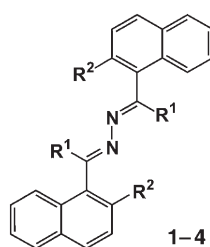


Molekularer Mechanismus der Festkörperfluoreszenz des organischen Pigments Yellow 101 und seiner Derivate**

Andreas Dreuw,* Jürgen Plötner, Lisa Lorenz,
Josef Wachtveitl, Juste E. Djanhan, Jürgen Brüning,
Thomas Metz, Michael Bolte und Martin U. Schmidt*

Viele organische Farbstoffe, die in Lösung fluoreszieren (z. B. Fluorescein), verlieren diese Eigenschaft beim Übergang in den kristallinen Zustand. Pigment Yellow 101 (P.Y.101, **2**; $R^1 = H$, $R^2 = OH$) ist das einzige kommerzielle organische gelbe Pigment, das auch im kristallinen Zustand fluoresziert.^[1,2] P.Y.101 ist bereits seit 1899 bekannt und wird seit Jahrzehnten industriell produziert. Verwendet wird es beispielsweise zum Färben von Viskose, für Druckfarben und Künstlerfarben. Die Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften der Derivate **1** ($R^1 = R^2 = H$), **3** ($R^1 = H$, $R^2 = OCH_3$) und **4** ($R^1 = CH_3$, $R^2 = OH$) offenbart jedoch ein ungewöhnliches Verhalten: Während die Pigmente **1** und **3** weder in Lösung noch im Festkörper fluoreszieren, zeigt Pigment **4** genauso wie **2** eine starke Fluoreszenz in Lösung und im Festkörper (Tabelle 1).

Dies ist aus zwei Gründen bemerkenswert: 1) Die Verbindungen **2** und **4** zeigen



Fluoreszenz, obwohl eine empirische Regel besagt, dass Verbindungen mit OH-Gruppen normalerweise nicht fluoreszieren. Im hier untersuchten Fall fluoreszieren genau die Pigmente, die OH-Gruppen enthalten. 2) Die Fluoreszenz bleibt auch im kristallinen Zustand erhalten, obwohl **4** kurze intermolekulare Abstände im Kristall aufweist, was zu einer Fluoreszenzlöschung führen sollte.^[3] Um den Einfluss der OH-Gruppen auf die Fluoreszenz der Pigmente zu verstehen, haben wir ausführliche quantenchemische Rechnungen mithilfe der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) durchgeführt. Im Folgenden werden wir uns auf die Darstellung der Resultate für die Pigmente **1** und **2** konzentrieren; für **3** und **4** wurden analoge Resultate erhalten.

Die berechneten Grundzustandsgeometrien der Moleküle **1** und **2** in der Gasphase stimmen sehr gut mit den Kristallstrukturdaten überein (siehe Hintergrundinformationen). Elektronische Anregung in den tiefsten optisch erlaubten Zustand ergibt in allen Pigmentmolekülen eine Angleichung

Tabelle 1: Kristallstrukturdaten und Fluoreszenzeigenschaften der Pigmente 1–4.

	1	2	3	4
R^1	H	H	H	CH ₃
R^2	H	OH	OCH ₃	OH
Fluoreszenz in Lösung	nein	ja	nein	ja
Fluoreszenz im Kristall	nein	stark	nein	stark
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$C2/c$
Z (Moleküle/Elementarzelle)	2	2	2	4
Abstand der Molekülmitten [Å]	6.085	6.114	7.007	3.863

der Bindungslängen bei N–N-Einfach-, C–N-Doppel- und C–C-Einfachbindungen der Bisazomethin-Einheit, d. h. einen Übergang der C=N–N=C-Einheit zu einem C≡N≡N≡C-Motiv (siehe Hintergrundinformationen). Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der einzelnen Moleküle wurden ebenfalls berechnet und mit gemessenen Spektren verglichen, wie am Beispiel von **2** in Abbildung 1 gezeigt ist. Die berechneten Anregungsenergien wurden hierbei um 77 nm zu kleineren Wellenlängen (d. h. zu höheren Energien) verschoben, sodass der energetisch niedrigste erlaubte, berechnete Übergang mit dem experimentell gemessenen 0→0-Übergang der energetisch niedrigsten Bande übereinstimmt. Die gute Übereinstimmung von theoretischem und experimentellem Spektrum ist in diesem Fall verblüffend. Die experimentell beobachtete Absorptionsbande bei 413 nm (λ_{\max}) zeigt eine deutliche Schwingungsfeinstruktur, die auf eine Schwingungsmoden mit einer Frequenz von etwa 1400 cm⁻¹ hindeutet (Abbildung 1), die bei dem optischen Übergang angeregt wird. Diese Frequenz entspricht einem typischen Wert für eine symmetrische Streckerschwingung ν_s der Bisazomethin-Substruktur. Dies stimmt auch mit der Änderung der Gleichgewichtsgeometrien beim Übergang vom Grundzustand in den optisch erlaubten Zustand (S_1 im Fall von Pigment **2**) überein (siehe Hintergrundinformationen).

Zur Beantwortung der Frage, warum die Verbindungen **2** und **4** fluoreszieren, die Pigmente **1** und **3** jedoch nicht,

[*] Dr. A. Dreuw, Dipl.-Chem. J. Plötner, Dipl.-Chem. L. Lorenz, Prof. Dr. J. Wachtveitl
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt
Marie Curie-Straße 11, 60439 Frankfurt/Main (Deutschland)
Fax: (+49) 69-798-29709
E-mail: andreas.dreuw@theochem.uni-frankfurt.de
Dipl.-Chem. J. E. Djanhan, J. Brüning, Dr. M. Bolte, Prof. Dr. M. U. Schmidt
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt
Marie Curie-Straße 11, 60439 Frankfurt/Main (Deutschland)
Fax: (+49) 69-798-29235
E-mail: m.schmidt@chemie.uni-frankfurt.de
Dr. T. Metz
Clariant GmbH
Div. Pigments & Additives
Pigments Research, G 834
65926 Frankfurt/Main (Deutschland)

[**] A.D. wird von der Deutschen Forschungsgemeinschaft als Emmy Noether-Stipendiat gefördert. Die Autoren danken Antje Lemanczyk und Uwe Jobstmann (Clariant) für Synthesen, Dr. Jürgen Glinne-mann und Dr. Chunhua Hu (Universität Frankfurt) für Kristallisationen und Edith Alig (Universität Frankfurt) für Röntgenpulverdiagramme.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Tabelle 2: Anregungsenergien (Wellenlängen λ /nm) und Oszillatorstärken (in Klammern) sowie der Charakter der Übergänge für die fünf energetisch niedrigsten angeregten Zustände von **1–4**, berechnet mit TDDFT/BP86/DZP.

	1		2		3		4	
	λ_{ex} (osc)	Charakter	λ_{ex} (osc)	Charakter	λ_{ex} (osc)	Charakter	λ_{ex} (osc)	Charakter
S_1	532 (0.00)	$n \rightarrow \pi^*$	510 (0.69)	$\pi \rightarrow \pi^*$	559 (0.00)	$n \rightarrow \pi^*$	506 (0.41)	$\pi \rightarrow \pi^*$
S_2	479 (0.76)	$\pi \rightarrow \pi^*$	469 (0.00)	$\pi \rightarrow \pi^*$	494 (0.62)	$\pi \rightarrow \pi^*$	480 (0.00)	$\pi \rightarrow \pi^*$
S_3	452 (0.00)	$\pi \rightarrow \pi^*$	416 (0.00)	$\pi \rightarrow \pi^*$	464 (0.00)	$\pi \rightarrow \pi^*$	402 (0.00)	$\pi \rightarrow \pi^*$
S_4	399 (0.00)	$\pi \rightarrow \pi^*$	413 (0.00)	$\pi \rightarrow \pi^*$	429 (0.00)	$\pi \rightarrow \pi^*$	401 (0.00)	$\pi \rightarrow \pi^*$
S_5	371 (0.00)	$\pi \rightarrow \pi^*$	409 (0.00)	$n \rightarrow \pi^*$	383 (0.00)	$\pi \rightarrow \pi^*$	391 (0.00)	$n \rightarrow \pi^*$

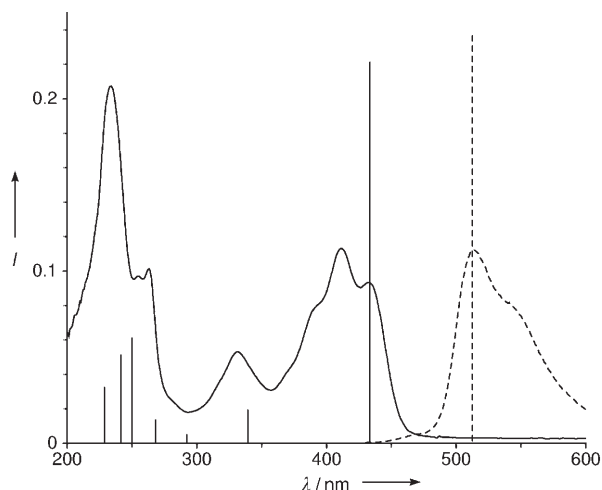


Abbildung 1. Vergleich des gemessenen Absorptions- (durchgezogene Linie) und Fluoreszenzspektrums (gestrichelte Linie) mit den zugehörigen berechneten Übergängen (vertikale Linien) von **2**. Die berechneten Wellenlängen sind in diesem Bild alle um 77 nm zu kleineren Wellenlängen verschoben worden (siehe Text).

wurden von allen Verbindungen die angeregten Zustände berechnet (Tabelle 2). In Abbildung 2 sind die relevanten Zustände und die entsprechenden Molekülorbitale dargestellt. Im Fall von **1** und **3** entspricht der energetisch tiefste angeregte Zustand S_1 einem optisch verbotenen $n\pi^*$ -Zustand,

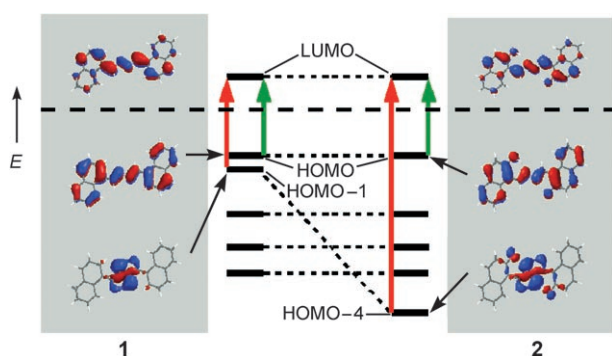


Abbildung 2. Energiediagramme der relevanten Molekülorbitale, die an dem erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang (grün) und dem verbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang (rot) der Pigmente **1** und **2** beteiligt sind. In **2** wird das n-Orbital der freien Elektronenpaare durch die Wasserstoffbrücken stark stabilisiert, sodass der zugehörige angeregte $n\pi^*$ -Zustand bei deutlich höherer Energie als der $\pi\pi^*$ -Zustand liegt. Die Länge der Pfeile entspricht nicht den Anregungsenergien der entsprechenden Übergänge (siehe Text).

der hauptsächlich als Folge eines HOMO–1→LUMO-Übergangs charakterisiert werden kann (roter Pfeil). Der zweitniedrigste Zustand S_2 entspricht einem optisch erlaubten $\pi\pi^*$ -Zustand, der beinahe ausschließlich als Folge einer HOMO→LUMO-Anregung (grüner Pfeil) gesehen werden kann. Erstaunlicherweise ist die HOMO–1→LUMO-Anregung energetisch günstiger als die HOMO→LUMO-Anregung; dies erklärt sich aus der Beimischung zusätzlicher Anregungen in die Wellenfunktion des $n\pi^*$ -Zustands, sodass dessen Energie deutlich herabgesetzt wird. In **2** und **4** hingegen liefert der erlaubte HOMO→LUMO-Übergang den energetisch tiefsten Zustand S_1 . Der optisch verbotene $n\pi^*$ -Zustand ist nur noch der fünftiefste Zustand S_5 , weil die freien Elektronenpaare des Stickstoffatoms durch die Wasserstoffbrücken der OH-Gruppen stabilisiert werden, sodass die Energie des n-Orbitals herabgesetzt wird und die Anregungsenergie des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs deutlich steigt. Die Reihenfolge der angeregten Zustände ist also die Ursache für die unterschiedlichen Fluoreszenzeigenschaften der Pigmente **1–4** in Lösung.

Damit Fluoreszenzlöschung in den Pigmenten **1** und **3** möglich ist, muss es einen geeigneten Reaktionspfad auf der Potentialenergiehyperfläche des angeregten Zustands geben, der von dem erlaubten S_2 -Zustand ($\pi\pi^*$) zum optisch verbotenen S_1 -Zustand ($n\pi^*$) führt. Da dieser Pfad sehr wahrscheinlich einer Schwingungsmoden entspricht, wurden verschiedene Moden getestet. Dabei stellte sich nur die CNN-Winkeldeformationsschwingung als relevant heraus. In Abbildung 3 sind die berechneten Potentialenergiekurven der drei niedrigsten angeregten Zustände entlang des CNN-Winkels gezeigt. Die Geometrie des optisch erlaubten S_2 -Zustands ($\pi\pi^*$) wurde entlang dieser Koordinate nochmals energieminiert. Man erkennt, dass bei kleiner werdenden CNN-Winkeln der dunkle S_1 -Zustand stark destabilisiert wird (d.h. die Energie ansteigt) und er schließlich den S_2 -Zustand bei einem CNN-Winkel von 108° schneidet. Selbst wenn man eine sehr niedrige Schwingungsfrequenz von nur 300 cm^{-1} annimmt, liegt bereits das zweite Schwingungsniveau des angeregten S_2 -Zustands über der Zustandskreuzung, wie in Abbildung 3 skizziert. Daher wird jede Schwingungsmoden, die CNN-Deformationsschwingungs-Charakter aufweist, zu einer Zustandskreuzung führen. Aufgrund einfacher geometrischer Überlegungen kann man außerdem erwarten, dass die CNN-Winkeldeformation sehr stark an die Franck-Condon-aktive symmetrische Streckschwingung der Bisazomethineinheit gekoppelt ist. Dadurch wird eine sehr effiziente Fluoreszenzlöschung in den Pigmenten **1** und **3** ermöglicht.

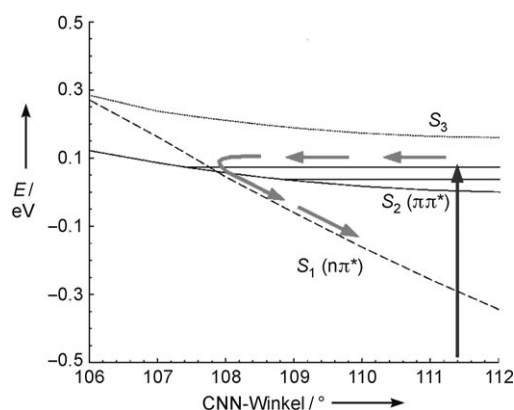


Abbildung 3. Berechnete Potentialenergiekurven für **1** entlang der CNN-Winkeldeformation. Da eine Kurvenkreuzung zwischen dem optisch erlaubten $\pi\pi^*$ (S_2)-Zustand und dem verbotenen $n\pi^*$ (S_1)-Zustand auftritt, entspricht diese Schwingungsmoden einem effizienten Reaktionspfad für eine Fluoreszenzlöschung in **1** (graue Pfeile).

Um zu verstehen, warum die Fluoreszenzeigenschaften von **1–4** bei der Kristallisation erhalten bleiben, wurden die Kristallstrukturen röntgenographisch bestimmt.^[4] Informationen über Strukturdetails und Unterschiede in den Molekülkonformationen finden sich in den Hintergrundinformationen. Die Verbindungen **1–3** haben eine isostrukturelle Anordnung der Moleküle im Kristall. Die Abstände zwischen den Molekülzentren betragen 6–7 Å (Tabelle 1). In Abbildung 4 ist die Kristallstruktur des unsubstituierten Derivats **1** dargestellt. Gitterenergieberechnungen zeigen deutlich, dass die CNN-Winkeldeformation auch im Kristall möglich ist: Ersetzt man in einem Kristall von **1** oder **3**, der aus Molekülen mit Grundzustandsgeometrie besteht, eines dieser Moleküle durch ein Molekül mit der Geometrie des angeregten Zustands (CNN-Winkel 108°, d.h. nahe der Kreuzung der S_1 - und S_2 -Zustände), so sinkt die Gitterenergie um 0,2 kJ mol⁻¹. Mit anderen Worten: Die Schwingung, die für die Fluoreszenzlöschung verantwortlich ist, wird durch das Kristallgitter nicht erschwert, sondern im Gegenteil sogar leicht begünstigt. Daher bleiben die nichtfluoreszierenden Pigmente **1** und **3** auch im Kristall nichtfluoreszierend.

Die Kristallstruktur von **4** unterscheidet sich von denen der Pigmente **1–3**. In dieser Struktur sind die Moleküle beinahe exakt übereinander gestapelt, was einen sehr kleinen intermolekularen Abstand von nur 3,86 Å zur Folge hat (Abbildung 5). Laut einer Regel, die von Langhals et al.^[3] aufgestellt wurde, hängt das Auftreten von Festkörperfluoreszenz stark von den intermolekularen Abständen im Kristall ab. Demnach wird die Fluoreszenz gelöscht, wenn der intermolekulare Abstand zwischen den Chromophoren kleiner als 5–6 Å ist, weil dann die Exzitonen verstärkt an die Phononen im Kristall koppeln können, was typischerweise eine Fluoreszenzlöschung durch Elektronentransfer (ET) zur Folge hat. Die beobachtete Festkörperfluoreszenz widerspricht dieser Regel: Pigment **4** zeigt starke Festkörperfluoreszenz, obwohl der Abstand der Molekülmitten nur 3,86 Å beträgt.

Eine ET-Löschung kann hier jedoch mit größter Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden: Berechnet man mithilfe eines zuletzt vorgeschlagenen Hybrid-Verfahrens^[5] die

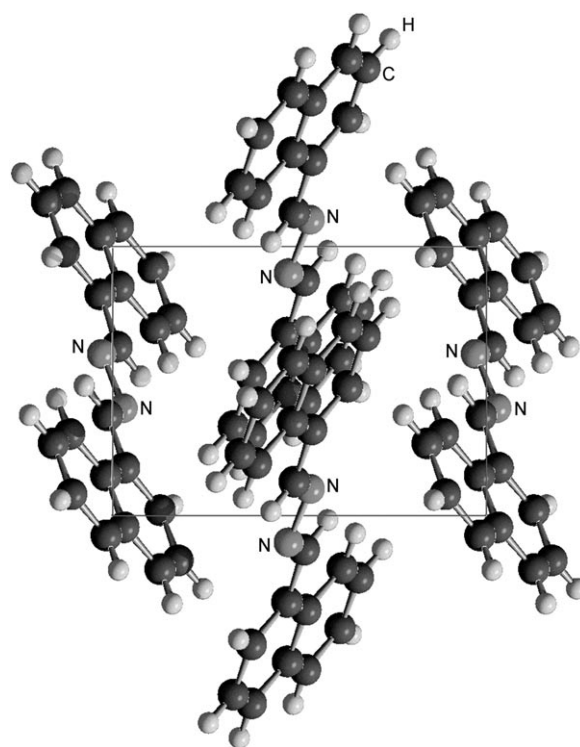


Abbildung 4. Kristallstruktur der unsubstituierten Verbindung **1**. SCHAKAL-Graph,^[11] Blickrichtung [001], *a*-Achse horizontal, *b*-Achse vertikal.

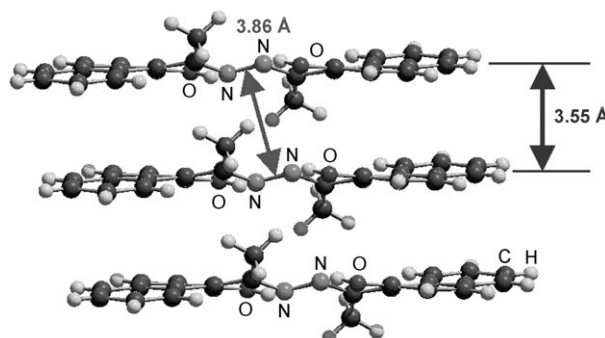


Abbildung 5. Ausschnitt aus der Kristallstruktur des stark fluoreszierenden Pigments **4**. Auffallend sind die kurzen intermolekularen Abstände und die ausgeprägte Stapelung der planaren Moleküle im Kristall.

angeregten Zustände von Pigment-Dimeren in der relativen Anordnung der Kristallstruktur, so zeigt sich deutlich, dass die notwendigen angeregten Charge-Transfer(CT)-Zustände energetisch nicht zugänglich sind: Der niedrigste CT-Zustand des Dimers von **4** hat eine Anregungsenergie von etwa 3,0 eV (413 nm) und liegt damit energetisch höher als der optisch erlaubte Zustand. Wegen dieser Befunde kann das Auftreten der Festkörperfluoreszenz bei Pigment Yellow 101 (**2**) und seinem Derivat **4** als molekulare Eigenschaft, die im Kristall erhalten bleibt, verstanden werden.

Wir haben hier dargelegt, warum die Pigmente **1–4** empirischen Regeln für Festkörperfluoreszenz widersprechen. Es wurde gezeigt, dass die optisch erlaubten Zustände von **2** und **4** ihre Energie nur durch Fluoreszenz abgeben können,

während die entsprechenden Zustände von **1** und **3** entlang einer In-Plane-Deformationsschwingung der Bisazomethin-Gruppe effizient in einen energetisch tiefer liegenden, optisch verbotenen $n\pi^*$ -Zustand zerfallen können. Dies ist auch im Kristallgitter möglich. Ein Elektronentransfer zu Nachbarmolekülen im Festkörper konnte als möglicher Reaktionspfad für Fluoreszenzlöschung ausgeschlossen werden. Es konnte gezeigt werden, dass das Fluoreszenzverhalten von Pigment Yellow 101 und seinen Derivaten im Kristall nicht durch Unterschiede in den Kristallstrukturen hervorgerufen wird, sondern eine molekulare Eigenschaft ist, die im Festkörper erhalten bleibt. Außerdem wurde nachgewiesen, dass die O–H...N-Wasserstoffbrücken für die Fluoreszenz essenziell sind. Dies legt die Synthese neuer Fluoreszenzpigmente auf Basis von substituierten β -Naphtholen nahe. Erste Resultate zeigen, dass in der Tat sämtliche derartigen Pigmente eine starke Festkörperfluoreszenz aufweisen.

Experimentelles

Synthesen und Kristallisation: **1–4** wurden durch Kondensation von Hydrazin mit dem entsprechenden Formyl- oder Acetylnaphthalin-Derivat synthetisiert.^[6] Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer erhitzten verdünnten Lösung von **1** in CH₃OH/C₂H₅OH (1:1) erhalten; für **2** wurde DMF benutzt, für **3** und **4** Xylol/Mesitylen (1:1).

UV/Vis-Spektren wurden mit einem Specord-S100-Spektralphotometer von Analytik Jena aufgenommen. Die Konzentration von **2** in Dichlormethan (LiChrosolv, Merck) war 3 μ M, um eine optische Dichte von 0.1 (bei 411 nm) zu erhalten. Das Spektrum wurde im Vergleich zu reinem Dichlormethan aufgenommen, wobei eine Integrationszeit von 38 ms über 100 Messungen verwendet wurde. Fluoreszenzspektren wurden mit einem Cary-Eclipse-Fluoreszenzspektrometer von Varian gemessen. Für **2** betrug die Anregungswellenlänge 410 nm, und das Spektrum wurde bei einer hohen PMT-Spannung (800 V) mit einer Messgeschwindigkeit von 120 nm min⁻¹ aufgenommen.

Die Rechnungen wurden mit dem Programmpaket TURBO-MOLE durchgeführt.^[7] Die Grund- und angeregten Zustände wurden mit DFT bzw. TDDFT berechnet,^[8,9] wobei das BP86-Funktional in Verbindung mit dem Doppel-zeta-Basisatz mit Polarisationsfunktionen (DZP) verwendet wurde.^[10] Eine ausführliche Funktional/Basisatz-Studie wurde durchgeführt; sie soll an anderer Stelle veröffentlicht werden. Gitterenergieminimierungen: DREIDING-Kraftfeld, mit eigens entwickelten Kraftfeldparametern für die C=N- und N–N-Bindungslängen, C–C=N- und C=N–N-Bindungswinkel sowie C–C=N–N- und C=C–C=N-Diederwinkel, um die Kristallstruktur von **2** mit Molekülen in der Grundzustandsgeometrie exakt zu reproduzieren.

Eingegangen am 23. Mai 2005,
veränderte Fassung am 2. August 2005

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Farbstoffe/
Pigmente · Festkörperstrukturen · Fluoreszenz ·
UV/Vis-Spektroskopie

[1] W. Herbst, K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 570.

[2] Es gibt einige andere organische und metallorganische Verbindungen, die ebenfalls Festkörperfluoreszenz zeigen, z.B. Diketopyrrolopyrrol-Farbstoffe (siehe Lit. [3]), Tris(8-hydroxychinolin)aluminium(III) (siehe z.B. C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl.*

Phys. Lett. **1987**, *51*, 913–915; M. Brinkmann, G. Gadret, M. Muccini, C. Taliani, N. Masciocchi, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5147–5157), 3,4,6-Triphenyl- α -pyron (K. Hirano, S. Minakata, M. Komatsu, J. Mizuguchi, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 4868–4871) und 2-(ortho-Hydroxyaryl)azole (A. Graness, G. Graness, *Z. Phys. Chem.* **1986**, *267*, 173–179), aber unseres Wissens wird bislang keine dieser Verbindungen industriell als Pigment verwendet.

[3] H. Langhals, T. Potrawa, H. Nöth, G. Linti, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 497–499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28* 478–480.

[4] Kristallographische Daten für **1**: C₂₂H₁₆N₂, *M* = 308.37 g mol⁻¹, monoklin, Raumgruppe *P*₂/n (Nr. 14), *a* = 8.4352(14) Å, *b* = 6.0856(14) Å, *c* = 15.742(3) Å, β = 91.977(13)°, *V* = 807.6(3) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.268 g cm⁻³, *T* = –173 °C, 8623 gemessene Reflexe, 1577 unabhängige Reflexe (*R*_{int} = 0.268), 932 Reflexe mit *I* > 2(*I*) wurden für die Verfeinerung verwendet. *R* = 0.097, *wR*₂ = 0.164, GOF = 0.880. Kristallographische Daten für **2**: C₂₂H₁₆N₂O₂, *M* = 340.37 g mol⁻¹, monoklin, Raumgruppe *P*₂/n (Nr. 14), *a* = 8.4400(6) Å, *b* = 6.1140(6) Å, *c* = 16.0146(11) Å, β = 91.565(6)°, *V* = 826.08(12) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.368 g cm⁻³, *T* = –100 °C, 12959 gemessene Reflexe, 2384 unabhängige Reflexe (*R*_{int} = 0.054), 2088 Reflexe mit *I* > 2(*I*) wurden für die Verfeinerung verwendet. *R* = 0.052, *wR*₂ = 0.140, GOF = 1.053. Kristallographische Daten für **3**: C₂₄H₂₀N₂O₂, *M* = 368.42 g mol⁻¹, monoklin, Raumgruppe *P*₂/n (Nr. 14), *a* = 10.2314(11) Å, *b* = 7.0071(7) Å, *c* = 13.2469(15) Å, β = 100.993(8)°, *V* = 932.28(17) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.312 g cm⁻³, *T* = –173 °C, 8654 gemessene Reflexe, 2120 unabhängige Reflexe (*R*_{int} = 0.048), 1768 Reflexe mit *I* > 2(*I*) wurden für die Verfeinerung verwendet. *R* = 0.045, *wR*₂ = 0.112, GOF = 1.044. Kristallographische Daten für **4**: C₂₄H₂₀N₂O₂, *M* = 368.42 g mol⁻¹, monoklin, Raumgruppe *C*2/c (Nr. 15), *a* = 30.985(4) Å, *b* = 3.8628(3) Å, *c* = 14.4975(14) Å, β = 94.831(8)°, *V* = 1729.0(3) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.415 g cm⁻³, *T* = –173 °C, 10746 gemessene Reflexe, 1968 unabhängige Reflexe (*R*_{int} = 0.071), 1558 Reflexe mit *I* > 2(*I*) wurden für die Verfeinerung verwendet. *R* = 0.048, *wR*₂ = 0.109, GOF = 1.035. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationzentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) unter den Hinterlegungsnummern CCSD-268945 (**1**), CSD-268942 (**2**), CSD-268944 (**3**) und CSD-268943 (**4**) angefordert werden. Für **2** siehe auch: D. Guo, J. Li, J. Xie, C. Duan, Q. Meng, *Chin. J. Inorg. Chem.* **2002**, *18*, 1215–1220.

[5] A. Dreuw, M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4007–4016.

[6] a) N. Schapiro, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1933**, *66*, 1103–1106; b) E. R. Blout, R. M. Gofstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 13–16; c) S. S. Mathur, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1975**, 2479–2483; d) R. K. Sharma, J. P. Tandon, *J. Prakt. Chem.* **1980**, *322*, 161–168.

[7] TURBOMOLE Version 5.6, a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; b) M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104–111; c) H. Weiss, R. Ahlrichs, M. Häser, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 1262–1270.

[8] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, **1989**.

[9] M. E. Casida in *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I* (Hrsg.: D. P. Chon), World Scientific, Singapore, **1995**, S. 155–192.

[10] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406; c) T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2823–2833.

[11] E. Keller, *SCHAKAL99*, Universität Freiburg, **1999**.