-0.651792	1.465483
59	6	0	7.519576	-2.175856	1.092417
60	1	0	8.524170	-2.546102	-0.791862
61	1	0	6.292639	-1.692069	2.808682
62	1	0	8.297643	-2.641871	1.686345

$\phi = 120^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1345.14588643 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.091113	4.914972	-1.157392
2	6	0	-1.714834	3.572284	-1.197082
3	6	0	-1.158985	2.939657	-0.073514
4	6	0	-0.986593	3.673007	1.123607
5	6	0	-1.369877	5.020120	1.143375
6	6	0	-1.914696	5.641853	0.019246
7	6	0	-0.769837	1.504065	-0.169744
8	6	0	0.609842	1.125460	-0.345064
9	6	0	0.935648	-0.246340	-0.474060
10	8	0	-0.015146	-1.221933	-0.428172
11	6	0	-1.340231	-0.891871	-0.232920
12	6	0	-1.735251	0.471469	-0.108276
13	6	0	-2.218870	-1.951462	-0.167158
14	6	0	-3.608433	-1.725348	0.021182
15	6	0	-4.026650	-0.367214	0.154175
16	6	0	-3.128544	0.675351	0.094529
17	6	0	1.684642	2.040769	-0.419074
18	6	0	3.000068	1.616018	-0.580959
19	6	0	3.284601	0.253395	-0.628387
20	6	0	2.245874	-0.683820	-0.656288
21	7	0	4.600920	-0.179645	-1.102311
22	7	0	-4.504908	-2.761892	0.068599
23	6	0	-0.421335	3.025615	2.367871
24	1	0	-2.517622	5.386199	-2.038234
25	1	0	-1.847372	2.999158	-2.111063
26	1	0	-1.245406	5.588124	2.062098
27	1	0	-2.204122	6.687896	0.066366
28	1	0	-1.807699	-2.948022	-0.254634
29	1	0	-5.074211	-0.131801	0.289535
30	1	0	-3.489143	1.692691	0.197574
31	1	0	1.466338	3.101852	-0.375839
32	1	0	3.800101	2.344663	-0.665159
33	1	0	2.428904	-1.745427	-0.784487
34	1	0	4.641872	-0.321348	-2.109426
35	1	0	-0.986548	2.128406	2.646228
36	1	0	0.621521	2.714436	2.227427
37	1	0	-0.450090	3.717436	3.214748
38	6	0	-5.926091	-2.547802	0.364530
39	1	0	-6.296061	-3.462854	0.838434
40	1	0	-6.023289	-1.761257	1.118605
41	6	0	-4.102913	-4.147939	-0.186444
42	1	0	-4.969228	-4.661356	-0.616806
43	1	0	-3.331660	-4.162173	-0.962550
44	6	0	-3.629433	-4.892700	1.067417
45	1	0	-3.367891	-5.926916	0.817583
46	1	0	-2.750763	-4.412295	1.509965
47	1	0	-4.416859	-4.917592	1.828431
48	6	0	-6.771443	-2.225406	-0.873177
49	1	0	-6.432778	-1.304598	-1.358418
50	1	0	-6.714097	-3.034571	-1.609300
51	1	0	-7.822357	-2.099018	-0.590732
52	6	0	5.508531	-0.891750	-0.418785
53	6	0	6.631474	-1.454598	-1.122272
54	6	0	5.424396	-1.043005	1.007963
55	6	0	7.613459	-2.117974	-0.428417
56	1	0	6.689690	-1.339857	-2.200048
57	6	0	6.426756	-1.702522	1.678648
58	1	0	4.561399	-0.648545	1.526513
59	6	0	7.526717	-2.245621	0.976534
60	1	0	8.458285	-2.545073	-0.957118
61	1	0	6.366363	-1.824840	2.754291
62	1	0	8.300539	-2.779095	1.516997

$\phi = 130^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1345.14017321 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z

1	6	0	-2.243926	4.875733	-1.193169
2	6	0	-1.821507	3.546578	-1.216402
3	6	0	-1.254618	2.944807	-0.081307
4	6	0	-1.120626	3.693774	1.111084
5	6	0	-1.550655	5.026851	1.113730
6	6	0	-2.104218	5.619179	-0.021928
7	6	0	-0.811633	1.524373	-0.163476
8	6	0	0.586697	1.196840	-0.302384
9	6	0	0.961523	-0.162196	-0.428730
10	8	0	0.044864	-1.168134	-0.415504
11	6	0	-1.292082	-0.889876	-0.230571
12	6	0	-1.738117	0.459065	-0.114007
13	6	0	-2.131060	-1.981516	-0.168230
14	6	0	-3.529110	-1.805917	0.007402
15	6	0	-3.998863	-0.462083	0.131089
16	6	0	-3.141259	0.612467	0.075016
17	6	0	1.631865	2.146971	-0.337772
18	6	0	2.965342	1.763951	-0.454035
19	6	0	3.302411	0.412636	-0.481362
20	6	0	2.292180	-0.553910	-0.570284
21	7	0	4.626192	0.027788	-0.996156
22	7	0	-4.387440	-2.872998	0.051096
23	6	0	-0.548608	3.077722	2.368134
24	1	0	-2.677146	5.323800	-2.082746
25	1	0	-1.924214	2.961124	-2.126371
26	1	0	-1.456170	5.606952	2.028411
27	1	0	-2.429488	6.655117	0.012121
28	1	0	-1.682419	-2.962277	-0.249733
29	1	0	-5.055639	-0.266205	0.257178
30	1	0	-3.539669	1.616077	0.173006
31	1	0	1.378270	3.200426	-0.303283
32	1	0	3.742861	2.518849	-0.517070
33	1	0	2.512803	-1.607984	-0.702782
34	1	0	4.608263	-0.106535	-2.006002
35	1	0	-1.077496	2.157122	2.641285
36	1	0	0.509774	2.814090	2.247948
37	1	0	-0.623728	3.771084	3.210820
38	6	0	-5.817598	-2.711511	0.339600
39	1	0	-6.154031	-3.637969	0.816219
40	1	0	-5.948234	-1.926120	1.089758
41	6	0	-3.932394	-4.245132	-0.192251
42	1	0	-4.776409	-4.792647	-0.624669
43	1	0	-3.156163	-4.235265	-0.963398
44	6	0	-3.440111	-4.963483	1.069791
45	1	0	-3.138294	-5.988584	0.828152
46	1	0	-2.583159	-4.447838	1.515189
47	1	0	-4.231326	-5.013475	1.825605
48	6	0	-6.669112	-2.427817	-0.903175
49	1	0	-6.365046	-1.496770	-1.391884
50	1	0	-6.577946	-3.237503	-1.635308
51	1	0	-7.725158	-2.341064	-0.625059
52	6	0	5.513253	-0.788297	-0.394542
53	6	0	6.583083	-1.353914	-1.169405
54	6	0	5.464747	-1.031109	1.019279
55	6	0	7.554893	-2.104615	-0.552309
56	1	0	6.614325	-1.171462	-2.239120
57	6	0	6.456286	-1.776444	1.614652
58	1	0	4.631299	-0.641647	1.588694
59	6	0	7.507224	-2.319719	0.843392
60	1	0	8.360970	-2.534737	-1.136434
61	1	0	6.419634	-1.969996	2.681022
62	1	0	8.269321	-2.925476	1.320924

$\phi = 140^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1345.13321005 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.386604	4.833684	-1.222848
2	6	0	-1.919644	3.519486	-1.233168
3	6	0	-1.343869	2.945713	-0.087948
4	6	0	-1.247923	3.705178	1.101577
5	6	0	-1.723446	5.022631	1.090381
6	6	0	-2.284118	5.588755	-0.055152
7	6	0	-0.848759	1.542432	-0.159021
8	6	0	0.566995	1.267226	-0.266514
9	6	0	0.990715	-0.076885	-0.383460
10	8	0	0.110981	-1.112837	-0.393394
11	6	0	-1.235386	-0.886991	-0.225371
12	6	0	-1.733162	0.446701	-0.121711
13	6	0	-2.033666	-2.008851	-0.165725
14	6	0	-3.438871	-1.883891	-0.007726
15	6	0	-3.961058	-0.555330	0.100518

16	6	0	-3.145926	0.549216	0.048293
17	6	0	1.577247	2.252898	-0.271534
18	6	0	2.926608	1.913586	-0.347199
19	6	0	3.314438	0.576015	-0.356744
20	6	0	2.339980	-0.421520	-0.486962
21	7	0	4.655204	0.241299	-0.887723
22	7	0	-4.257278	-2.979375	0.033785
23	6	0	-0.671575	3.116368	2.369639
24	1	0	-2.824979	5.261291	-2.119883
25	1	0	-1.992086	2.925632	-2.140563
26	1	0	-1.658918	5.611073	2.002260
27	1	0	-2.644123	6.613385	-0.031501
28	1	0	-1.547970	-2.972602	-0.236284
29	1	0	-5.026074	-0.399850	0.212707
30	1	0	-3.581961	1.537896	0.136846
31	1	0	1.287139	3.297058	-0.244858
32	1	0	3.680204	2.693678	-0.393226
33	1	0	2.601154	-1.466762	-0.616973
34	1	0	4.601818	0.138711	-1.900865
35	1	0	-1.172426	2.179989	2.642223
36	1	0	0.396743	2.888918	2.265420
37	1	0	-0.781821	3.811653	3.206738
38	6	0	-5.696641	-2.870454	0.305042
39	1	0	-6.000988	-3.804167	0.788792
40	1	0	-5.866334	-2.082804	1.044757
41	6	0	-3.746837	-4.337018	-0.185389
42	1	0	-4.565741	-4.922569	-0.615638
43	1	0	-2.965425	-4.307788	-0.950712
44	6	0	-3.237753	-5.015818	1.091815
45	1	0	-2.892967	-6.031199	0.867641
46	1	0	-2.406118	-4.459761	1.536392
47	1	0	-4.033106	-5.086884	1.841508
48	6	0	-6.544098	-2.634987	-0.950264
49	1	0	-6.274020	-1.696995	-1.445816
50	1	0	-6.411587	-3.447563	-1.672793
51	1	0	-7.605741	-2.589405	-0.684152
52	6	0	5.504581	-0.679471	-0.368010
53	6	0	6.525840	-1.241957	-1.201030
54	6	0	5.464940	-1.024110	1.021594
55	6	0	7.467207	-2.086528	-0.658437
56	1	0	6.551270	-0.983685	-2.255481
57	6	0	6.423603	-1.864674	1.544242
58	1	0	4.660705	-0.636558	1.634195
59	6	0	7.431436	-2.402796	0.717196
60	1	0	8.238793	-2.513997	-1.289653
61	1	0	6.389546	-2.135616	2.593980
62	1	0	8.166147	-3.083506	1.133143

φ = 150°

E(TD-HF/TD-KS) = -1345.12588600 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.527036	4.784590	-1.244470
2	6	0	-2.015232	3.487342	-1.241727
3	6	0	-1.423879	2.944970	-0.088816
4	6	0	-1.358858	3.716693	1.095273
5	6	0	-1.880762	5.016173	1.070006
6	6	0	-2.455523	5.552647	-0.082895
7	6	0	-0.877819	1.561198	-0.148826
8	6	0	0.556273	1.338889	-0.233563
9	6	0	1.028900	0.012914	-0.333342
10	8	0	0.188949	-1.055031	-0.352617
11	6	0	-1.164509	-0.880885	-0.210749
12	6	0	-1.715692	0.436785	-0.124484
13	6	0	-1.921227	-2.030910	-0.155633
14	6	0	-3.332671	-1.957852	-0.022478
15	6	0	-3.908620	-0.646586	0.065338
16	6	0	-3.137924	0.486306	0.019890
17	6	0	1.524766	2.361669	-0.224095
18	6	0	2.889443	2.071701	-0.271795
19	6	0	3.324100	0.750122	-0.280731
20	6	0	2.394621	-0.283137	-0.413538
21	7	0	4.702296	0.475983	-0.765460
22	7	0	-4.108759	-3.080443	0.015564
23	6	0	-0.771416	3.158732	2.372132
24	1	0	-2.975698	5.189110	-2.147046
25	1	0	-2.062046	2.884226	-2.144635
26	1	0	-1.841573	5.613976	1.977147
27	1	0	-2.850748	6.564344	-0.069608
28	1	0	-1.398666	-2.976190	-0.209616
29	1	0	-4.980813	-0.532656	0.157470
30	1	0	-3.612111	1.458332	0.094526
31	1	0	1.194938	3.394126	-0.201274

32	1	0	3.617452	2.876255	-0.301442
33	1	0	2.698719	-1.317149	-0.539731
34	1	0	4.684807	0.478882	-1.784891
35	1	0	-1.241435	2.207805	2.649474
36	1	0	0.304927	2.968296	2.278354
37	1	0	-0.912574	3.856505	3.202362
38	6	0	-5.557495	-3.026295	0.258057
39	1	0	-5.831448	-3.964122	0.751681
40	1	0	-5.773717	-2.234889	0.980993
41	6	0	-3.542320	-4.421178	-0.176824
42	1	0	-4.331866	-5.042790	-0.610680
43	1	0	-2.750974	-4.371401	-0.930598
44	6	0	-3.027969	-5.061001	1.118230
45	1	0	-2.641250	-6.065194	0.913388
46	1	0	-2.224966	-4.467497	1.566847
47	1	0	-3.831556	-5.152620	1.856718
48	6	0	-6.387671	-2.847229	-1.017753
49	1	0	-6.151580	-1.904098	-1.521060
50	1	0	-6.202600	-3.662333	-1.725654
51	1	0	-7.455416	-2.847857	-0.773432
52	6	0	5.481041	-0.559368	-0.330810
53	6	0	6.482558	-1.096754	-1.196326
54	6	0	5.382209	-1.048900	1.008088
55	6	0	7.349210	-2.063041	-0.732594
56	1	0	6.556457	-0.728269	-2.215558
57	6	0	6.262526	-2.014709	1.453316
58	1	0	4.600928	-0.663654	1.652338
59	6	0	7.252787	-2.530414	0.595012
60	1	0	8.106795	-2.470400	-1.393948
61	1	0	6.180375	-2.391648	2.467465
62	1	0	7.928431	-3.302453	0.947247

φ = 160°

E(TD-HF/TD-KS) = -1345.11955244 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.019670	5.030746	-1.225483
2	6	0	-1.469064	3.750288	-1.237815
3	6	0	-1.466130	2.951595	-0.081187
4	6	0	-2.007588	3.459436	1.123383
5	6	0	-2.550877	4.750796	1.112940
6	6	0	-2.565057	5.531279	-0.043165
7	6	0	-0.875404	1.588631	-0.157990
8	6	0	0.577081	1.423117	-0.215599
9	6	0	1.103884	0.119913	-0.286760
10	8	0	0.309284	-0.984093	-0.318270
11	6	0	-1.051812	-0.863539	-0.220950
12	6	0	-1.660629	0.433349	-0.156121
13	6	0	-1.764090	-2.042164	-0.190842
14	6	0	-3.181871	-2.026468	-0.117336
15	6	0	-3.816612	-0.737914	-0.082427
16	6	0	-3.092748	0.424327	-0.101698
17	6	0	1.499416	2.482275	-0.148575
18	6	0	2.877215	2.248898	-0.143369
19	6	0	3.361010	0.945048	-0.173147
20	6	0	2.484660	-0.124974	-0.319651
21	7	0	4.796495	0.750718	-0.491974
22	7	0	-3.912313	-3.178178	-0.096712
23	6	0	-1.992167	2.656669	2.405447
24	1	0	-2.023348	5.629018	-2.131888
25	1	0	-1.047843	3.351053	-2.156912
26	1	0	-2.964529	5.151850	2.034797
27	1	0	-2.995065	6.528426	-0.017267
28	1	0	-1.202442	-2.965843	-0.220332
29	1	0	-4.896522	-0.668841	-0.065899
30	1	0	-3.610011	1.377408	-0.089932
31	1	0	1.127220	3.499007	-0.098745
32	1	0	3.574075	3.080160	-0.106823
33	1	0	2.832863	-1.145104	-0.440963
34	1	0	4.948737	1.002329	-1.466685
35	1	0	-2.684252	1.806469	2.365668
36	1	0	-0.996954	2.248334	2.615790
37	1	0	-2.284871	3.279891	3.255223
38	6	0	-5.371556	-3.181761	0.084010
39	1	0	-5.625180	-4.117836	0.591756
40	1	0	-5.651464	-2.382038	0.774869
41	6	0	-3.284944	-4.497555	-0.247217
42	1	0	-4.030988	-5.155706	-0.703365
43	1	0	-2.466101	-4.424818	-0.968980
44	6	0	-2.798863	-5.099130	1.076877
45	1	0	-2.365242	-6.089652	0.901688
46	1	0	-2.038246	-4.468710	1.548372
47	1	0	-3.627413	-5.213403	1.783845



48	6	0	-6.152897	-3.073203	-1.229995
49	1	0	-5.939466	-2.132426	-1.747660
50	1	0	-5.899871	-3.895544	-1.907702
51	1	0	-7.228918	-3.118883	-1.030567
52	6	0	5.499579	-0.383938	-0.182619
53	6	0	6.557404	-0.812437	-1.039080
54	6	0	5.262830	-1.096237	1.033299
55	6	0	7.337143	-1.895427	-0.690147
56	1	0	6.740493	-0.274811	-1.965387
57	6	0	6.052912	-2.181024	1.362581
58	1	0	4.464117	-0.771114	1.689613
59	6	0	7.095069	-2.593383	0.511554
60	1	0	8.137120	-2.217299	-1.349098
61	1	0	5.867191	-2.719617	2.286325
62	1	0	7.706031	-3.450620	0.773705

$\phi = 170^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1345.11523506 A.U.

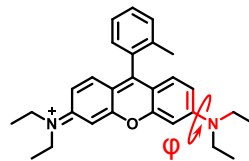
Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.994756	5.032520	-1.256699
2	6	0	-1.432032	3.757808	-1.238866
3	6	0	-1.492828	2.952694	-0.087237
4	6	0	-2.110736	3.452716	1.084391
5	6	0	-2.664359	4.739119	1.044084
6	6	0	-2.616378	5.523631	-0.108344
7	6	0	-0.887692	1.596889	-0.135419
8	6	0	0.573612	1.444940	-0.169148
9	6	0	1.116236	0.150888	-0.193352
10	8	0	0.337885	-0.966334	-0.214476
11	6	0	-1.027083	-0.859497	-0.168457
12	6	0	-1.654954	0.431633	-0.137964
13	6	0	-1.725581	-2.046448	-0.150170
14	6	0	-3.145141	-2.049483	-0.123630
15	6	0	-3.797672	-0.769197	-0.122449
16	6	0	-3.089234	0.402250	-0.130748
17	6	0	1.483743	2.514672	-0.118337
18	6	0	2.862963	2.299763	-0.086309
19	6	0	3.364821	0.998602	-0.087740
20	6	0	2.501752	-0.083635	-0.195720
21	7	0	4.813426	0.832224	-0.265314
22	7	0	-3.860880	-3.210879	-0.117001
23	6	0	-2.159303	2.651747	2.366811
24	1	0	-1.949463	5.633633	-2.160115
25	1	0	-0.953603	3.365402	-2.132550
26	1	0	-3.134968	5.134155	1.940896
27	1	0	-3.056692	6.516598	-0.105454
28	1	0	-1.151359	-2.962925	-0.150267
29	1	0	-4.878361	-0.714678	-0.143765
30	1	0	-3.619706	1.347869	-0.151166
31	1	0	1.100591	3.528397	-0.092612
32	1	0	3.545872	3.142388	-0.041778
33	1	0	2.854719	-1.103774	-0.292393
34	1	0	5.123646	1.342429	-1.087269
35	1	0	-2.846019	1.799545	2.294122
36	1	0	-1.175079	2.246553	2.628383
37	1	0	-2.496680	3.276029	3.199050
38	6	0	-5.324833	-3.232335	0.017363
39	1	0	-5.582529	-4.168017	0.523876
40	1	0	-5.636688	-2.431183	0.692739
41	6	0	-3.212346	-4.522583	-0.240624
42	1	0	-3.933908	-5.192093	-0.719304
43	1	0	-2.370013	-4.441736	-0.933941
44	6	0	-2.764266	-5.113280	1.101798
45	1	0	-2.312509	-6.098862	0.945376
46	1	0	-2.028220	-4.471496	1.596411
47	1	0	-3.614995	-5.235575	1.780472
48	6	0	-6.065381	-3.143529	-1.321590
49	1	0	-5.847074	-2.204184	-1.839782
50	1	0	-5.781084	-3.967766	-1.984422
51	1	0	-7.146567	-3.201117	-1.155892
52	6	0	5.503581	-0.339270	-0.101502
53	6	0	6.619491	-0.620675	-0.944727
54	6	0	5.196437	-1.246122	0.960060
55	6	0	7.375587	-1.756831	-0.742593
56	1	0	6.860060	0.065540	-1.752082
57	6	0	5.961032	-2.383214	1.140454
58	1	0	4.379452	-1.016514	1.633761
59	6	0	7.053505	-2.654998	0.296307
60	1	0	8.217880	-1.965478	-1.394476
61	1	0	5.724265	-3.065019	1.951098
62	1	0	7.649019	-3.549498	0.445234

$\phi = 180^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1345.11233468 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.912860	5.030249	-1.309925
2	6	0	-1.356197	3.754594	-1.249074
3	6	0	-1.491750	2.954564	-0.099308
4	6	0	-2.179859	3.464702	1.028885
5	6	0	-2.726115	4.752267	0.945853
6	6	0	-2.604407	5.529769	-0.205838
7	6	0	-0.891789	1.597297	-0.105329
8	6	0	0.571936	1.437441	-0.100908
9	6	0	1.110754	0.144223	-0.080822
10	8	0	0.330898	-0.972848	-0.095297
11	6	0	-1.034942	-0.860356	-0.104594
12	6	0	-1.660633	0.432746	-0.115447
13	6	0	-1.736776	-2.045617	-0.097266
14	6	0	-3.156288	-2.046357	-0.123805
15	6	0	-3.805458	-0.765462	-0.165375
16	6	0	-3.094394	0.404692	-0.163822
17	6	0	1.487706	2.503252	-0.060245
18	6	0	2.863330	2.284764	-0.002807
19	6	0	3.365244	0.979452	0.033062
20	6	0	2.495486	-0.099789	-0.046330
21	7	0	4.808499	0.822480	-0.044930
22	7	0	-3.874402	-3.207069	-0.128488
23	6	0	-2.306900	2.676273	2.313636
24	1	0	-1.809596	5.625580	-2.212431
25	1	0	-0.825422	3.355376	-2.109567
26	1	0	-3.249226	5.154869	1.809638
27	1	0	-3.041197	6.523829	-0.236196
28	1	0	-1.164808	-2.962966	-0.062315
29	1	0	-4.884362	-0.709317	-0.229865
30	1	0	-3.621932	1.350340	-0.222231
31	1	0	1.110386	3.519561	-0.063219
32	1	0	3.544611	3.129509	0.037672
33	1	0	2.835322	-1.125360	-0.115432
34	1	0	5.214859	1.524663	-0.654125
35	1	0	-3.007241	1.837777	2.215559
36	1	0	-1.345219	2.252850	2.624900
37	1	0	-2.670606	3.315165	3.123403
38	6	0	-5.341959	-3.224556	-0.046663
39	1	0	-5.619922	-4.153276	0.462132
40	1	0	-5.676271	-2.414089	0.606576
41	6	0	-3.224467	-4.520632	-0.214870
42	1	0	-3.929044	-5.194217	-0.712963
43	1	0	-2.356811	-4.448042	-0.877276
44	6	0	-2.827097	-5.098303	1.149094
45	1	0	-2.371474	-6.086055	1.019622
46	1	0	-2.108825	-4.452188	1.663767
47	1	0	-3.702414	-5.212470	1.797275
48	6	0	-6.033674	-3.151537	-1.412548
49	1	0	-5.793231	-2.219980	-1.934940
50	1	0	-5.728762	-3.985463	-2.053782
51	1	0	-7.120362	-3.203450	-1.285190
52	6	0	5.525029	-0.344757	-0.028786
53	6	0	6.693128	-0.451954	-0.841598
54	6	0	5.197774	-1.423097	0.849265
55	6	0	7.470580	-1.590980	-0.799615
56	1	0	6.951626	0.367010	-1.507317
57	6	0	5.984201	-2.559993	0.870072
58	1	0	4.360391	-1.321264	1.528703
59	6	0	7.121309	-2.662652	0.047659
60	1	0	8.349968	-1.666152	-1.431249
61	1	0	5.733899	-3.371386	1.546179
62	1	0	7.734328	-3.557412	0.073666

**Rhodamine B**



Ground state

$\phi = 0^\circ$

E(RB3LYP) = -1271.39769611 A.U.

Center	Atomic	Atomic	Coordinates (Angstroms)		

Number	Number	Type	X	Y	Z
1	6	0	-0.190314	4.880119	-1.294158
2	6	0	-0.197453	3.486172	-1.253872
3	6	0	0.003874	2.804917	-0.043894
4	6	0	0.205506	3.524200	1.155272
5	6	0	0.201703	4.923484	1.088864
6	6	0	0.010672	5.599731	-0.116627
7	6	0	-0.003164	1.311306	-0.056655
8	6	0	1.205407	0.583202	-0.074243
9	6	0	1.171024	-0.841825	-0.094000
10	8	0	-0.018825	-1.504622	-0.096105
11	6	0	-1.201207	-0.828794	-0.090549
12	6	0	-1.220135	0.597373	-0.067273
13	6	0	-2.346110	-1.598828	-0.095819
14	6	0	-3.624204	-0.981050	-0.078990
15	6	0	-3.659511	0.458255	-0.049113
16	6	0	-2.511441	1.201799	-0.043159
17	6	0	2.502769	1.173716	-0.083875
18	6	0	3.643075	0.418215	-0.098129
19	6	0	3.592565	-1.021248	-0.112577
20	6	0	2.307526	-1.624538	-0.107225
21	7	0	4.728538	-1.764736	-0.115530
22	7	0	-4.768132	-1.711311	-0.092967
23	6	0	0.408211	2.823365	2.480198
24	1	0	-0.342102	5.395708	-2.237676
25	1	0	-0.352651	2.917513	-2.166925
26	1	0	0.348664	5.490706	2.004307
27	1	0	0.015236	6.685701	-0.133141
28	1	0	-2.227406	-2.673479	-0.089606
29	1	0	-4.609355	0.975745	-0.051187
30	1	0	-2.574364	2.284237	-0.028823
31	1	0	2.576947	2.255922	-0.087780
32	1	0	4.597536	0.926355	-0.123431
33	1	0	2.175878	-2.697599	-0.097403
34	1	0	1.351290	2.263670	2.505721
35	1	0	0.431123	3.545326	3.300982
36	1	0	-0.395326	2.106980	2.688498
37	6	0	-6.101092	-1.097231	0.033979
38	1	0	-6.743458	-1.838658	0.518828
39	1	0	-6.045021	-0.252609	0.725398
40	6	0	-6.708364	-0.675001	-1.307794
41	1	0	-7.709737	-0.260504	-1.150362
42	1	0	-6.096504	0.084964	-1.804328
43	1	0	-6.799890	-1.530189	-1.985705
44	6	0	-4.755827	-3.176061	-0.233487
45	1	0	-3.950085	-3.462525	-0.915009
46	1	0	-5.688024	-3.453762	-0.734895
47	6	0	-4.639580	-3.916630	1.103086
48	1	0	-3.705124	-3.673204	1.618749
49	1	0	-5.469498	-3.658748	1.769402
50	1	0	-4.666668	-4.998299	0.933777
51	6	0	4.696012	-3.233787	-0.205507
52	1	0	3.879882	-3.536499	-0.867606
53	1	0	5.618917	-3.542472	-0.705383
54	6	0	4.584115	-3.919780	1.159897
55	1	0	5.427163	-3.650084	1.804660
56	1	0	3.660834	-3.638090	1.676124
57	1	0	4.589166	-5.007633	1.033476
58	6	0	6.070675	-1.157999	-0.104314
59	1	0	6.070201	-0.290143	0.560327
60	1	0	6.740664	-1.887789	0.359889
61	6	0	6.582548	-0.785767	-1.499376
62	1	0	7.593501	-0.370776	-1.427764
63	1	0	6.623585	-1.664323	-2.152018
64	1	0	5.938698	-0.040038	-1.976733

$\varphi = 10^\circ$

E(RB3LYP) = -1271.39772893 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.214291	4.879582	-1.305941
2	6	0	-0.220199	3.485688	-1.263935
3	6	0	-0.004885	2.805902	-0.055497
4	6	0	0.209291	3.526761	1.140598
5	6	0	0.203680	4.925947	1.072615
6	6	0	-0.000869	5.600679	-0.131512
7	6	0	-0.010839	1.312343	-0.066787
8	6	0	1.198310	0.585091	-0.088685
9	6	0	1.164620	-0.840051	-0.107345
10	8	0	-0.024709	-1.503577	-0.103586
11	6	0	-1.207552	-0.828621	-0.092892
12	6	0	-1.227370	0.597559	-0.071344

13	6	0	-2.351860	-1.599552	-0.091393
14	6	0	-3.630338	-0.982751	-0.069222
15	6	0	-3.666556	0.456571	-0.041126
16	6	0	-2.519053	1.201002	-0.041571
17	6	0	2.494978	1.177364	-0.108317
18	6	0	3.635659	0.422613	-0.126091
19	6	0	3.585362	-1.016613	-0.126676
20	6	0	2.301891	-1.621944	-0.123872
21	7	0	4.722902	-1.756702	-0.159905
22	7	0	-4.773703	-1.713984	-0.076621
23	6	0	0.426030	2.827785	2.464291
24	1	0	-0.376653	5.393975	-0.149308
25	1	0	-0.384967	2.915856	-2.174573
26	1	0	0.359952	5.494342	1.985786
27	1	0	0.002799	6.686632	-0.149308
28	1	0	-2.232280	-2.674099	-0.084459
29	1	0	-4.616766	0.973386	-0.039095
30	1	0	-2.582839	2.283387	-0.027941
31	1	0	2.567583	2.259559	-0.124361
32	1	0	4.590706	0.929074	-0.168227
33	1	0	2.173274	-2.695469	-0.113001
34	1	0	1.370148	2.269565	2.481330
35	1	0	0.455741	3.550758	3.283963
36	1	0	-0.374362	2.110417	2.681144
37	6	0	-6.106638	-1.100973	0.055739
38	1	0	-6.745728	-1.841979	0.545551
39	1	0	-6.047947	-0.254741	0.744947
40	6	0	-6.721204	-0.682437	-1.283844
41	1	0	-7.722277	-0.268824	-1.122237
42	1	0	-6.112827	0.077197	-1.785143
43	1	0	-6.815104	-1.539220	-1.959407
44	6	0	-4.760663	-3.178985	-0.214511
45	1	0	-3.958470	-3.465856	-0.900058
46	1	0	-5.695388	-3.458624	-0.710081
47	6	0	-4.636005	-3.916829	1.122824
48	1	0	-3.699065	-3.671013	1.632795
49	1	0	-5.462599	-3.658794	1.793206
50	1	0	-4.662476	-4.998864	0.955776
51	6	0	4.696208	-3.220437	-0.304178
52	1	0	3.885989	-3.494850	-0.985407
53	1	0	5.624787	-3.504503	-0.809065
54	6	0	4.575820	-3.968696	1.028118
55	1	0	5.408806	-3.723080	1.695238
56	1	0	3.644311	-3.721836	1.547409
57	1	0	4.594027	-5.049316	0.851161
58	6	0	6.058909	-1.162052	0.019035
59	1	0	5.985980	-0.313495	0.703908
60	1	0	6.670741	-1.910669	0.532170
61	6	0	6.727295	-0.754711	-1.297973
62	1	0	7.729020	-0.358229	-1.101250
63	1	0	6.830591	-1.613198	-1.969962
64	1	0	6.150188	0.014531	-1.821140

$\varphi = 20^\circ$

E(RB3LYP) = -1271.39696650 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.236234	4.875631	-1.325725
2	6	0	-0.241178	3.481980	-1.277439
3	6	0	-0.013012	2.807536	-0.068271
4	6	0	0.212526	3.533791	1.122489
5	6	0	0.205340	4.932656	1.048347
6	6	0	-0.011349	5.601982	-0.156678
7	6	0	-0.017398	1.314060	-0.074409
8	6	0	1.192934	0.587899	-0.096705
9	6	0	1.160190	-0.837027	-0.116146
10	8	0	-0.028264	-1.501715	-0.108400
11	6	0	-1.211794	-0.828255	-0.093431
12	6	0	-1.233007	0.598046	-0.075139
13	6	0	-2.355149	-1.600534	-0.084875
14	6	0	-3.634242	-0.985171	-0.058939
15	6	0	-3.671943	0.454314	-0.035722
16	6	0	-2.525435	1.200085	-0.042516
17	6	0	2.488748	1.182464	-0.121727
18	6	0	3.629522	0.428118	-0.142594
19	6	0	3.579787	-1.010645	-0.135700
20	6	0	2.298728	-1.618212	-0.137425
21	7	0	4.721757	-1.743961	-0.205107
22	7	0	-4.776730	-1.717651	-0.058235
23	6	0	0.441504	2.840988	2.447368
24	1	0	-0.408171	5.385760	-2.268746
25	1	0	-0.414569	2.908036	-2.183879
26	1	0	0.369938	5.505186	1.957456

27	1	0	-0.008354	6.687843	-0.179297
28	1	0	-2.234199	-2.674902	-0.075779
29	1	0	-4.622728	0.970064	-0.031516
30	1	0	-2.590532	2.282401	-0.031312
31	1	0	2.559592	2.264596	-0.146604
32	1	0	4.586011	0.931720	-0.196110
33	1	0	2.172931	-2.692207	-0.129531
34	1	0	1.387264	2.285471	2.459581
35	1	0	0.475450	3.567511	3.263728
36	1	0	-0.355213	2.122350	2.673316
37	6	0	-6.109904	-1.105711	0.077186
38	1	0	-6.745549	-1.844902	0.574168
39	1	0	-6.049148	-0.255604	0.761404
40	6	0	-6.731378	-0.695538	-1.261748
41	1	0	-7.732342	-0.282632	-1.097711
42	1	0	-6.126597	0.062303	-1.770065
43	1	0	-6.827051	-1.556179	-1.932137
44	6	0	-4.762417	-3.183440	-0.187994
45	1	0	-3.963953	-3.473089	-0.876731
46	1	0	-5.699713	-3.467214	-0.676252
47	6	0	-4.628489	-3.913110	1.152940
48	1	0	-3.689131	-3.662160	1.655880
49	1	0	-5.451725	-3.652762	1.826554
50	1	0	-4.653595	-4.996173	0.992525
51	6	0	4.697561	-3.199363	-0.414978
52	1	0	3.895644	-3.436523	-1.119657
53	1	0	5.633178	-3.457873	-0.921473
54	6	0	4.560209	-4.019461	0.873493
55	1	0	5.383242	-3.812814	1.565626
56	1	0	3.621555	-3.804951	1.394195
57	1	0	4.583597	-5.088349	0.636253
58	6	0	6.039045	-1.178176	0.138986
59	1	0	5.900383	-0.352823	0.841780
60	1	0	6.585209	-1.953752	0.686025
61	6	0	6.850380	-0.732218	-1.081394
62	1	0	7.831495	-0.363883	-0.763310
63	1	0	7.012431	-1.564085	-1.775069
64	1	0	6.344313	0.068505	-1.630254

φ = 30°

E(RB3LYP) = -1271.39534098      A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.262911	4.872675	-1.343442
2	6	0	-0.266469	3.479276	-1.289246
3	6	0	-0.020259	2.809909	-0.080695
4	6	0	0.221513	3.541275	1.103816
5	6	0	0.212064	4.939791	1.023936
6	6	0	-0.021895	5.603977	-0.180709
7	6	0	-0.022889	1.316602	-0.081456
8	6	0	1.189044	0.591647	-0.106488
9	6	0	1.157317	-0.832796	-0.122099
10	8	0	-0.029974	-1.498921	-0.107636
11	6	0	-1.214302	-0.827399	-0.089759
12	6	0	-1.237200	0.599144	-0.075404
13	6	0	-2.356467	-1.601286	-0.074536
14	6	0	-3.636285	-0.987625	-0.045638
15	6	0	-3.675804	0.452083	-0.025828
16	6	0	-2.530609	1.199482	-0.038867
17	6	0	2.483725	1.188724	-0.143840
18	6	0	3.624086	0.434095	-0.169769
19	6	0	3.575443	-1.003954	-0.146598
20	6	0	2.297426	-1.613639	-0.147109
21	7	0	4.724410	-1.727566	-0.252807
22	7	0	-4.777657	-1.721476	-0.039009
23	6	0	0.468376	2.854468	2.428616
24	1	0	-0.448396	5.378774	-2.286058
25	1	0	-0.452080	2.901462	-2.190787
26	1	0	0.388548	5.516232	1.928325
27	1	0	-0.019928	6.689734	-0.207840
28	1	0	-2.233926	-2.675443	-0.063038
29	1	0	-4.627305	0.966487	-0.018839
30	1	0	-2.597322	2.281692	-0.029655
31	1	0	2.552593	2.270582	-0.181809
32	1	0	4.582714	0.932966	-0.239213
33	1	0	2.173710	-2.687931	-0.140299
34	1	0	1.416758	2.303364	2.432525
35	1	0	0.507996	3.584241	3.241811
36	1	0	-0.322508	2.133106	2.666013
37	6	0	-6.111396	-1.111081	0.098759
38	1	0	-6.744125	-1.849597	0.600422
39	1	0	-6.049738	-0.258544	0.779831
40	6	0	-6.737872	-0.706634	-1.239551

41	1	0	-7.739037	-0.294985	-1.073651
42	1	0	-6.136146	0.050579	-1.752408
43	1	0	-6.834170	-1.569722	-1.906689
44	6	0	-4.761704	-3.187736	-0.164291
45	1	0	-3.965628	-3.478301	-0.855404
46	1	0	-5.700585	-3.474371	-0.647764
47	6	0	-4.621080	-3.912759	1.178470
48	1	0	-3.680196	-3.658343	1.676765
49	1	0	-5.442119	-3.651769	1.854506
50	1	0	-4.644748	-4.996371	1.021652
51	6	0	4.698410	-3.174303	-0.517652
52	1	0	3.906655	-3.374671	-1.245128
53	1	0	5.641454	-3.414961	-1.019650
54	6	0	4.536733	-4.056316	0.727228
55	1	0	5.351904	-3.896325	1.440590
56	1	0	3.593722	-3.862187	1.247813
57	1	0	4.554354	-5.111588	0.434858
58	6	0	6.012451	-1.203843	0.244550
59	1	0	5.815638	-0.400552	0.959084
60	1	0	6.489804	-2.008757	0.813291
61	6	0	6.949481	-0.728125	-0.869657
62	1	0	7.903005	-0.400731	-0.441762
63	1	0	7.160068	-1.532492	-1.582474
64	1	0	6.517997	0.109192	-1.427648

φ = 40°

E(RB3LYP) = -1271.39283531      A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.311373	4.875362	-1.365358
2	6	0	-0.305774	3.482164	-1.307171
3	6	0	-0.041901	2.817786	-0.099504
4	6	0	0.208033	3.554050	1.080344
5	6	0	0.188680	4.952215	0.996581
6	6	0	-0.062350	5.611458	-0.207348
7	6	0	-0.034983	1.324680	-0.096848
8	6	0	1.182612	0.607169	-0.123538
9	6	0	1.159006	-0.816613	-0.138948
10	8	0	-0.023548	-1.490415	-0.121832
11	6	0	-1.212022	-0.827207	-0.096930
12	6	0	-1.244011	0.599501	-0.085177
13	6	0	-2.348726	-1.608731	-0.071607
14	6	0	-3.632328	-1.003608	-0.033833
15	6	0	-3.681309	0.436217	-0.019502
16	6	0	-2.541592	1.191304	-0.042430
17	6	0	2.473222	1.213318	-0.165925
18	6	0	3.616943	0.463730	-0.191989
19	6	0	3.576511	-0.973634	-0.157093
20	6	0	2.305001	-1.591358	-0.165809
21	7	0	4.738213	-1.681777	-0.286847
22	7	0	-4.768356	-1.744984	-0.013385
23	6	0	0.472503	2.872934	2.404690
24	1	0	-0.510130	5.377570	-2.307339
25	1	0	-0.497348	2.900628	-2.205058
26	1	0	0.370854	5.532390	1.897441
27	1	0	-0.067519	6.697118	-0.237513
28	1	0	-2.218756	-2.681975	-0.058326
29	1	0	-4.636240	0.944164	-0.007702
30	1	0	-2.615624	2.273029	-0.035590
31	1	0	2.534839	2.295199	-0.213824
32	1	0	4.575856	0.962467	-0.269870
33	1	0	2.188864	-2.666506	-0.163227
34	1	0	1.426111	2.330953	2.402111
35	1	0	0.511990	3.605152	3.215684
36	1	0	-0.309497	2.144762	2.650531
37	6	0	-6.105179	-1.143543	0.134858
38	1	0	-6.726517	-1.883213	0.648922
39	1	0	-6.042483	-0.285675	0.809037
40	6	0	-6.749429	-0.753776	-1.199240
41	1	0	-7.752066	-0.349180	-1.025158
42	1	0	-6.159667	0.004722	-1.723958
43	1	0	-6.845922	-1.622307	-1.859235
44	6	0	-4.743007	-3.212064	-0.128972
45	1	0	-3.953405	-3.501436	-0.828000
46	1	0	-5.685676	-3.508960	-0.598572
47	6	0	-4.579880	-3.926096	1.217188
48	1	0	-3.635333	-3.659553	1.701933
49	1	0	-5.394971	-3.667342	1.901233
50	1	0	-4.595752	-5.010973	1.068471
51	6	0	4.716627	-3.111389	-0.635857
52	1	0	3.938853	-3.260012	-1.390491
53	1	0	5.669208	-3.322517	-1.133695
54	6	0	4.528388	-4.081443	0.539185

55	1	0	5.339206	-3.996215	1.269883
56	1	0	3.584673	-3.913433	1.067308
57	1	0	4.530657	-5.110735	0.165005
58	6	0	5.977778	-1.219636	0.374882
59	1	0	5.725008	-0.408746	1.062320
60	1	0	6.346749	-2.043803	0.995294
61	6	0	7.065277	-0.777574	-0.607634
62	1	0	7.970084	-0.492307	-0.060386
63	1	0	7.333218	-1.584307	-1.297960
64	1	0	6.739812	0.080405	-1.205073

$\varphi = 50^\circ$

E(RB3LYP) = -1271.38953467 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.377159	4.876356	-1.389283
2	6	0	-0.357274	3.483608	-1.324209
3	6	0	-0.073652	2.828014	-0.116144
4	6	0	0.181520	3.572689	1.057406
5	6	0	0.147067	4.970094	0.966836
6	6	0	-0.123195	5.620698	-0.237645
7	6	0	-0.051742	1.335308	-0.106219
8	6	0	1.174435	0.629731	-0.134350
9	6	0	1.164368	-0.793217	-0.141103
10	8	0	-0.010695	-1.479198	-0.115615
11	6	0	-1.205745	-0.828880	-0.090278
12	6	0	-1.252292	0.597948	-0.086028
13	6	0	-2.334067	-1.622049	-0.056891
14	6	0	-3.623717	-1.030046	-0.018032
15	6	0	-3.687585	0.409708	-0.010707
16	6	0	-2.556316	1.176534	-0.041272
17	6	0	2.457985	1.249810	-0.189683
18	6	0	3.607864	0.509400	-0.218713
19	6	0	3.581865	-0.926686	-0.165821
20	6	0	2.319573	-1.557313	-0.168046
21	7	0	4.759672	-1.615415	-0.321992
22	7	0	-4.751742	-1.782653	0.009893
23	6	0	0.465574	2.901246	2.382639
24	1	0	-0.590723	5.371789	-2.331596
25	1	0	-0.552357	2.895693	-2.217167
26	1	0	0.332660	5.556647	1.862844
27	1	0	-0.139461	6.706081	-0.273105
28	1	0	-2.192852	-2.693781	-0.038483
29	1	0	-4.647819	0.907558	0.001944
30	1	0	-2.641637	2.257415	-0.039226
31	1	0	2.507776	2.331557	-0.251545
32	1	0	4.564600	1.011171	-0.311232
33	1	0	2.215464	-2.633717	-0.161116
34	1	0	1.423910	2.367819	2.373482
35	1	0	0.506643	3.638291	3.189157
36	1	0	-0.307468	2.167635	2.640444
37	6	0	-6.094470	-1.194385	0.159288
38	1	0	-6.706079	-1.937746	0.679613
39	1	0	-6.038603	-0.332188	0.828475
40	6	0	-6.747044	-0.819065	-1.174826
41	1	0	-7.753351	-0.424238	-0.999597
42	1	0	-6.167180	-0.057204	-1.705663
43	1	0	-6.836475	-1.692193	-1.829731
44	6	0	-4.711598	-3.250204	-0.097635
45	1	0	-3.922268	-3.535178	-0.798780
46	1	0	-5.653321	-3.559470	-0.561031
47	6	0	-4.534437	-3.954353	1.251950
48	1	0	-3.590801	-3.674105	1.730631
49	1	0	-5.349344	-3.700796	1.938139
50	1	0	-4.538586	-5.040170	1.109600
51	6	0	4.740299	-3.023585	-0.755178
52	1	0	3.961204	-3.121876	-1.516576
53	1	0	5.691855	-3.202627	-1.267241
54	6	0	4.554967	-4.077211	0.347560
55	1	0	5.379372	-4.066058	1.067144
56	1	0	3.623750	-3.937895	0.905418
57	1	0	4.532934	-5.073621	-0.106524
58	6	0	5.940795	-1.230109	0.485298
59	1	0	5.660744	-0.387319	1.121906
60	1	0	6.175847	-2.060147	1.161463
61	6	0	7.165869	-0.873464	-0.359452
62	1	0	8.011589	-0.633343	0.293732
63	1	0	7.471016	-1.704506	-1.003816
64	1	0	6.967688	-0.006880	-0.998732

$\varphi = 60^\circ$

E(RB3LYP) = -1271.38605633 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.535674	4.889739	-1.408279
2	6	0	-0.473443	3.498256	-1.342704
3	6	0	-0.162712	2.852427	-0.136018
4	6	0	0.077080	3.605159	1.035689
5	6	0	-0.000204	5.000771	0.944586
6	6	0	-0.297332	5.642125	-0.258543
7	6	0	-0.096259	1.361236	-0.125026
8	6	0	1.152181	0.692329	-0.161054
9	6	0	1.183493	-0.729067	-0.165317
10	8	0	0.030374	-1.450436	-0.129142
11	6	0	-1.183238	-0.837150	-0.095093
12	6	0	-1.272630	0.588296	-0.094408
13	6	0	-2.286668	-1.663834	-0.049208
14	6	0	-3.593097	-1.110634	-0.000350
15	6	0	-3.700497	0.327181	0.002345
16	6	0	-2.593752	1.127678	-0.040383
17	6	0	2.415270	1.351768	-0.225323
18	6	0	3.586641	0.644718	-0.259502
19	6	0	3.602640	-0.789499	-0.207556
20	6	0	2.363192	-1.458016	-0.197277
21	7	0	4.810951	-1.441433	-0.371663
22	7	0	-4.697505	-1.896044	0.041230
23	6	0	0.388633	2.943527	2.359664
24	1	0	-0.769724	5.377859	-2.349526
25	1	0	-0.656074	2.904206	-2.234232
26	1	0	0.172941	5.593277	1.839156
27	1	0	-0.346518	6.726494	-0.294390
28	1	0	-2.113227	-2.730749	-0.028889
29	1	0	-4.675468	0.795307	0.021313
30	1	0	-2.711422	2.205478	-0.040779
31	1	0	2.431303	2.434279	-0.290947
32	1	0	4.529178	1.171211	-0.362421
33	1	0	2.294782	-2.537605	-0.183250
34	1	0	1.361539	2.437326	2.344890
35	1	0	0.414234	3.682417	3.165118
36	1	0	-0.361882	2.188924	2.623484
37	6	0	-6.055919	-1.347482	0.201806
38	1	0	-6.639528	-2.110653	0.731028
39	1	0	-6.019212	-0.481425	0.867289
40	6	0	-6.732512	-0.997170	-1.127006
41	1	0	-7.748224	-0.631646	-0.942805
42	1	0	-6.180991	-0.220478	-1.666478
43	1	0	-6.802810	-1.875070	-1.777860
44	6	0	-4.614631	-3.362527	-0.059485
45	1	0	-3.824890	-3.627472	-0.767983
46	1	0	-5.551737	-3.702145	-0.510714
47	6	0	-4.401204	-4.053103	1.291879
48	1	0	-3.461522	-3.740845	1.758261
49	1	0	-5.216042	-3.820856	1.985645
50	1	0	-4.373181	-5.139288	1.155406
51	6	0	4.813711	-2.818677	-0.900721
52	1	0	4.000148	-2.886283	-1.627916
53	1	0	5.740439	-2.931614	-1.472916
54	6	0	4.717093	-3.956391	0.126675
55	1	0	5.990360	-3.987364	0.785541
56	1	0	3.825267	-3.877300	0.757383
57	1	0	4.673937	-4.914865	-0.401401
58	6	0	5.889860	-1.144316	0.600395
59	1	0	5.708622	-0.143326	0.999490
60	1	0	5.805444	-1.834435	1.451098
61	6	0	7.292827	-1.208113	-0.001637
62	1	0	8.026370	-0.906285	0.753141
63	1	0	7.560877	-2.217389	-0.329573
64	1	0	7.382802	-0.533056	-0.858883

$\varphi = 70^\circ$

E(RB3LYP) = -1271.38228369 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.592674	4.883388	-1.436199
2	6	0	-0.515131	3.493331	-1.358974
3	6	0	-0.192856	2.861323	-0.147870
4	6	0	0.042568	3.626498	1.016664
5	6	0	-0.050575	5.020315	0.913835
6	6	0	-0.358606	5.648076	-0.293725
7	6	0	-0.108899	1.371388	-0.126326
8	6	0	1.149762	0.716451	-0.157666
9	6	0	1.195951	-0.703465	-0.159872
10	8	0	0.051377	-1.438421	-0.122958

11	6	0	-1.168663	-0.840117	-0.088188
12	6	0	-1.274577	0.585074	-0.093008
13	6	0	-2.262288	-1.679220	-0.036866
14	6	0	-3.574917	-1.140878	0.012158
15	6	0	-3.699248	0.296333	0.007967
16	6	0	-2.602666	1.109437	-0.039967
17	6	0	2.403640	1.392048	-0.221434
18	6	0	3.582910	0.695959	-0.256997
19	6	0	3.613409	-0.735372	-0.204628
20	6	0	2.385627	-1.419307	-0.194254
21	7	0	4.841677	-1.364157	-0.384929
22	7	0	-4.669899	-1.937940	0.060157
23	6	0	0.364924	2.979776	2.345401
24	1	0	-0.835094	5.360831	-2.380785
25	1	0	-0.693888	2.889788	-2.244888
26	1	0	0.118784	5.622328	1.802738
27	1	0	-0.419640	6.731493	-0.338646
28	1	0	-2.076506	-2.743937	-0.012565
29	1	0	-4.679803	0.752649	0.026277
30	1	0	-2.732676	2.185765	-0.044614
31	1	0	2.406433	2.474572	-0.288202
32	1	0	4.524226	1.226109	-0.356553
33	1	0	2.331906	-2.500027	-0.188631
34	1	0	1.342998	2.483622	2.332324
35	1	0	0.385218	3.725976	3.144221
36	1	0	-0.377045	2.219927	2.618266
37	6	0	-6.034484	-1.403955	0.220286
38	1	0	-6.608335	-2.167525	0.754007
39	1	0	-6.006588	-0.534437	0.881629
40	6	0	-6.716747	-1.067802	-1.109206
41	1	0	-7.736143	-0.712757	-0.924994
42	1	0	-6.174835	-0.287532	-1.653233
43	1	0	-6.778396	-1.949509	-1.755776
44	6	0	-4.570849	-3.404378	-0.030837
45	1	0	-3.779572	-3.665283	-0.739026
46	1	0	-5.505013	-3.757173	-0.477926
47	6	0	-4.347257	-4.082734	1.325017
48	1	0	-3.410129	-3.756926	1.787222
49	1	0	-5.163276	-3.854597	2.018738
50	1	0	-4.307546	-5.169442	1.196075
51	6	0	4.857147	-2.690108	-1.036306
52	1	0	4.052868	-2.691445	-1.777103
53	1	0	5.792210	-2.745785	-1.604387
54	6	0	4.754108	-3.925028	-0.128281
55	1	0	5.623071	-4.023043	0.529708
56	1	0	3.859081	-3.913027	0.502853
57	1	0	4.714914	-4.824983	-0.751218
58	6	0	5.825226	-1.203985	0.713722
59	1	0	5.658823	-0.218030	1.158042
60	1	0	5.615434	-1.939589	1.503289
61	6	0	7.276738	-1.313819	0.250747
62	1	0	7.944564	-1.110852	1.094346
63	1	0	7.520619	-2.312662	-0.124936
64	1	0	7.490453	-0.587807	-0.540332

φ = 80°

E(RB3LYP) = -1271.37812417 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.643011	4.877574	-1.461685
2	6	0	-0.550945	3.489052	-1.374179
3	6	0	-0.219610	2.869718	-0.158873
4	6	0	0.009898	3.645912	0.999576
5	6	0	-0.098265	5.037815	0.886323
6	6	0	-0.414861	5.653188	-0.325403
7	6	0	-0.119039	1.381237	-0.127575
8	6	0	1.149784	0.739631	-0.153571
9	6	0	1.210175	-0.678708	-0.151266
10	8	0	0.073638	-1.426660	-0.114631
11	6	0	-1.152129	-0.842725	-0.081039
12	6	0	-1.273902	0.582321	-0.091742
13	6	0	-2.236455	-1.693284	-0.025366
14	6	0	-3.554823	-1.168995	0.022865
15	6	0	-3.695353	0.267594	0.012043
16	6	0	-2.608665	1.092433	-0.040468
17	6	0	2.393990	1.430582	-0.215952
18	6	0	3.581793	0.745237	-0.248657
19	6	0	3.625969	-0.682290	-0.193877
20	6	0	2.409554	-1.381260	-0.183143
21	7	0	4.874539	-1.293559	-0.369932
22	7	0	-4.640576	-1.976935	0.076045
23	6	0	0.340918	3.012776	2.332718
24	1	0	-0.891940	5.345320	-2.409408

25	1	0	-0.724616	2.877108	-2.255319
26	1	0	0.066163	5.648259	1.770363
27	1	0	-0.487164	6.735535	-0.378370
28	1	0	-2.039177	-2.755797	0.003228
29	1	0	-4.681115	0.712546	0.029154
30	1	0	-2.750233	2.167226	-0.049583
31	1	0	2.384022	2.512973	-0.283777
32	1	0	4.521422	1.279486	-0.343377
33	1	0	2.371255	-2.462753	-0.181359
34	1	0	1.323878	2.526348	2.321952
35	1	0	0.355179	3.765388	3.125607
36	1	0	-0.393086	2.247897	2.613047
37	6	0	-6.011155	-1.457264	0.235541
38	1	0	-6.575562	-2.225150	0.773000
39	1	0	-5.992131	-0.584872	0.893349
40	6	0	-6.698334	-1.134331	-1.094624
41	1	0	-7.721322	-0.789839	-0.910439
42	1	0	-6.165823	-0.350272	-1.642467
43	1	0	-6.751168	-2.019262	-1.737549
44	6	0	-4.525910	-3.443104	-0.006722
45	1	0	-3.731965	-3.699393	-0.713506
46	1	0	-5.456393	-3.807936	-0.451701
47	6	0	-4.295164	-4.110920	1.353101
48	1	0	-3.361218	-3.773141	1.813125
49	1	0	-5.113309	-3.887129	2.045706
50	1	0	-4.244529	-5.197851	1.230305
51	6	0	4.915155	-2.540965	-1.165170
52	1	0	4.141346	-2.452584	-1.933345
53	1	0	5.873042	-2.535157	-1.697851
54	6	0	4.778070	-3.879110	-0.422115
55	1	0	5.610138	-4.054455	0.266574
56	1	0	3.849612	-3.958290	0.153254
57	1	0	4.786507	-4.693289	-1.154803
58	6	0	5.742991	-1.299934	0.832052
59	1	0	5.566077	-0.357589	1.361419
60	1	0	5.431321	-2.103847	1.514966
61	6	0	7.229110	-1.421539	0.500902
62	1	0	7.816911	-1.343090	1.421409
63	1	0	7.475532	-2.381617	0.036303
64	1	0	7.542787	-0.621885	-0.177822

φ = 90°

E(RB3LYP) = -1271.37596700 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.285503	4.781358	-1.438317
2	6	0	-0.310636	3.389204	-1.364084
3	6	0	-0.041288	2.733680	-0.152684
4	6	0	0.246155	3.476742	1.014530
5	6	0	0.257164	4.873797	0.913883
6	6	0	0.000568	5.524569	-0.293535
7	6	0	-0.063659	1.241622	-0.132583
8	6	0	1.151808	0.496075	-0.174802
9	6	0	1.094197	-0.922741	-0.158492
10	8	0	-0.100804	-1.575019	-0.113090
11	6	0	-1.272422	-0.892743	-0.093522
12	6	0	-1.276301	0.540115	-0.096876
13	6	0	-2.424390	-1.649282	-0.055344
14	6	0	-3.695428	-1.017341	-0.015175
15	6	0	-3.716541	0.427410	-0.010574
16	6	0	-2.566056	1.159147	-0.048500
17	6	0	2.442456	1.085720	-0.246734
18	6	0	3.578820	0.308460	-0.290579
19	6	0	3.496824	-1.113077	-0.298213
20	6	0	2.235113	-1.713386	-0.207872
21	7	0	4.629777	-1.955722	-0.276487
22	7	0	-4.843671	-1.731790	0.016262
23	6	0	0.517424	2.804950	2.342231
24	1	0	-0.488638	5.277118	-2.382706
25	1	0	-0.529072	2.802178	-2.252195
26	1	0	0.467968	5.460007	1.804453
27	1	0	0.020198	6.609566	-0.336614
28	1	0	-2.316207	-2.724650	-0.031574
29	1	0	-4.662033	0.952473	0.004692
30	1	0	-2.617681	2.242035	-0.051796
31	1	0	2.519763	2.167643	-0.246517
32	1	0	4.551992	0.784656	-0.334946
33	1	0	2.145965	-2.793859	-0.209471
34	1	0	1.453102	2.232811	2.327306
35	1	0	0.597840	3.546060	3.141890
36	1	0	-0.282059	2.105966	2.615479
37	6	0	-6.170104	-1.103640	0.164773
38	1	0	-6.800797	-1.828014	0.688635

39	1	0	-6.088708	-0.240959	0.830261
40	6	0	-6.811608	-0.716923	-1.171277
41	1	0	-7.807144	-0.295649	-0.996896
42	1	0	-6.212500	0.027977	-1.704816
43	1	0	-6.924062	-1.589724	-1.822872
44	6	0	-4.850467	-3.201877	-0.088592
45	1	0	-4.068284	-3.512520	-0.786265
46	1	0	-5.800395	-3.479616	-0.554723
47	6	0	-4.701740	-3.907143	1.263496
48	1	0	-3.750248	-3.659798	1.744690
49	1	0	-5.509656	-3.624935	1.946648
50	1	0	-4.743136	-4.992182	1.122333
51	6	0	5.714436	-1.553318	-1.200488
52	1	0	5.235912	-1.123841	-2.086462
53	1	0	6.360306	-0.769202	-0.774871
54	6	0	6.571109	-2.745226	-1.632034
55	1	0	7.144588	-3.167814	-0.801022
56	1	0	5.945319	-3.536576	-2.056149
57	1	0	7.289510	-2.423608	-2.393537
58	6	0	5.091299	-2.326863	1.085266
59	1	0	4.229280	-2.748714	1.614216
60	1	0	5.807410	-3.145350	0.968288
61	6	0	5.709563	-1.205115	1.929360
62	1	0	6.005727	-1.611077	2.902912
63	1	0	6.606692	-0.780383	1.467232
64	1	0	4.997985	-0.392319	2.111102

$\phi = 100^\circ$

E(RB3LYP) = -1271.37929091 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.289003	4.810735	-1.393470
2	6	0	-0.304136	3.417362	-1.340766
3	6	0	-0.048850	2.745660	-0.135450
4	6	0	0.215685	3.473061	1.046777
5	6	0	0.218100	4.871568	0.967608
6	6	0	-0.025913	5.538687	-0.233460
7	6	0	-0.062405	1.252902	-0.135419
8	6	0	1.154558	0.516311	-0.191000
9	6	0	1.107173	-0.904700	-0.188360
10	8	0	-0.084431	-1.564127	-0.147507
11	6	0	-1.260382	-0.887749	-0.116292
12	6	0	-1.272598	0.543930	-0.102393
13	6	0	-2.408023	-1.651332	-0.083112
14	6	0	-3.682468	-1.027173	-0.030492
15	6	0	-3.711669	0.416408	-0.009363
16	6	0	-2.564598	1.154937	-0.043001
17	6	0	2.442696	1.113138	-0.258388
18	6	0	3.583423	0.345015	-0.312908
19	6	0	3.512176	-1.078613	-0.336137
20	6	0	2.250292	-1.687065	-0.247332
21	7	0	4.647663	-1.901657	-0.326464
22	7	0	-4.826872	-1.749301	-0.002567
23	6	0	0.474863	2.782400	2.367177
24	1	0	-0.482040	5.319282	-2.333184
25	1	0	-0.505413	2.842284	-2.240680
26	1	0	0.412215	5.445625	1.869840
27	1	0	-0.014049	6.624342	-0.259913
28	1	0	-2.293846	-2.726310	-0.072300
29	1	0	-4.659874	0.936240	0.014423
30	1	0	-2.622250	2.237553	-0.034722
31	1	0	2.514571	2.195312	-0.240542
32	1	0	4.552750	0.829543	-0.344709
33	1	0	2.161454	-2.767489	-0.264338
34	1	0	1.412313	2.213050	2.353195
35	1	0	0.544791	3.511618	3.178683
36	1	0	-0.325302	2.077045	2.621445
37	6	0	-6.155644	-1.130520	0.160342
38	1	0	-6.779803	-1.864334	0.678980
39	1	0	-6.075325	-0.275265	0.835547
40	6	0	-6.806906	-0.731266	-1.167331
41	1	0	-7.803639	-0.317273	-0.982483
42	1	0	-6.214659	0.022945	-1.695421
43	1	0	-6.918492	-1.596920	-1.828551
44	6	0	-4.825443	-3.217547	-0.126078
45	1	0	-4.044893	-3.514722	-0.831502
46	1	0	-5.775935	-3.495436	-0.591070
47	6	0	-4.665817	-3.939651	1.215939
48	1	0	-3.713347	-3.692922	1.695550
49	1	0	-5.471833	-3.670790	1.906720
50	1	0	-4.701743	-5.023057	1.061143
51	6	0	5.804061	-1.408635	-1.105284
52	1	0	5.401535	-0.860625	-1.962670

53	1	0	6.420565	-0.699334	-0.531506
54	6	0	6.680052	-2.552556	-1.621104
55	1	0	7.189196	-3.085863	-0.812284
56	1	0	6.080706	-3.273203	-2.186030
57	1	0	7.453795	-2.149514	-2.282983
58	6	0	4.993827	-2.480036	0.996195
59	1	0	4.091687	-2.960200	1.389435
60	1	0	5.716714	-3.281955	0.823442
61	6	0	5.538258	-1.485863	2.029007
62	1	0	5.736431	-2.013140	2.968572
63	1	0	6.478146	-1.025626	1.708063
64	1	0	4.817636	-0.687573	2.237698

$\phi = 110^\circ$

E(RB3LYP) = -1271.38252060 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.318760	4.834518	-1.356160
2	6	0	-0.319913	3.440560	-1.316921
3	6	0	-0.069663	2.759874	-0.115735
4	6	0	0.176592	3.478589	1.075604
5	6	0	0.165790	4.877780	1.009969
6	6	0	-0.074161	5.553960	-0.186825
7	6	0	-0.070317	1.266803	-0.128121
8	6	0	1.150170	0.542009	-0.191667
9	6	0	1.116620	-0.880836	-0.196820
10	8	0	-0.069724	-1.550401	-0.159171
11	6	0	-1.251795	-0.883112	-0.123167
12	6	0	-1.276194	0.547222	-0.097801
13	6	0	-2.393055	-1.656732	-0.096686
14	6	0	-3.672755	-1.043885	-0.039747
15	6	0	-3.714004	0.398314	-0.006189
16	6	0	-2.572345	1.146652	-0.033514
17	6	0	2.434344	1.148351	-0.259299
18	6	0	3.581186	0.392158	-0.322916
19	6	0	3.524718	-1.034121	-0.350647
20	6	0	2.263830	-1.652656	-0.261077
21	7	0	4.665313	-1.834141	-0.364706
22	7	0	-4.811419	-1.776666	-0.019254
23	6	0	0.432135	2.777536	2.391222
24	1	0	-0.508345	5.350120	-2.292744
25	1	0	-0.507452	2.872122	-2.224002
26	1	0	0.346277	5.445006	1.919345
27	1	0	-0.073296	6.639896	-0.202796
28	1	0	-2.269900	-2.730789	-0.094562
29	1	0	-4.666384	0.910307	0.021196
30	1	0	-2.639176	2.228692	-0.016939
31	1	0	2.498196	2.230886	-0.233324
32	1	0	4.544199	0.888442	-0.350236
33	1	0	2.176473	-2.732836	-0.289262
34	1	0	1.374726	2.216645	2.378500
35	1	0	0.489597	3.499422	3.210254
36	1	0	-0.363472	2.062575	2.632609
37	6	0	-6.144938	-1.170544	0.149054
38	1	0	-6.763546	-1.914182	0.660412
39	1	0	-6.071736	-0.321150	0.832484
40	6	0	-6.799393	-0.763462	-1.174736
41	1	0	-7.799330	-0.358892	-0.986202
42	1	0	-6.212835	0.000232	-1.695496
43	1	0	-6.904252	-1.623566	-1.844283
44	6	0	-4.797387	-3.243027	-0.158560
45	1	0	-4.013970	-3.526052	-0.866713
46	1	0	-5.745164	-3.524336	-0.627158
47	6	0	-4.632285	-3.978912	1.175357
48	1	0	-3.682091	-3.729581	1.658179
49	1	0	-5.440725	-3.724274	1.868724
50	1	0	-4.659208	-5.060848	1.008671
51	6	0	5.859106	-1.275164	-1.031808
52	1	0	5.500721	-0.669829	-1.869452
53	1	0	6.425952	-0.604741	-0.367463
54	6	0	6.785862	-2.364817	-1.575864
55	1	0	7.271848	-2.938053	-0.780297
56	1	0	6.233667	-3.059656	-2.216377
57	1	0	7.578033	-1.900381	-2.172179
58	6	0	4.938902	-2.606959	0.870720
59	1	0	4.004038	-3.085709	1.176266
60	1	0	5.627709	-3.415731	0.613266
61	6	0	5.496961	-1.778591	2.033911
62	1	0	5.626587	-2.424111	2.909373
63	1	0	6.473475	-1.342396	1.801251
64	1	0	4.814412	-0.967428	2.310584

φ = 120°

E (RB3LYP) = -1271.38554254 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.339756	4.851959	-1.330899
2	6	0	-0.328122	3.457857	-1.298161
3	6	0	-0.090993	2.773722	-0.096350
4	6	0	0.129729	3.489012	1.101858
5	6	0	0.107029	4.888397	1.042709
6	6	0	-0.120642	5.568073	-0.154485
7	6	0	-0.078560	1.280485	-0.115866
8	6	0	1.145980	0.567542	-0.179015
9	6	0	1.126495	-0.856520	-0.198239
10	8	0	-0.054521	-1.536356	-0.170179
11	6	0	-1.242866	-0.878655	-0.130005
12	6	0	-1.279851	0.550203	-0.094325
13	6	0	-2.377565	-1.662404	-0.110784
14	6	0	-3.662622	-1.061100	-0.051974
15	6	0	-3.716363	0.379733	-0.010856
16	6	0	-2.580398	1.137969	-0.030768
17	6	0	2.426651	1.183490	-0.234306
18	6	0	3.579417	0.439301	-0.302428
19	6	0	3.538426	-0.989635	-0.346410
20	6	0	2.278148	-1.618172	-0.267274
21	7	0	4.686263	-1.763581	-0.389843
22	7	0	-4.795329	-1.804484	-0.036634
23	6	0	0.372572	2.783635	2.417540
24	1	0	-0.519468	5.370237	-2.267972
25	1	0	-0.496307	2.891994	-2.210638
26	1	0	0.268466	5.452892	1.957364
27	1	0	-0.129823	6.654046	-0.165412
28	1	0	-2.245199	-2.735369	-0.116053
29	1	0	-4.673041	0.883672	0.016423
30	1	0	-2.656531	2.219338	-0.008326
31	1	0	2.482526	2.266096	-0.195706
32	1	0	4.535888	0.947427	-0.315247
33	1	0	2.190458	-2.697322	-0.313053
34	1	0	1.318481	2.228163	2.414113
35	1	0	0.415487	3.502143	3.240454
36	1	0	-0.421841	2.062978	2.645564
37	6	0	-6.133773	-1.210472	0.132967
38	1	0	-6.747131	-1.961545	0.639854
39	1	0	-6.068523	-0.363851	0.820698
40	6	0	-6.790159	-0.801977	-1.189476
41	1	0	-7.793420	-0.405967	-1.000282
42	1	0	-6.208833	-0.031391	-1.705937
43	1	0	-6.887586	-1.659675	-1.863257
44	6	0	-4.768166	-3.269682	-0.182168
45	1	0	-3.982169	-3.543005	-0.891369
46	1	0	-5.713246	-3.557859	-0.652124
47	6	0	-4.596528	-4.009839	1.148641
48	1	0	-3.648823	-3.753430	1.632665
49	1	0	-5.407408	-3.765374	1.842857
50	1	0	-4.613336	-5.091350	0.977746
51	6	0	5.905820	-1.143321	-0.945399
52	1	0	5.584329	-0.478452	-1.751727
53	1	0	6.421710	-0.521578	-0.197695
54	6	0	6.880992	-2.171836	-1.522384
55	1	0	7.351560	-2.786710	-0.749205
56	1	0	6.375063	-2.832547	-2.233570
57	1	0	7.682487	-1.646766	-2.051909
58	6	0	4.907022	-2.726329	0.713507
59	1	0	3.956181	-3.221458	0.924889
60	1	0	5.584236	-3.504315	0.352394
61	6	0	5.453515	-2.090596	1.997180
62	1	0	5.552776	-2.859667	2.770803
63	1	0	6.441814	-1.644162	1.848689
64	1	0	4.778255	-1.314923	2.374756

φ = 130°

E (RB3LYP) = -1271.38809831 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.380933	4.867782	-1.310303
2	6	0	-0.355881	3.473697	-1.283009
3	6	0	-0.114577	2.787010	-0.083564
4	6	0	0.097046	3.499779	1.117792
5	6	0	0.061023	4.899103	1.064230
6	6	0	-0.171101	5.581332	-0.130650
7	6	0	-0.089246	1.293868	-0.107498
8	6	0	1.139179	0.592248	-0.172330

9	6	0	1.133853	-0.832608	-0.190181
10	8	0	-0.041435	-1.522581	-0.164503
11	6	0	-1.236058	-0.874504	-0.126281
12	6	0	-1.285680	0.552991	-0.087108
13	6	0	-2.364008	-1.668348	-0.112427
14	6	0	-3.654384	-1.078514	-0.055541
15	6	0	-3.720646	0.360919	-0.008865
16	6	0	-2.590623	1.129070	-0.023803
17	6	0	2.415958	1.217033	-0.230604
18	6	0	3.574231	0.484099	-0.299203
19	6	0	3.549614	-0.948348	-0.331491
20	6	0	2.290164	-1.585329	-0.253925
21	7	0	4.705747	-1.695727	-0.389952
22	7	0	-4.781030	-1.832340	-0.047035
23	6	0	0.344367	2.791600	2.431143
24	1	0	-0.563916	5.388037	-2.245656
25	1	0	-0.517278	2.909796	-2.197929
26	1	0	0.215477	5.461481	1.981410
27	1	0	-0.190869	6.667211	-0.137256
28	1	0	-2.222381	-2.740131	-0.120432
29	1	0	-4.681615	0.856686	0.017966
30	1	0	-2.676308	2.209682	0.001916
31	1	0	2.463937	2.300167	-0.196388
32	1	0	4.523527	1.004471	-0.310298
33	1	0	2.201157	-2.663757	-0.300905
34	1	0	1.294870	2.244046	2.426692
35	1	0	0.380272	3.507415	3.256759
36	1	0	-0.444222	2.063427	2.655464
37	6	0	-6.124541	-1.250473	0.121864
38	1	0	-6.733493	-2.009295	0.622579
39	1	0	-6.068263	-0.407311	0.814694
40	6	0	-6.780667	-0.839359	-1.199960
41	1	0	-7.787468	-0.452060	-1.011388
42	1	0	-6.203785	-0.061481	-1.710439
43	1	0	-6.869684	-1.693900	-1.878929
44	6	0	-4.740769	-3.295953	-0.201729
45	1	0	-3.950127	-3.558092	-0.910082
46	1	0	-5.681727	-3.589521	-0.676726
47	6	0	-4.567081	-4.043760	1.124578
48	1	0	-3.623222	-3.782432	1.613499
49	1	0	-5.382249	-3.810835	1.817763
50	1	0	-4.574055	-5.124252	0.946501
51	6	0	5.941420	-1.040469	-0.863483
52	1	0	5.646867	-0.329059	-1.639071
53	1	0	6.422043	-0.465024	-0.057887
54	6	0	6.946235	-2.023222	-1.468139
55	1	0	7.398262	-2.681142	-0.719959
56	1	0	6.474529	-2.641342	-2.238759
57	1	0	7.758151	-1.456347	-1.934693
58	6	0	4.890379	-2.805360	0.569646
59	1	0	3.926243	-3.293839	0.720162
60	1	0	5.543274	-3.550944	0.109346
61	6	0	5.456740	-2.355689	1.921749
62	1	0	5.538856	-3.220250	2.589137
63	1	0	6.455214	-1.917894	1.823725
64	1	0	4.802364	-1.617953	2.398690

φ = 140°

E (RB3LYP) = -1271.38988817 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.279749	4.889588	-1.312763
2	6	0	-0.251976	3.495484	-1.284809
3	6	0	-0.068873	2.809057	-0.075158
4	6	0	0.083079	3.521875	1.134975
5	6	0	0.046573	4.921171	1.080368
6	6	0	-0.129744	5.603232	-0.124090
7	6	0	-0.041657	1.315546	-0.096573
8	6	0	1.185480	0.615718	-0.138660
9	6	0	1.183061	-0.809097	-0.155471
10	8	0	0.009125	-1.500311	-0.146714
11	6	0	-1.187835	-0.852928	-0.126459
12	6	0	-1.239470	0.573342	-0.093001
13	6	0	-2.314696	-1.648707	-0.125315
14	6	0	-3.606384	-1.060446	-0.088335
15	6	0	-3.674807	0.378355	-0.050892
16	6	0	-2.544829	1.148043	-0.053176
17	6	0	2.466537	1.237676	-0.161828
18	6	0	3.624979	0.507241	-0.203886
19	6	0	3.606070	-0.928582	-0.248355
20	6	0	2.340057	-1.561399	-0.192831
21	7	0	4.750541	-1.680889	-0.264505
22	7	0	-4.732629	-1.816427	-0.090177

23	6	0	0.272495	2.813034	2.457538
24	1	0	-0.418659	5.409814	-2.255703
25	1	0	-0.367735	2.931580	-2.206616
26	1	0	0.156645	5.483553	2.003942
27	1	0	-0.152130	6.689069	-0.131378
28	1	0	-2.171466	-2.720341	-0.127222
29	1	0	-4.636561	0.873310	-0.041971
30	1	0	-2.631992	2.228773	-0.034977
31	1	0	2.515620	2.320460	-0.118765
32	1	0	4.568683	1.036223	-0.176547
33	1	0	2.244728	-2.639036	-0.223429
34	1	0	1.217887	2.257503	2.490313
35	1	0	0.282182	3.529237	3.283580
36	1	0	-0.530250	2.091605	2.651503
37	6	0	-6.078090	-1.235073	0.060496
38	1	0	-6.692873	-1.992129	0.556842
39	1	0	-6.030489	-0.389162	0.750770
40	6	0	-6.719179	-0.829041	-1.270315
41	1	0	-7.727916	-0.440479	-1.094991
42	1	0	-6.136030	-0.053638	-1.777417
43	1	0	-6.800792	-1.686372	-1.946747
44	6	0	-4.688405	-3.280334	-0.236971
45	1	0	-3.888723	-3.545135	-0.934197
46	1	0	-5.622897	-3.577962	-0.722234
47	6	0	-4.530146	-4.021872	1.094832
48	1	0	-3.592818	-3.756852	1.594274
49	1	0	-5.354109	-3.786617	1.776738
50	1	0	-4.533513	-5.103281	0.922060
51	6	0	6.054627	-1.128245	-0.670505
52	1	0	5.927187	-0.088524	-0.968928
53	1	0	6.736865	-1.135306	0.190066
54	6	0	6.667472	-1.896286	-1.847413
55	1	0	6.846695	-2.949512	-1.609339
56	1	0	6.012222	-1.849925	-2.722858
57	1	0	7.631274	-1.448681	-2.112581
58	6	0	4.826116	-2.930703	0.519486
59	1	0	4.021166	-3.609305	0.222110
60	1	0	5.754482	-3.429463	0.233131
61	6	0	4.798442	-2.689589	2.031907
62	1	0	4.901595	-3.642677	2.561471
63	1	0	5.621687	-2.038400	2.344526
64	1	0	3.856773	-2.226997	2.344295

φ = 150°

E(RB3LYP) = -1271.39303227 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.090571	4.873469	-1.218261
2	6	0	-0.129143	3.479443	-1.210643
3	6	0	0.061292	2.765936	-0.017688
4	6	0	0.285207	3.451974	1.196773
5	6	0	0.313632	4.852134	1.163035
6	6	0	0.132332	5.560557	-0.025362
7	6	0	0.021358	1.273516	-0.063913
8	6	0	1.215212	0.520162	-0.122375
9	6	0	1.149289	-0.902413	-0.171541
10	8	0	-0.054803	-1.540171	-0.172138
11	6	0	-1.221337	-0.840300	-0.131201
12	6	0	-1.209049	0.585801	-0.068872
13	6	0	-2.382796	-1.584754	-0.140142
14	6	0	-3.646659	-0.940184	-0.085755
15	6	0	-3.650327	0.498725	-0.013890
16	6	0	-2.486927	1.217053	-0.006757
17	6	0	2.523219	1.082935	-0.143667
18	6	0	3.646889	0.301793	-0.201730
19	6	0	3.564652	-1.132979	-0.259429
20	6	0	2.269062	-1.707321	-0.225353
21	7	0	4.686580	-1.912536	-0.290311
22	7	0	-4.805966	-1.644406	-0.103118
23	6	0	0.480389	2.715261	2.503242
24	1	0	-0.234772	5.414299	-2.148739
25	1	0	-0.300981	2.936104	-2.136049
26	1	0	0.478741	5.394208	2.090541
27	1	0	0.161911	6.646213	-0.016690
28	1	0	-2.287842	-2.661447	-0.165152
29	1	0	-4.588771	1.035728	0.014557
30	1	0	-2.525620	2.299818	0.037574
31	1	0	2.622064	2.162309	-0.099816
32	1	0	4.612539	0.788643	-0.210087
33	1	0	2.115401	-2.777003	-0.267907
34	1	0	1.408936	2.131127	2.507063
35	1	0	0.528901	3.416850	3.340376
36	1	0	-0.339625	2.014991	2.702072

37	6	0	-6.123673	-1.006084	0.061620
38	1	0	-6.775057	-1.748707	0.532225
39	1	0	-6.039781	-0.184963	0.778064
40	6	0	-6.739619	-0.529324	-1.257745
41	1	0	-7.729830	-0.099593	-1.073039
42	1	0	-6.118882	0.233362	-1.738831
43	1	0	-6.858306	-1.360545	-1.960765
44	6	0	-4.828080	-3.104475	-0.287685
45	1	0	-4.037423	-3.387398	-0.987926
46	1	0	-5.772397	-3.346081	-0.784979
47	6	0	-4.712089	-3.887683	1.024372
48	1	0	-3.765708	-3.681924	1.534690
49	1	0	-5.527342	-3.631724	1.709280
50	1	0	-4.766470	-4.962676	0.822444
51	6	0	6.020499	-1.304514	-0.473275
52	1	0	6.159080	-0.461582	0.214417
53	1	0	6.752388	-2.057279	-0.172604
54	6	0	6.287391	-0.884033	-1.920927
55	1	0	6.218773	-1.745617	-2.592478
56	1	0	5.572976	-0.129418	-2.264726
57	1	0	7.294109	-0.461215	-2.005499
58	6	0	4.683915	-3.269937	0.288321
59	1	0	3.791288	-3.806763	-0.039753
60	1	0	5.529551	-3.806584	-0.150579
61	6	0	4.779819	-3.270121	1.817138
62	1	0	4.792686	-4.300005	2.189592
63	1	0	5.695920	-2.776502	2.158451
64	1	0	3.924332	-2.754483	2.265644

φ = 160°

E(RB3LYP) = -1271.39509962 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.110392	4.882844	-1.232782
2	6	0	-0.139865	3.488633	-1.219804
3	6	0	0.048825	2.781024	-0.023071
4	6	0	0.261647	3.473324	1.189824
5	6	0	0.281034	4.873508	1.150712
6	6	0	0.101488	5.576069	-0.041425
7	6	0	0.018281	1.288157	-0.063884
8	6	0	1.216003	0.542109	-0.112748
9	6	0	1.159283	-0.881162	-0.159118
10	8	0	-0.040744	-1.526067	-0.161144
11	6	0	-1.212018	-0.832952	-0.126783
12	6	0	-1.208695	0.593017	-0.072031
13	6	0	-2.368760	-1.584876	-0.135106
14	6	0	-3.636782	-0.948028	-0.088534
15	6	0	-3.649526	0.490939	-0.025825
16	6	0	-2.490352	1.216559	-0.018542
17	6	0	2.521606	1.112102	-0.126661
18	6	0	3.649975	0.338526	-0.174093
19	6	0	3.577335	-1.098268	-0.228292
20	6	0	2.283493	-1.680145	-0.203527
21	7	0	4.702912	-1.865222	-0.253811
22	7	0	-4.791756	-1.659981	-0.104964
23	6	0	0.454419	2.743071	2.500259
24	1	0	-0.253141	5.419057	-2.166156
25	1	0	-0.303294	2.940520	-2.143918
26	1	0	0.437558	5.420301	2.076939
27	1	0	0.123831	6.661929	-0.036879
28	1	0	-2.266922	-2.661079	-0.153938
29	1	0	-4.591276	1.022482	-0.004170
30	1	0	-2.536038	2.299304	0.019494
31	1	0	2.613754	2.192382	-0.091628
32	1	0	4.611583	0.833024	-0.187288
33	1	0	2.134226	-2.750610	-0.231111
34	1	0	1.386470	2.164652	2.511362
35	1	0	0.494144	3.448300	3.334808
36	1	0	-0.362341	2.038574	2.697517
37	6	0	-6.113824	-1.028985	0.051554
38	1	0	-6.761876	-1.772153	0.525962
39	1	0	-6.037168	-0.202031	0.762077
40	6	0	-6.729295	-0.565926	-1.272918
41	1	0	-7.722695	-0.141034	-1.094185
42	1	0	-6.111966	0.196965	-1.758057
43	1	0	-6.840794	-1.403153	-1.969966
44	6	0	-4.803819	-3.121238	-0.279516
45	1	0	-4.009779	-3.403882	-0.976096
46	1	0	-5.745401	-3.372650	-0.777169
47	6	0	-4.685522	-3.894693	1.038133
48	1	0	-3.741738	-3.678909	1.549127
49	1	0	-5.504022	-3.639408	1.719418
50	1	0	-4.732188	-4.971438	0.843665



51	6	0	6.044976	-1.255074	-0.335833
52	1	0	6.115065	-0.402396	0.347866
53	1	0	6.752834	-1.996656	0.041529
54	6	0	6.429465	-0.851449	-1.761898
55	1	0	6.419398	-1.720262	-2.427870
56	1	0	5.740820	-0.104634	-2.169876
57	1	0	7.438270	-0.425144	-1.769815
58	6	0	4.668881	-3.289935	0.123472
59	1	0	3.829967	-3.780444	-0.376927
60	1	0	5.568954	-3.750503	-0.292362
61	6	0	4.604419	-3.510274	1.637781
62	1	0	4.598097	-4.582988	1.858523
63	1	0	5.471229	-3.066926	2.139257
64	1	0	3.698628	-3.067496	2.064373

$\phi = 170^\circ$

E(RB3LYP) = -1271.39674387 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.149719	4.884514	-1.255872
2	6	0	-0.168890	3.490268	-1.232450
3	6	0	0.027636	2.792868	-0.030968
4	6	0	0.237425	3.495784	1.176392
5	6	0	0.246088	4.895743	1.126886
6	6	0	0.059189	5.588107	-0.070077
7	6	0	0.007900	1.299567	-0.060955
8	6	0	1.210429	0.561872	-0.099046
9	6	0	1.164247	-0.862330	-0.134484
10	8	0	-0.031084	-1.515553	-0.134136
11	6	0	-1.207641	-0.830316	-0.110978
12	6	0	-1.214648	0.595721	-0.068847
13	6	0	-2.358960	-1.590658	-0.117966
14	6	0	-3.631696	-0.962553	-0.083587
15	6	0	-3.654848	0.476530	-0.033193
16	6	0	-2.500702	1.210442	-0.026381
17	6	0	2.512344	1.141309	-0.114709
18	6	0	3.646124	0.376254	-0.151405
19	6	0	3.584162	-1.062326	-0.187775
20	6	0	2.293988	-1.654017	-0.167818
21	7	0	4.715176	-1.815798	-0.211873
22	7	0	-4.781675	-1.682974	-0.100223
23	6	0	0.437162	2.776927	2.492074
24	1	0	-0.298210	5.412730	-2.192907
25	1	0	-0.330111	2.934079	-2.152118
26	1	0	0.399860	5.450552	2.048799
27	1	0	0.073369	6.674112	-0.073570
28	1	0	-2.249329	-2.666239	-0.126983
29	1	0	-4.600353	1.001697	-0.020570
30	1	0	-2.554377	2.293100	0.002549
31	1	0	2.596193	2.222683	-0.097537
32	1	0	4.603955	0.877714	-0.176140
33	1	0	2.151938	-2.725632	-0.178554
34	1	0	1.374266	2.206865	2.507167
35	1	0	0.470850	3.488621	3.321395
36	1	0	-0.373282	2.066712	2.694746
37	6	0	-6.108807	-1.059824	0.043341
38	1	0	-6.754605	-1.803230	0.520483
39	1	0	-6.041925	-0.226257	0.747099
40	6	0	-6.719824	-0.612384	-1.288564
41	1	0	-7.716998	-0.192474	-1.119288
42	1	0	-6.104662	0.150241	-1.776864
43	1	0	-6.821806	-1.456403	-1.978850
44	6	0	-4.782522	-3.145566	-0.262612
45	1	0	-3.982883	-3.428469	-0.952705
46	1	0	-5.719687	-3.407866	-0.763021
47	6	0	-4.665596	-3.907181	1.062027
48	1	0	-3.726112	-3.680170	1.576067
49	1	0	-5.489470	-3.652031	1.736850
50	1	0	-4.703472	-4.985855	0.876487
51	6	0	6.058771	-1.207158	-0.220421
52	1	0	6.079572	-0.344851	0.452528
53	1	0	6.740802	-1.941294	0.216356
54	6	0	6.533453	-0.823346	-1.624907
55	1	0	6.561470	-1.699358	-2.281253
56	1	0	5.873240	-0.079375	-2.082318
57	1	0	7.542952	-0.401405	-1.576297
58	6	0	4.676844	-3.276876	-0.031378
59	1	0	3.855449	-3.693830	-0.620383
60	1	0	5.592435	-3.675726	-0.476893
61	6	0	4.571773	-3.701215	1.436950
62	1	0	4.570597	-4.793927	1.510317
63	1	0	5.420565	-3.324114	2.017207
64	1	0	3.651843	-3.325708	1.896309

$\phi = 180^\circ$

E(RB3LYP) = -1271.39768645 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.190826	4.885916	-1.280789
2	6	0	-0.200576	3.491757	-1.248953
3	6	0	0.007689	2.802727	-0.044568
4	6	0	0.219119	3.514291	1.157518
5	6	0	0.217787	4.913949	1.099666
6	6	0	0.019798	5.597928	-0.100330
7	6	0	-0.002569	1.309248	-0.066050
8	6	0	1.204361	0.578737	-0.094557
9	6	0	1.166833	-0.846061	-0.121541
10	8	0	-0.024410	-1.506357	-0.121640
11	6	0	-1.205295	-0.828152	-0.104924
12	6	0	-1.221104	0.597907	-0.073239
13	6	0	-2.351779	-1.595831	-0.107208
14	6	0	-3.628459	-0.975597	-0.078141
15	6	0	-3.660604	0.463573	-0.039686
16	6	0	-2.510997	1.204772	-0.037137
17	6	0	2.502967	1.166451	-0.109313
18	6	0	3.641490	0.408450	-0.131855
19	6	0	3.587854	-1.030910	-0.148809
20	6	0	2.301479	-1.631252	-0.143045
21	7	0	4.722785	-1.775893	-0.164565
22	7	0	-4.773891	-1.703555	-0.088384
23	6	0	0.429529	2.805007	2.476741
24	1	0	-0.348035	5.407551	-2.220084
25	1	0	-0.363211	2.929003	-2.164366
26	1	0	0.372277	5.475275	2.017505
27	1	0	0.026499	6.683966	-0.110264
28	1	0	-2.235264	-2.670731	-0.107860
29	1	0	-4.609369	0.982974	-0.032217
30	1	0	-2.571652	2.287230	-0.016120
31	1	0	2.579540	2.248496	-0.110197
32	1	0	4.596943	0.914423	-0.163569
33	1	0	2.167049	-2.703960	-0.140510
34	1	0	1.371856	2.243691	2.492469
35	1	0	0.459082	3.521886	3.301753
36	1	0	-0.373741	2.088597	2.685985
37	6	0	-6.104795	-1.087850	0.051706
38	1	0	-6.744800	-1.830771	0.537397
39	1	0	-6.042089	-0.247023	0.747153
40	6	0	-6.721378	-0.657482	-1.283210
41	1	0	-7.720973	-0.242501	-1.116050
42	1	0	-6.112198	0.104351	-1.780174
43	1	0	-6.819139	-1.508858	-1.965025
44	6	0	-4.765333	-3.167482	-0.237530
45	1	0	-3.965137	-3.451368	-0.926621
46	1	0	-5.701688	-3.440585	-0.733669
47	6	0	-4.640692	-3.916162	1.093786
48	1	0	-3.701997	-3.677592	1.603993
49	1	0	-5.465198	-3.660682	1.767715
50	1	0	-4.671119	-4.996753	0.918269
51	6	0	6.064963	-1.172714	-0.087682
52	1	0	6.037630	-0.307658	0.580092
53	1	0	6.712474	-1.906605	0.401203
54	6	0	6.638765	-0.796662	-1.457212
55	1	0	6.704086	-1.673274	-2.110379
56	1	0	6.018901	-0.047074	-1.959648
57	1	0	7.647148	-0.385707	-1.340242
58	6	0	4.687218	-3.247069	-0.182011
59	1	0	3.878985	-3.578724	-0.839817
60	1	0	5.615179	-3.581025	-0.655601
61	6	0	4.554454	-3.867401	1.212894
62	1	0	4.552749	-4.959909	1.136979
63	1	0	5.391813	-3.574731	1.855092
64	1	0	3.627054	-3.555449	1.703442

Excited state

$\phi = 0^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1271.29920358 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.517320	4.933784	-1.166539
2	6	0	0.508897	3.541639	-1.130164
3	6	0	0.001613	2.842903	-0.017183
4	6	0	-0.481656	3.570153	1.099912
5	6	0	-0.458070	4.969955	1.041116

6	6	0	0.027034	5.651774	-0.074554
7	6	0	0.001533	1.362884	-0.047920
8	6	0	1.259077	0.615723	-0.068282
9	6	0	1.225729	-0.789360	-0.078734
10	8	0	0.059542	-1.492596	-0.076940
11	6	0	-1.139759	-0.830145	-0.098891
12	6	0	-1.185856	0.602607	-0.090283
13	6	0	-2.265521	-1.629375	-0.125983
14	6	0	-3.558832	-1.050720	-0.163475
15	6	0	-3.630170	0.383826	-0.197916
16	6	0	-2.500350	1.162556	-0.167047
17	6	0	2.548072	1.203195	-0.035574
18	6	0	3.711736	0.455309	-0.034694
19	6	0	3.662205	-0.967125	-0.058892
20	6	0	2.382053	-1.576042	-0.078515
21	7	0	4.806489	-1.739335	-0.053622
22	7	0	-4.690884	-1.818460	-0.185314
23	6	0	-0.978170	2.882914	2.352647
24	1	0	0.898567	5.451977	-2.041587
25	1	0	0.875293	2.977688	-1.984191
26	1	0	-0.817804	5.534720	1.897567
27	1	0	0.030214	6.737854	-0.086211
28	1	0	-2.116208	-2.700487	-0.102380
29	1	0	-4.590254	0.876151	-0.283133
30	1	0	-2.594518	2.241440	-0.224122
31	1	0	2.620067	2.284866	-0.009069
32	1	0	4.659116	0.976655	-0.022502
33	1	0	2.248264	-2.649110	-0.077202
34	1	0	-0.311240	2.069538	2.659599
35	1	0	-1.045259	3.594062	3.180925
36	1	0	-1.974303	2.443383	2.216787
37	6	0	-6.036537	-1.236094	-0.096206
38	1	0	-6.669577	-1.974450	0.406635
39	1	0	-6.008722	-0.363705	0.562199
40	6	0	-6.639872	-0.876875	-1.460402
41	1	0	-7.651175	-0.478061	-1.326414
42	1	0	-6.038020	-0.123378	-1.978319
43	1	0	-6.707044	-1.758451	-2.106653
44	6	0	-4.633150	-3.281039	-0.285690
45	1	0	-3.808055	-3.562731	-0.946579
46	1	0	-5.550233	-3.603618	-0.788933
47	6	0	-4.511884	-3.983137	1.074052
48	1	0	-3.594577	-3.691564	1.595157
49	1	0	-5.360945	-3.736924	1.720191
50	1	0	-4.498246	-5.069207	0.932010
51	6	0	4.763570	-3.204043	-0.067757
52	1	0	3.955920	-3.539849	-0.724122
53	1	0	5.695451	-3.546171	-0.527741
54	6	0	4.618802	-3.816812	1.335232
55	1	0	5.452689	-3.522590	1.980409
56	1	0	3.687414	-3.497203	1.812710
57	1	0	4.614338	-4.909343	1.259368
58	6	0	6.139519	-1.131455	-0.022678
59	1	0	6.127267	-0.266184	0.646232
60	1	0	6.815356	-1.863686	0.428605
61	6	0	6.653197	-0.736187	-1.417379
62	1	0	7.655171	-0.303426	-1.328056
63	1	0	6.715165	-1.609755	-2.074265
64	1	0	5.997129	0.002010	-1.888052

φ = 10°

E (TD-HF/TD-KS) = -1271.29939955      A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.484614	4.935393	-1.198838
2	6	0	0.482014	3.543523	-1.154507
3	6	0	-0.022115	2.848883	-0.037459
4	6	0	-0.508056	3.580610	1.075755
5	6	0	-0.489887	4.980101	1.009110
6	6	0	-0.007928	5.657554	-0.110550
7	6	0	-0.015746	1.368764	-0.058697
8	6	0	1.249280	0.627104	-0.075849
9	6	0	1.221180	-0.776665	-0.070416
10	8	0	0.059630	-1.486085	-0.054176
11	6	0	-1.143840	-0.830766	-0.086163
12	6	0	-1.196502	0.602959	-0.092580
13	6	0	-2.264837	-1.635838	-0.106950
14	6	0	-3.561378	-1.064624	-0.150525
15	6	0	-3.639735	0.369605	-0.199680
16	6	0	-2.515024	1.154828	-0.175664
17	6	0	2.534019	1.222311	-0.058609
18	6	0	3.702742	0.480545	-0.057619
19	6	0	3.657673	-0.940244	-0.062586

20	6	0	2.382991	-1.558211	-0.066758
21	7	0	4.805929	-1.708816	-0.053267
22	7	0	-4.689412	-1.837591	-0.163995
23	6	0	-1.002198	2.898899	2.332438
24	1	0	0.863343	5.450215	-2.076961
25	1	0	0.850377	2.976414	-2.005605
26	1	0	-0.851609	5.548258	1.862464
27	1	0	-0.008896	6.743560	-0.128244
28	1	0	-2.110051	-2.705853	-0.071642
29	1	0	-4.602437	0.855673	-0.291478
30	1	0	-2.615077	2.232452	-0.244850
31	1	0	2.599881	2.304683	-0.051530
32	1	0	4.649349	1.003875	-0.069716
33	1	0	2.259290	-2.632464	-0.039902
34	1	0	-0.333377	2.088626	2.643336
35	1	0	-1.070386	3.614404	3.156868
36	1	0	-1.997429	2.456533	2.199385
37	6	0	-6.038001	-1.261296	-0.077441
38	1	0	-6.665775	-1.997435	0.435189
39	1	0	-6.013092	-0.381957	0.571787
40	6	0	-6.647087	-0.919652	-1.443339
41	1	0	-7.660350	-0.525291	-1.310906
42	1	0	-6.051154	-0.168074	-1.970842
43	1	0	-6.710911	-1.808119	-2.080489
44	6	0	-4.624371	-3.300928	-0.249436
45	1	0	-3.799033	-3.584959	-0.909077
46	1	0	-5.540534	-3.633463	-0.747851
47	6	0	-4.496805	-3.988246	1.117082
48	1	0	-3.580701	-3.685353	1.633801
49	1	0	-5.346438	-3.740662	1.761971
50	1	0	-4.476469	-5.075660	0.986580
51	6	0	4.782731	-3.158065	-0.261950
52	1	0	3.977948	-3.407837	-0.958151
53	1	0	5.720117	-3.422825	-0.762794
54	6	0	4.652026	-3.964263	1.041918
55	1	0	5.475325	-3.741566	1.728033
56	1	0	3.711253	-3.744514	1.556240
57	1	0	4.681215	-5.034767	0.812853
58	6	0	6.123756	-1.113897	0.178857
59	1	0	6.017643	-0.276417	0.873424
60	1	0	6.732451	-1.870057	0.685655
61	6	0	6.828015	-0.667611	-1.114486
62	1	0	7.812750	-0.256499	-0.868717
63	1	0	6.972626	-1.512358	-1.795584
64	1	0	6.252302	0.100338	-1.639366

φ = 20°

E (TD-HF/TD-KS) = -1271.29875371      A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.459492	4.934793	-1.235427
2	6	0	0.460855	3.543348	-1.182888
3	6	0	-0.041580	2.853711	-0.061805
4	6	0	-0.528682	3.590626	1.047595
5	6	0	-0.513843	4.989738	0.972938
6	6	0	-0.034336	5.661905	-0.150900
7	6	0	-0.031561	1.373507	-0.074493
8	6	0	1.243587	0.635694	-0.089072
9	6	0	1.217988	-0.764962	-0.068386
10	8	0	0.061317	-1.479765	-0.039919
11	6	0	-1.146299	-0.831246	-0.079321
12	6	0	-1.204004	0.604213	-0.099227
13	6	0	-2.262622	-1.641146	-0.091207
14	6	0	-3.562440	-1.076860	-0.135991
15	6	0	-3.646816	0.357266	-0.199538
16	6	0	-2.527587	1.148384	-0.185241
17	6	0	2.522922	1.237258	-0.087307
18	6	0	3.696874	0.499172	-0.087765
19	6	0	3.652887	-0.917244	-0.074660
20	6	0	2.385970	-1.543362	-0.063482
21	7	0	4.808077	-1.687805	-0.055487
22	7	0	-4.686632	-1.853796	-0.136692
23	6	0	-1.021284	2.915507	2.308452
24	1	0	0.836256	5.445579	-2.116742
25	1	0	0.830601	2.972450	-2.030857
26	1	0	-0.876614	5.561891	1.823157
27	1	0	-0.037992	6.747793	-0.174821
28	1	0	-2.102805	-2.710007	-0.044845
29	1	0	-4.612274	0.837283	-0.294933
30	1	0	-2.633377	2.224585	-0.266253
31	1	0	2.583640	2.319963	-0.096352
32	1	0	4.644418	1.021015	-0.116579
33	1	0	2.272296	-2.618596	-0.019192

34	1	0	-0.351911	2.107267	2.623225
35	1	0	-1.089081	3.635604	3.128922
36	1	0	-2.016396	2.472113	2.178542
37	6	0	-6.037599	-1.282588	-0.048011
38	1	0	-6.658304	-2.015260	0.478006
39	1	0	-6.012617	-0.395661	0.590851
40	6	0	-6.657667	-0.960133	-1.413185
41	1	0	-7.672204	-0.569651	-1.278956
42	1	0	-6.069548	-0.211635	-1.953732
43	1	0	-6.720877	-1.856231	-2.039692
44	6	0	-4.615461	-3.318052	-0.204498
45	1	0	-3.792657	-3.606211	-0.865564
46	1	0	-5.532612	-3.660837	-0.694032
47	6	0	-4.476811	-3.987881	1.169240
48	1	0	-3.559838	-3.673308	1.677366
49	1	0	-5.324312	-3.737156	1.815772
50	1	0	-4.450859	-5.076744	1.052542
51	6	0	4.811355	-3.096999	-0.448202
52	1	0	4.019021	-3.259123	-1.183236
53	1	0	5.761101	-3.285186	-0.962358
54	6	0	4.672279	-4.074984	0.733123
55	1	0	5.480789	-3.941050	1.458739
56	1	0	3.720607	-3.940531	1.256313
57	1	0	4.721208	-5.103013	0.359115
58	6	0	6.086839	-1.127409	0.379839
59	1	0	5.888818	-0.328705	1.099511
60	1	0	6.621981	-1.919628	0.915695
61	6	0	6.965660	-0.613951	-0.776298
62	1	0	7.909909	-0.236106	-0.370559
63	1	0	7.198317	-1.416188	-1.483888
64	1	0	6.475971	0.194763	-1.326257

$\phi = 30^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1271.29763425 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.417164	4.936949	-1.269705
2	6	0	0.426178	3.545786	-1.211800
3	6	0	-0.065191	2.857800	-0.084693
4	6	0	-0.548933	3.596529	1.025168
5	6	0	-0.540792	4.995259	0.945427
6	6	0	-0.072161	5.665570	-0.184221
7	6	0	-0.048281	1.377621	-0.090560
8	6	0	1.238101	0.645840	-0.109557
9	6	0	1.216907	-0.751946	-0.062224
10	8	0	0.065414	-1.472310	-0.012035
11	6	0	-1.146680	-0.832792	-0.066238
12	6	0	-1.211664	0.603662	-0.102388
13	6	0	-2.257288	-1.648933	-0.070392
14	6	0	-3.561210	-1.093158	-0.118522
15	6	0	-3.653764	0.340417	-0.194730
16	6	0	-2.541046	1.138514	-0.189923
17	6	0	2.509497	1.254962	-0.141236
18	6	0	3.689768	0.519912	-0.148945
19	6	0	3.646725	-0.889493	-0.099150
20	6	0	2.392187	-1.525422	-0.056771
21	7	0	4.815626	-1.663418	-0.062426
22	7	0	-4.679963	-1.876035	-0.109334
23	6	0	-1.031576	2.924042	2.291281
24	1	0	0.784955	5.446315	-2.155606
25	1	0	0.792482	2.973789	-2.060499
26	1	0	-0.900642	5.568915	1.795856
27	1	0	-0.081112	6.751344	-0.211968
28	1	0	-2.091285	-2.716214	-0.011398
29	1	0	-4.622528	0.813197	-0.293050
30	1	0	-2.653806	2.213084	-0.282074
31	1	0	2.564296	2.337564	-0.172590
32	1	0	4.638067	1.039257	-0.205679
33	1	0	2.291979	-2.601232	0.011583
34	1	0	-0.356072	2.121217	2.606712
35	1	0	-1.099974	3.647556	3.108671
36	1	0	-2.024541	2.474196	2.167602
37	6	0	-6.034546	-1.312379	-0.021884
38	1	0	-6.648872	-2.043980	0.512995
39	1	0	-6.013323	-0.419795	0.609182
40	6	0	-6.660843	-1.006023	-1.387499
41	1	0	-7.677701	-0.621406	-1.253909
42	1	0	-6.079753	-0.258162	-1.936510
43	1	0	-6.719710	-1.907812	-2.006286
44	6	0	-4.600108	-3.340778	-0.163397
45	1	0	-3.777415	-3.629954	-0.824156
46	1	0	-5.516174	-3.693628	-0.647721
47	6	0	-4.453829	-3.996677	1.215851

48	1	0	-3.537935	-3.671070	1.718951
49	1	0	-5.301430	-3.745556	1.862142
50	1	0	-4.420728	-5.086424	1.109832
51	6	0	4.858957	-3.016567	-0.608811
52	1	0	4.074037	-3.110492	-1.363114
53	1	0	5.817863	-3.129610	-1.130443
54	6	0	4.732818	-4.131224	0.449447
55	1	0	5.531100	-4.068656	1.195215
56	1	0	3.773012	-4.082838	0.972692
57	1	0	4.810358	-5.104738	-0.045671
58	6	0	6.033050	-1.148194	0.556322
59	1	0	5.748848	-0.381594	1.281998
60	1	0	6.496728	-1.972177	1.112229
61	6	0	7.058871	-0.584744	-0.449104
62	1	0	7.946632	-0.249831	0.097305
63	1	0	7.372290	-1.348321	-1.167857
64	1	0	6.653533	0.264509	-1.006324

$\phi = 40^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1271.29696506 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.370746	4.932014	-1.310957
2	6	0	0.390153	3.541422	-1.241265
3	6	0	-0.089197	2.859692	-0.105237
4	6	0	-0.571597	3.604164	1.001206
5	6	0	-0.573046	5.002077	0.909945
6	6	0	-0.116220	5.666132	-0.228390
7	6	0	-0.063077	1.379320	-0.098775
8	6	0	1.232619	0.655938	-0.119907
9	6	0	1.218614	-0.740180	-0.049434
10	8	0	0.071640	-1.465857	0.019078
11	6	0	-1.144680	-0.836274	-0.050062
12	6	0	-1.218501	0.599924	-0.101441
13	6	0	-2.249408	-1.659197	-0.048440
14	6	0	-3.557563	-1.112272	-0.101410
15	6	0	-3.659253	0.320130	-0.190376
16	6	0	-2.552859	1.125240	-0.193082
17	6	0	2.494053	1.273847	-0.181499
18	6	0	3.681117	0.541348	-0.201061
19	6	0	3.639837	-0.859539	-0.121055
20	6	0	2.401324	-1.506581	-0.047331
21	7	0	4.829840	-1.637707	-0.071116
22	7	0	-4.670335	-1.901833	-0.083078
23	6	0	-1.043648	2.938782	2.275075
24	1	0	0.729124	5.436375	-2.203545
25	1	0	0.754922	2.964948	-2.087538
26	1	0	-0.931605	5.580440	1.757712
27	1	0	-0.132916	6.751558	-0.265057
28	1	0	-2.076796	-2.724649	0.022769
29	1	0	-4.631266	0.785341	-0.292491
30	1	0	-2.672582	2.198045	-0.295947
31	1	0	2.542206	2.356284	-0.225195
32	1	0	4.628991	1.059537	-0.279272
33	1	0	2.315493	-2.582848	0.038184
34	1	0	-0.359090	2.145979	2.596222
35	1	0	-1.117238	3.669337	3.085716
36	1	0	-2.032218	2.477705	2.158197
37	6	0	-6.028905	-1.346291	-0.000324
38	1	0	-6.637756	-2.076566	0.542475
39	1	0	-6.013253	-0.447529	0.622056
40	6	0	-6.658076	-1.057607	-1.368135
41	1	0	-7.677591	-0.678962	-1.237853
42	1	0	-6.082829	-0.310945	-1.924898
43	1	0	-6.710874	-1.965675	-1.978274
44	6	0	-4.581041	-3.366922	-0.120544
45	1	0	-3.757132	-3.658143	-0.778802
46	1	0	-5.494958	-3.730985	-0.680516
47	6	0	-4.429628	-4.005931	1.265700
48	1	0	-3.515731	-3.668345	1.764521
49	1	0	-5.278469	-3.753179	1.909759
50	1	0	-4.389161	-5.096576	1.172506
51	6	0	4.925619	-2.913384	-0.766328
52	1	0	4.150634	-2.941393	-1.535693
53	1	0	5.894693	-2.947271	-1.283577
54	6	0	4.817520	-4.149495	0.153567
55	1	0	5.606960	-4.158101	0.910734
56	1	0	3.850944	-4.187270	0.664747
57	1	0	4.925032	-5.053126	-0.455112
58	6	0	5.967359	-1.187873	0.717969
59	1	0	5.602817	-0.466466	1.454218
60	1	0	6.368570	-2.050914	1.264803
61	6	0	7.106830	-0.564013	-0.118928

62	1	0	7.925259	-0.284484	0.552459
63	1	0	7.497893	-1.276326	-0.851945
64	1	0	6.773728	0.331013	-0.651513

$\varphi = 50^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1271.29828066 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.325896	4.926796	-1.348484
2	6	0	0.354700	3.536546	-1.269848
3	6	0	-0.101509	2.860249	-0.121563
4	6	0	-0.571942	3.608861	0.986838
5	6	0	-0.582602	5.006001	0.886723
6	6	0	-0.147495	5.665074	-0.263163
7	6	0	-0.067429	1.379254	-0.103853
8	6	0	1.230832	0.662544	-0.131804
9	6	0	1.222574	-0.732534	-0.028018
10	8	0	0.077416	-1.459044	0.065406
11	6	0	-1.140920	-0.837060	-0.025908
12	6	0	-1.219968	0.597296	-0.095403
13	6	0	-2.242053	-1.664048	-0.021140
14	6	0	-3.552586	-1.122300	-0.083669
15	6	0	-3.659485	0.308660	-0.183084
16	6	0	-2.556092	1.117384	-0.191105
17	6	0	2.484168	1.284127	-0.237911
18	6	0	3.674529	0.549892	-0.273733
19	6	0	3.632907	-0.841103	-0.147600
20	6	0	2.409298	-1.493600	-0.026503
21	7	0	4.845707	-1.625122	-0.081099
22	7	0	-4.661264	-1.916283	-0.061981
23	6	0	-1.023689	2.948249	2.270543
24	1	0	0.666885	5.427155	-2.250083
25	1	0	0.708904	2.956464	-2.118079
26	1	0	-0.931757	5.587924	1.735970
27	1	0	-0.171303	6.750125	-0.306663
28	1	0	-2.065965	-2.727839	0.064163
29	1	0	-4.633100	0.769541	-0.288974
30	1	0	-2.679381	2.188899	-0.302768
31	1	0	2.529103	2.365845	-0.297678
32	1	0	4.621374	1.064392	-0.384993
33	1	0	2.334407	-2.568139	0.085948
34	1	0	-0.325725	2.167529	2.592516
35	1	0	-1.100255	3.684611	3.075619
36	1	0	-2.006808	2.472973	2.165636
37	6	0	-6.022846	-1.366150	0.010431
38	1	0	-6.630749	-2.095068	0.556024
39	1	0	-6.013967	-0.462855	0.626308
40	6	0	-6.646831	-1.090366	-1.362187
41	1	0	-7.668836	-0.715915	-1.239670
42	1	0	-6.072745	-0.344823	-1.921640
43	1	0	-6.692164	-2.003011	-1.966100
44	6	0	-4.565738	-3.381552	-0.088379
45	1	0	-3.737615	-3.673948	-0.740693
46	1	0	-5.475687	-3.752669	-0.570439
47	6	0	-4.418603	-4.010009	1.302826
48	1	0	-3.508505	-3.665373	1.803796
49	1	0	-5.271485	-3.756133	1.941098
50	1	0	-4.373407	-5.101111	1.217758
51	6	0	5.003294	-2.816536	-0.895088
52	1	0	4.280661	-2.766761	-1.713261
53	1	0	6.007512	-2.806241	-1.342692
54	6	0	4.837412	-4.142879	-0.114988
55	1	0	5.568696	-4.226493	0.694149
56	1	0	3.835517	-4.236950	0.312949
57	1	0	5.000291	-4.975854	-0.806356
58	6	0	5.895822	-1.253904	0.849817
59	1	0	5.460239	-0.591704	1.603181
60	1	0	6.255916	-2.158159	1.358886
61	6	0	7.105488	-0.560616	0.177204
62	1	0	7.857072	-0.348829	0.944597
63	1	0	7.562292	-1.206222	-0.578891
64	1	0	6.817370	0.381168	-0.297022

$\varphi = 60^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1271.30298073 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.307593	4.912062	-1.393511
2	6	0	0.335383	3.521651	-1.309125
3	6	0	-0.085715	2.853089	-0.144038

4	6	0	-0.521859	3.607282	0.973752
5	6	0	-0.532626	5.003932	0.867708
6	6	0	-0.130674	5.656391	-0.298070
7	6	0	-0.054349	1.370377	-0.117530
8	6	0	1.234869	0.652851	-0.153016
9	6	0	1.224936	-0.743469	-0.030590
10	8	0	0.075786	-1.462899	0.077141
11	6	0	-1.140508	-0.837357	-0.020941
12	6	0	-1.213713	0.594636	-0.098447
13	6	0	-2.245066	-1.659462	-0.009525
14	6	0	-3.553638	-1.111064	-0.067337
15	6	0	-3.654135	0.318953	-0.169948
16	6	0	-2.545558	1.121744	-0.187207
17	6	0	2.487058	1.270333	-0.288799
18	6	0	3.673987	0.528932	-0.337244
19	6	0	3.626848	-0.855325	-0.182743
20	6	0	2.409066	-1.505511	-0.031403
21	7	0	4.856575	-1.641832	-0.090450
22	7	0	-4.665309	-1.900152	-0.034810
23	6	0	-0.939994	2.951086	2.270988
24	1	0	0.622469	5.407285	-2.307360
25	1	0	0.663030	2.936350	-2.164416
26	1	0	-0.855991	5.590607	1.723873
27	1	0	-0.153745	6.741278	-0.346206
28	1	0	-2.073918	-2.723497	0.081936
29	1	0	-4.625912	0.784911	-0.269790
30	1	0	-2.663873	2.193774	-0.299766
31	1	0	2.535550	2.351614	-0.351603
32	1	0	4.621575	1.036439	-0.471355
33	1	0	2.335199	-2.577398	0.100683
34	1	0	-0.223628	2.184581	2.587087
35	1	0	-1.014416	3.692807	3.071311
36	1	0	-1.916621	2.458849	2.186653
37	6	0	-6.023629	-1.343225	0.047039
38	1	0	-6.630784	-2.067923	0.599018
39	1	0	-6.005314	-0.438726	0.660978
40	6	0	-6.657142	-1.067002	-1.320958
41	1	0	-7.676051	-0.686629	-1.191186
42	1	0	-6.083490	-0.325907	-1.886705
43	1	0	-6.712330	-1.980717	-1.922444
44	6	0	-4.576937	-3.366027	-0.056468
45	1	0	-3.754025	-3.664677	-0.712458
46	1	0	-5.491257	-3.734384	-0.532348
47	6	0	-4.425085	-3.990461	1.335880
48	1	0	-3.510428	-3.648741	1.830531
49	1	0	-5.272921	-3.730028	1.978253
50	1	0	-4.385933	-5.082072	1.254597
51	6	0	5.106723	-2.734365	-1.007195
52	1	0	4.515045	-2.564914	-1.911368
53	1	0	6.167684	-2.727073	-1.292875
54	6	0	4.780409	-4.130502	-0.416953
55	1	0	5.353483	-4.319509	0.495307
56	1	0	3.716825	-4.239209	-0.192012
57	1	0	5.056484	-4.887414	-1.158019
58	6	0	5.793055	-1.376225	0.982728
59	1	0	5.256947	-0.852103	1.780043
60	1	0	6.165027	-2.327974	1.385217
61	6	0	7.011165	-0.530384	0.533499
62	1	0	7.694591	-0.434009	1.383348
63	1	0	7.548072	-1.016382	-0.286463
64	1	0	6.710734	0.470245	0.213952

$\varphi = 70^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1271.31201330 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.308053	4.882741	-1.452946
2	6	0	0.328282	3.492677	-1.353038
3	6	0	-0.051431	2.841975	-0.165045
4	6	0	-0.442134	3.611965	0.957856
5	6	0	-0.448153	5.007375	0.836033
6	6	0	-0.084127	5.643025	-0.351403
7	6	0	-0.029078	1.357331	-0.117878
8	6	0	1.243080	0.633282	-0.151411
9	6	0	1.226325	-0.764686	-0.003815
10	8	0	0.069402	-1.471357	0.118940
11	6	0	-1.142297	-0.835372	0.004729
12	6	0	-1.202431	0.592559	-0.088066
13	6	0	-2.254180	-1.647622	0.018882
14	6	0	-3.557743	-1.087135	-0.047670
15	6	0	-3.644145	0.340685	-0.157857
16	6	0	-2.524905	1.132267	-0.179410
17	6	0	2.500176	1.240106	-0.315845

18	6	0	3.678259	0.489287	-0.371082
19	6	0	3.621183	-0.890203	-0.186011
20	6	0	2.402422	-1.532358	-0.003971
21	7	0	4.856637	-1.675444	-0.087481
22	7	0	-4.676712	-1.867526	-0.013035
23	6	0	-0.821555	2.970480	2.274048
24	1	0	0.592782	5.364842	-2.383581
25	1	0	0.620374	2.894405	-2.212300
26	1	0	-0.738298	5.606205	1.695699
27	1	0	-0.101996	6.727418	-0.411967
28	1	0	-2.093398	-2.712242	0.121383
29	1	0	-4.610703	0.816971	-0.258986
30	1	0	-2.632687	2.205062	-0.296077
31	1	0	2.556118	2.320363	-0.387344
32	1	0	4.628530	0.985911	-0.527640
33	1	0	2.325252	-2.600227	0.154356
34	1	0	-0.082368	2.225278	2.589253
35	1	0	-0.897455	3.723884	3.063252
36	1	0	-1.787899	2.455048	2.215442
37	6	0	-6.029467	-1.297564	0.061956
38	1	0	-6.646081	-2.014182	0.614098
39	1	0	-6.004540	-0.391105	0.672954
40	6	0	-6.655687	-1.019187	-1.308971
41	1	0	-7.670989	-0.627501	-1.184433
42	1	0	-6.072107	-0.286345	-1.875281
43	1	0	-6.718295	-1.934421	-1.907483
44	6	0	-4.601220	-3.333736	-0.028286
45	1	0	-3.777716	-3.642563	-0.678856
46	1	0	-5.516127	-3.696381	-0.507631
47	6	0	-4.462037	-3.954712	1.366847
48	1	0	-3.547101	-3.618996	1.865162
49	1	0	-5.310789	-3.684397	2.003976
50	1	0	-4.432029	-5.046982	1.290159
51	6	0	5.198967	-2.646517	-1.103189
52	1	0	4.780986	-2.308341	-2.057725
53	1	0	6.290156	-2.694885	-1.201522
54	6	0	4.670401	-4.068156	-0.781048
55	1	0	5.021588	-4.408071	0.197501
56	1	0	3.580068	-4.111346	-0.806083
57	1	0	5.059384	-4.749388	-1.544301
58	6	0	5.693549	-1.537212	1.087192
59	1	0	5.069630	-1.174566	1.910628
60	1	0	6.104850	-2.516157	1.364199
61	6	0	6.866183	-0.552106	0.857014
62	1	0	7.489213	-0.552028	1.757073
63	1	0	7.484150	-0.862319	0.009326
64	1	0	6.505083	0.463566	0.683142

$\phi = 80^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1271.32396062 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.297514	4.849637	-1.517352
2	6	0	0.309111	3.460289	-1.399392
3	6	0	-0.019908	2.828675	-0.187534
4	6	0	-0.357037	3.617301	0.938680
5	6	0	-0.359992	5.011249	0.799182
6	6	0	-0.041098	5.628037	-0.410937
7	6	0	-0.005809	1.342116	-0.117310
8	6	0	1.247234	0.613644	-0.131183
9	6	0	1.224474	-0.790723	0.008782
10	8	0	0.059638	-1.490421	0.120112
11	6	0	-1.149618	-0.836902	0.013703
12	6	0	-1.196864	0.585690	-0.083039
13	6	0	-2.268691	-1.639182	0.035527
14	6	0	-3.568096	-1.067448	-0.030464
15	6	0	-3.640709	0.355523	-0.142150
16	6	0	-2.508187	1.136391	-0.169072
17	6	0	2.515577	1.215358	-0.271325
18	6	0	3.689229	0.464688	-0.305122
19	6	0	3.616161	-0.916324	-0.138021
20	6	0	2.390827	-1.560490	0.014728
21	7	0	4.844874	-1.704806	-0.068346
22	7	0	-4.694881	-1.842935	0.008543
23	6	0	-0.694075	2.991918	2.273694
24	1	0	0.545711	5.316990	-2.465912
25	1	0	0.559391	2.847179	-2.261555
26	1	0	-0.612936	5.623419	1.661312
27	1	0	-0.054236	6.711671	-0.485989
28	1	0	-2.117225	-2.705111	0.139063
29	1	0	-4.601803	0.843974	-0.237021
30	1	0	-2.606826	2.210702	-0.281273
31	1	0	2.575512	2.295363	-0.341465

32	1	0	4.644416	0.960179	-0.438265
33	1	0	2.306932	-2.631391	0.153557
34	1	0	0.060475	2.257498	2.578095
35	1	0	-0.757097	3.754903	3.054950
36	1	0	-1.655731	2.465210	2.245827
37	6	0	-6.040612	-1.260852	0.084628
38	1	0	-6.665630	-1.971207	0.635816
39	1	0	-6.006560	-0.355102	0.696774
40	6	0	-6.665737	-0.972556	-1.284974
41	1	0	-7.676019	-0.567940	-1.159887
42	1	0	-6.072917	-0.246940	-1.850931
43	1	0	-6.740002	-1.886466	-1.884362
44	6	0	-4.629438	-3.308014	-0.004851
45	1	0	-3.809533	-3.624311	-0.656786
46	1	0	-5.547432	-3.666646	-0.481814
47	6	0	-4.490997	-3.930247	1.389946
48	1	0	-3.573064	-3.599196	1.885985
49	1	0	-5.336451	-3.653491	2.028842
50	1	0	-4.467974	-5.022959	1.315008
51	6	0	5.290563	-2.467702	-1.214983
52	1	0	5.002255	-1.921008	-2.118523
53	1	0	6.380578	-2.563441	-1.181839
54	6	0	4.649874	-3.878541	-1.237605
55	1	0	4.870641	-4.429707	-0.319266
56	1	0	3.570012	-3.824174	-1.380307
57	1	0	5.087039	-4.419524	-2.081318
58	6	0	5.595308	-1.765365	1.170471
59	1	0	4.897780	-1.609583	1.997808
60	1	0	6.059228	-2.753032	1.265979
61	6	0	6.695831	-0.675603	1.204746
62	1	0	7.260856	-0.809738	2.131292
63	1	0	7.383952	-0.776920	0.360824
64	1	0	6.260588	0.324955	1.200471

$\phi = 90^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1271.32810343 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.231265	4.842149	-1.558268
2	6	0	0.237082	3.451705	-1.449310
3	6	0	-0.016670	2.816809	-0.222371
4	6	0	-0.274281	3.600892	0.926626
5	6	0	-0.276699	4.995908	0.796222
6	6	0	-0.029537	5.616890	-0.428411
7	6	0	-0.005101	1.327732	-0.161749
8	6	0	1.243184	0.603824	-0.136532
9	6	0	1.221626	-0.809418	-0.103792
10	8	0	0.054824	-1.516026	-0.075577
11	6	0	-1.155204	-0.850582	-0.071716
12	6	0	-1.200916	0.572618	-0.127038
13	6	0	-2.275651	-1.648817	-0.013215
14	6	0	-3.575025	-1.071972	-0.020079
15	6	0	-3.646022	0.351043	-0.099666
16	6	0	-2.509820	1.128978	-0.150030
17	6	0	2.515410	1.218995	-0.121409
18	6	0	3.693805	0.479501	-0.077900
19	6	0	3.615594	-0.910995	-0.069698
20	6	0	2.388526	-1.571827	-0.077883
21	7	0	4.834917	-1.705704	-0.070769
22	7	0	-4.702899	-1.847643	0.038526
23	6	0	-0.538611	2.964880	2.272860
24	1	0	0.422810	5.313408	-2.518014
25	1	0	0.428836	2.840632	-2.327753
26	1	0	-0.473056	5.604640	1.675432
27	1	0	-0.039231	6.701031	-0.497126
28	1	0	-2.124725	-2.717996	0.050283
29	1	0	-4.607420	0.845922	-0.145061
30	1	0	-2.607920	2.206866	-0.222475
31	1	0	2.569155	2.301109	-0.153996
32	1	0	4.652910	0.986696	-0.080721
33	1	0	2.308039	-2.652815	-0.049111
34	1	0	0.239166	2.238649	2.536523
35	1	0	-0.574563	3.722229	3.061379
36	1	0	-1.493311	2.424851	2.286362
37	6	0	-6.044147	-1.263226	0.154373
38	1	0	-6.660091	-1.981626	0.705377
39	1	0	-5.994298	-0.369166	0.782603
40	6	0	-6.697467	-0.946682	-1.195724
41	1	0	-7.702545	-0.538846	-1.042088
42	1	0	-6.112255	-0.214335	-1.760892
43	1	0	-6.789312	-1.849444	-1.809399
44	6	0	-4.640223	-3.311905	0.004531
45	1	0	-3.845201	-3.622136	-0.680573

46	1	0	-5.575330	-3.664101	-0.443033
47	6	0	-4.451705	-3.951421	1.385571
48	1	0	-3.515680	-3.626417	1.850870
49	1	0	-5.272723	-3.680579	2.058066
50	1	0	-4.432756	-5.043311	1.297662
51	6	0	5.452379	-2.097518	-1.326180
52	1	0	5.191238	-1.345875	-2.071150
53	1	0	6.536426	-2.100279	-1.169079
54	6	0	4.994643	-3.499849	-1.795834
55	1	0	5.247176	-4.268573	-1.060261
56	1	0	3.919026	-3.514662	-1.982288
57	1	0	5.514942	-3.728085	-2.729156
58	6	0	5.449509	-2.095439	1.185941
59	1	0	4.645705	-2.441897	1.841882
60	1	0	6.136705	-2.920798	0.983080
61	6	0	6.204860	-0.929398	1.866176
62	1	0	6.634267	-1.309540	2.796201
63	1	0	7.016934	-0.565066	1.230812
64	1	0	5.529517	-0.106087	2.103008

φ = 100°

E(TD-HF/TD-KS) = -1271.32257105 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.395308	4.863084	-1.493986
2	6	0	-0.362044	3.471599	-1.405104
3	6	0	-0.097191	2.828477	-0.184983
4	6	0	0.124555	3.602462	0.978588
5	6	0	0.086065	4.998372	0.867775
6	6	0	-0.166812	5.628760	-0.351168
7	6	0	-0.063597	1.339531	-0.150163
8	6	0	1.198121	0.629292	-0.130126
9	6	0	1.190121	-0.781334	-0.189171
10	8	0	0.032234	-1.498776	-0.216282
11	6	0	-1.183067	-0.853962	-0.137619
12	6	0	-1.245985	0.572334	-0.132969
13	6	0	-2.292120	-1.667390	-0.074896
14	6	0	-3.596898	-1.105801	-0.022710
15	6	0	-3.685337	0.321429	-0.029811
16	6	0	-2.563328	1.114844	-0.078230
17	6	0	2.459216	1.258146	-0.057717
18	6	0	3.645131	0.526760	-0.005854
19	6	0	3.585420	-0.859881	-0.101365
20	6	0	2.368946	-1.532045	-0.188246
21	7	0	4.811259	-1.648879	-0.195877
22	7	0	-4.714021	-1.893872	0.025480
23	6	0	0.368442	2.953450	2.322728
24	1	0	-0.598222	5.342041	-2.447475
25	1	0	-0.537296	2.867131	-2.291207
26	1	0	0.248823	5.600162	1.758491
27	1	0	-0.191225	6.713513	-0.404157
28	1	0	-2.128134	-2.736396	-0.063159
29	1	0	-4.653180	0.805204	-0.009758
30	1	0	-2.674323	2.193441	-0.076410
31	1	0	2.501613	2.341662	-0.069484
32	1	0	4.599228	1.040326	0.053414
33	1	0	2.305878	-2.612921	-0.248565
34	1	0	1.307215	2.385854	2.340119
35	1	0	0.421938	3.706068	3.114636
36	1	0	-0.432764	2.250890	2.580397
37	6	0	-6.061201	-1.330685	0.183868
38	1	0	-6.659990	-2.080175	0.711470
39	1	0	-6.014297	-0.464129	0.849316
40	6	0	-6.734805	-0.966342	-1.143821
41	1	0	-7.743380	-0.580049	-0.960828
42	1	0	-6.166857	-0.201921	-1.683645
43	1	0	-6.821551	-1.843440	-1.794148
44	6	0	-4.637025	-3.355797	-0.068689
45	1	0	-3.854017	-3.629521	-0.782428
46	1	0	-5.578160	-3.699387	-0.509840
47	6	0	-4.412190	-4.045848	1.282103
48	1	0	-3.468975	-3.729911	1.739035
49	1	0	-5.220707	-3.809473	1.982147
50	1	0	-4.385116	-5.133133	1.150975
51	6	0	5.515318	-1.681910	-1.467249
52	1	0	4.809924	-1.337308	-2.228309
53	1	0	6.281889	-0.889401	-1.381528
54	6	0	6.170525	-3.005999	-1.865632
55	1	0	6.953406	-3.321424	-1.170790
56	1	0	5.425042	-3.803296	-1.943059
57	1	0	6.634969	-2.880052	-2.847607
58	6	0	5.343863	-2.311694	0.979386
59	1	0	4.815062	-3.281519	1.021029

60	1	0	6.400757	-2.538760	0.816249
61	6	0	5.138397	-1.563142	2.299542
62	1	0	5.554252	-2.175792	3.103787
63	1	0	5.663599	-0.604186	2.295158
64	1	0	4.082783	-1.384892	2.512311

φ = 110°

E(TD-HF/TD-KS) = -1271.31108847 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.161514	4.891665	-1.438414
2	6	0	0.191551	3.499925	-1.364115
3	6	0	-0.100585	2.832962	-0.162468
4	6	0	-0.412996	3.580336	0.997011
5	6	0	-0.435785	4.977955	0.899232
6	6	0	-0.156380	5.632916	-0.300251
7	6	0	-0.060641	1.344996	-0.144240
8	6	0	1.226005	0.648187	-0.103923
9	6	0	1.230489	-0.756942	-0.174888
10	8	0	0.085620	-1.485534	-0.230623
11	6	0	-1.136770	-0.865702	-0.158983
12	6	0	-1.219582	0.565457	-0.147431
13	6	0	-2.235175	-1.694883	-0.118538
14	6	0	-3.547289	-1.151337	-0.093377
15	6	0	-3.657410	0.280547	-0.120533
16	6	0	-2.552949	1.090353	-0.146970
17	6	0	2.468090	1.289462	0.036708
18	6	0	3.663180	0.564372	0.118434
19	6	0	3.627081	-0.819778	-0.003394
20	6	0	2.423514	-1.498727	-0.150597
21	7	0	4.856272	-1.609019	-0.114204
22	7	0	-4.653781	-1.948672	-0.062469
23	6	0	-0.706725	2.907195	2.319185
24	1	0	0.380630	5.390142	-2.378145
25	1	0	0.431301	2.915485	-2.248733
26	1	0	-0.672516	5.561187	1.785616
27	1	0	-0.183076	6.717983	-0.342878
28	1	0	-2.056559	-2.761528	-0.108730
29	1	0	-4.634230	0.745879	-0.143587
30	1	0	-2.678845	2.167088	-0.176763
31	1	0	2.497513	2.372766	0.064094
32	1	0	4.609303	1.083642	0.229053
33	1	0	2.377778	-2.577869	-0.244137
34	1	0	0.065108	2.173934	2.580714
35	1	0	-0.757821	3.643145	3.126623
36	1	0	-1.663095	2.369913	2.300723
37	6	0	-6.013014	-1.402484	0.064468
38	1	0	-6.608365	-2.154204	0.592385
39	1	0	-5.990293	-0.526526	0.718367
40	6	0	-6.667454	-1.068358	-1.280394
41	1	0	-7.685034	-0.696364	-1.119698
42	1	0	-6.103041	-0.301980	-1.821213
43	1	0	-6.729278	-1.955382	-1.919918
44	6	0	-4.557957	-3.412226	-0.139007
45	1	0	-3.759885	-3.683687	-0.836440
46	1	0	-5.487847	-3.770161	-0.591769
47	6	0	-4.348347	-4.082221	1.224109
48	1	0	-3.416465	-3.750828	1.693022
49	1	0	-5.171511	-3.847570	1.907290
50	1	0	-4.306794	-5.170317	1.105439
51	6	0	5.715156	-1.428423	-1.271625
52	1	0	5.175004	-0.789776	-1.975098
53	1	0	6.589857	-0.843901	-0.929341
54	6	0	6.199597	-2.709083	-1.964991
55	1	0	6.797216	-3.345384	-1.305969
56	1	0	5.350432	-3.290103	-2.337788
57	1	0	6.829448	-2.433914	-2.816582
58	6	0	5.236022	-2.450002	1.000139
59	1	0	4.477140	-3.245410	1.086074
60	1	0	6.189349	-2.928366	0.766827
61	6	0	5.327426	-1.710385	2.350506
62	1	0	5.564375	-2.437209	3.132624
63	1	0	6.119176	-0.955730	2.324641
64	1	0	4.385245	-1.221509	2.611081

φ = 120°

E(TD-HF/TD-KS) = -1271.30310274 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.247746	4.909988	-1.372960

$$E(\text{TD-HF/TD-KS}) = -1271.29852910 \quad \text{A.U.}$$

E (TD-HF/TD-KS) = -1271.29691842 A.U.

30	1	0	-2.609292	2.222185	-0.179050
31	1	0	2.608444	2.255658	0.058058
32	1	0	4.665813	0.919091	0.114364
33	1	0	2.274723	-2.674501	-0.204444
34	1	0	-0.261613	2.035132	2.670707
35	1	0	-0.993343	3.556183	3.204446
36	1	0	-1.930688	2.405370	2.248169
37	6	0	-6.040761	-1.257907	-0.055389
38	1	0	-6.668796	-1.999540	0.448571
39	1	0	-6.009398	-0.390847	0.609825
40	6	0	-6.654027	-0.890087	-1.411373
41	1	0	-7.665109	-0.493571	-1.269292
42	1	0	-6.057058	-0.132214	-1.928804
43	1	0	-6.723856	-1.767163	-2.063557
44	6	0	-4.638249	-3.303624	-0.261691
45	1	0	-3.825813	-3.583983	-0.938717
46	1	0	-5.563346	-3.625145	-0.750371
47	6	0	-4.492402	-4.006971	1.093475
48	1	0	-3.566576	-3.714672	1.599016
49	1	0	-5.329957	-3.761837	1.755041
50	1	0	-4.479878	-5.093085	0.951949
51	6	0	5.974488	-1.331154	-0.821979
52	1	0	6.340767	-0.384985	-0.396286
53	1	0	6.766181	-2.069077	-0.670174
54	6	0	5.704322	-1.146592	-2.326022
55	1	0	5.406396	-2.094892	-2.783408
56	1	0	4.917158	-0.408409	-2.502210
57	1	0	6.619204	-0.795711	-2.813742
58	6	0	4.910250	-3.032377	0.676271
59	1	0	3.908992	-3.445406	0.823004
60	1	0	5.486850	-3.749404	0.080952
61	6	0	5.578541	-2.843253	2.057389
62	1	0	5.622367	-3.809006	2.571931
63	1	0	6.598938	-2.461615	1.953085
64	1	0	5.003313	-2.144849	2.672667

$\phi = 150^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1271.29646685 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.506928	4.921808	-1.133216
2	6	0	0.490240	3.529605	-1.112003
3	6	0	-0.011603	2.822493	-0.002099
4	6	0	-0.477426	3.539333	1.128214
5	6	0	-0.444924	4.939822	1.085049
6	6	0	0.032933	5.630649	-0.027895
7	6	0	-0.019817	1.342260	-0.052134
8	6	0	1.256707	0.593270	-0.070833
9	6	0	1.215783	-0.803262	-0.105146
10	8	0	0.055624	-1.507459	-0.141336
11	6	0	-1.148622	-0.850715	-0.129363
12	6	0	-1.193038	0.587568	-0.097292
13	6	0	-2.270417	-1.650822	-0.146383
14	6	0	-3.566710	-1.075753	-0.158205
15	6	0	-3.639094	0.361419	-0.173259
16	6	0	-2.516067	1.143868	-0.147430
17	6	0	2.536431	1.180146	-0.011090
18	6	0	3.705973	0.426693	0.003940
19	6	0	3.647137	-0.982198	-0.028263
20	6	0	2.380434	-1.594574	-0.102474
21	7	0	4.809143	-1.772504	-0.076215
22	7	0	-4.696614	-1.842074	-0.177093
23	6	0	-0.968243	2.841101	2.377203
24	1	0	0.882044	5.447448	-2.006466
25	1	0	0.846160	2.972786	-1.975145
26	1	0	-0.793029	5.497263	1.951029
27	1	0	0.043146	6.716762	-0.027638
28	1	0	-2.118708	-2.721872	-0.141388
29	1	0	-4.602219	0.851249	-0.237688
30	1	0	-2.615040	2.222990	-0.186799
31	1	0	2.608138	2.261167	0.037631
32	1	0	4.658038	0.937719	0.071363
33	1	0	2.255780	-2.665418	-0.198525
34	1	0	-0.303769	2.020897	2.670925
35	1	0	-1.025495	3.543832	3.213356
36	1	0	-1.967611	2.408441	2.243667
37	6	0	-6.043484	-1.261954	-0.076308
38	1	0	-6.672177	-2.005354	0.424343
39	1	0	-6.014592	-0.396141	0.590700
40	6	0	-6.654288	-0.891732	-1.433050
41	1	0	-7.666010	-0.496404	-1.292052
42	1	0	-6.056808	-0.132256	-1.947521
43	1	0	-6.722035	-1.767490	-2.087205

44	6	0	-4.637933	-3.304922	-0.285077
45	1	0	-3.821785	-3.582070	-0.959027
46	1	0	-5.560419	-3.626457	-0.778778
47	6	0	-4.497359	-4.012824	1.068634
48	1	0	-3.574223	-3.721185	1.579441
49	1	0	-5.338310	-3.771032	1.727093
50	1	0	-4.482884	-5.098424	0.923180
51	6	0	6.044216	-1.233606	-0.642336
52	1	0	6.325863	-0.309260	-0.120439
53	1	0	6.834625	-1.958768	-0.435374
54	6	0	5.949846	-0.974205	-2.155771
55	1	0	5.736022	-1.902319	-2.694602
56	1	0	5.167294	-0.246408	-2.387398
57	1	0	6.905515	-0.577177	-2.512841
58	6	0	4.866346	-3.108249	0.507890
59	1	0	3.868975	-3.551031	0.512810
60	1	0	5.498440	-3.730649	-0.135226
61	6	0	5.422310	-3.103174	1.947130
62	1	0	5.454429	-4.130227	2.326176
63	1	0	6.436781	-2.694010	1.979539
64	1	0	4.783620	-2.507142	2.606100

$\phi = 160^\circ$

E(TD-HF/TD-KS) = -1271.29705575 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.558214	4.930970	-1.124565
2	6	0	0.536985	3.538773	-1.104252
3	6	0	0.025580	2.832148	0.001784
4	6	0	-0.446714	3.550392	1.129030
5	6	0	-0.409798	4.950706	1.086633
6	6	0	0.078233	5.640752	-0.022449
7	6	0	0.012326	1.352471	-0.048069
8	6	0	1.277245	0.596573	-0.071165
9	6	0	1.231791	-0.802440	-0.090319
10	8	0	0.065457	-1.500976	-0.109294
11	6	0	-1.133146	-0.834880	-0.118322
12	6	0	-1.170159	0.601890	-0.094824
13	6	0	-2.260858	-1.628033	-0.145064
14	6	0	-3.552666	-1.044370	-0.172419
15	6	0	-3.616514	0.392358	-0.190732
16	6	0	-2.486602	1.167020	-0.157482
17	6	0	2.564957	1.175913	-0.026656
18	6	0	3.727639	0.419137	-0.018541
19	6	0	3.666351	-0.996277	-0.044092
20	6	0	2.388419	-1.598534	-0.087145
21	7	0	4.814972	-1.786772	-0.059702
22	7	0	-4.687568	-1.804529	-0.202482
23	6	0	-0.947352	2.853619	2.374887
24	1	0	0.941291	5.455856	-1.994807
25	1	0	0.896179	2.981417	-1.965671
26	1	0	-0.761975	5.508784	1.950562
27	1	0	0.091791	6.726819	-0.021477
28	1	0	-2.116165	-2.700007	-0.133204
29	1	0	-4.575469	0.888794	-0.265106
30	1	0	-2.577685	2.246703	-0.201713
31	1	0	2.643315	2.256774	0.014310
32	1	0	4.679078	0.931897	0.027920
33	1	0	2.250602	-2.670183	-0.137735
34	1	0	-0.289735	2.028299	2.669664
35	1	0	-1.002925	3.555350	3.211997
36	1	0	-1.949261	2.428220	2.236920
37	6	0	-6.031320	-1.216068	-0.114389
38	1	0	-6.670223	-1.956476	0.377757
39	1	0	-6.003410	-0.351525	0.554323
40	6	0	-6.625607	-0.839108	-1.477090
41	1	0	-7.635873	-0.436959	-1.345216
42	1	0	-6.017469	-0.082909	-1.983774
43	1	0	-6.692985	-1.713211	-2.133452
44	6	0	-4.637077	-3.266958	-0.315599
45	1	0	-3.813127	-3.546826	-0.978766
46	1	0	-5.554866	-3.580329	-0.823265
47	6	0	-4.520661	-3.981877	1.037086
48	1	0	-3.602281	-3.700261	1.561913
49	1	0	-5.368738	-3.736621	1.684976
50	1	0	-4.512896	-5.066816	0.886165
51	6	0	6.106054	-1.216473	-0.449380
52	1	0	6.284530	-0.287035	0.103281
53	1	0	6.879359	-1.918526	-0.129942
54	6	0	6.214252	-0.962080	-1.963012
55	1	0	6.104547	-1.895644	-2.523429
56	1	0	5.447101	-0.259714	-2.301587
57	1	0	7.197199	-0.535773	-2.188938



58	6	0	4.786463	-3.194258	0.340646
59	1	0	3.931748	-3.699185	-0.120901
60	1	0	5.680946	-3.665840	-0.073250
61	6	0	4.746147	-3.380693	1.867636
62	1	0	4.737055	-4.449854	2.104821
63	1	0	5.623773	-2.929503	2.340835
64	1	0	3.847992	-2.922821	2.293615

φ = 170°

E (TD-HF/TD-KS) = -1271.29825896 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.547197	4.930814	-1.141027
2	6	0	0.531429	3.538619	-1.111228
3	6	0	0.018238	2.837447	-0.002535
4	6	0	-0.462711	3.561683	1.117308
5	6	0	-0.431586	4.961740	1.065239
6	6	0	0.058896	5.646194	-0.046350
7	6	0	0.010759	1.357483	-0.041691
8	6	0	1.269358	0.605218	-0.061401
9	6	0	1.229841	-0.797500	-0.081225
10	8	0	0.062504	-1.497322	-0.093763
11	6	0	-1.135516	-0.831566	-0.109153
12	6	0	-1.176130	0.602771	-0.090525
13	6	0	-2.263235	-1.626682	-0.139119
14	6	0	-3.555018	-1.044043	-0.172348
15	6	0	-3.621308	0.391513	-0.197523
16	6	0	-2.490218	1.166922	-0.162549
17	6	0	2.558996	1.187249	-0.016618
18	6	0	3.720985	0.434648	-0.013124
19	6	0	3.666177	-0.985653	-0.046582
20	6	0	2.384896	-1.589289	-0.081781
21	7	0	4.810512	-1.765352	-0.052738
22	7	0	-4.689403	-1.807053	-0.200239
23	6	0	-0.965520	2.871239	2.365779
24	1	0	0.932535	5.451196	-2.012977
25	1	0	0.896598	2.976761	-1.967168
26	1	0	-0.789925	5.524329	1.923696
27	1	0	0.067856	6.732288	-0.052910
28	1	0	-2.117326	-2.698418	-0.123204
29	1	0	-4.580113	0.887095	-0.278471
30	1	0	-2.581492	2.246402	-0.212037
31	1	0	2.634893	2.268289	0.023283
32	1	0	4.669669	0.952560	0.022361
33	1	0	2.246687	-2.661417	-0.109687
34	1	0	-0.305255	2.051032	2.668856
35	1	0	-1.027911	3.578336	3.197880
36	1	0	-1.964896	2.440217	2.226553
37	6	0	-6.033527	-1.220297	-0.113124
38	1	0	-6.671024	-1.959322	0.382990
39	1	0	-6.005612	-0.352138	0.550870
40	6	0	-6.630053	-0.850829	-1.477346
41	1	0	-7.640520	-0.449183	-1.345492
42	1	0	-6.023395	-0.096462	-1.988417
43	1	0	-6.697540	-1.728322	-2.129115
44	6	0	-4.636579	-3.269520	-0.307208
45	1	0	-3.811472	-3.551092	-0.968171
46	1	0	-5.553764	-3.586535	-0.813743
47	6	0	-4.520137	-3.978316	1.049207
48	1	0	-3.602651	-3.692664	1.573330
49	1	0	-5.369310	-3.731818	1.695127
50	1	0	-4.510320	-5.063814	0.902511
51	6	0	6.134697	-1.163929	-0.235113
52	1	0	6.221312	-0.270029	0.390579
53	1	0	6.868182	-1.878798	0.146040
54	6	0	6.441824	-0.826891	-1.703946
55	1	0	6.416352	-1.727847	-2.325008
56	1	0	5.720155	-0.109171	-2.105075
57	1	0	7.442647	-0.388159	-1.774735
58	6	0	4.763982	-3.218787	0.128725
59	1	0	3.943962	-3.641119	-0.459907
60	1	0	5.685267	-3.624051	-0.297631
61	6	0	4.639237	-3.635732	1.603604
62	1	0	4.630966	-4.728544	1.675427
63	1	0	5.483440	-3.259369	2.189730
64	1	0	3.714375	-3.251858	2.045352

φ = 180°

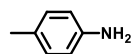
E (TD-HF/TD-KS) = -1271.29920023 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z

1	6	0	0.516526	4.933518	-1.167416
2	6	0	0.508638	3.541387	-1.130068
3	6	0	0.000975	2.843235	-0.016904
4	6	0	-0.483303	3.571075	1.099370
5	6	0	-0.460211	4.970836	1.039622
6	6	0	0.025315	5.652072	-0.076230
7	6	0	0.001534	1.363185	-0.046491
8	6	0	1.259143	0.616480	-0.065384
9	6	0	1.226343	-0.788761	-0.074380
10	8	0	0.060290	-1.492310	-0.072736
11	6	0	-1.139133	-0.830212	-0.096539
12	6	0	-1.185733	0.602455	-0.089244
13	6	0	-2.264652	-1.629825	-0.124122
14	6	0	-3.558096	-1.051576	-0.163506
15	6	0	-3.629873	0.382887	-0.199009
16	6	0	-2.500263	1.161961	-0.167647
17	6	0	2.547948	1.204452	-0.032698
18	6	0	3.711799	0.456934	-0.030450
19	6	0	3.662778	-0.965620	-0.052228
20	6	0	2.382847	-1.574979	-0.072693
21	7	0	4.807334	-1.737323	-0.047827
22	7	0	-4.689887	-1.819718	-0.186077
23	6	0	-0.980433	2.884487	-0.352212
24	1	0	0.898103	5.451250	-2.042594
25	1	0	0.875785	2.976981	-1.983472
26	1	0	-0.820682	5.536061	1.895458
27	1	0	0.028092	6.738145	-0.088635
28	1	0	-2.115027	-2.700869	-0.099497
29	1	0	-4.590018	0.874878	-0.285417
30	1	0	-2.594698	2.240779	-0.225567
31	1	0	2.619578	2.286181	-0.007648
32	1	0	4.658998	0.978613	-0.018226
33	1	0	2.249480	-2.648103	-0.070151
34	1	0	-0.313496	2.071487	2.660140
35	1	0	-1.048295	3.596141	3.179990
36	1	0	-1.976357	2.444594	2.215936
37	6	0	-6.035797	-1.237638	-0.099240
38	1	0	-6.669376	-1.975847	0.403129
39	1	0	-6.009128	-0.364830	0.558666
40	6	0	-6.637254	-0.879386	-1.464533
41	1	0	-7.648815	-0.480669	-1.332217
42	1	0	-6.034802	-0.126099	-1.982056
43	1	0	-6.703356	-1.761379	-2.110328
44	6	0	-4.631613	-3.282351	-0.285346
45	1	0	-3.805594	-3.564294	-0.944969
46	1	0	-5.547968	-3.605543	-0.789525
47	6	0	-4.511895	-3.983435	1.075060
48	1	0	-3.595349	-3.691212	1.597139
49	1	0	-5.361869	-3.737020	1.719918
50	1	0	-4.497746	-5.069600	0.933795
51	6	0	6.140357	-1.129063	-0.026786
52	1	0	6.132266	-0.262745	0.640782
53	1	0	6.819215	-1.860360	0.421502
54	6	0	6.644923	-0.736014	-1.425428
55	1	0	6.702872	-1.610606	-2.081337
56	1	0	5.985733	0.001369	-1.893003
57	1	0	7.647400	-0.303000	-1.343243
58	6	0	4.764850	-3.202010	-0.070135
59	1	0	3.956212	-3.534548	-0.726987
60	1	0	5.696138	-3.541381	-0.533329
61	6	0	4.622656	-3.822334	1.329749
62	1	0	4.618436	-4.914458	1.248156
63	1	0	5.457549	-3.531116	1.974985
64	1	0	3.692017	-3.505602	1.810605

## HOMO energy level of donor structure

### 4-Methylaniline



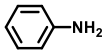
HOMO -5.53 eV

E (RB3LYP) = -326.927438947 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.720277	-1.204630	-0.005732
2	6	0	0.673735	-1.195342	-0.001304
3	6	0	1.403995	0.003533	0.001590

4	6	0	0.672208	1.198189	-0.001194
5	6	0	-0.724516	1.205248	-0.005482
6	6	0	-1.444335	0.000580	-0.006832
7	1	0	-1.254856	-2.152853	-0.015005
8	1	0	1.204908	-2.145790	0.000767
9	1	0	1.201704	2.149113	0.001080
10	1	0	-1.260088	2.152844	-0.014342
11	6	0	2.916855	-0.001446	0.009024
12	1	0	3.316241	-0.506864	0.898319
13	1	0	3.324853	-0.521828	-0.867588
14	1	0	3.316409	1.018652	0.002162
15	7	0	-2.847223	-0.003322	-0.074273
16	1	0	-3.294381	0.832254	0.284670
17	1	0	-3.290212	-0.839055	0.289425

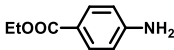
### Aniline



HOMO -5.72 eV  
E(RB3LYP) = -287.610668592 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.221789	1.209510	-0.004155
2	6	0	1.173646	1.204423	0.003241
3	6	0	1.884937	-0.000005	0.007544
4	6	0	1.173658	-1.204408	0.003238
5	6	0	-0.221807	-1.209514	-0.004158
6	6	0	-0.939366	-0.000017	-0.007362
7	7	0	-2.339458	0.000005	-0.076569
8	1	0	-0.762698	2.153961	-0.014161
9	1	0	1.707470	2.151841	0.006749
10	1	0	2.971207	0.000008	0.014320
11	1	0	1.707458	-2.151839	0.006722
12	1	0	-0.762673	-2.153987	-0.014152
13	1	0	-2.790105	-0.837178	0.273264
14	1	0	-2.790128	0.837222	0.273148

### 4-Ethoxycarbonylaniline



HOMO -6.04 eV  
E(RB3LYP) = -554.817517067 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.094553	-1.280791	-0.049664
2	6	0	-0.723485	-1.075533	-0.149053
3	6	0	-0.185658	0.222270	-0.109388
4	6	0	-1.063959	1.309717	0.034637
5	6	0	-2.434565	1.112293	0.134698
6	6	0	-2.974431	-0.189343	0.093199
7	7	0	-4.340742	-0.394919	0.246269
8	1	0	-2.494437	-2.292254	-0.076816
9	1	0	-0.059594	-1.926035	-0.260503
10	1	0	-0.650697	2.313179	0.064404
11	1	0	-3.099288	1.965708	0.251131
12	1	0	-4.944406	0.390526	0.039058
13	1	0	-4.709392	-1.274439	-0.092464
14	6	0	1.266561	0.495827	-0.217121
15	8	0	1.763463	1.610898	-0.193986
16	8	0	2.002053	-0.637914	-0.352256
17	6	0	3.436890	-0.485116	-0.464435
18	1	0	3.754421	-1.364431	-1.031461
19	1	0	3.651015	0.417708	-1.042203
20	6	0	4.102716	-0.437868	0.904068
21	1	0	5.192486	-0.398867	0.782205
22	1	0	3.788831	0.450541	1.460503
23	1	0	3.855027	-1.329810	1.490557

### 4-Trifluoromethylaniline



HOMO -6.29 eV  
E(RB3LYP) = -624.671372608 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.719281	1.211391	-0.010899
2	6	0	-0.327870	1.214701	-0.026436
3	6	0	0.384895	0.010048	-0.037483
4	6	0	-0.319369	-1.201435	-0.027186
5	6	0	-1.709371	-1.209670	-0.011411
6	6	0	-2.433902	-0.001369	-0.002302
7	7	0	-3.824354	-0.007731	-0.044271
8	1	0	-2.260445	2.154809	-0.013652
9	1	0	0.204973	2.160182	-0.034527
10	1	0	0.221083	-2.143364	-0.035882
11	1	0	-2.243607	-2.157031	-0.014751
12	1	0	-4.290550	0.833433	0.271126
13	1	0	-4.283195	-0.851430	0.275065
14	6	0	1.882815	0.003403	-0.000080
15	9	0	2.415612	-0.988169	-0.763754
16	9	0	2.420950	1.171482	-0.434800
17	9	0	2.371740	-0.194967	1.260476

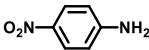
### 4-Cyanoaniline



HOMO -6.32 eV  
E(RB3LYP) = -379.858097776 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.999654	1.212474	-0.004146
2	6	0	0.388817	1.212382	-0.002716
3	6	0	1.104935	0.000127	-0.001045
4	6	0	0.388900	-1.212282	-0.002744
5	6	0	-0.999492	-1.212506	-0.004221
6	6	0	-1.719032	-0.000021	-0.004256
7	7	0	-3.105085	-0.000188	-0.058872
8	6	0	2.535897	0.000148	0.003809
9	7	0	3.701208	-0.000164	0.008748
10	1	0	-1.538468	2.157100	-0.010550
11	1	0	0.929738	2.153911	-0.001107
12	1	0	0.930006	-2.153703	-0.001174
13	1	0	-1.538341	-2.157109	-0.010836
14	1	0	-3.578995	0.844919	0.232242
15	1	0	-3.579029	-0.844592	0.234206

### 4-Nitroaniline



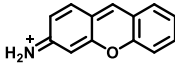
HOMO -6.60 eV  
E(RB3LYP) = -492.123774221 A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.021584	-1.217036	-0.002767
2	6	0	1.365415	-1.215516	-0.003859
3	6	0	2.084582	0.000004	-0.003555
4	6	0	1.365413	1.215521	-0.003857
5	6	0	-0.021588	1.217036	-0.002767
6	6	0	-0.712205	0.000000	-0.001817
7	1	0	-0.578142	-2.146912	-0.001223
8	1	0	1.905299	-2.159232	-0.009584
9	1	0	1.905292	2.159238	-0.009582
10	1	0	-0.578145	2.146912	-0.001222
11	7	0	-2.168040	-0.000001	0.002505
12	8	0	-2.749447	1.091266	0.004327
13	8	0	-2.749444	-1.091268	0.004329
14	7	0	3.464906	-0.000002	-0.052736

15	1	0	3.949288	0.848418	0.207859
16	1	0	3.949279	-0.848428	0.207859

## LUMO energy level of acceptor structure

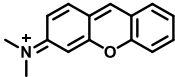
### 3*H*-Xanthen-3-iminium



LUMO        -6.79 eV  
E(RB3LYP) = -631.178849286        A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.676311	0.738987	-0.000051
2	6	0	-1.512163	-0.672005	-0.000103
3	6	0	-2.604095	-1.539284	-0.000032
4	6	0	-3.882004	-0.990267	0.000117
5	6	0	-4.081860	0.408482	0.000188
6	6	0	-2.996581	1.262895	0.000111
7	6	0	-0.510241	1.540583	-0.000082
8	6	0	0.750569	0.964260	-0.000114
9	6	0	0.852465	-0.470084	-0.000114
10	8	0	-0.268310	-1.227679	-0.000255
11	6	0	1.976078	1.708752	-0.000068
12	6	0	3.182976	1.074370	0.000026
13	6	0	3.255511	-0.363834	0.000075
14	6	0	2.067016	-1.125909	-0.000031
15	7	0	4.462319	-0.963199	0.000219
16	1	0	-2.441344	-2.612075	-0.000088
17	1	0	-4.742417	-1.653185	0.000205
18	1	0	-5.091149	0.807636	0.000319
19	1	0	-3.135171	2.340641	0.000146
20	1	0	-0.608343	2.624286	-0.000118
21	1	0	1.927492	2.794067	-0.000093
22	1	0	4.105375	1.648199	0.000074
23	1	0	2.093247	-2.210869	-0.000030
24	1	0	5.319192	-0.426055	0.000299
25	1	0	4.555200	-1.970493	0.000265

### *N*-Methyl-*N*-(3*H*-xanthen-3-ylidene)methanaminium

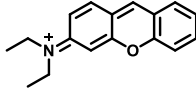


LUMO        -6.56 eV  
E(RB3LYP) = -709.797176010        A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.457479	0.707321	0.000008
2	6	0	-2.164860	-0.681392	-0.000020
3	6	0	-3.173369	-1.644904	-0.000026
4	6	0	-4.496509	-1.216550	0.000005
5	6	0	-4.822886	0.157561	0.000037
6	6	0	-3.819140	1.107404	0.000039
7	6	0	-1.367955	1.614090	0.000004
8	6	0	-0.062768	1.154020	-0.000015
9	6	0	0.173584	-0.264020	-0.000025
10	8	0	-0.875247	-1.122704	-0.000050
11	6	0	1.095144	1.999109	-0.000009
12	6	0	2.354580	1.477974	-0.000007
13	6	0	2.575333	0.046407	-0.000011
14	6	0	1.439276	-0.808920	-0.000018
15	7	0	3.828654	-0.453848	-0.000003
16	1	0	-2.912126	-2.697975	-0.000049
17	1	0	-5.292349	-1.955453	0.000005
18	1	0	-5.864090	0.463572	0.000060
19	1	0	-4.055380	2.167930	0.000062
20	1	0	-1.565013	2.684045	0.000012
21	1	0	0.952387	3.076069	-0.000003
22	1	0	3.201407	2.151690	0.000008
23	1	0	1.533234	-1.886508	-0.000033
24	6	0	5.002264	0.431481	-0.000010
25	1	0	5.019890	1.064562	0.893876

26	1	0	5.902963	-0.180545	-0.000139
27	1	0	5.019755	1.064715	-0.893786
28	6	0	4.045833	-1.905366	0.000070
29	1	0	3.609090	-2.366646	0.893329
30	1	0	3.609152	-2.366728	-0.893176
31	1	0	5.116197	-2.105448	0.000116

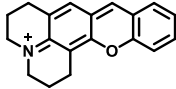
### *N*-Ethyl-*N*-(3*H*-xanthen-3-ylidene)ethanaminium



LUMO        -6.45 eV  
E(RB3LYP) = -788.426372852        A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.150290	-0.653526	-0.031085
2	6	0	-2.787057	0.714078	0.068324
3	6	0	-3.743895	1.721982	0.187335
4	6	0	-5.086778	1.360056	0.207276
5	6	0	-5.482836	0.008334	0.110416
6	6	0	-4.529393	-0.985615	-0.007377
7	6	0	-2.108854	-1.609728	-0.147913
8	6	0	-0.784062	-1.213955	-0.165622
9	6	0	-0.474242	0.185398	-0.063018
10	8	0	-1.476696	1.091545	0.050613
11	6	0	0.332051	-2.107087	-0.273043
12	6	0	1.614522	-1.648132	-0.280794
13	6	0	1.916049	-0.230438	-0.190888
14	6	0	0.816065	0.667734	-0.069633
15	7	0	3.190455	0.219087	-0.221523
16	1	0	-3.428561	2.757536	0.261108
17	1	0	-5.842783	2.134274	0.299186
18	1	0	-6.537594	-0.246553	0.128500
19	1	0	-4.820141	-2.029828	-0.083060
20	1	0	-2.360620	-2.665413	-0.223612
21	1	0	0.138314	-3.173767	-0.344065
22	1	0	2.417101	-2.369165	-0.350175
23	1	0	0.952532	1.735458	0.024290
24	6	0	4.337346	-0.712558	-0.256665
25	1	0	4.105771	-1.527622	-0.945848
26	1	0	5.174727	-0.180963	-0.705771
27	6	0	3.438258	1.678822	-0.069453
28	1	0	2.823475	2.193416	-0.815931
29	1	0	3.075288	1.983967	0.921198
30	6	0	4.731623	-1.246716	1.125083
31	1	0	3.914732	-1.805239	1.594507
32	1	0	5.591889	-1.918228	1.027616
33	1	0	5.014612	-0.431702	1.799648
34	6	0	4.883161	2.139531	-0.241825
35	1	0	4.898728	3.226160	-0.106462
36	1	0	5.561408	1.710712	0.501916
37	1	0	5.271498	1.931903	-1.243994

### 1,2,3,5,6,7-Hexahydrochromeno[2,3-*f*]pyrido[3,2,1-*ij*]quinolin-4-ium



LUMO        -6.27 eV  
E(RB3LYP) = -864.665724208        A.U.

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.041927	-0.881699	0.015328
2	6	0	2.815027	0.516615	-0.012746
3	6	0	3.867643	1.432236	-0.013976
4	6	0	5.169958	0.944327	0.013571
5	6	0	5.430694	-0.442460	0.042407
6	6	0	4.382155	-1.344206	0.043378
7	6	0	1.907637	-1.735838	0.012358
8	6	0	0.627386	-1.216310	-0.017741
9	6	0	0.452538	0.209777	-0.041470
10	8	0	1.546788	1.017489	-0.041212
11	6	0	-0.560005	-2.014183	-0.029964
12	6	0	-1.807128	-1.463026	-0.073563
13	6	0	-1.948325	-0.010076	-0.079447

14	6	0	-0.784701	0.824670	-0.062245	28	1	0	-3.269680	-2.553157	-1.198009
15	6	0	-3.041206	-2.333645	-0.144203	29	1	0	-2.844199	-3.296276	0.339041
16	6	0	-4.238103	-1.628960	0.493002	30	1	0	-5.153815	-2.212726	0.355010
17	6	0	-4.418872	-0.261345	-0.151779	31	1	0	-4.082627	-1.512932	1.572984
18	7	0	-3.182770	0.543039	-0.105144	32	1	0	-5.194047	0.310062	0.367034
19	6	0	-3.364508	1.997553	-0.265209	33	1	0	-4.736384	-0.364432	-1.200344
20	6	0	-2.266313	2.778762	0.445151	34	1	0	-3.382586	2.237443	-1.338872
21	6	0	-0.895344	2.334313	-0.065323	35	1	0	-4.346844	2.250061	0.142138
22	1	0	3.656164	2.496244	-0.036714	36	1	0	-2.414136	3.849223	0.270037
23	1	0	5.999058	1.645756	0.012678	37	1	0	-2.342356	2.611195	1.526715
24	1	0	6.456016	-0.797641	0.063584	38	1	0	-0.100259	2.766380	0.550021
25	1	0	4.568464	-2.414499	0.065174	39	1	0	-0.732809	2.714788	-1.084323
26	1	0	2.053122	-2.813722	0.033923						
27	1	0	-0.450745	-3.095984	-0.019539						

## **5. Docking simulation of Halo rhodamine-4 with HaloTag protein.**

We used the x-ray structure of the complex of Haloalkane dehalogenase HaloTag7 with HALTS (Northeast Structural Genomics Consortium (NESG) Target OR151 (PDB code: 4KAJ)). We changed a selenomethionine, which is far from the active site, to a methionines, and covalently conjugated the HaloTag ligand to Asp-106 of HaloTag protein. This simulation was conducted using the MMFF94x force field with the MOE software package (MOE software (version 2009.10) available from Chemical Computing Group Inc., [www.chemcomp.com](http://www.chemcomp.com)).

## **6. Docking simulation of SNAP rhodamine-4 with SNAP-tag protein.**

We used the x-ray structure of the benzylated SNAP-tag (PDB code: 3L00). We covalently conjugated the benzyl guanine structure to Cys-145 of SNAP-tag protein. This simulation was conducted using the MMFF94x force field with the MOE software package (MOE software (version 2009.10) available from Chemical Computing Group Inc., [www.chemcomp.com](http://www.chemcomp.com)).

## **7. Cell culture**

HEK293T cells (RIKEN BioResource Center, Japan) were cultured in Dulbecco's modified Eagle's medium (DMEM) (Invitrogen Corp., Carlsbad, CA), supplemented with 10% (v/v) fetal bovine serum (FBS) (Invitrogen Corp., Carlsbad, CA) and penicillin (100 units/mL)-streptomycin (100 µg/mL) liquid (Invitrogen Corp., Carlsbad, CA) at 37°C in a humidified incubator containing 5% CO<sub>2</sub> in air.

## **8. Preparation of cells for fluorescence imaging**

Cells were grown on a 35 mm diameter glass-bottomed dish (Matsunami glass ind.,Ltd., Japan) coated with collagen (Cellmatrix® type I-C; KURABO ind., Ltd., Japan). HEK293T cells were transfected with each plasmid by the use of Lipofectamine LTX-plus 1 day before the fluorescence imaging.

## **9. Confocal fluorescence imaging**

Cells seeded on 35 mm glass-bottomed dishes were washed 3 times with 1 mL of HBSS, then incubated in HBSS containing the synthesized fluorescent probe (1  $\mu$ M) and 0.1% DMSO as a cosolvent for 30 min. To inhibitor (+) samples, cells were pretreated with inhibitor (HaloTag Alexa 488 Ligand or SNAP-Surface Block, 10  $\mu$ M) 20 min before the addition of fluorescence probes. Fluorescence images were captured using a Leica Application Suite Advanced Fluorescence (LAS-AF) with a TCS SP8 and a 40 $\times$  objective lens. Light sources were Ar laser (488 nm) or diode laser (561 nm).

## **10. Time-lapse fluorescence imaging of cell-surface proteins**

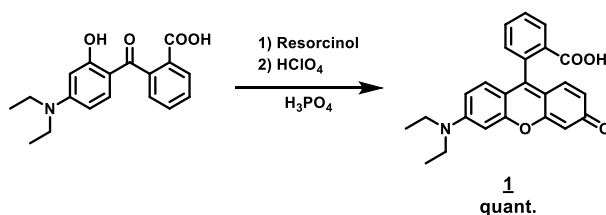
Cells were prelabeled with HaloTag Alexa 488 Ligand or SNAP-Surface Alexa 488 (0.1  $\mu$ M) for 5 min, then washed 3 times with culture medium. After more than 3 hours, cells were washed 3 times with HBSS. Then, each probe (0.5  $\mu$ M) was added to the extracellular medium (HBSS) of HEK293T cells transiently expressing tag-protein (HaloTag fusion rhodopsin or SNAP-tag fusion Beta-2 adrenergic receptor) on cell surface. Fluorescence images were captured using a Leica Application Suite Advanced Fluorescence (LAS-AF) with a TCS SP8 and a 40 $\times$  objective lens (Light source was a diode laser (561 nm)).

## **11. Real-time pulse (HaloTag Alexa 488 ligand)-chase (Halo rhodamine-4) labeling to monitor surface expression of neosynthesized HaloTag protein fusion rhodopsine**

HEK293T cells transiently expressing HaloTag fusion rhodopsin on cell surface were incubated for 30 min in the medium containing HaloTag Alexa Fluor 488 ligand (1  $\mu$ M), washed 3 times with HBSS, and then incubated in the medium containing Halo rhodamine-4 (0.5  $\mu$ M). Fluorescence images were taken at indicated times on a confocal microscope at 37°C under 5% CO<sub>2</sub> in air.

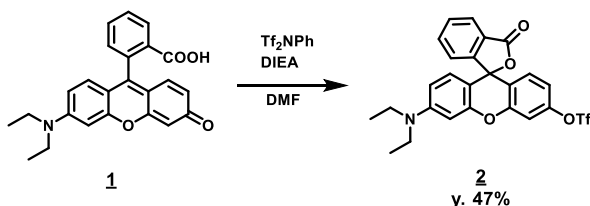
## **12. Synthesis**

Synthesis of 2-(6-(diethylamino)-3-oxo-3H-xanthen-9-yl)benzoic acid (**1**)



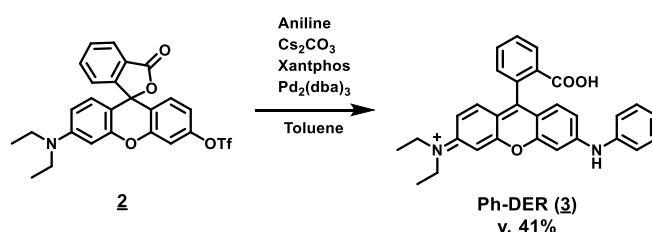
Compound **1** was prepared according to the literature.<sup>92</sup>

Synthesis of 3'-(diethylamino)-3-oxo-3H-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthen]-6'-yl trifluoromethanesulfonate (**2**)



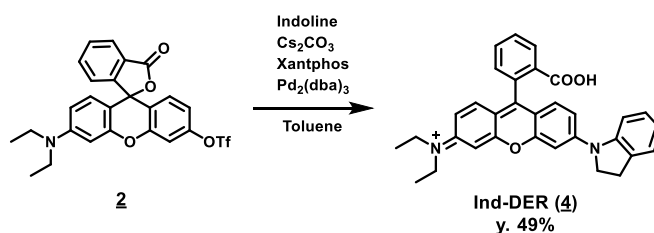
Compound **2** was prepared according to the literature.<sup>93</sup>

Synthesis of *N*-(9-(2-carboxyphenyl)-6-(phenylamino)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethylethanaminium (Ph-DER, **3**)



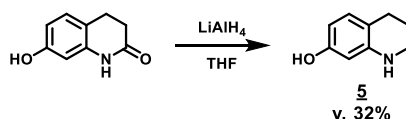
Compound **2** (52.0 mg, 0.1 mmol), aniline (18.6 mg, 0.2 mmol) and Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (163 mg, 0.5 mmol) were dissolved in toluene (5 mL) in 100 mL schlenk flask and the mixture was deaerated with Ar. Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (18.3 mg, 0.02 mmol) and Xantphos (8.6 mg, 0.015 mmol) were added to it, and the mixture was heated to 100°C. The mixture was stirred overnight. Reaction mixture was filtered and evaporated to dryness. The residue was roughly purified by flash silica gel column chromatography (mixed solvent of dichloromethane and methanol; the gradient was determined automatically by the EPCLC AI-580S system). Then, the mixture was purified by preparative HPLC under the following conditions: A/B = 80/20 (0 min) to 0/100 (30 min) linear gradient, (solvent A: H<sub>2</sub>O, 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/H<sub>2</sub>O = 80/20, 0.1% TFA). **Ph-DER (3)** was obtained as a purple solid (19 mg, 41 %). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 1.19 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz), 3.42 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 6.70 (d, 1H, *J* = 2.2 Hz), 6.88 (dd, 1H, *J* = 9.5, 2.2 Hz), 6.94–6.96 (m, 3H), 7.04 (d, 1H, *J* = 9.5 Hz), 7.14–7.16 (m, 1H), 7.21 (d, 2H, *J* = 7.3 Hz), 7.25 (dd, 1H, *J* = 7.3, 1.5 Hz), 7.33–7.35 (m, 2H), 7.68–7.78 (m, 2H), 8.24 (dd, 1H, *J* = 7.3, 1.5 Hz), 8.96 (brs, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 12.7, 46.7, 96.9, 97.0, 98.8, 114.7, 115.6, 115.6, 123.1, 126.2, 130.4, 130.5, 131.1, 131.7, 131.9, 132.0, 132.3, 133.5, 135.9, 139.7, 154.7, 156.7, 158.1, 158.6, 167.6. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M+H]<sup>+</sup>, 463.2022, Found, 463.2041 (+1.9 mmu).

Synthesis of *N*-(9-(2-carboxyphenyl)-6-(indolin-1-yl)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethylethanaminium (Ind-DER, **4**)



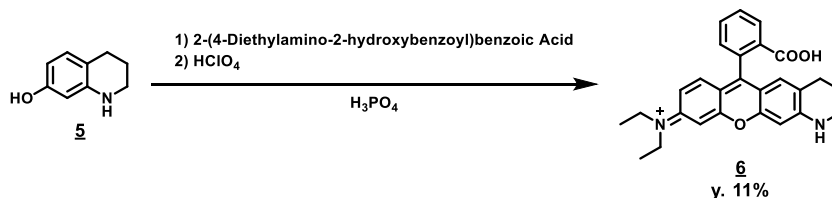
**Ind-DER (4)** was synthesized from **2** by using the same method as compound **3** (24 mg, 49%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 1.19 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz), 3.15 (t, 2H, *J* = 8.4 Hz), 3.55 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 4.12 (t, 2H, *J* = 8.4 Hz), 6.79 (d, 1H, *J* = 2.2 Hz), 6.89 (dd, 1H, *J* = 9.5, 2.2 Hz), 6.96 (dd, 1H, *J* = 7.3, 7.3 Hz), 7.04 (d, 1H, *J* = 9.5 Hz), 7.08 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz), 7.15 (dd, 1H, *J* = 8.1, 8.1 Hz), 7.23 (d, 1H, *J* = 2.2 Hz), 7.24–7.33 (m, 3H), 7.44 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz), 7.66–7.79 (m, 2H), 8.22 (dd, 1H, *J* = 7.3, 1.5 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 12.9, 28.8, 47.2, 53.9, 97.4, 101.4, 114.0, 116.3, 116.7, 116.7, 117.5, 125.0, 127.0, 128.5, 131.5, 131.6, 132.0, 132.3, 132.6, 132.9, 133.9, 135.1, 135.6, 144.1, 153.1, 158.1, 158.5, 160.0, 161.6, 168.0. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M+H]<sup>+</sup>, 489.2178, Found, 489.2210 (+3.2 mmu).

Synthesis of 1,2,3,4-tetrahydroquinolin-7-ol (**5**)



3,4-Dihydro-7-hydroxy-2(1*H*)-quinolinone (900 mg, 5.5 mmol) in 20 mL of tetrahydrofuran was stirred at 0 °C. To the solution, LiAlH<sub>4</sub> (300 mg, 7.89 mmol) was added carefully. The reaction mixture was heated at reflux for 10 hr. The reaction mixture was cooled to room temperature and added 10 mL of saturated NH<sub>4</sub>Cl aq. Then the reaction mixture was filtered through celite filter and extract with ethyl acetate for 3 times. The organic layer was washed with Brine and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated to dryness. The residue was purified by flash silica gel column chromatography (mixed solvent of ethyl acetate and *n*-hexane; the gradient was determined automatically by the EPCLC AI-580S system). 1,2,3,4-tetrahydroquinolin-7-ol (**5**) was obtained as a white solid (260 mg, 32%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 1.91-1.94 (m, 2H), 2.70 (t, 2H, *J* = 6.4 Hz), 3.29 (t, 2H, *J* = 5.7 Hz), 3.46 (s, 1H), 6.01 (d, 1H, *J* = 2.4 Hz), 6.12 (dd, 1H, *J* = 8.1, 2.5 Hz), 6.81 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 22.6, 26.4, 42.2, 101.9, 105.7, 114.7, 130.6, 145.4, 155.0. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M+H]<sup>+</sup>, 150.0919, Found, 150.0887 (−3.2 mmu).

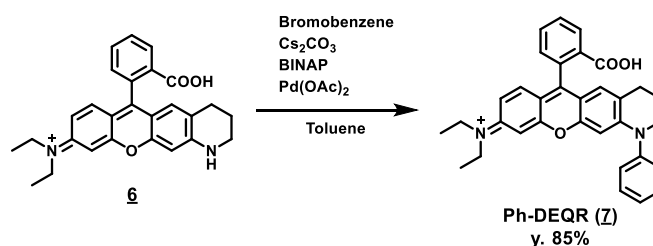
Synthesis of *N*-(6-(2-carboxyphenyl)-1,2,3,4-tetrahydro-9*H*-chromeno[3,2-*g*]quinolin-9-ylidene)-*N*-ethylethan-aminium (**6**)



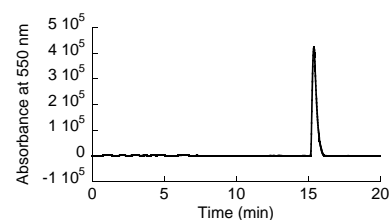
A suspension of 2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)benzoic acid (333 mg, 1.06 mmol) and compound **5** (160 mg, 1.07 mmol) in 15 mL of 85 % phosphoric acid was stirred at 170 °C for 1 hr. It was cooled to room temperature, then perchloric acid (15 mL) was added, and stirring was continued at 100 °C for 15 minutes. The mixture was poured into ice, and extract with dichloromethane for 3 times. The organic layer was washed with Brine and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated to dryness. The residue was chromatographed on silica gel with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH (95:5-90:10) as the eluent to give *N*-(6-(2-carboxyphenyl)-1,2,3,4-tetrahydro-9*H*-

chromeno[3,2-*g*]quinolin-9-ylidene)-*N*-ethylethan-aminium (**6**) as a red solid (50 mg, 11%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 1.27 (t, 6H, *J* = 7.0 Hz), 1.86–1.88 (m, 2H), 2.66 (t, 2H, *J* = 5.9 Hz), 3.34–3.46 (m, 2H), 3.54 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 6.71–6.78 (m, 4H), 7.00 (d, 1H, *J* = 9.5 Hz), 7.23 (brs, 1H), 7.29 (d, 1H, *J* = 7.3 Hz), 7.75–7.81 (m, 2H), 8.35 (d, 1H, *J* = 7.3 Hz). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 12.4, 19.9, 26.7, 41.4, 45.5, 95.8, 97.4, 112.4, 112.7, 114.3, 124.2, 128.8, 129.7, 129.9, 130.9, 131.5, 132.0, 134.0, 153.9, 156.2, 156.7, 158.3, 167.5. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M]<sup>+</sup>, 427.2022, Found, 427.1980 (−4.2 mmu).

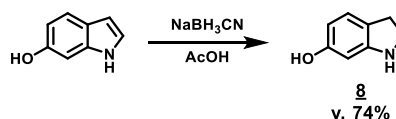
Synthesis of *N*-(6-(2-carboxyphenyl)-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-9*H*-chromeno[3,2-*g*]quinolin-9-ylidene)-*N*-ethylethanaminium (Ph-DEQR, **7**)



Compound **6** (21.0 mg, 0.044 mmol), bromobenzene (20 mg, 0.13 mmol, 3 eq.) and Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (72 mg, 0.22 mmol, 5 eq.) were dissolved in toluene (5 mL) in 100 mL schlenk flask and the mixture was deaerated with Ar. Pd(OAc)<sub>2</sub> (2.0 mg, 0.009 mmol, 0.2 eq.) and BINAP (5.4 mg, 0.009 mmol, 0.2 eq.) were added to it, and the mixture was heated to 100 °C. The mixture was stirred overnight. Reaction mixture was filtered and evaporated to dryness. The residue was suspended by 0.1 N HCl aq. and extract with dichloromethane 3 times. The organic layer was washed with Brine and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated to dryness. The residue was purified by preparative HPLC under the following conditions: A/B = 80/20 (0 min) to 0/100 (20 min) linear gradient, (solvent A: H<sub>2</sub>O, 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/H<sub>2</sub>O = 80/20, 0.1% TFA). **Ph-DEQR (7)** was obtained as a purple solid (19 mg, 85 %). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 1.24 (t, 6H, *J* = 7.0 Hz), 2.05–2.19 (m, 2H), 2.78–2.90 (m, 2H), 3.52 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 3.78 (t, 2H, *J* = 5.5 Hz), 6.39 (s, 1H), 6.62 (d, 1H, *J* = 2.2 Hz), 6.78 (dd, 1H, *J* = 9.5, 2.2 Hz), 6.92 (s, 1H), 7.09 (d, 1H, *J* = 9.5 Hz), 7.20–7.25 (m, 1H), 7.36 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.47 (t, 1H, *J* = 7.7 Hz), 7.57–7.61 (m, 2H), 7.70–7.74 (m, 2H), 8.36–8.39 (m, 1H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 12.7, 22.2, 28.3, 46.8, 53.9, 97.1, 98.5, 115.2, 115.6, 126.6, 128.0, 130.0, 131.4, 131.9, 132.3, 132.5, 133.7, 135.3, 145.7, 156.2, 157.1, 157.8, 159.2, 160.9. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M]<sup>+</sup>, 503.2335, Found, 503.2322 (−1.3 mmu). HPLC analysis: eluent: A/B = 80/20 to 0/100, 20 min, linear gradient; solvent A: H<sub>2</sub>O, 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/H<sub>2</sub>O = 80/20, 0.1% TFA; flow rate, 1.0 mL/min; detection wavelength, 550 nm.



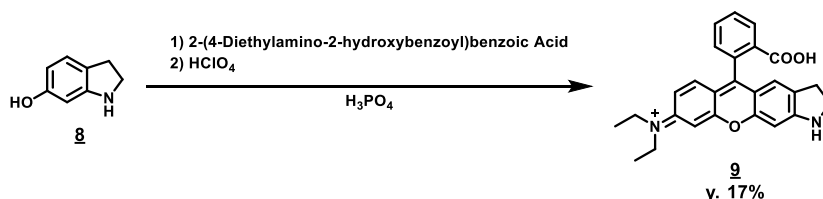
Synthesis of 6-hydroxyindoline (**8**)



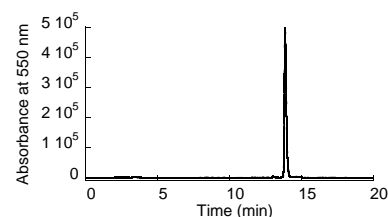


6-Hydroxyindole (100 mg, 0.75 mmol) in 2 mL acetic acid was added NaBH<sub>3</sub>CN (52 mg, 0.83 mmol, 1.1 eq.) and stirred at room temperature for 1 hr. The reaction mixture was neutralized by saturated NaHCO<sub>3</sub> aq. and extract with ethyl acetate 3 times. The organic layer was washed with Brine and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated to dryness. The residue was chromatographed on silica gel with ethyl acetate/*n*-hexane (3:7) as the eluent to give 6-hydroxyindoline (**8**) as a colorless oil (76 mg, 74%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>) δ 2.91 (t, 2H, *J* = 8.1 Hz), 3.51 (t, 2H, *J* = 8.1 Hz), 6.16–6.20 (m, 2H), 6.91 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 29.1, 47.9, 99.1, 106.8, 121.8, 125.2, 152.0, 155.9. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M+H]<sup>+</sup>, 136.0762, Found, 136.0769 (+0.7 mmu).

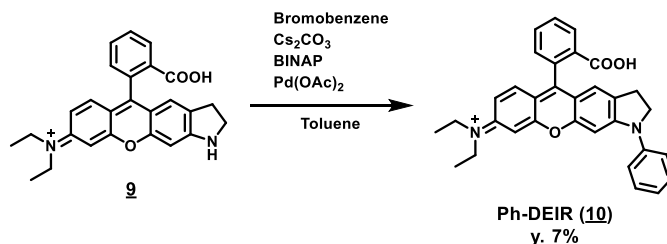
Synthesis of *N*-(5-(2-carboxyphenyl)-2,3-dihydrochromeno[3,2-*f*]indol-8(1*H*)-ylidene)-*N*-ethylethanaminium (**9**)



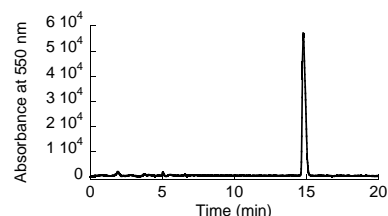
*N*-(5-(2-carboxyphenyl)-2,3-dihydrochromeno[3,2-*f*]indol-8(1*H*)-ylidene)-*N*-ethylethanaminium (**9**) was synthesized from 135 mg of **8** by using the same method as compound **6** (70 mg, 17%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 1.27 (t, 6H, *J* = 7.0 Hz), 3.09 (t, 2H, *J* = 7.7 Hz, k), 3.62 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz, b), 3.87 (t, 2H, *J* = 7.7 Hz, l), 6.66 (s, 1H, m), 6.82 (s, 1H), 6.91 (d, 1H, *J* = 2.2 Hz), 6.96 (dd, 1H, *J* = 9.5, 2.2 Hz), 7.05 (d, 1H, *J* = 9.5 Hz), 7.37 (dd, 1H, *J* = 7.3, 1.5 Hz), 7.76–7.87 (m, 2H), 8.33 (dd, 1H, *J* = 7.3, 1.5 Hz). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 12.8, 27.7, 46.5, 93.0, 97.0, 114.1, 114.8, 116.4, 124.7, 124.8, 131.2, 131.5, 131.7, 132.2, 132.5, 133.9, 135.0, 135.8, 156.0, 158.4, 159.4, 161.3, 163.7, 168.1. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M]<sup>+</sup>, 413.1865, Found, 413.1888 (+2.3 mmu). HPLC analysis: eluent: A/B = 80/20 to 0/100, 20 min, linear gradient; solvent A: H<sub>2</sub>O, 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/H<sub>2</sub>O = 80/20, 0.1% TFA; flow rate, 1.0 mL/min; detection wavelength, 550 nm.



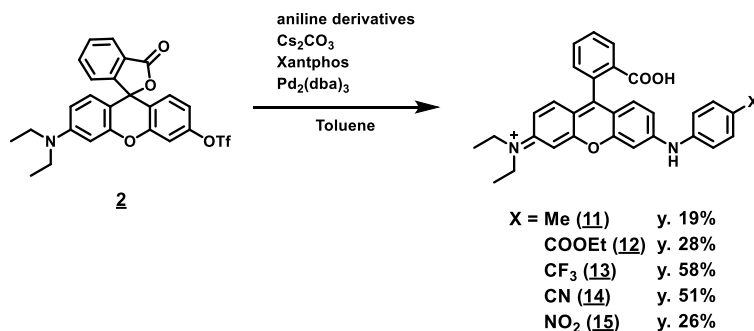
Synthesis of *N*-(5-(2-carboxyphenyl)-1-phenyl-2,3-dihydrochromeno[3,2-*f*]indol-8(1*H*)-ylidene)-*N*-ethylethan-aminium (Ph-DEIR, **10**)



Ph-DEIR (**10**) was synthesized from 50 mg of **9** by using the same method as Ph-DEQR (**7**) (4 mg, 7%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  1.22 (t, 6H,  $J = 7.3$  Hz), 3.13–3.21 (m, 2H), 3.58 (q, 4H,  $J = 7.1$  Hz), 4.27 (t, 2H,  $J = 7.7$  Hz), 6.82 (d, 1H,  $J = 2.2$  Hz), 6.92–6.96 (m, 3H), 7.07 (d, 1H,  $J = 9.5$  Hz), 7.32–7.36 (m, 2H), 7.47–7.59 (m, 4H), 7.74–7.83 (m, 2H), 8.31 (d, 1H,  $J = 7.3$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  12.8, 27.2, 46.8, 55.9, 94.0, 97.0, 115.2, 115.9, 123.1, 125.1, 127.9, 131.1, 131.4, 132.2, 132.5, 133.7, 135.5, 136.0, 141.4, 156.8, 158.7, 159.1, 160.4, 160.7, 168.4. HRMS (ESI $^+$ ): Calcd for  $[\text{M}]^+$ , 489.2178, Found, 489.2151 (–2.7 mmu). HPLC analysis: eluent: A/B = 80/20 to 0/100, 20 min, linear gradient; solvent A:  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/ $\text{H}_2\text{O}$  = 80/20, 0.1% TFA; flow rate, 1.0 mL/min; detection wavelength, 550 nm.



Synthesis of derivatives of Ph-DER



Synthesis of *N*-(9-(2-carboxyphenyl)-6-(*p*-tolylamino)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethylethanaminium (**11**)

*N*-(9-(2-carboxyphenyl)-6-(*p*-tolylamino)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethylethanaminium (**11**) was synthesized from 52 mg of **2** by using the same method as Ph-DER (**3**) (9 mg, 19%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  1.22 (t, 6H,  $J = 7.3$  Hz), 2.35 (s, 3H), 3.56 (q, 4H,  $J = 7.3$  Hz), 6.76 (d, 1H,  $J = 2.2$  Hz), 6.86 (dd, 1H,  $J = 9.5, 2.2$  Hz), 6.90 (dd, 1H,  $J = 8.5, 2.2$  Hz), 6.96 (d, 1H,  $J = 2.2$  Hz), 6.98–7.02 (m, 2H), 7.18 (d, 2H,  $J = 8.1$  Hz), 7.25 (d, 2H,  $J = 8.1$  Hz), 7.31 (dd, 1H,  $J = 7.3, 1.5$  Hz), 7.71–7.83 (m, 2H), 8.15–8.27 (m, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  12.8, 21.1, 47.0, 97.2, 98.1, 115.5, 116.1, 116.1, 117.7, 124.1, 131.4, 131.4, 131.5, 132.2, 132.3, 132.6, 132.7, 133.9, 135.2, 137.2, 137.3, 156.7, 157.6, 159.5, 159.6, 161.6, 168.0. HRMS (ESI $^+$ ): Calcd for  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 477.2178, Found, 477.2140 (–3.8 mmu).

Synthesis of *N*-(9-(2-carboxyphenyl)-6-((4-(ethoxycarbonyl)phenyl)amino)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethylethan-aminium (**12**)

*N*-(9-(2-carboxyphenyl)-6-((4-(ethoxycarbonyl)phenyl)amino)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethylethanaminium (**12**) was synthesized from 52 mg of **2** by using the same method as Ph-DER (**3**) (15 mg, 28%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 1.20 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz), 1.33 (t, 3H, *J* = 7.1 Hz), 3.56 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 4.29 (q, 2H, *J* = 7.1 Hz), 6.72 (d, 1H, *J* = 2.2 Hz), 6.93 (dd, 1H, *J* = 9.5, 2.2 Hz), 7.02–7.12 (m, 4H), 7.22 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 7.28–7.32 (m, 1H), 7.71–7.83 (m, 2H), 7.91 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 8.28 (dd, 1H, *J* = 7.7, 1.8 Hz), 8.73 (brs, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 12.8, 14.6, 47.2, 62.1, 97.3, 100.4, 116.4, 116.9, 117.0, 118.1, 121.3, 127.2, 131.4, 131.6, 132.2, 132.3, 132.7, 133.0, 134.0, 135.1, 145.0, 154.1, 158.2, 158.8, 160.0, 162.1, 167.4, 168.0. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M+H]<sup>+</sup>, 535.2233, Found, 535.2192 (−4.2 mmu).

Synthesis of *N*-(9-(2-carboxyphenyl)-6-((4-(trifluoromethyl)phenyl)amino)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethylethan-aminium (**13**)

*N*-(9-(2-carboxyphenyl)-6-((4-(trifluoromethyl)phenyl)amino)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethylethanaminium (**13**) was synthesized from 52 mg of **2** by using the same method as Ph-DER (**3**) (34 mg, 58%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 1.15 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz), 3.49 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 6.69 (d, 1H, *J* = 2.2 Hz), 6.78 (dd, 1H, *J* = 9.5, 2.2 Hz), 6.91 (d, 1H, *J* = 9.5 Hz), 6.93–6.98 (m, 2H), 7.12 (s, 1H), 7.24 (d, 1H, *J* = 7.3 Hz), 7.33 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 7.60 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 7.64–7.77 (m, 2H), 8.10–8.16 (m, 2H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 12.8, 46.6, 97.6, 101.8, 113.6, 114.8, 115.9, 116.8, 120.7, 125.8 (q, *J* = 32 Hz), 125.8 (q, *J* = 270 Hz), 127.7, 127.7, 129.3, 130.1, 131.2, 131.9, 132.4, 133.2, 135.2, 139.8, 145.1, 151.8, 156.2, 157.4, 158.4, 171.2. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M+H]<sup>+</sup>, 531.1896, Found, 531.1874 (−2.1 mmu)

Synthesis of *N*-(9-(2-carboxyphenyl)-6-((4-cyanophenyl)amino)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethylethanaminium (**14**)

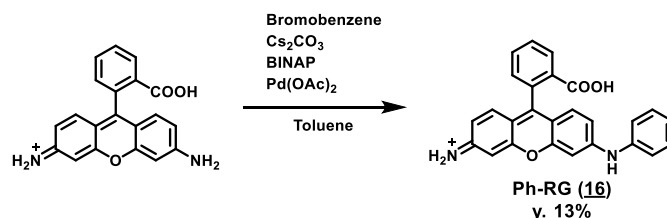
*N*-(9-(2-carboxyphenyl)-6-((4-cyanophenyl)amino)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethylethanaminium (**14**) was synthesized from 52 mg of **2** by using the same method as Ph-DER (**3**) (9 mg, 19%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 1.21 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz), 3.56 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 6.63 (d, 1H, *J* = 2.2 Hz), 6.84–6.99 (m, 4H), 7.03 (d, 1H, *J* = 9.5 Hz), 7.16–7.23 (m, 3H), 7.49 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 7.71–7.81 (m, 2H), 8.26 (dd, 1H, *J* = 7.0, 1.8 Hz), 9.26 (brs, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 12.9, 47.0, 97.2, 101.7, 106.3, 115.4, 116.4, 117.4, 119.9, 120.6, 130.3, 131.3, 131.5, 132.5, 134.0, 134.6, 144.8, 144.9, 151.4, 156.9, 157.1, 158.7, 167.8. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M+H]<sup>+</sup>, 488.1974, Found, 488.1976 (+0.2 mmu).

Synthesis of *N*-(9-(2-carboxyphenyl)-6-((4-nitrophenyl)amino)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethylethanaminium (**15**)

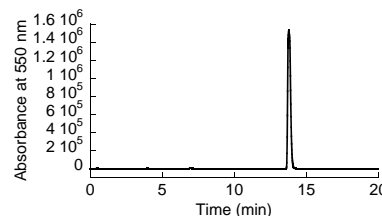
*N*-(9-(2-carboxyphenyl)-6-((4-nitrophenyl)amino)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethylethanaminium (**15**) was synthesized from 52 mg of **2** by using the same method as Ph-DER (**3**) (13 mg, 26%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 1.22 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz), 3.57 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 6.75 (s, 1H), 6.89 (d, 1H, *J* = 9.3 Hz), 6.97–7.09 (m,

3H), 7.23–7.32 (m, 2H), 7.34 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 7.71–7.84 (m, 2H), 8.14 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 8.22 (d, 1H,  $J = 7.8$  Hz), 8.89 (brs, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  12.9, 47.2, 97.5, 102.5, 115.8, 116.7, 117.1, 118.1, 120.2, 126.7, 130.7, 131.6, 131.8, 132.0, 132.3, 132.8, 134.1, 137.2, 144.1, 147.6, 151.9, 157.8, 157.9, 159.5, 168.7. HRMS ( $\text{ESI}^+$ ): Calcd for  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 508.1873, Found, 508.1908 (+3.5 mmu).

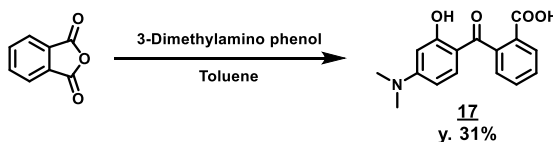
#### Synthesis of 9-(2-carboxyphenyl)-6-(phenylamino)-3*H*-xanthen-3-iminium (Ph-RG, **16**)



9-(2-carboxyphenyl)-6-(phenylamino)-3*H*-xanthen-3-iminium (Ph-RG, **16**) was synthesized from 50 mg rhodamine 110 by using the same method as Ph-DEQR (**7**) (8 mg, 13%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  6.65–6.71 (m, 2H), 6.86–6.95 (m, 3H), 7.05 (d, 1H,  $J = 1.5$  Hz), 7.18 (t, 1H,  $J = 7.3$  Hz), 7.27–7.32 (m, 3H), 7.39–7.44 (m, 2H), 7.71–7.82 (m, 2H), 8.17 (d, 1H,  $J = 8.1$  Hz). HRMS ( $\text{ESI}^+$ ): Calcd for  $[\text{M}]^+$ , 407.1396, Found, 407.1395 (–0.1 mmu). HPLC analysis: eluent: A/B = 80/20 to 0/100, 20 min, linear gradient; solvent A:  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/ $\text{H}_2\text{O}$  = 80/20, 0.1% TFA; flow rate, 1.0 mL/min; detection wavelength, 550 nm.

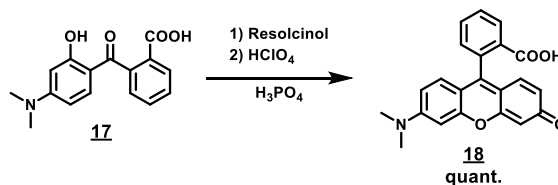


#### Synthesis of 2-(4-(dimethylamino)-2-hydroxybenzoyl)benzoic acid (**17**)



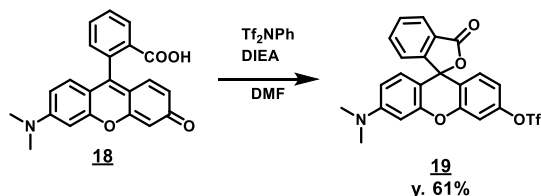
Compound **17** was prepared according to the literature.<sup>94</sup>

#### Synthesis of 2-(6-(dimethylamino)-3-oxo-3*H*-xanthen-9-yl)benzoic acid (**18**)



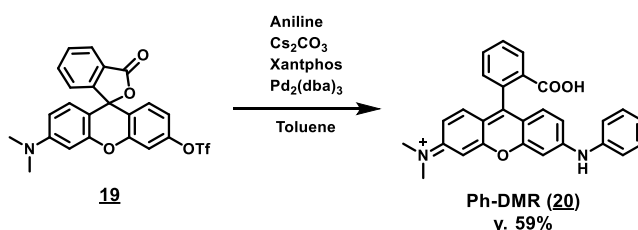
Compound **18** was prepared according to the literature.<sup>94</sup>

Synthesis of 3'-(dimethylamino)-3-oxo-3*H*-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthen]-6'-yltrifluoromethanesulfonate (**19**)

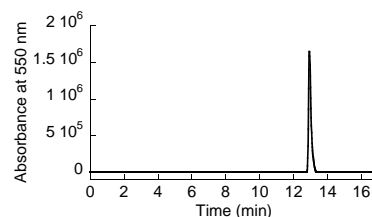


Compound **18** (560 mg, 1.56 mmol) and *N*-phenyl bis(trifluoromethanesulfonamide) (840 mg, 2.35 mmol) were added and flushed with Ar. The contents were dissolved in 5 mL of DMF, and diisopropylethylamine (804  $\mu\text{L}$ , 4.61 mmol) was added. After 15 min of stirring at room temperature, the product was extracted with ethyl acetate, washed three times with saturated  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aq. The residue was purified by flash silica gel column chromatography (mixed solvent of ethyl acetate and *n*-hexane; the gradient was determined automatically by the EPCLC AI-580S system). 3'-(dimethylamino)-3-oxo-3*H*-spiro[isobenzofuran-1,9'-xanthen]-6'-yltrifluoromethanesulfonate (**19**) was obtained as a pink solid (470 mg, 61%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  2.99 (s, 6H), 6.47 (dd, 1H,  $J = 8.8, 2.2$  Hz), 6.53 (d, 1H,  $J = 2.2$  Hz), 6.62 (d,  $J = 8.8$  Hz), 6.89 (d,  $J = 8.8$  Hz), 6.95 (dd, 1H,  $J = 8.8, 2.2$  Hz), 7.18 (d, 1H,  $J = 7.3$  Hz), 7.25 (d, 1H,  $J = 2.2$  Hz), 7.60–7.75 (m, 2H), 8.01 (dd,  $J = 7.0, 1.8$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  40.1, 82.6, 98.4, 105.4, 109.6, 110.4, 116.2, 118.8 (q,  $J = 321$  Hz), 120.4, 124.0, 125.1, 126.8, 128.6, 130.0, 130.1, 135.2, 149.9, 152.1, 152.4, 152.6, 152.7, 169.2. HRMS (ESI $^+$ ): Calcd for  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 492.0729, Found, 492.0735 (+0.6 mmu).

Synthesis of *N*-(9-(2-carboxyphenyl)-6-(phenylamino)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-methylmethanaminium (Ph-DMR, **20**)

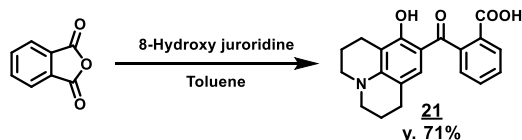


*N*-(9-(2-carboxyphenyl)-6-(phenylamino)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-methylmethanaminium (**20**) was synthesized from 50 mg of **19** by using the same method as Ph-DER (**3**) (26 mg, 59%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  3.10 (s, 6H), 6.68 (d, 1H,  $J = 2.2$  Hz), 6.79 (dd, 1H,  $J = 9.5, 2.2$  Hz), 6.86 (dd, 1H,  $J = 8.8, 2.2$  Hz), 6.92–6.98 (m, 3H), 7.13 (t, 1H,  $J = 7.3$  Hz), 7.22–7.25 (m, 3H), 7.33–7.37 (m, 2H), 7.64–7.75 (m, 2H), 8.06 (brs, 1H), 8.14 (dd, 1H,  $J = 7.3, 1.5$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  41.0, 97.4, 98.4, 115.6, 116.2, 116.3, 117.9, 124.0, 127.1, 130.9, 131.4, 131.5, 132.3, 132.4, 132.6, 133.9, 135.1, 135.2, 139.9, 156.5, 159.4, 159.5, 162.1, 168.1. HRMS (ESI $^+$ ): Calcd for  $[\text{M}]^+$ , 435.1709, Found,



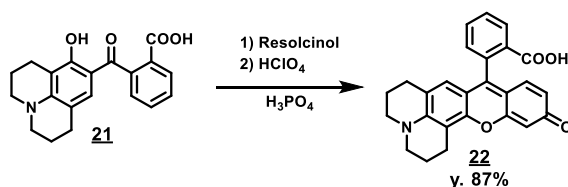
435.1752 (+4.3 mmu). HPLC analysis: eluent: A/B = 60/40 to 0/100, 15 min, linear gradient; solvent A: H<sub>2</sub>O, 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/H<sub>2</sub>O = 80/20, 0.1% TFA; flow rate, 1.0 mL/min; detection wavelength, 550 nm.

Synthesis of 2-(8-hydroxy-2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*-pyrido[3,2-*ij*]quinoline-9-carbonyl)benzoic acid



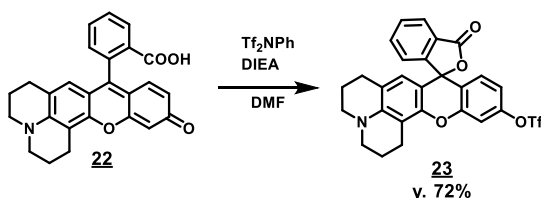
Compound **21** was prepared according to the literature.<sup>93</sup>

Synthesis of 2-(12-oxo-2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,5*H*,12*H*-chromeno[2,3-*f*]pyrido[3,2-*ij*]quinolin-9-yl)benzoic acid (**22**)



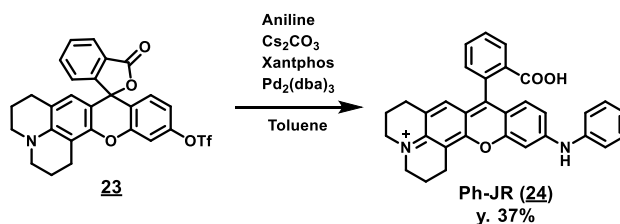
Compound **22** was prepared according to the literature.<sup>93</sup>

Synthesis of 3'-oxo-2,3,6,7-tetrahydro-1*H*,3'*H*,5*H*-spiro[chromeno[2,3-*f*]pyrido[3,2-*ij*]quinoline-9,1'-isobenzo furan]-12-yl trifluoromethanesulfonate (**23**)

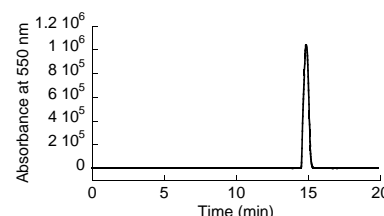


Compound **23** was prepared according to the literature.<sup>93</sup>

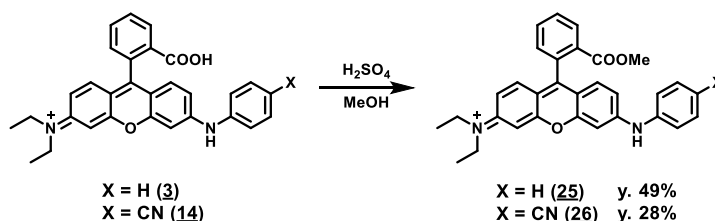
Synthesis of 9-(2-carboxyphenyl)-12-(phenylamino)-1,2,3,5,6,7-hexahydrochromeno[2,3-*f*]pyrido[3,2-*ij*]quinolin-4-ium (Ph-JR, **24**)



Ph-JR (**24**) was synthesized from 30 mg of **23** by using the same method as Ph-DER (**3**) (10 mg, 37%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 1.95–1.99 (m, 2H), 2.05–2.08 (m, 2H), 2.69–2.72 (m, 2H), 3.03–3.07 (m, 2H), 3.54–3.63 (m, 4H), 6.89 (s, 1H), 6.99 (dd, 1H, *J* = 9.5, 2.2 Hz), 7.14 (d, 1H, *J* = 2.2 Hz), 7.18–7.26 (m, 4H), 7.33 (d, 2H, *J* = 7.3 Hz), 7.44 (t, 1H, *J* = 7.7 Hz), 7.59–7.68 (m, 2H), 8.08 (dd, 1H, *J* = 7.3, 1.5 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD/CDCl<sub>3</sub> = 1/1) δ 20.2, 20.4, 21.2, 28.0, 51.2, 51.7, 98.4, 105.6, 115.3, 115.7, 116.5, 122.6, 125.2, 125.4, 128.3, 129.7, 129.8, 130.1, 130.2, 130.6, 132.1, 133.2, 140.0, 141.0, 153.0, 153.8, 154.1, 157.9, 161.4, 172.6. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M]<sup>+</sup>, 487.2022, Found, 487.2051 (+2.9 mmu). HPLC analysis: eluent: A/B = 80/20 to 0/100, 20 min, linear gradient; solvent A: H<sub>2</sub>O, 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/H<sub>2</sub>O = 80/20, 0.1% TFA; flow rate, 1.0 mL/min; detection wavelength, 550 nm.



#### Synthesis of Compound **25** and **26**



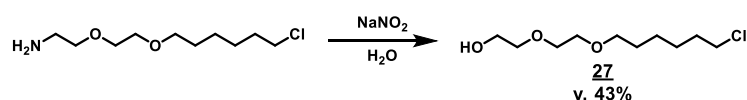
#### Synthesis of *N*-ethyl-*N*-(9-(2-(methoxycarbonyl)phenyl)-6-(phenylamino)-3*H*-xanthen-3-ylidene)ethanaminium (**25**)

Ph-DER (**3**, 15 mg, 0.032 mmol) was dissolved in methanol (10 mL) and 0.5 mL of conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was added and stirred at 80 °C overnight. The reaction mixture was diluted with H<sub>2</sub>O and extracted with dichloromethane. The organic layer was washed with Brine and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated to dryness. The residue was purified by preparative HPLC under the following conditions: A/B = 60/40 (0 min) to 0/100 (30 min) linear gradient, (solvent A: H<sub>2</sub>O, 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/H<sub>2</sub>O = 80/20, 0.1% TFA). *N*-ethyl-*N*-(9-(2-(methoxycarbonyl)phenyl)-6-(phenylamino)-3*H*-xanthen-3-ylidene)ethanaminium (**25**) was obtained as a purple solid (7.6 mg, 49%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 1.24 (t, 6H, *J* = 7.0 Hz), 3.58–3.65 (m, 7H), 6.87 (d, 1H, *J* = 2.2 Hz), 6.98 (dd, 1H, *J* = 9.5, 2.2 Hz), 7.03 (dd, 1H, *J* = 9.5, 2.2 Hz), 7.08–7.13 (m, 3H), 7.27 (t, 1H, *J* = 7.3 Hz), 7.34–7.39 (m, 3H), 7.43–7.49 (m, 2H), 7.76–7.87 (m, 2H), 8.28 (dd, 1H, *J* = 7.3, 1.5 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 12.8, 47.0, 52.9, 97.3, 98.5, 115.6, 116.2, 116.4, 117.8, 124.1, 127.2, 130.9, 131.5, 131.6, 131.6, 132.3, 132.6, 134.2, 135.1, 139.9, 156.6, 157.8, 158.9, 159.4, 159.7, 161.1, 167.0. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M]<sup>+</sup>, 477.2178, Found, 477.2133 (−4.5 mmu).

Synthesis of *N*-(6-((4-cyanophenyl)amino)-9-(2-(methoxycarbonyl)phenyl)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethylethan aminium (**26**)

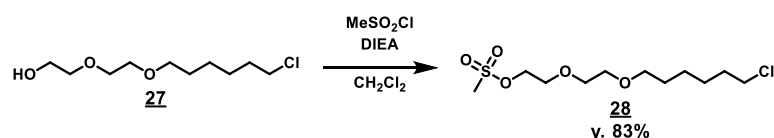
*N*-(6-((4-cyanophenyl)amino)-9-(2-(methoxycarbonyl)phenyl)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethylethan aminium (**26**) was synthesized from 70 mg of **14** by using the same method as compound **25** (20 mg, 28%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 1.33 (t, 6H, *J* = 7.7 Hz), 3.65 (s, 3H), 3.75 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 7.09 (d, 1H, 2.2 Hz), 7.16–7.24 (m, 4H), 7.46–7.52 (m, 4H), 7.78 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 7.84–7.95 (m, 2H), 8.36 (dd, 1H, *J* = 7.7, 1.8 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 12.8, 47.4, 53.0, 97.4, 101.1, 107.9, 116.7, 117.1, 117.5, 118.2, 119.7, 122.0, 131.4, 131.6, 131.8, 132.2, 132.4, 133.0, 134.2, 134.9, 135.0, 145.2, 153.6, 158.5, 158.6, 160.2, 161.5, 167.0. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M]<sup>+</sup>, 502.2131, Found, 502.2165 (+3.4 mmu).

Synthesis of 2-(2-((6-chlorohexyl)oxy)ethoxy)ethan-1-ol



HaloTag Amine (O2) ligand (50 mg, 0.13 mmol) was dissolved in H<sub>2</sub>O (2 mL). NaNO<sub>2</sub> (19 mg, 0.20 mmol) was added and the solution was stirred overnight. The mixture was evaporated to dryness and the residue was purified by MPLC (silica gel, AcOEt/hexane) to provide compound **27** (13 mg, 43% yield). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 1.24–1.51 (m, 6H), 1.68–1.75 (m, 2H), 3.27–3.50 (m, 10H), 3.62 (t, 2H, *J* = 6.6 Hz). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 25.3, 26.6, 29.4, 32.5, 45.0, 61.8, 70.2, 70.4, 71.2, 72.5.

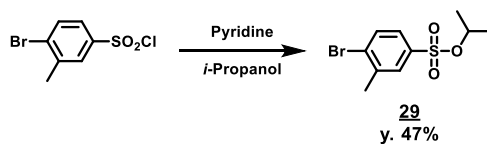
Synthesis of 2-(2-((6-chlorohexyl)oxy)ethoxy)ethyl methanesulfonate



Compound **27** (340 mg, 1.48 mmol) and diisopropylethylamine (517 μL, 2.96 mmol, 2.0 eq) in 10 mL of dichloromethane was added methanesulfonyl chloride (167 μL, 1.48 mmol, 1.0 eq) dropwise at 0°C. After stirring at room temperature for 1 hr, the reaction mixture was added H<sub>2</sub>O and extracted with dichloromethane. The organic layer was washed with Brine and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated to dryness. The residue was purified by flash silica gel column chromatography (mixed solvent of ethyl acetate and *n*-hexane; the gradient was determined automatically by the EPCLC AI-580S system) to provide compound **28** (410 mg, 83% yield). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 1.28–1.44 (m, 4H), 1.49–1.55 (m, 2H), 1.72–1.79 (m, 2H), 3.03 (s, 3H), 3.40 (t, 2H, *J* = 6.0 Hz), 3.48–3.59 (m, 6H), 3.67–3.70 (m, 2H), 4.28–4.31 (m, 2H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 25.9, 27.1, 30.0, 33.1, 37.5, 46.0, 69.4, 70.5, 70.7, 71.0, 71.4.

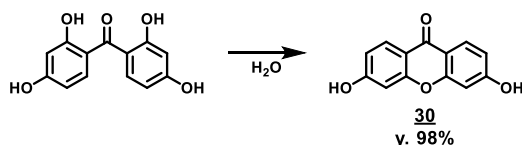


#### Synthesis of isopropyl 4-bromo-3-methylbenzenesulfonate (**29**)



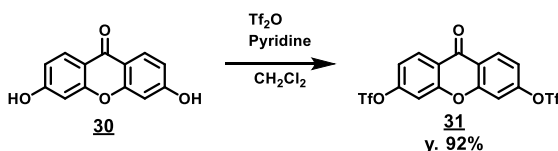
4-Bromo-3-methylbenzenesulfonyl chloride (1.5 g, 5.57 mmol) was dissolved in pyridine (10 mL) and 2-propanol (10 mL). The mixture was stirred for 3 hrs and evaporated to dryness. The residue was purified by flash silica gel column chromatography (mixed solvent of ethyl acetate and *n*-hexane; the gradient was determined automatically by the EPCLC AI-580S system) to provide compound **29** (1.5 g, 92% yield). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 1.29 (d, 6H, *J* = 6.6 Hz), 2.48 (s, 3H), 4.77 (sep, 1H, *J* = 6.6 Hz), 7.57 (dd, 1H, *J* = 8.1, 2.1 Hz), 7.71 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz), 7.77 (d, 1H, *J* = 2.1 Hz). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 22.7, 23.0, 77.7, 126.2, 129.4, 130.9, 133.2, 136.5, 139.6.

#### Synthesis of 3,6-dihydroxy-9*H*-xanthen-9-one



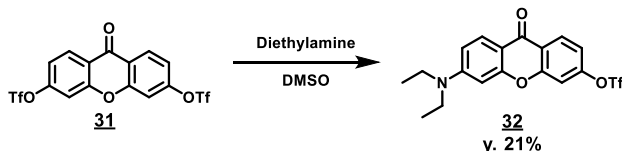
3,6-dihydroxy-9*H*-xanthen-9-one (**30**) was prepared according to the literature.<sup>95,96</sup>

#### Synthesis of 9-oxo-9*H*-xanthene-3,6-diyl bis(trifluoromethanesulfonate)



9-oxo-9*H*-xanthene-3,6-diyl bis(trifluoromethanesulfonate) was prepared according to the literature.<sup>96,97</sup>

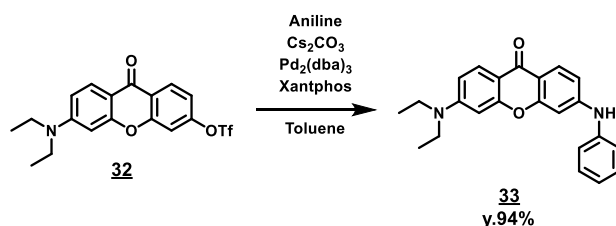
#### Synthesis of 6-(diethylamino)-9-oxo-9*H*-xanthen-3-yl trifluoromethanesulfonate (**32**)



Compound **31** was suspended in 20 mL of DMSO and heated at 60°C in the ACE Pressure Tube (ACE GLASS Inc., Japan). Diethylamine (260 μL, 2.44 mmol, 0.6 eq.) was added and the reaction mixture was stirred at 60°C for 18 hrs. The reaction mixture was poured into water and extract with mixed solvent of dichloromethane and methanol. The organic layer was washed with Brine and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and

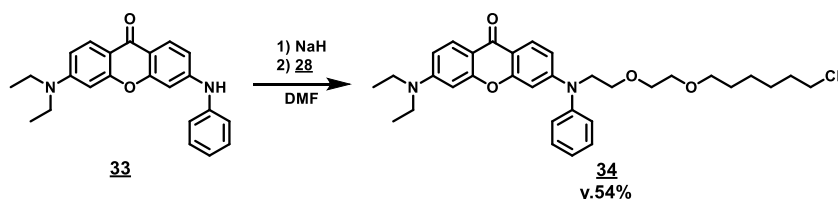
evaporated to dryness. The residue was chromatographed on silica gel with dichloromethane/methanol (100/0-100/1.5) as the eluent to give 6-(diethylamino)-9-oxo-9*H*-xanthen-3-yl trifluoromethanesulfonate (**32**) as a yellow solid (360 mg, 21%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 1.23 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz), 3.45 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 6.46 (d, 1H, *J* = 2.2 Hz), 6.70 (dd, 1H, *J* = 9.5, 2.2 Hz), 7.21 (dd, 1H, *J* = 8.8, 2.2 Hz), 7.33 (d, 1H, *J* = 2.2 Hz), 8.01 (d, 1H, *J* = 9.5 Hz), 8.30 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 12.6, 45.3, 96.6, 110.4, 111.1, 111.2, 116.8, 119.2 (q, *J* = 320.9 Hz), 122.7, 128.3, 129.1, 152.5, 153.6, 156.9, 159.1, 173.8. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M+H]<sup>+</sup>, 416.0780, Found, 416.0730 (−5.0 mmu).

#### Synthesis of 3-(diethylamino)-6-(phenylamino)-9*H*-xanthen-9-one (**33**)



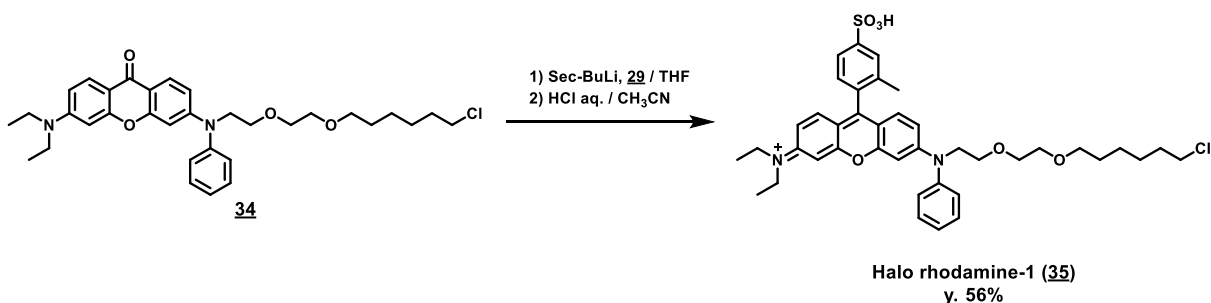
Compound **32** (360 mg, 0.86 mmol), aniline (135 mg, 1.45 mmol, 1.7 eq.) and Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (702 mg, 1.96 mmol, 2.3 eq.) were dissolved in toluene (10 mL) in 100 mL schlenk flask and the mixture was deaerated with Ar. Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (98 mg, 0.11 mmol, 0.12 eq.) and Xantphos (83 mg, 0.14 mmol, 0.17 eq.) were added to it, and the mixture was heated to 100°C. The mixture was stirred overnight. Reaction mixture was filtered and added 1N HCl aq., then extracted with dichloromethane. The organic layer was washed with Brine and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated to dryness. The residue was purified by flash silica gel column chromatography (mixed solvent of ethyl acetate and *n*-hexane; the gradient was determined automatically by the EPCLC AI-580S system). 3-(diethylamino)-6-(phenylamino)-9*H*-xanthen-9-one (**33**) was obtained as a yellow solid (290 mg, 94 %). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 1.22 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz), 3.45 (q, 4H, *J* = 7.1 Hz), 6.38 (s, 1H), 6.45 (s, 1H, *J* = 2.2 Hz), 6.68 (dd, 1H, *J* = 8.8, 2.2 Hz), 6.88 (dd, 1H, *J* = 8.8, 2.2 Hz), 6.94 (d, 1H, *J* = 2.2 Hz), 7.11 (td, 1H, *J* = 7.3, 1.5 Hz), 7.24–7.29 (m, 2H), 7.34–7.42 (m, 2H), 8.01 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz), 8.05 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ 12.7, 45.1, 96.6, 100.5, 109.4, 111.5, 113.0, 115.2, 121.3, 123.7, 127.9, 128.0, 129.9, 141.1, 149.8, 152.8, 158.5, 158.9, 174.7. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M+H]<sup>+</sup>, 359.1760, Found, 359.1765 (+0.5 mmu)

Synthesis of 3-((2-(2-((6-chlorohexyl)oxy)ethoxy)ethyl)(phenyl)amino)-6-(diethylamino)-9H-xanthen-9-one (**34**)

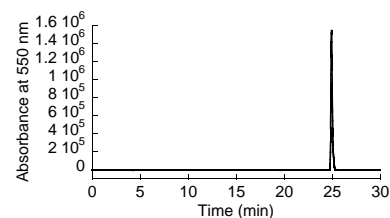


Compound **33** (33 mg, 0.092 mmol) was dissolved in DMF (5 mL) under Ar and the solution was cooled to 0°C. NaH (13.2 mg, 0.28 mmol, 3.0 eq.) was added to it, and the mixture was stirred for 30 min. Then, compound **28** (83 mg, 0.28 mmol, 3.0 eq.) was added and the mixture was stirred at room temperature overnight. Reaction mixture was added 1N HCl aq., then extracted with dichloromethane. The organic layer was washed with Brine and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated to dryness. The residue was purified by flash silica gel column chromatography (mixed solvent of ethyl acetate and *n*-hexane; the gradient was determined automatically by the EPCLC AI-580S system). 3-((2-(2-((6-chlorohexyl)oxy)ethoxy)ethyl)(phenyl)amino)-6-(diethylamino)-9H-xanthen-9-one (**34**) was obtained as a yellow solid (28 mg, 54 %). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 1.16 (t, 6H, *J* = 7.3 Hz), 1.20–1.37 (m, 4H), 1.38–1.48 (m, 2H), 1.58–1.68 (m, 2H), 3.33 (t, 2H, *J* = 6.2 Hz), 3.40–3.56 (m, 10H), 3.66 (t, 2H, *J* = 5.5 Hz), 3.94 (t, 2H, *J* = 5.5 Hz), 6.44 (d, 1H, *J* = 2.2 Hz), 6.54 (d, 1H, *J* = 2.2 Hz), 6.64 (dd, 1H, *J* = 8.8, 2.2 Hz), 6.69 (dd, 1H, *J* = 8.8, 2.2 Hz), 7.26–7.35 (m, 3H), 7.43–7.47 (m, 2H), 7.84 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz), 7.89 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ 12.7, 26.1, 27.3, 30.3, 33.2, 45.3, 46.1, 52.9, 68.8, 70.8, 71.4, 71.6, 97.0, 100.9, 109.9, 111.8, 112.5, 113.9, 127.2, 127.6, 128.1, 128.6, 130.9, 146.8, 153.3, 154.4, 158.7, 159.4, 174.7. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M+H]<sup>+</sup>, 565.2833, Found, 565.2861 (+2.8 mmu).

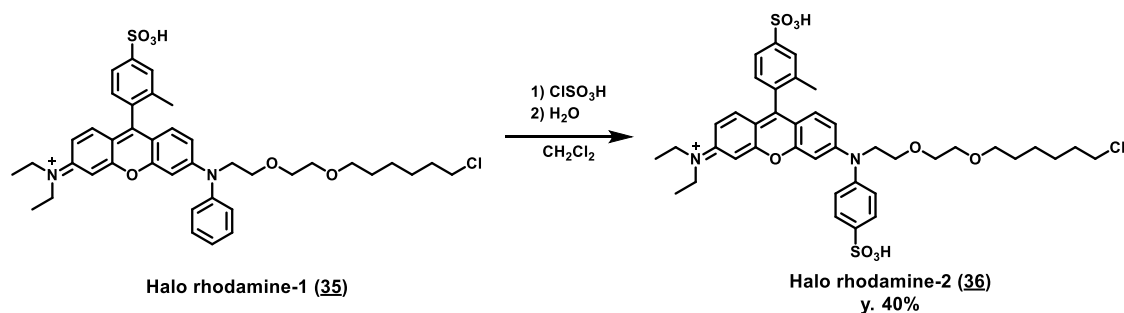
Synthesis of *N*-(6-((2-(2-((6-chlorohexyl)oxy)ethoxy)ethyl)(phenyl)amino)-9-(2-methyl-4-sulfohenyl)-3H-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethylethanaminium (Halo rhodamine-1, **35**)



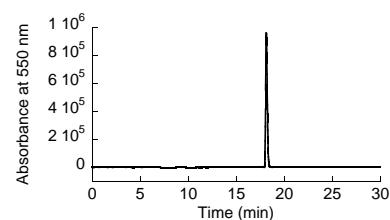
To a flame-dried flask flushed with Ar, compound **29** (129 mg, 0.44 mmol, 18 eq.) and anhydrous THF (10 mL) were added. The mixture was cooled to  $-78^{\circ}\text{C}$  and then 1 M *sec*-BuLi (400  $\mu\text{L}$ , 0.40 mmol, 16 eq.) was added to it. The solution was stirred for 15 min and compound **34** (14 mg, 0.025 mmol) in anhydrous THF (3 mL) was added to it. The mixture was stirred for 1 hr at  $-78^{\circ}\text{C}$ . The reaction was quenched by adding 2 N HCl aq. and the mixture was warmed to room temperature. The whole was extracted with dichloromethane. The organic layer was washed with brine and dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and evaporated to dryness. The residue was roughly purified by flash silica gel column chromatography (mixed solvent of dichloromethane and methanol; the gradient was determined automatically by the EPCLC AI-580S system). Then, the residue was dissolved in 2 N HCl aq. (2 mL) and  $\text{CH}_3\text{CN}$  (2 mL), and the mixture was heated at reflux and stirred for 4 hrs. The reaction mixture was purified by preparative HPLC under the following conditions: A/B = 80/20 (0 min) to 0/100 (20 min) linear gradient, (solvent A:  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/ $\text{H}_2\text{O}$  = 80/20, 0.1% TFA). **Halo rhodamine-1 (35)** was obtained as a purple solid (10 mg, 56 %).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  1.11–1.28 (m, 10H), 1.30–1.39 (m, 2H), 1.53–1.61 (m, 2H), 1.98 (s, 3H), 3.25 (t, 2H,  $J$  = 6.6 Hz), 3.37–3.47 (m, 6H), 3.55 (q, 4H,  $J$  = 7.1 Hz), 3.63 (t, 2H,  $J$  = 5.1 Hz), 4.01 (t, 2H,  $J$  = 5.1 Hz), 6.70–6.74 (m, 2H), 6.78 (d, 1H,  $J$  = 2.2 Hz), 6.93 (dd, 1H,  $J$  = 9.5, 2.9 Hz), 7.05 (d, 1H,  $J$  = 9.5 Hz), 7.10–7.15 (m, 2H), 7.30 (d, 2H,  $J$  = 7.3 Hz), 7.36–7.42 (m, 1H), 7.46–7.51 (m, 2H), 7.72 (d, 1H,  $J$  = 8.1 Hz), 7.81 (s, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  1.4, 12.8, 19.7, 26.5, 27.7, 30.6, 33.7, 45.6, 47.1, 54.1, 69.1, 71.3, 71.9, 72.2, 97.5, 100.0, 115.2, 115.4, 116.7, 117.3, 124.9, 129.2, 129.7, 130.2, 131.7, 131.9, 132.8, 134.8, 137.7, 144.9, 148.4, 158.0, 258.9, 159.3, 159.9. HRMS (ESI $^{+}$ ): Calcd for  $[\text{M}]^{+}$ , 719.2922, Found, 719.2940 (+1.8 mmu). HPLC analysis: eluent: A/B = 95/5 to 0/100, 20 min, linear gradient; solvent A:  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/ $\text{H}_2\text{O}$  = 80/20, 0.1% TFA; flow rate, 1.0 mL/min; detection wavelength, 550 nm.



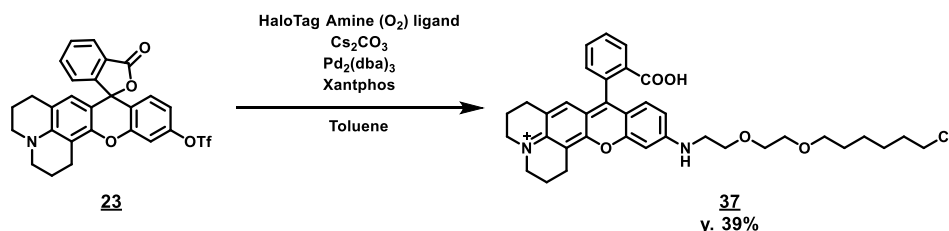
Synthesis of *N*-(6-((2-(2-((6-chlorohexyl)oxy)ethoxy)ethyl)(4-sulfophenyl)amino)-9-(2-methyl-4-sulfophenyl)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethylethanaminium (Halo rhodamine-2, **36**)



**Halo rhodamine-1 (35)**, 10 mg, 0.014 mmol) in 10 mL of dichloromethane was stirred at 0°C under Ar. The reaction mixture was added chlorosulfonic acid (15  $\mu$ L, 0.23 mmol, 16 eq.) and stirred for 45 min at same temperature. The reaction was quenched by adding saturated NaHCO<sub>3</sub> aq. and the mixture was warmed to room temperature. Dichloromethane was removed by evaporation, then the mixture was purified by preparative HPLC under the following conditions: A/B = 95/05 (0 min) to 0/100 (20 min) linear gradient, (solvent A: H<sub>2</sub>O, 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/H<sub>2</sub>O = 80/20, 0.1% TFA). **Halo rhodamine-2 (36)** was obtained as a purple solid (4.5 mg, 40 %). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O)  $\delta$  0.80–0.89 (m, 4H), 1.08–1.20 (m, 10H), 1.68 (s, 3H), 3.12 (q, 4H, *J* = 5.6 Hz), 3.40–3.45 (m, 6H), 3.58 (brs, 2H), 3.97 (brs, 2H), 6.49–6.65 (m, 4H), 6.74–6.86 (m, 3H), 7.20 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.66 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz), 7.77–7.80 (m, 3H). HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M]<sup>+</sup>, 799.2490, Found, 799.2501 (+1.1 mmu). HPLC analysis: eluent: A/B = 95/5 to 0/100, 20 min, linear gradient; solvent A: H<sub>2</sub>O, 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/H<sub>2</sub>O = 80/20, 0.1% TFA; flow rate, 1.0 mL/min; detection wavelength, 550 nm.



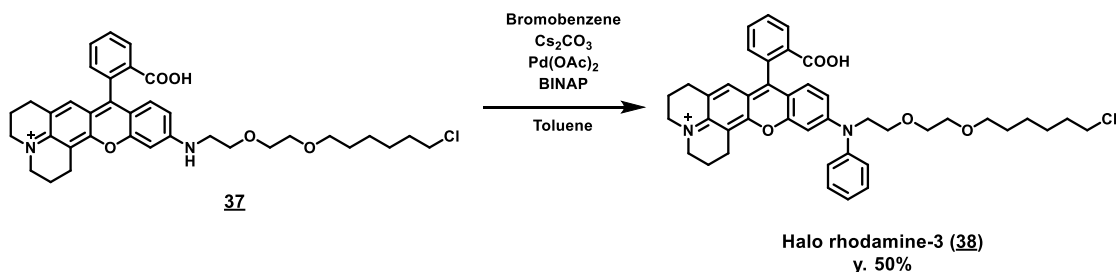
Synthesis of 9-(2-carboxyphenyl)-12-((2-(2-((6-chlorohexyl)oxy)ethoxy)ethyl)amino)-1,2,3,5,6,7-hexahydrochromeno[2,3-*f*]pyrido[3,2-*i*]-quinolin-4-ium (**37**)



Compound **23** (220 mg, 0.405 mmol), HaloTag Amine (O<sub>2</sub>) ligand (108 mg, 0.486 mmol, 1.2 eq.) and Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (660 mg, 2.02 mmol, 5.0 eq.) were dissolved in toluene (5 mL) in 100 mL schlenk flask and the mixture was deaerated with Ar. Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (55.6 mg, 0.061 mmol, 0.15 eq.) and Xantphos (35.2 mg, 0.061 mmol, 0.15 eq.) were added to it, and the mixture was heated to 100°C. The mixture was stirred overnight. Reaction mixture was filtered and evaporated to dryness. The mixture was purified by preparative HPLC under the following conditions: A/B = 80/20 (0 min) to 0/100 (30 min) linear gradient, (solvent A: H<sub>2</sub>O, 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/H<sub>2</sub>O = 80/20, 0.1% TFA). 9-(2-carboxyphenyl)-12-((2-(2-((6-chlorohexyl)oxy)ethoxy)ethyl)amino)-1,2,3,5,6,7-hexahydrochromeno[2, 3-*f*]pyrido[3,2,1-*ij*]quinolin-4-ium (**37**) was obtained as a red solid (70 mg, 39 %). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\delta$  1.25–1.45 (m, 4H), 1.52–1.62 (m, 2H), 1.69–1.78 (m, 2H), 1.96–1.98 (m, 2H), 2.07–2.11 (m, 2H), 2.67–2.69 (m, 2H), 3.04–3.05 (m, 2H), 3.43–3.54 (m, 10H), 3.57–3.58 (m, 2H), 3.64–3.65 (m, 2H), 3.75 (t, 2H, *J* = 5.1 Hz), 6.67 (dd, 1H, *J* = 8.8, 2.2 Hz), 6.72–6.73 (m, 2H), 6.98 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz), 7.23–7.25 (m, 1H), 7.72–7.74 (m, 2H), 8.33–8.34 (m, 1H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  20.7, 20.8, 21.6, 26.4, 27.7, 28.5, 30.5, 33.7, 44.3, 45.7, 51.6, 52.1, 70.2, 71.2,

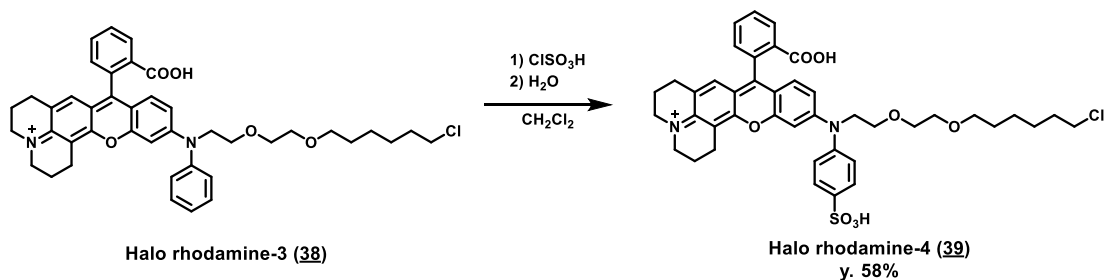
71.5, 72.3, 96.3, 106.5, 114.5, 114.9, 126.1, 127.5, 131.2, 131.3, 131.6, 132.3, 132.5, 133.8, 135.7, 153.4, 154.0, 158.5, 159.1, 159.4, 168.1. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M]<sup>+</sup>, 617.2782, Found, 617.1772 (−1.1 mmu).

Synthesis of 9-(2-carboxyphenyl)-12-((2-(2-((6-chlorohexyl)oxy)ethoxy)ethyl)(phenyl)amino)-1,2,3,5,6,7-hexa hydrochromeno[2,3-*f*]pyrido[3,2,1-*ij*]quinolin-4-ium (Halo rhodamine-3, **38**)



**Halo rhodamine-3 (**38**)** was synthesized from 80 mg of **37** by using the same method as Ph-DEQR (**7**) (45 mg, 50%) <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 1.21–1.39 (m, 4H, s), 1.42–1.50 (m, 2H, s), 1.60–1.69 (m, 2H, s), 1.92–2.00 (m, 2H), 2.04–2.12 (m, 2H), 2.70 (t, 2H, *J* = 6.1 Hz), 3.03 (t, 2H, *J* = 6.3 Hz), 3.39 (t, 2H, *J* = 6.6 Hz), 3.45 (t, 2H, *J* = 6.6 Hz), 3.51–3.63 (m, 8H), 3.75 (t, 2H, *J* = 5.1 Hz), 4.13 (t, 2H, *J* = 5.4 Hz), 6.72 (s, 1H), 6.83 (dd, 1H, *J* = 9.3, 2.4 Hz), 6.93 (d, 1H, *J* = 2.4 Hz), 6.97 (d, 1H, *J* = 9.3 Hz), 7.34 (dd, 1H, *J* = 7.3, 1.5 Hz), 7.39 (d, 2H, *J* = 7.3 Hz), 7.44 (t, 1H, *J* = 7.3 Hz), 7.52–7.57 (m, 2H), 7.74–7.85 (m, 2H), 8.31 (dd, 1H, *J* = 7.6, 1.2 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 20.6, 20.8, 21.6, 26.5, 27.7, 28.5, 30.6, 33.7, 45.7, 51.8, 52.3, 53.8, 69.1, 71.3, 71.9, 72.3, 99.8, 106.6, 115.0, 115.8, 116.3, 127.0, 127.7, 129.2, 129.2, 131.0, 131.3, 131.5, 131.6, 132.3, 132.5, 133.8, 135.5, 145.4, 154.2, 154.4, 157.8, 157.9, 159.4, 168.0. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M]<sup>+</sup>, 693.3095, Found, 693.3047 (−4.8 mmu).

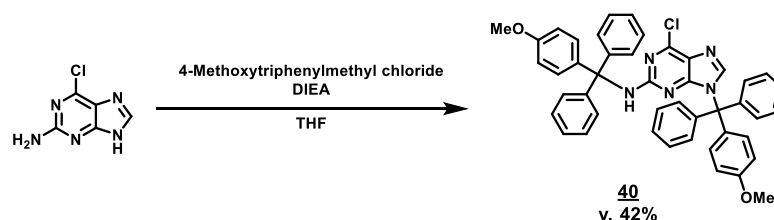
Synthesis of *N*-(9-(2-carboxyphenyl)-6-((2-(2-((6-chlorohexyl)oxy)ethoxy)ethyl)(4-sulfohenyl)amino)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethylethanaminium (Halo rhodamine-4, **39**)



**Halo rhodamine-3 (**38**)**, 9.2 mg, 0.013 mmol) in 3 mL of dichloromethane was stirred at 0°C under Ar. The reaction mixture was added chlorosulfonic acid (1.76 μL, 0.026 mmol, 2.0 eq.) in dichloromethane 20 μL and stirred for 1 hr at same temperature. The reaction was quenched by adding 5 mL of the mixed solvent of acetonitrile/H<sub>2</sub>O = 80/20 with 0.1 M triethylammonium acetate and the mixture was warmed to room temperature. Dichloromethane was removed by evaporation, then the mixture was purified by preparative

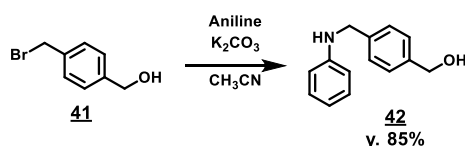
HPLC under the following conditions: A/B = 80/20 (0 min) to 0/100 (20 min) linear gradient, (solvent A: H<sub>2</sub>O, 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/H<sub>2</sub>O = 80/20, 0.1% TFA). **Halo rhodamine-4 (39)** was obtained as a purple solid (6.0 mg, 58 %). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  1.26–1.35 (m, 4H), 1.43–1.52 (m, 2H), 1.59–1.68 (m, 2H), 1.94–1.97 (m, 2H), 2.06–2.10 (m, 2H), 2.70 (t, 2H,  $J$  = 5.5 Hz), 3.03 (t, 2H,  $J$  = 6.2 Hz), 3.38 (t, 2H,  $J$  = 6.2 Hz), 3.45 (t, 2H,  $J$  = 6.6 Hz), 3.53–3.61 (m, 8H), 3.74 (t, 2H,  $J$  = 4.8 Hz), 4.14 (t, 2H,  $J$  = 4.8 Hz), 6.73 (s, 1H), 6.92–6.94 (m, 2H), 7.00 (d, 1H,  $J$  = 9.5 Hz), 7.34 (d, 1H,  $J$  = 7.3 Hz), 7.47 (d, 2H,  $J$  = 8.8 Hz), 7.74–7.85 (m, 2H), 7.97 (d, 2H,  $J$  = 8.8 Hz), 8.31 (d, 1H,  $J$  = 6.6 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  20.6, 20.8, 21.6, 26.5, 27.7, 28.5, 30.6, 33.7, 45.7, 51.9, 52.4, 53.7, 69.1, 71.3, 71.9, 72.3, 100.6, 106.7, 115.2, 116.1, 116.5, 127.2, 116.1, 116.5, 127.2, 127.8, 129.3, 131.1, 131.3, 131.5, 132.5, 133.8, 135.5, 146.0, 147.0, 154.4, 157.4, 157.7, 159.4, 168.0. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M]<sup>+</sup>, 773.2663, Found, 773.2680 (+1.7 mmu).

#### Synthesis of 6-chloro-*N*,9-bis((4-methoxyphenyl)diphenylmethyl)-9*H*-purin-2-amine (**40**)



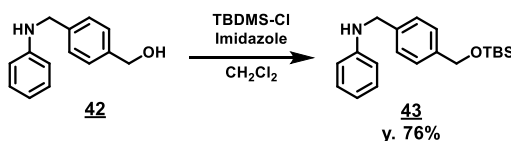
4-(Bromomethyl)benzoic acid (2.15 g, 10 mmol) in 20 mL of tetrahydrofuran was stirred under Ar at room temperature. Borane-tetrahydrofuran complex solution in tetrahydrofuran (0.9 M, 30 mL, 27 mmol, 2.7 eq.) was added dropwise and stirred overnight at room temperature. The reaction was quenched by adding methanol. Then, the mixture was evaporated to dryness. The residue was suspended with water and extracted with dichloromethane. The organic layer was washed with brine and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated to dryness. (4-(bromomethyl)phenyl)methanol (**41**) was obtained as a colorless oil (600 mg, 42%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 1.74 (brs, 1H), 4.50 (s, 2H), 4.69 (s, 2H), 7.34 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.39 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 33.2, 64.8, 127.3, 129.2, 137.1, 141.1.

Synthesis of 4-((phenylamino)methyl)phenyl)methanol (**42**)



Compound **41** (1.50 g, 7.5 mmol), aniline (3.40 g, 37 mmol, 4.9 eq.) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5.10 g, 37 mmol, 4.9 eq) in 100 mL of acetonitrile was stirred overnight at 80°C. The reaction mixture was filtered and evaporated to dryness. The residue was roughly purified by flash silica gel column chromatography (mixed solvent of ethyl acetate and *n*-hexane; the gradient was determined automatically by the EPCLC AI-580S system). 4-((phenylamino)methyl)phenyl)methanol (**42**) was obtained as a colorless solid (1.35 g, 85%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 4.29 (s, 2H), 4.56 (s, 2H), 6.55–6.62 (m, 3H), 7.04 (dd, 2H, *J* = 7.7, 7.7 Hz), 7.29 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.34 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 48.8, 65.0, 114.1, 117.9, 128.1, 128.3, 129.9, 140.4, 141.0, 149.8. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M+H]<sup>+</sup>, 214.1232, Found, 214.1249 (+1.7 mmu).

Synthesis of *N*-(4-(((*tert*-butyldimethylsilyl)oxy)methyl)benzyl)aniline (**43**)

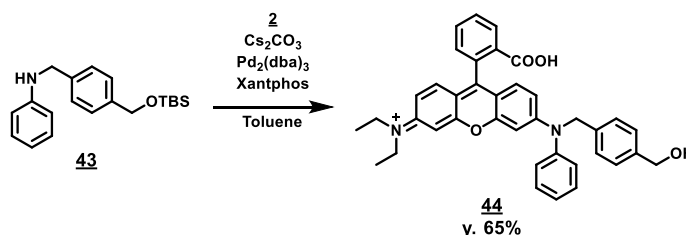


Compound **42** (1.10 g, 5.1 mmol), *tert*-Butyldimethylchlorosilane (774 mg, 5.7 mmol, 1.1 eq.) and imidazole (524 mg, 7.7 mmol, 1.5 eq.) in 50 mL of dichloromethane was stirred for 1 hr at room temperature. The reaction mixture was added H<sub>2</sub>O and extracted with dichloromethane. The organic layer was washed with brine, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated to dryness. The residue was roughly purified by flash silica gel column chromatography (mixed solvent of ethyl acetate and *n*-hexane; the gradient was determined automatically by the EPCLC AI-580S system). *N*-(4-(((*tert*-butyldimethylsilyl)oxy)methyl)benzyl)aniline (**43**) was obtained as a colorless oil (1.27 g, 76%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0.10 (s, 6H), 0.94 (s, 9H),



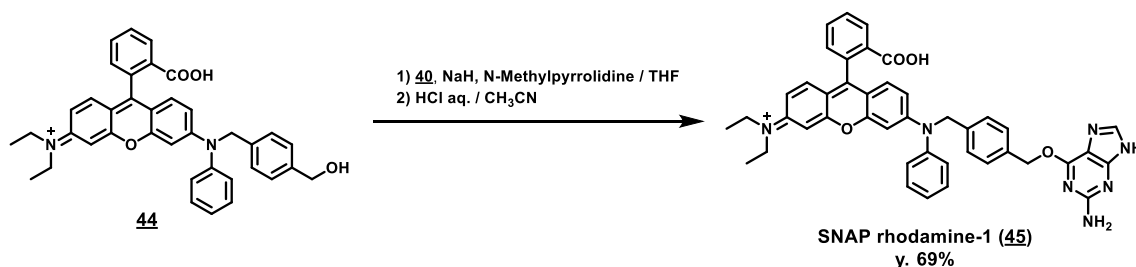
4.31 (s, 2H), 4.73 (s, 2H), 6.63 (d, 2H,  $J = 8.1$  Hz), 6.71 (t, 1H,  $J = 7.7$  Hz), 7.14–7.19 (m, 2H), 7.29 (d, 2H,  $J = 8.1$  Hz), 7.33 (d, 2H,  $J = 8.1$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  –5.3, 18.4, 25.9, 48.1, 64.7, 112.8, 117.5, 126.3, 127.4, 129.2, 138.0, 140.5, 148.1. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 328.2097, Found, 328.2072 (–2.5 mmu).

Synthesis of *N*-(9-(2-carboxyphenyl)-6-((4-(hydroxymethyl)benzyl)(phenyl)amino)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethyl ethanaminium (**44**)



*N*-(9-(2-carboxyphenyl)-6-((4-(hydroxymethyl)benzyl)(phenyl)amino)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethylethanaminium (**44**) was synthesized from 340 mg of **2** by using the same method as compound **3** (250 mg, 65%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  1.28 (t, 6H,  $J = 7.3$  Hz), 3.56 (q, 4H,  $J = 7.3$  Hz), 4.64 (s, 2H), 5.14 (s, 2H), 6.71 (d, 1H,  $J = 2.9$  Hz), 6.76–6.87 (m, 3H), 7.05 (d, 1H,  $J = 8.8$  Hz), 7.16 (d, 1H,  $J = 9.5$  Hz), 7.22–7.23 (m, 1H), 7.30–7.42 (m, 7H), 7.48–7.52 (m, 2H), 7.66–7.73 (m, 2H), 8.31–8.34 (m, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  12.6, 46.4, 57.5, 64.1, 96.4, 99.3, 114.9, 114.9, 115.1, 115.7, 126.9, 127.4, 127.8, 128.4, 130.0, 130.4, 130.8, 131.1, 131.8, 132.1, 132.2, 132.4, 133.8, 134.8, 141.8, 144.6, 156.4, 156.8, 157.4, 158.6, 161.3, 166.8. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for  $[\text{M}]^+$ , 583.2597, Found, 583.2581 (–1.6 mmu).

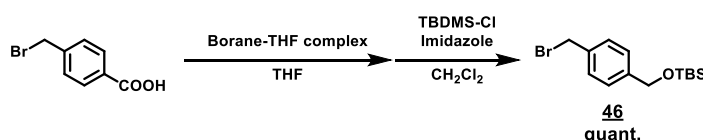
Synthesis of *N*-(6-((4-(((2-amino-9*H*-purin-6-yl)oxy)methyl)benzyl)(phenyl)amino)-9-(2-carboxyphenyl)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethylethanaminium (SNAP rhodamine-1, **45**)



Compound **44** (58.3 mg, 0.10 mmol) in tetrahydrofuran (15 mL) was added NaH (25 mg, 0.52 mmol, 5.2 eq.) and stirred for 20 min at room temperature under Ar. Compound **40** (140 mg, 0.20 mmol, 2.0 eq.) and *N*-methylpyrrolidine (50  $\mu\text{L}$ , 0.48 mmol, 4.8 eq.) was added to the reaction mixture. After stirring overnight, the reaction mixture was diluted with  $\text{H}_2\text{O}$  and extracted with dichloromethane. The organic layer was washed with brine, dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and evaporated to dryness. The residue was dissolved into the mixed solvent of methanol (5 mL) and 1N HCl aq. (5 mL). The mixture was stirred for 15 min and purified by

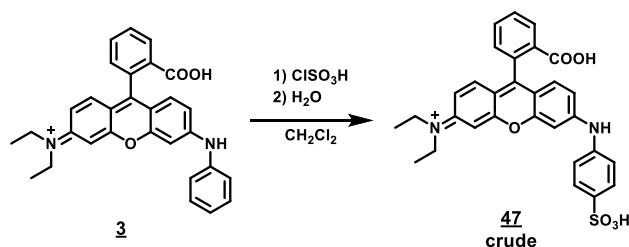
preparative HPLC under the following conditions: A/B = 80/20 (0 min) to 0/100 (20 min) linear gradient, (solvent A: H<sub>2</sub>O, 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/H<sub>2</sub>O = 80/20, 0.1% TFA). **SNAP rhodamine-1 (45)** was obtained as a purple solid (50 mg, 61%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  1.29 (t, 6H,  $J$  = 7.0 Hz), 3.68 (q, 4H,  $J$  = 7.1 Hz), 5.26 (s, 2H), 5.61 (s, 2H), 6.91–6.96 (m, 3H), 7.08–7.10 (m, 2H), 7.17 (d, 1H,  $J$  = 9.5 Hz), 7.36–7.44 (m, 6H), 7.49–7.57 (m, 4H), 7.75–7.85 (m, 2H), 8.19 (s, 1H), 8.33 (dd, 1H,  $J$  = 7.3, 1.5 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  12.8, 47.1, 57.9, 70.2, 97.3, 100.1, 109.2, 115.7, 115.9, 116.5, 116.6, 128.4, 128.6, 129.3, 130.4, 131.4, 131.5, 131.6, 131.8, 132.3, 132.5, 132.8, 133.9, 135.1, 136.4, 138.1, 143.0, 145.6, 154.2, 157.9, 158.0, 158.6, 158.9, 159.8, 161.1, 161.9, 168.1. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M]<sup>+</sup>, 716.2985, Found, 716.2978 (–0.7 mmu).

Synthesis of ((4-(bromomethyl)benzyl)oxy)(*tert*-butyl)dimethylsilane (**46**)



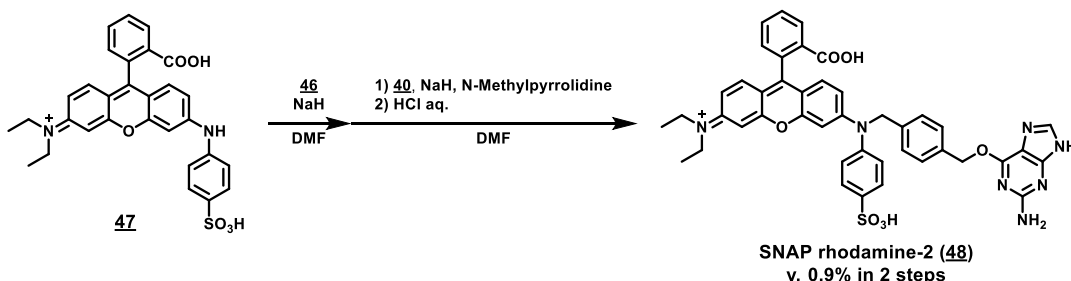
4-(Bromomethyl)benzoic acid (2.15 g, 10 mmol) in 20 mL of tetrahydrofuran was stirred under Ar at room temperature. Borane-tetrahydrofuran complex solution in tetrahydrofuran (0.9 M, 30 mL, 27 mmol, 2.7 eq.) was added dropwise and stirred overnight at room temperature. The reaction was quenched by adding methanol. Then, the mixture was evaporated to dryness. The residue was suspended with water and extracted with dichloromethane. The organic layer was washed with brine and dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated to dryness. The residue was dissolved in to 10 mL of dichloromethane. The solution was added *tert*-Butyldimethylchlorosilane (4.5 g, 30 mmol, 3.0 eq.) and imidazole (2.1 g, 31 mmol, 3.1 eq.) and stirred for 1 hr at room temperature. The reaction mixture was added H<sub>2</sub>O and extracted with dichloromethane. The organic layer was washed with brine, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated to dryness. The residue was roughly purified by flash silica gel column chromatography (mixed solvent of ethyl acetate and *n*-hexane; the gradient was determined automatically by the EPCLC AI-580S system). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0.10 (s, 6H), 0.94 (s, 9H), 4.50 (s, 2H), 4.73 (s, 2H), 7.29 (d, 2H,  $J$  = 8.1 Hz), 7.36 (d, 2H,  $J$  = 8.1 Hz). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  –5.3, 18.4, 25.9, 33.5, 64.5, 126.3, 128.9, 136.3, 141.8.

Synthesis of *N*-(9-(2-carboxyphenyl)-6-((4-sulfophenyl)amino)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethylethanaminium (**47**)



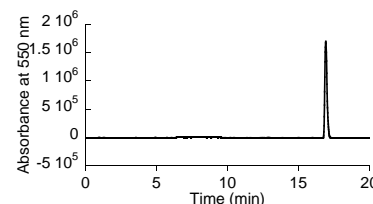
**Ph-DER** (**3**, 100 mg, 0.22 mmol) in 20 mL of dichloromethane was stirred at 0°C under Ar. The reaction mixture was added chlorosulfonic acid (1.2 mL, 18 mmol, 82 eq.) and stirred for 1 hr at same temperature. The reaction was quenched by adding H<sub>2</sub>O and the mixture was warmed to room temperature. Dichloromethane was removed by evaporation, then the mixture was purified by preparative HPLC under the following conditions: A/B = 80/20 (0 min) to 0/100 (20 min) linear gradient, (solvent A: H<sub>2</sub>O, 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/H<sub>2</sub>O = 80/20, 0.1% TFA). Crude product of *N*-(9-(2-carboxyphenyl)-6-((4-sulfophenyl)amino)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethylethanaminium (**47**) was obtained as a purple solid (50 mg).

Synthesis of *N*-(6-(((4-(((2-amino-9*H*-purin-6-yl)oxy)methyl)benzyl)(4-sulfophenyl)amino)-9-(2-carboxyphenyl)-3*H*-xanthen-3-ylidene)-*N*-ethylethanaminium (SNAP rhodamine-2, **48**)

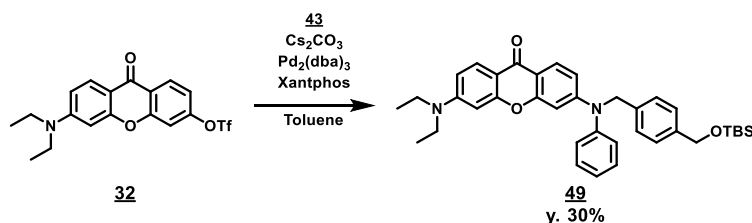


Crude compound **47** (20 mg) in 5 mL of *N,N*-dimethylformamide was added NaH (35 mg, 0.73 mmol) and stirred for 20 min. Then compound **46** (58 mg, 0.18 mmol) was added to the mixture and stirred overnight at 60°C. The reaction mixture was added 2N HCl aq. and stirred for 5 min. The mixture was roughly purified by preparative HPLC under the following conditions: A/B = 80/20 (0 min) to 0/100 (30 min) linear gradient, (solvent A: H<sub>2</sub>O, 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/H<sub>2</sub>O = 80/20, 0.1% TFA). The residue in *N,N*-dimethylformamide (5 mL) was added NaH (10 mg, 0.21 mmol) and stirred for 20 min at room temperature under Ar. Compound **40** (10 mg, 0.014 mmol) and *N*-methylpyrrolidine (10 μL, 0.096 mmol) was added to the reaction mixture. After stirring overnight, the reaction mixture was added 1N HCl aq. (1 mL). The mixture was stirred for 15 min and purified by preparative HPLC under the following conditions: A/B = 80/20 (0 min) to 0/100 (20 min) linear gradient, (solvent A: H<sub>2</sub>O, 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/H<sub>2</sub>O = 80/20, 0.1%

TFA). **SNAP rhodamine-2 (48)** was obtained as a purple solid (0.7 mg, 0.9% in 2 steps).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  1.29 (t, 6H,  $J = 7.1$  Hz), 3.69 (q, 4H,  $J = 6.7$  Hz), 5.28 (s, 2H), 5.59 (s, 2H), 6.95–7.04 (m, 3H), 7.07–7.14 (m, 2H), 7.18 (d, 1H,  $J = 9.3$  Hz), 7.37–7.41 (m, 3H), 7.45 (d, 2H,  $J = 8.3$  Hz), 7.53 (d, 2H,  $J = 8.3$  Hz), 7.74–7.87 (m, 2H), 7.92 (d, 2H,  $J = 8.8$  Hz), 8.17 (s, 1H), 8.33 (dd, 1H,  $J = 7.8, 1.0$  Hz). HRMS ( $\text{ESI}^+$ ): Calcd for  $[\text{M}]^+$ , 796.2553, Found, 796.2571 (+1.8 mmu). HPLC analysis: eluent: A/B = 80/20 to 0/100, 20 min, linear gradient; solvent A:  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/ $\text{H}_2\text{O}$  = 80/20, 0.1% TFA; flow rate, 1.0 mL/min; detection wavelength, 550 nm.

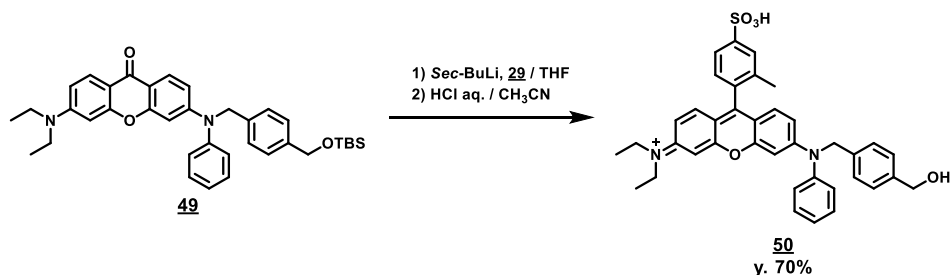


Synthesis of 3-((4-(((*tert*-butyldimethylsilyl)oxy)methyl)benzyl)(phenyl)amino)-6-(diethylamino)-9*H*-xanthen-9-one (**49**)



Compound **32** (282 mg, 0.68 mmol), compound **43** (440 mg, 1.4 mmol, 2.0 eq.) and  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (1.1 g, 3.4 mmol, 5.0 eq.) were dissolved in toluene (10 mL) in 100 mL schlenk flask and the mixture was deaerated with Ar.  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (30 mg, 0.032 mmol, 0.05 eq.) and Xantphos (30 mg, 0.052 mmol, 0.08 eq.) were added to it, and the mixture was heated to  $100^\circ\text{C}$ . The mixture was stirred overnight. Reaction mixture was filtered and evaporated to dryness. The residue was purified by flash silica gel column chromatography (mixed solvent of dichloromethane and methanol; the gradient was determined automatically by the EPCLC AI-580S system). 3-((4-(((*tert*-butyldimethylsilyl)oxy)methyl)benzyl)(phenyl)amino)-6-(diethylamino)-9*H*-xanthen-9-one (**49**) was obtained as a yellow solid (120 mg, 30 %).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  0.10 (s, 6H), 0.93 (s, 9H), 1.21 (t, 6H,  $J = 7.0$  Hz), 3.43 (q, 4H,  $J = 7.1$  Hz), 4.71 (s, 2H), 5.07 (s, 2H), 6.40 (d, 1H,  $J = 2.2$  Hz), 6.60 (d, 1H,  $J = 2.2$  Hz), 6.66 (dd, 1H,  $J = 8.8, 2.2$  Hz), 6.75 (dd, 1H,  $J = 8.8, 2.2$  Hz), 7.25–7.27 (m, 1H), 7.32–7.67 (m, 6H), 7.42–7.46 (m, 2H), 7.93 (d, 1H,  $J = 8.8$  Hz), 7.98 (d, 1H,  $J = 8.8$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  -5.2, 12.7, 18.7, 26.1, 45.1, 56.8, 65.1, 96.6, 101.1, 109.3, 111.6, 112.2, 114.2, 126.3, 126.8, 127.0, 127.3, 127.9, 130.4, 137.0, 141.0, 146.9, 152.7, 153.4, 158.2, 158.9, 174.6. HRMS ( $\text{ESI}^+$ ): Calcd for  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 593.3199, Found, 593.3173 (-2.6 mmu).

Synthesis of *N*-ethyl-*N*-(6-((4-(hydroxymethyl)benzyl)(phenyl)amino)-9-(2-methyl-4-sulfophenyl)-3*H*-xanthen-3-ylidene)ethanaminium (**50**)

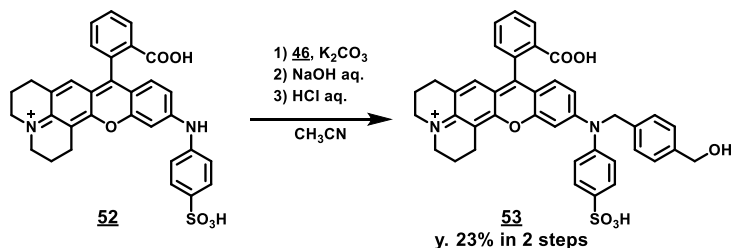


To a flame-dried flask flushed with Ar, compound **29** (390 mg, 1.68 mmol, 10 eq.) and anhydrous THF (10 mL) were added. The mixture was cooled to  $-78^\circ\text{C}$  and then 1 M *sec*-BuLi (151  $\mu\text{L}$ , 1.51 mmol, 9.0 eq.) was added to it. The solution was stirred for 15 min and compound **34** (100 mg, 0.168 mmol) in anhydrous THF (5 mL) was added to it. The mixture was stirred for 2 hr at  $-78^\circ\text{C}$ . The reaction was quenched by adding 2 N HCl aq. and the mixture was warmed to room temperature. The whole was extracted with dichloromethane. The organic layer was washed with brine and dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and evaporated to dryness. Then, the residue was dissolved in 2 N HCl aq. (2 mL) and  $\text{CH}_3\text{CN}$  (2 mL), and the mixture was heated at reflux and stirred for 1 hr. The reaction mixture was purified by preparative HPLC under the following conditions: A/B = 80/20 (0 min) to 0/100 (30 min) linear gradient, (solvent A:  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/ $\text{H}_2\text{O}$  = 80/20, 0.1% TFA). *N*-ethyl-*N*-(6-((4-(hydroxymethyl)benzyl)(phenyl)amino)-9-(2-methyl-4-sulfophenyl)-3*H*-xanthen-3-ylidene)ethanaminium (**50**) was obtained as a purple solid (75 mg, 70 %).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  1.30 (t, 6H,  $J = 7.0$  Hz), 2.08 (s, 3H), 3.70 (q, 4H,  $J = 7.1$  Hz), 4.57 (s, 2H), 5.23 (s, 2H), 6.93–6.97 (m, 2H), 6.99 (d, 1H,  $J = 2.2$  Hz), 7.10–7.16 (m, 2H), 7.21 (d, 1H,  $J = 9.5$  Hz), 7.29 (d, 1H,  $J = 8.1$  Hz), 7.35–7.46 (m, 7H), 7.50–7.53 (m, 2H), 7.86 (dd, 1H,  $J = 8.1, 1.5$  Hz), 7.92 (d, 1H,  $J = 1.5$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  12.8, 19.7, 47.2, 58.1, 64.8, 97.5, 100.2, 115.2, 115.7, 117.0, 117.1, 124.9, 128.2, 128.4, 128.6, 129.3, 129.4, 130.2, 131.7, 132.0, 132.9, 134.7, 136.3, 137.7, 142.6, 145.6, 148.4, 158.1, 158.4, 158.8, 159.9. HRMS ( $\text{ESI}^+$ ): Calcd for  $[\text{M}]^+$ , 633.2423, Found, 633.2440 (+1.7 mmu).



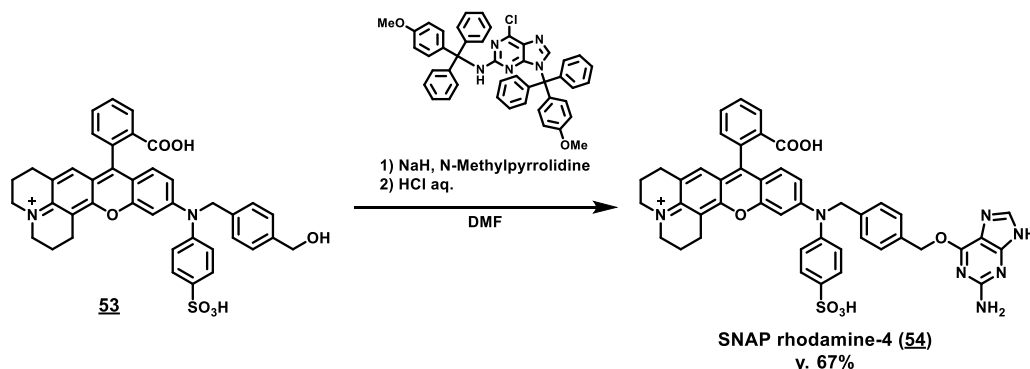
the following conditions: A/B = 80/20 (0 min) to 0/100 (30 min) linear gradient, (solvent A: H<sub>2</sub>O, 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/H<sub>2</sub>O = 80/20, 0.1% TFA). Crude product of 9-(2-carboxyphenyl)-12-((4-sulfophenyl)amino)-1,2,3,5,6,7-hexahydrochromeno[2,3-*f*]pyrido [3,2,1-*ij*]quinolin-4-ium (**52**) was obtained as a purple solid (50 mg).

Synthesis of 9-(2-carboxyphenyl)-12-((4-(hydroxymethyl)benzyl)(4-sulfophenyl)amino)-1,2,3,5,6,7-hexahydro chromeno[2,3-*f*]pyrido[3,2,1-*ij*]quinolin-4-ium (**53**)

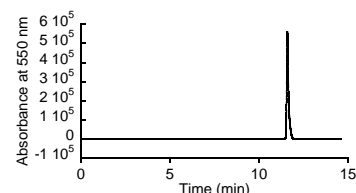


Crude compound **52** (22 mg) in acetonitrile (20 mL) was added compound **46** (60 mg, 0.19 mmol) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (54 mg, 0.39 mmol) and stirred overnight at 80°C. The reaction mixture was cooled to room temperature and added 0.1N NaOH aq. (10 mL). After stirring for 1 hr, 2N HCl aq. was added to acidify. The mixture was purified by preparative HPLC under the following conditions: A/B = 80/20 (0 min) to 0/100 (30 min) linear gradient, (solvent A: H<sub>2</sub>O, 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/H<sub>2</sub>O = 80/20, 0.1% TFA). 9-(2-carboxyphenyl)-12-((4-(hydroxymethyl)benzyl)(4-sulfophenyl)amino)-1,2,3,5,6,7-hexahydrochromeno[2,3-*f*]pyrido[3,2,1-*ij*]quinolin-4-ium (**53**) was obtained as a purple solid (14 mg, 23% in 2 steps). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 1.90–1.96 (m, 2H), 2.01–2.06 (m, 2H), 2.68 (t, 2H, *J* = 5.9 Hz), 2.96 (t, 2H, *J* = 6.3 Hz), 3.55–3.57 (m, 4H), 4.54 (s, 2H), 5.18 (s, 2H), 6.72 (s, 1H), 6.90 (dd, 1H, *J* = 8.8, 2.2 Hz), 6.96–6.99 (m, 2H), 7.28–7.33 (m, 5H), 7.40 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 7.72–7.82 (m, 2H), 7.89 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 8.29 (dd, 1H, *J* = 8.1, 1.5 Hz). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 20.5, 20.6, 21.5, 28.4, 52.0, 52.4, 57.5, 64.8, 100.9, 106.8, 115.5, 116.3, 116.4, 127.5, 127.8, 127.9, 128.1, 128.6, 129.3, 131.3, 131.3, 131.6, 132.2, 132.5, 133.8, 135.5, 136.8, 142.4, 145.5, 147.6, 154.4, 154.6, 156.5, 157.6, 159.4, 168.0. HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M]<sup>+</sup>, 687.2165, Found, 687.2171 (+0.6 mmu).

Synthesis of 12-((4-(((2-amino-9H-purin-6-yl)oxy)methyl)benzyl)(4-sulfophenyl)amino)-9-(2-carboxyphenyl)-1,2,3,5,6,7-hexahydrochromeno[2,3-*f*]pyrido[3,2-*i*]-quinolin-4-ium (SNAP rhodamine-4, **54**)



Compound **53** (10 mg, 0.015 mmol) in *N,N*-dimethylformamide (10 mL) was added NaH (15 mg, 0.30 mmol, 20 eq.) and stirred for 20 min at room temperature under Ar. Compound **40** (53 mg, 0.075 mmol, 5.0 eq.) and *N*-methylpyrrolidine (7.8  $\mu$ L, 0.075 mmol, 5.0 eq.) was added to the reaction mixture. After stirring for 72 hrs, the reaction mixture was added 2N HCl aq. and stirred for 15 min. The mixture was purified by preparative HPLC under the following conditions: A/B = 80/20 (0 min) to 0/100 (30 min) linear gradient, (solvent A: H<sub>2</sub>O, 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/H<sub>2</sub>O = 80/20, 0.1% TFA). **SNAP rhodamine-3 (51)** was obtained as a purple solid (8 mg, 67%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$  1.94–1.99 (m, 2H), 2.04–2.08 (m, 2H), 2.70 (t, 2H, *J* = 5.9 Hz), 3.00 (t, 2H, *J* = 5.9 Hz), 3.57–3.62 (m, 4H), 5.26 (s, 2H), 5.62 (s, 2H), 6.74 (s, 1H), 6.96–7.05 (m, 3H), 7.34–7.45 (m, 5H), 7.51 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz), 7.74–7.83 (m, 2H), 7.89 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 8.31 (d, 1H, *J* = 7.3 Hz), 8.36 (s, 1H). HRMS (ESI<sup>+</sup>): Calcd for [M]<sup>+</sup>, 820.2553, Found, 820.2523 (–3.0 mmu). HPLC analysis: eluent: A/B = 80/20 to 0/100, 15 min, linear gradient; solvent A: H<sub>2</sub>O, 0.1% TFA; solvent B: acetonitrile/H<sub>2</sub>O = 80/20, 0.1% TFA; flow rate, 1.0 mL/min; detection wavelength, 550 nm.





## 第六章

## 参考文献

1. Turro, N. J., Ramamurthy, V. & Scaiano, J. C. *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction*.
2. 井上晴夫, 高木克彦, 佐々木政子 & 朴鐘震. 光化学I.
3. 岩尾洋, 飯野正光 & 赤池昭紀. 実験薬理学 創薬研究のストラテジー 上.
4. Frangioni, J. In vivo near-infrared fluorescence imaging. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **7**, 626–634 (2003).
5. Rao, J., Dragulescu-Andrasi, A. & Yao, H. Fluorescence imaging in vivo: recent advances. *Curr. Opin. Biotechnol.* **18**, 17–25 (2007).
6. Lichtman, J. W. & Conchello, J.-A. Fluorescence microscopy. *Nat. Methods* **2**, 910–919 (2005).
7. Shimomura, O., Johnson, F. H. & Saiga, Y. Extraction, purification and properties of aequorin, a bioluminescent protein from the luminous hydromedusan, *Aequorea*. *J. Cell. Comp. Physiol.* **59**, 223–239 (1962).
8. Zimmer, M. GFP: from jellyfish to the Nobel prize and beyond. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2823–2832 (2009).
9. Meixner, A. J. The Nobel Prize in Chemistry 2014 for the development of super-resolved fluorescence microscopy. *Anal. Bioanal. Chem.* **407**, 1797–1800 (2015).
10. Betzig, E. *et al.* Imaging intracellular fluorescent proteins at nanometer resolution. *Science* (80-. ). **313**, 1642–1645 (2006).
11. Moerner, W. & Kador, L. Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2535–2538 (1989).
12. Hell, S. W. & Wichmann, J. Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy. *Opt. Lett.* **19**, 780 (1994).
13. Weissleder, R. & Pittet, M. J. Imaging in the era of molecular oncology. *Nature* **452**, 580–589 (2008).
14. *The Molecular Probes Handbook*.
15. Terai, T. & Nagano, T. Fluorescent probes for bioimaging applications. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **12**, 515–521 (2008).
16. Grynkiewicz, G., Poenie, M. & Tsien, R. Y. A new generation of Ca<sup>2+</sup> indicators with greatly improved fluorescence properties. *J. Biol. Chem.* **260**, 3440–3450 (1985).
17. Gee, K. R. *et al.* Chemical and physiological characterization of fluo-4 Ca(2+)-indicator dyes. *Cell Calcium* **27**, 97–106 (2000).
18. Paredes, R. M., Etzler, J. C., Watts, L. T., Zheng, W. & Lechleiter, J. D. Chemical calcium indicators. *Methods* **46**, 143–151 (2008).
19. Grienberger, C. & Konnerth, A. Imaging calcium in neurons. *Neuron* **73**, 862–85 (2012).
20. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*.
21. Gee, K. R. *et al.* Fluorogenic substrates based on fluorinated umbelliferones for continuous assays of phosphatases and beta-galactosidases. *Anal. Biochem.* **273**, 41–48 (1999).
22. Ray, R., Hauck, S., Kramer, R. & Benton, B. A convenient fluorometric method to study sulfur mustard-induced apoptosis in human epidermal keratinocytes monolayer microplate culture. *Drug Chem. Toxicol.* **28**, 105–116 (2005).
23. Kenmoku, S., Urano, Y., Kojima, H. & Nagano, T. Development of a highly specific rhodamine-based fluorescence probe for hypochlorous acid and its application to real-time imaging of phagocytosis. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 7313–7318 (2007).
24. Sakabe, M. *et al.* Rational design of highly sensitive fluorescence probes for protease and glycosidase based

- on precisely controlled spirocyclization. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 409–414 (2013).
25. Urano, Y. *et al.* Evolution of fluorescein as a platform for finely tunable fluorescence probes. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4888–4894 (2005).
  26. Steinberg, I. Z. Long-range nonradiative transfer of electronic excitation energy in proteins and polypeptides. *Annu. Rev. Biochem.* **40**, 83–114 (1971).
  27. Stryer, L. Fluorescence energy transfer as a spectroscopic ruler. *Annu. Rev. Biochem.* **47**, 819–846 (1978).
  28. de Silva, A. P., Gunnlaugsson, T. & Rice, T. E. Recent evolution of luminescent photoinduced electron transfer sensors. A review. *Analyst* **121**, 1759–1762 (1996).
  29. de Silva, A. P. *et al.* Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches. *Chem. Rev.* **97**, 1515–1566 (1997).
  30. Ueno, T. *et al.* Rational principles for modulating fluorescence properties of fluorescein. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14079–14085 (2004).
  31. Ueno, T., Urano, Y., Kojima, H. & Nagano, T. Mechanism-based molecular design of highly selective fluorescence probes for oxidative stress. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10640–10641 (2006).
  32. Kojima, H. *et al.* Detection and imaging of nitric oxide with novel fluorescent indicators: diaminofluoresceins. *Anal. Chem.* **70**, 2446–2453 (1998).
  33. Medintz, I. L. *et al.* Proteolytic activity monitored by fluorescence resonance energy transfer through quantum-dot-peptide conjugates. *Nat. Mater.* **5**, 581–589 (2006).
  34. Peng, X. *et al.* A nonfluorescent, broad-range quencher dye for Förster resonance energy transfer assays. *Anal. Biochem.* **388**, 220–228 (2009).
  35. Le Reste, L., Hohlbein, J., Gryte, K. & Kapanidis, A. N. Characterization of dark quencher chromophores as nonfluorescent acceptors for single-molecule FRET. *Biophys. J.* **102**, 2658–2568 (2012).
  36. Kushon, S. A. *et al.* Detection of DNA Hybridization via Fluorescent Polymer Superquenching. *Langmuir* **18**, 7245–7249 (2002).
  37. Beija, M., Afonso, C. A. M. & Martinho, J. M. G. Synthesis and applications of Rhodamine derivatives as fluorescent probes. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2410 (2009).
  38. Barnett, E. M., Zhang, X., Maxwell, D., Chang, Q. & Piwnica-Worms, D. Single-cell imaging of retinal ganglion cell apoptosis with a cell-penetrating, activatable peptide probe in an in vivo glaucoma model. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **106**, 9391–9396 (2009).
  39. Blum, G. *et al.* Dynamic imaging of protease activity with fluorescently quenched activity-based probes. *Nat. Chem. Biol.* **1**, 203–209 (2005).
  40. Myochin, T. *et al.* Development of a series of near-infrared dark quenchers based on Si-rhodamines and their application to fluorescent probes. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 4759–4765 (2015).
  41. Lee, J. *et al.* Combining SELEX Screening and Rational Design to Develop Light-Up Fluorophore–RNA Aptamer Pairs for RNA Tagging. *ACS Chem. Biol.* **5**, 1065–1074 (2010).
  42. Jeon, J., Lee, K. H. & Rao, J. A strategy to enhance the binding affinity of fluorophore-aptamer pairs for RNA tagging with neomycin conjugation. *Chem. Commun.* **48**, 10034–10036 (2012).
  43. Peng, T. & Yang, D. HKGreen-3: a rhodol-based fluorescent probe for peroxynitrite. *Org. Lett.* **12**, 4932–4935 (2010).
  44. Osborne, A. D. & Winkworth, A. C. Viscosity-dependent internal conversion in an aryl-substituted

- rhodamine dye. *Chem. Phys. Lett.* **85**, 513–517 (1982).
45. Osborne, D. Internal Conversion in the Rhodamine Dye , Fast Acid Violet 2R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **76**, 1638–1645 (1980).
  46. Tredwell, C. J. & Osborne, A. D. Viscosity Dependent Internal conversion in the rhodamine Dye, fast acid violet 2R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **76**, 1627–1637 (1980).
  47. 化学便覧 基礎編II.
  48. Murasecco-Suardi, P., Gassmann, E., Braun, A. M. & Oliveros, E. Determination of the Quantum Yield of Intersystem Crossing of Rose Bengal. *Helv. Chim. Acta.* **70**, 1760–1773 (1987).
  49. Frisch, M. J. *et al.* Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
  50. Rotkiewicz, K., Grellmann, K. H. & Grabowski, Z. R. Reinterpretation of the anomalous fluorescence of p-N,N-dimethylamino-benzonitrile. *Chem. Phys. Lett.* **19**, 315–318 (1973).
  51. Haidekker, M. A., Brady, T. P., Lichlyter, D. & Theodorakis, E. A. Effects of solvent polarity and solvent viscosity on the fluorescent properties of molecular rotors and related probes. *Bioorg. Chem.* **33**, 415–425 (2005).
  52. Rappoport, D. & Furche, F. Photoinduced intramolecular charge transfer in 4-(dimethyl)aminobenzonitrile-a theoretical perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1277–1284 (2004).
  53. Kwok, W. M. *et al.* A Determination of the Structure of the Intramolecular Charge Transfer State of 4-Dimethylaminobenzonitrile (DMABN) by Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **105**, 984–990 (2001).
  54. Amdursky, N., Gepshtein, R., Erez, Y. & Huppert, D. Temperature dependence of the fluorescence properties of thioflavin-T in propanol, a glass-forming liquid. *J. Phys. Chem. A* **115**, 2540–2548 (2011).
  55. Amdursky, N., Erez, Y. & Huppert, D. Molecular rotors: What lies behind the high sensitivity of the thioflavin-T fluorescent marker. *Acc. Chem. Res.* **45**, 1548–1557 (2012).
  56. Stsiapura, V. I., Maskevich, A. A., Tikhomirov, S. A. & Buganov, O. V. Charge transfer process determines ultrafast excited state deactivation of thioflavin T in low-viscosity solvents. *J. Phys. Chem. A* **114**, 8345–8350 (2010).
  57. Grabowski, Z. R., Rotkiewicz, K. & Rettig, W. Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures. *Chem. Rev.* **103**, 3899–4031 (2003).
  58. Stsiapura, V. I., Maskevich, A. A., Kuzmitsky, V. A., Turoverov, K. K. & Kuznetsova, I. M. Computational study of thioflavin T torsional relaxation in the excited state. *J. Phys. Chem. A* **111**, 4829–4835 (2007).
  59. Vogel, M., Rettig, W., Sens, R. & Drexhage, K. H. Structural relaxation of rhodamine dyes with different N-substitution patterns: A study of fluorescence decay times and quantum yields. *Chem. Phys. Lett.* **147**, 452–460 (1988).
  60. Rettig, W. Charge Separation in Excited States of Decoupled Systems - TICT Compounds and Implications Regarding the Development of New Laser Dyes and the Primary Process of Vision and Photosynthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **25**, 971–988 (1986).
  61. Glycerine Producers' Association. *Physical properties of glycerine and its solutions.*
  62. Terpe, K. Overview of tag protein fusions: from molecular and biochemical fundamentals to commercial systems. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **60**, 523–533 (2003).

63. Gautier, A. *et al.* An Engineered Protein Tag for Multiprotein Labeling in Living Cells. *Chem. Biol.* **15**, 128–136 (2008).
64. England, C. G., Luo, H. & Cai, W. HaloTag Technology: A Versatile Platform for Biomedical Applications. *Bioconjugate Chem.* **26**, 975–986 (2015).
65. Xue, L., Karpenko, I. A., Hiblot, J. & Johnsson, K. Imaging and manipulating proteins in live cells through covalent labeling. *Nat. Chem. Biol.* **11**, 917–923 (2015).
66. Komatsu, T. *et al.* Real-time measurements of protein dynamics using fluorescence activation-coupled protein labeling method. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 6745–6751 (2011).
67. Sun, X. *et al.* Development of SNAP-Tag Fluorogenic Probes for Wash-Free Fluorescence Imaging. *ChemBioChem* **12**, 2217–2226 (2011).
68. Mizukami, S., Watanabe, S., Hori, Y. & Kikuchi, K. Covalent protein labeling based on noncatalytic  $\beta$ -Lactamase and a designed FRET substrate. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 5016–5017 (2009).
69. Mizukami, S., Watanabe, S., Akimoto, Y. & Kikuchi, K. No-wash protein labeling with designed fluorogenic probes and application to real-time pulse-chase analysis. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 1623–1629 (2012).
70. Watanabe, S., Mizukami, S., Hori, Y. & Kikuchi, K. Multicolor protein labeling in living cells using mutant  $\beta$ -lactamase-tag technology. *Bioconjugate Chem.* **21**, 2320–2326 (2010).
71. Hori, Y., Nakaki, K., Sato, M., Mizukami, S. & Kikuchi, K. Development of Protein-Labeling Probes with a Redesigned Fluorogenic Switch Based on Intramolecular Association for No-Wash Live-Cell Imaging. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 5611–5614 (2012).
72. Chen, Y. *et al.* Coumarin-Based Fluorogenic Probes for No-Wash Protein Labeling. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 13785–13788 (2014).
73. Jing, C. & Cornish, V. W. A fluorogenic TMP-tag for high signal-to-background intracellular live cell imaging. *ACS Chem. Biol.* **8**, 1704–1712 (2013).
74. Hori, Y. *et al.* Development of fluorogenic probes for quick No-Wash live-cell imaging of intracellular proteins. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 12360–12365 (2013).
75. Liu, T.-K. *et al.* A Rapid SNAP-Tag Fluorogenic Probe Based on an Environment-Sensitive Fluorophore for No-Wash Live Cell Imaging. *ACS Chem. Biol.* **9**, 2359–2365 (2014).
76. Lukinavičius, G. *et al.* A near-infrared fluorophore for live-cell super-resolution microscopy of cellular proteins. *Nat. Chem.* **5**, 132–139 (2013).
77. Grimm, J. B. *et al.* A general method to improve fluorophores for live-cell and single-molecule microscopy. *Nat. Methods* **12**, 4–7 (2015).
78. 明珍琢也 博士論文.
79. Los, G. V *et al.* HaloTag: A novel protein labeling technology for cell imaging and protein analysis. *ACS Chem. Biol.* **3**, 373–382 (2008).
80. Jacquier, V., Prummer, M., Segura, J.-M., Pick, H. & Vogel, H. Visualizing odorant receptor trafficking in living cells down to the single-molecule level. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **103**, 14325–14330 (2006).
81. Nguyen, Q. T. & Tsien, R. Y. Fluorescence-guided surgery with live molecular navigation-a new cutting edge. *Nat. Rev. Cancer* **13**, 653–662 (2013).
82. Urano, Y. *et al.* Rapid cancer detection by topically spraying a  $\gamma$ -glutamyltranspeptidase-activated

- fluorescent probe. *Sci. Transl. Med.* **3**, 110ra119 (2011).
83. van Dam, G. M. *et al.* Intraoperative tumor-specific fluorescence imaging in ovarian cancer by folate receptor- $\alpha$  targeting: first in-human results. *Nat. Med.* **17**, 1315–1319 (2011).
  84. Pacher, P., Beckman, J. S. & Liaudet, L. Nitric oxide and peroxynitrite in health and disease. *Physiol. Rev.* **87**, 315–424 (2007).
  85. Kushida, Y., Nagano, T. & Hanaoka, K. Silicon-substituted xanthene dyes and their applications in bioimaging. *Analyst* **140**, 685–695 (2015).
  86. 平田智也 博士論文.
  87. Kamiya, M. & Johnsson, K. Localizable and highly sensitive calcium indicator based on a BODIPY fluorophore. *Anal. Chem.* **82**, 6472–6479 (2010).
  88. Becke, A. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **38**, 3098–3100 (1988).
  89. Becke, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* **98**, 1372–1377 (1993).
  90. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648–5652 (1993).
  91. Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **37**, 785–789 (1988).
  92. Kamiya, M. *et al.*  $\beta$ -Galactosidase fluorescence probe with improved cellular accumulation based on a spirocyclized rhodol scaffold. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 12960–12963 (2011).
  93. Dickinson, B. C., Huynh, C. & Chang, C. J. A palette of fluorescent probes with varying emission colors for imaging hydrogen peroxide signaling in living cells. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 5906–5915 (2010).
  94. Sauers, R. R., Husain, S. N., Piechowski, A. P. & Bird, G. R. Shaping the absorption and fluorescence bands of a class of efficient, photoactive chromophores: synthesis and properties of some new 3H-xanthen-3-ones. *Dye. Pigment.* **8**, 35–53 (1987).
  95. Shi, J., Zhang, X. & Neckers, D. C. Xanthenes: fluorone derivatives. 1. *J. Org. Chem.* **57**, 4418–4421 (1992).
  96. Piao, W. *et al.* Development of azo-based fluorescent probes to detect different levels of hypoxia. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 13028–13032 (2013).
  97. Wu, L. & Burgess, K. Synthesis and spectroscopic properties of rosamines with cyclic amine substituents. *J. Org. Chem.* **73**, 8711–8 (2008).

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、本学博士課程において御指導ならびに御教授を賜りました東京大学大学院薬学系研究科薬品代謝化学教室の浦野泰照教授に深く感謝を申し上げます。お忙しい中貴重なお時間をディスカッションに割いていただきました。そのディスカッションの中では、自分が思いもよらなかった新たな視点でのご指摘・ご助言を数多くいただき、研究を大きく進展させることができました。また、自由に実験ができる環境を与えていただきましたこと、心より御礼申し上げます。

本学修士課程において御指導ならびに御教授を賜りました同教室の長野哲雄名誉教授に深く感謝いたします。長野先生にご指導賜りました修士課程時代の実験技術・知識が礎となり、博士課程での研究を推し進める原動力となりました。退官後も進路等の相談に親身に乘っていただいたこと、深く感謝を申し上げます。

また、6年間の研究生活において直接御指導頂きました同教室の花岡健二郎准教授に深く感謝致します。花岡先生の下での研究を通して、実験・研究の楽しさを存分に味わうことができました。強情な私を最後まで見捨てずに辛抱強くご指導をいただきましたこと、深く感謝を申し上げます。

同教室の上野匡助教に深く感謝を申し上げます。光化学に関するディスカッションでは様々な専門的知識をご教授くださいました。上野先生との研究に関するディスカッションや、それ以外の他愛もない会話も日々の楽しみでした。

同教室の小松徹助教に深く感謝を申し上げます。お忙しい中でも快く実験手技をご指導いただきました。小松先生の幅広い知識と、将来を見通す視野の広さは常に私の憧れでした。

同研究室の寺井琢也助教に深く感謝を申し上げます。寺井先生のご助言は常に的確であり、研究の方針を決定する上で大きな力となりました。

SNAP-tag タンパク質を譲っていただき、また有機合成ルートなどにもご助言を頂きました東京大学大学院薬学系研究科生体情報学教室の神谷真子講師に深く感謝を申し上げます。

計算化学的手法についてご指導・ご助言をいただきました東京大学大学院薬学系研究科基礎有機化学教室の内山真伸教授、並びに同教室の吉田健吾博士、金井美紗衣博士に深く感謝を申し上げます。私の研究が進展する大きなきっかけになりました。

フェムト秒時間分解吸収スペクトルの測定を行っていただきました理研田原分子分光研究室の田原太平主任研究員、及び竹内佐年博士、田原進也氏に深く感謝を申し上げます。*N*-Ph rhodamine 類の失活過程について理解を深めることができました。

ドッキングシミュレーションを行っていただきました東京大学創薬機構の多田幸雄氏に深く感謝を申し上げます。**MM** 法の理論についてもご指導を頂き、知識を深めることができました。

共に励まし合い、共に研究に励んだ薬品代謝化学教室員の皆様及び先輩の方々に感謝致します。皆様と過ごしたこの 6 年間は私にとって非常に刺激的で有意義な日々でした。特に私の研究の礎を築いて頂きました明珍琢也博士に深く感謝いたします。実験手技や研究の進め方等、様々なことを参考にさせていただきました。また、事務手続きや研究費の管理等において非常にお世話になりました研究員の羽賀瑞恵氏に深く感謝を申し上げます。

互いに切磋琢磨した薬品代謝化学教室の同期の伊藤央樹氏、鏡味優氏、高橋翔大氏並びに江川寛氏、明珍碧氏に深く感謝申し上げます。皆様とのディスカッション、食事や他愛のない会話など、過ごしたすべての時間が楽しく、研究を遂行する上で不可欠でした。非常に優秀な同期の皆さんに囲まれ、私も成長する機会を持つことができましたと思います。

最後になりますが、遠い東京に住んでいる私をいつも気にかけて、励まし、本当に長い学生生活を支えて頂きました家族に、心より感謝を申し上げます。

2015 年 3 月

東京大学大学院薬学系研究科

薬品代謝化学教室

岩木 慎平