

# Design organischer optoelektronischer Materialien durch laterale Borylsubstitution

Mark Elbing und Guillermo C. Bazan\*

Bor · Fluoreszenz · Konjugation · Moleküldesign · Organische Elektronik

Anreize für die Forschung an optoelektronischen organischen Materialien mit spezifischer Funktion liefern mögliche Anwendungen in emittierenden Bauelementen, Sensoren, Schaltkreisen und Solarzellen.<sup>[1]</sup> Die organischen Pendants der traditionellen anorganischen Halbleiter versprechen eine einfachere Verarbeitbarkeit, flexible Strukturen, geringe Herstellungskosten und die Integration in wässrige Medien.<sup>[2]</sup> Kleine Moleküle zeichnen sich durch definierte Molekülstrukturen aus, die durch ausgereifte chemische Verfahren in hoher Reinheit hergestellt und durch Sublimation im Hochvakuum auf Substraten abgeschieden werden können. Üblicherweise haben konjugierte Polymere bessere Glasbildungs- und mechanische Eigenschaften und können aus der Lösung oder sogar durch Tintenstrahldruck verarbeitet werden. Andererseits sind die entstehenden Strukturen weniger perfekt, und man erhält polydisperse Molmassenverteilungen. Die Topologie kleiner Moleküle kann so gesteuert werden, dass amorphe Materialien entstehen, die auch durch Lösungsverfahren abgeschieden werden können.<sup>[3]</sup>

Die organische Chemie verfügt über vielzählige eigenschaftsmodifizierende Gruppen und präparative Methoden, mit deren Hilfe sich die Produkteigenschaften genau einstellen lassen. Es gibt Leitlinien dafür, wie man intrinsische Eigenschaften wie Emissionsfarbe, Elektronenaffinität, Ionisierungsenergie, Multiplizität des angeregten Zustandes sowie Orientierung und Abstand der einzelnen Moleküle zueinander verändern kann, indem man Substituenten in  $\pi$ -konjugierte Gerüste einführt.<sup>[1]</sup> Erste organische elektronische Bauelemente sind zwar mittlerweile auf den Markt gebracht worden,<sup>[4]</sup> es bleibt aber noch reichlich Raum für weitere Verbesserungen. Im Blickpunkt stehen dabei die Emissionseffizienz des Festkörpers, die Ladungsträgerbeweglichkeit und die Langzeitstabilität des Bauteils unter Einsatzbedingungen.

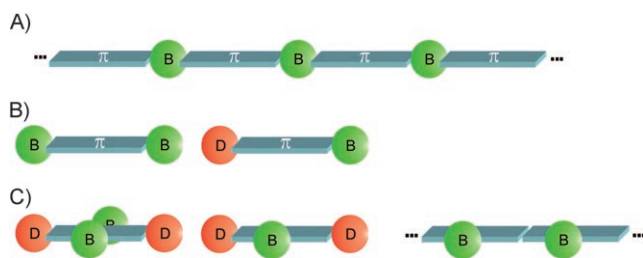
In diesem Highlight präsentieren wir aktuelle Erkenntnisse zur Modifizierung von Eigenschaften durch die Einführung elektronenarmer, dreifach koordinierter Borylsub-

stituenten in ein elektronisch konjugiertes Netzwerk.<sup>[5–8]</sup> Bor hat ein freies  $p_z$ -Orbital und ist somit ein starker  $\pi$ -Elektro-nenakzeptor, der zu einer ausgeprägten Delokalisation fähig ist.<sup>[9]</sup> Diese Eigenschaft macht den Borylsubstituenten jedoch auch anfällig für nucleophile Angriffe. Somit ist auch kinetische Stabilität erforderlich, um die Synthese zu erleichtern und die Langzeitstabilität der resultierenden Materialien zu erhöhen. Wittig und Herwig beschrieben schon 1955 die optischen Eigenschaften von Borverbindungen mit aromatischen Substituenten, allerdings waren die untersuchten Moleküle nicht stabil.<sup>[10]</sup> Später demonstrierten Williams und Mitarbeiter bei Kodak, dass eine Mesityl- statt einer Phenylsubstitution am Boratom die Stabilität erhöht, da die Methylgruppen an den *ortho*-Positionen sterisch schützend wirken. Solche Verbindungen ergeben in Lösung eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute ( $\Phi_{\text{LiqF}}$ ).<sup>[11]</sup>

Seit den 1990er Jahren konzentrierte sich die Forschung auf die Einführung von Borylgruppen in organische Strukturen für Anwendungen wie nichtlineare Optik,<sup>[12]</sup> Zweiphotonenabsorption,<sup>[13]</sup> Lumineszenz,<sup>[14]</sup> organische elektronische Bauelemente,<sup>[15]</sup> Fluoridsensoren<sup>[16]</sup> und die Saccharid-Detektion.<sup>[17]</sup> Die Einführung in Polymergerüste ergibt Materialien, die lumineszieren und deren Farbe einstellbar ist.<sup>[18]</sup> Es wurde eine Reihe von Phenyl- und Thiophenoligomeren für Anwendungen in organischen Elektrolumineszenzbauelementen synthetisiert.<sup>[15]</sup> Die resultierenden Materialien können zwei Funktionen ausüben: Entweder wirken sie als elektronentransportierende Schichten oder als emittierende Komponente. Verbindungen auf Thiophenbasis wurden auch für die Weißlichtemission verwendet.<sup>[15c]</sup>

Borylfunktionalisierte Chromophore wurden bisher im Allgemeinen gemäß zwei Strukturprinzipien aufgebaut: 1) Bor kann als Bestandteil des  $\pi$ -konjugierten Systems in die Hauptkette eingeführt werden (Abbildung 1 A). Bei diesem Ansatz ist die Verwendung von zwei Borvalenzen für die Bildung des Grundgerüsts erforderlich; 2) die Borylsubstituenten werden entweder in Push-pull-Systemen an einem Ende der Moleküllängsachse oder an beiden Enden platziert (Abbildung 1 B). Innerhalb dieser Molekülstrukturen fungiert die Borylgruppe im Wesentlichen als Akzeptoreinheit, die das  $\pi$ -System erweitern kann. Dem hier vorgestellten, neuen Aufbauprinzip folgend, werden die Borylsubstituenten hingegen nun in seitlicher Position am  $\pi$ -konjugierten Gerüst angebracht (Abbildung 1 C), woraus neuartige Eigenschaften resultieren.<sup>[5–8]</sup>

[\*] Dr. M. Elbing, Prof. Dr. G. C. Bazan  
Departments of Chemistry & Biochemistry and Materials  
Center for Polymers and Organic Solids  
University of California  
Santa Barbara, CA 93106-5090 (USA)  
Fax: (+1) 805-893-5270  
E-Mail: bazan@chem.ucsb.edu

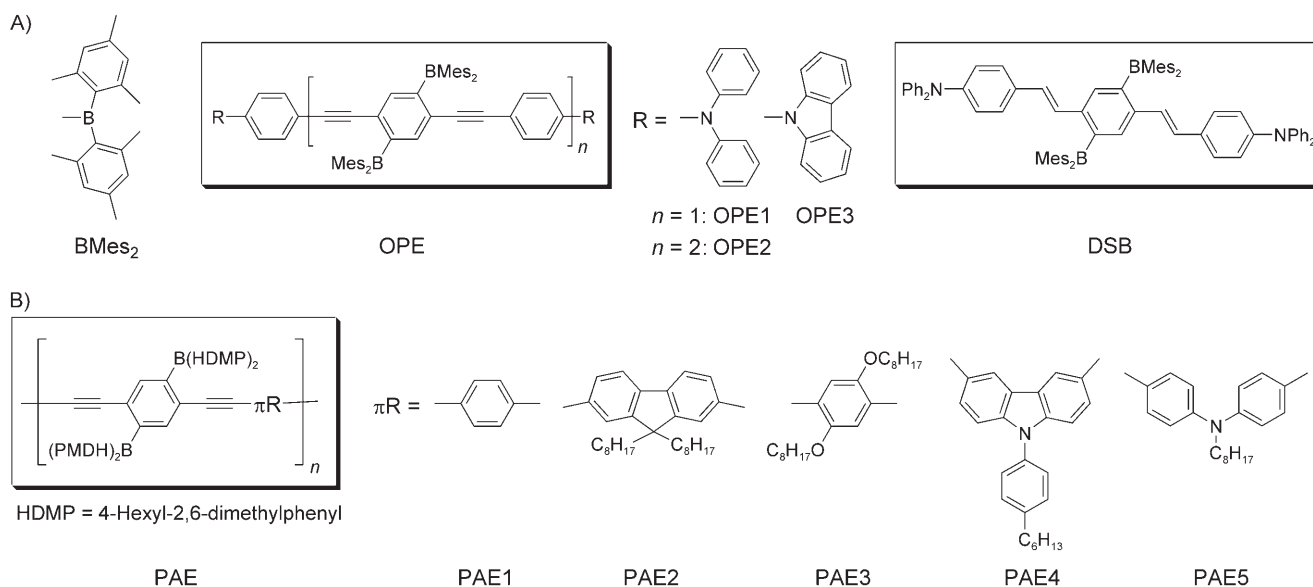


**Abbildung 1.**  $\pi$ -Konjugierte Systeme mit der Borylgruppe A) innerhalb der Polymerkette, B) in terminaler/en Position(en) und C) in lateralen Positionen. D = Donorgruppe, B = Borylgruppe.

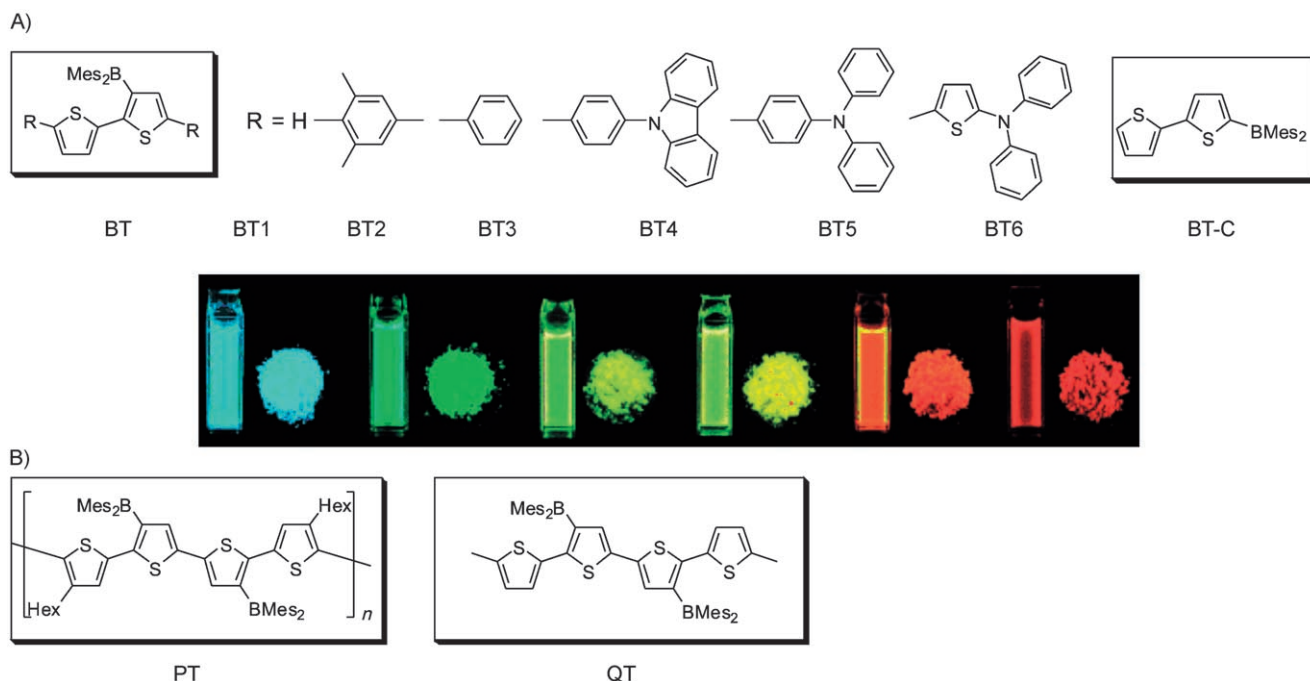
Ein Beispiel für dieses Aufbauprinzip sind Oligo(phenylenethynylene) und Distyrylbenzole mit Bis(mesityl)bor-Substituenten am inneren Ring oder an den inneren Ringen des Molekülgerüsts nach Yamaguchi et al. (Abbildung 2A).<sup>[5]</sup> Aus präparativer Sicht ist es interessant, dass  $\text{BMes}_2$  die Sonogashira-Kreuzkupplungen nicht stört und dass eine chromatographische Reinigung möglich ist.<sup>[12c]</sup> Diese Materialien sind an der Luft und in Wasser stabil; thermische Stabilität wird bis ca. 400 °C beobachtet. Sie ergeben eine Fluoreszenzquantenausbeute von bis zu  $\Phi_{\text{LiqF}} = 0.99$  in Lösung und von  $\Phi_{\text{SolF}} = 0.9$  in durch Schleuderbeschichtung hergestellten Filmen. Erwähnenswert ist, dass für die Erfassung aller in den Filmen emittierten Photonen eine Photometerkugel verwendet wird, eine Technik, die für die Festkörperbestimmung entscheidend ist und nicht häufig von Synthetikern angewendet wird. Die strukturelle Charakterisierung von OPE1 ergibt eine nichtplanare Anordnung der drei miteinander verknüpften Phenylringe, was auf die sterische Wirkung von  $\text{BMes}_2$  zurückgeführt werden kann. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass durch die  $\text{BMes}_2$ -Substitution wirksame intermolekulare Abstandhalter eingeführt werden, die die starke intermolekulare Kopplung in kondensierter Phase verringern. Die hohe Emissionseffizienz

in Lösung kann daher auf das Material im Festkörper übertragen werden, ein wichtiger erster Schritt für eine gute Leistungsfähigkeit als emittierende Komponente. Verbindungen mit ähnlichen  $\pi$ -konjugierten Netzwerken, jedoch mit den kleineren Cyan-Elektronenakzeptoren oder den sperrigen Triisopropylsilylsubstituenten zeigen im Feststoff eine beachtliche Selbstlöschung. Die elektronischen und sterischen Eigenschaften von  $\text{BMes}_2$  wirken somit bei der Optimierung der Emissionseffizienz zusammen. Des Weiteren kann durch die Modifizierung der terminalen Gruppen die Emissionsfarbe von Grün bis Rot variiert werden. Die bei OPE1 beobachteten solvatochromen Verschiebungen sprechen jedoch für eine Beteiligung der Umgebung. Derartige Störungen sind vermutlich auf Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und den Donorendgruppen zurückzuführen; dieses Detail konnte bisher jedoch noch nicht vollständig geklärt werden. Yamaguchi und Mitarbeiter demonstrierten, dass die Borylsubstitution auch bei den verwandten Poly(arylenethynylenen) sinnvoll ist (PAE1–PAE5 in Abbildung 2B).<sup>[6]</sup> Durch die Verwendung von Bis(4-hexyl-2,6-dimethylphenyl)boryl ( $\text{B(HDMP)}_2$ ) statt  $\text{BMes}_2$  konnte die Löslichkeit der Polymere verbessert werden. Palladium-Kreuzkupplungen unter Verwendung von 1,4-Diethynyl-2,5-diborylbenzol und verschiedenen Diiodarenen ergaben die in Abbildung 2B gezeigte strukturelle Vielfalt. Wie für die entsprechenden Oligomere wurden auch für die PAEs hohe  $\Phi_{\text{LiqF}}$ - und  $\Phi_{\text{SolF}}$ -Werte gefunden.

Es wurde auch ein einzelner  $\text{BMes}_2$ -Substituent an der 3-Position und damit in Nachbarstellung zur Interthiophenbindung in Bithiophenen mit verschiedenen Donorsubstituenten eingeführt, um 3-Boryl-2,2'-bithiophene herzustellen (BT1–BT6 in Abbildung 3A).<sup>[7]</sup> Ausgehend von 5,5'-Dibrom-3-dimesitylboryl-2,2'-bithiophen wurde das  $\pi$ -konjugierte Gerüst durch palladiumkatalysierte Kupplungen aufgebaut. BT1–BT6 sind an der Luft und in Wasser stabil und unempfindlich gegen Erhitzen. In BT1 hat das Bithiophen einen



**Abbildung 2.** Strukturen von A) Oligo(phenylenethynylenen) (OPEs) und den Distyrylbenzolderivaten (DSBs) und von B) Poly(arylenethynylenen) (PAEs) mit lateraler Borylsubstitution nach Yamaguchi et al.<sup>[5,6]</sup> Mes = Mesityl.



**Abbildung 3.** Strukturen von A) den 3-Boryl-2,2'-bithiophenen (BT, BT1–BT6) und BT-C zusammen mit einem Photo von BT1–BT6 in Lösung und im Festkörper unter Bestrahlung bei  $\lambda = 365$  nm;<sup>[7]</sup> B) Struktur des BMes<sub>2</sub>-substituierten Polythiophens (PT) und eines entsprechenden Quaterthiophens (QT).<sup>[8]</sup>

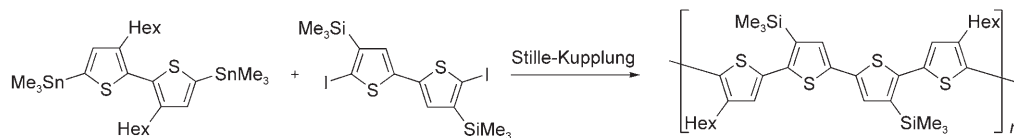
Diederwinkel von 56°, der auf die sterisch überfrachtete Umgebung des Boratoms zurückzuführen sein könnte. Wie die OPEs und DSBs zeigen auch BT1–BT6  $\Phi_{\text{Liqf}}$ -Werte von bis zu 0.93. Bemerkenswerterweise verringert sich die Quantenausbeute der Filme gegenüber den Messwerten in Lösung um höchstens 33 %. Die stärksten Donoren verursachen die größten Unterschiede in den Emissionseffizienzen. Außerdem wurden große Stokes-Verschiebungen für BT1–BT6 beobachtet, die für die Verringerung der Selbstlöschung der BT1–BT6-Fluoreszenz verantwortlich sein könnten, da die durch entartete resonante Fluoreszenzenergietransferschritte verursachte Migration angeregter Zustände minimiert werden würde. Die Chancen, Stellen zu finden, die eine Löschung bewirken, würden damit minimiert; es sind allerdings noch weitere Untersuchungen zu diesem Aspekt erforderlich. Die Beobachtung, dass BT-C eine geringere Stokes-Verschiebung (3500 cm<sup>-1</sup>) aufweist als BT1 (5990 cm<sup>-1</sup>), verdeutlicht, welche großen Auswirkungen die Position der Borylsubstituenten hat. Die Emissionsfarbe lässt sich durch die Verwendung unterschiedlicher  $\pi$ -Donorsysteme in BT1–BT6 über den gesamten sichtbaren Bereich des Spektrums variieren; dies bietet zusammen mit der effizienten Festkörperemission die Möglichkeit, diese Verbindungen in Emissionsfarbdisplays einzusetzen.

Jäkle und Mitarbeiter berichteten kürzlich über die in Abbildung 3B dargestellten Polythiophenderivate mit BMes<sub>2</sub>-Substitution.<sup>[8]</sup> Im Unterschied zum Synthesansatz von Yamaguchi et al., der auf borylsubstituierte Monomere setzt, basiert die Strategie von Jäkle et al. auf einer Funktionalisierung im Anschluss an die Polymerisation (Schema 1). Zuerst wurde durch Stille-Kupplung ein Trimethylsilyl(TMS)-substituiertes Polythiophen aufgebaut. Anschlie-

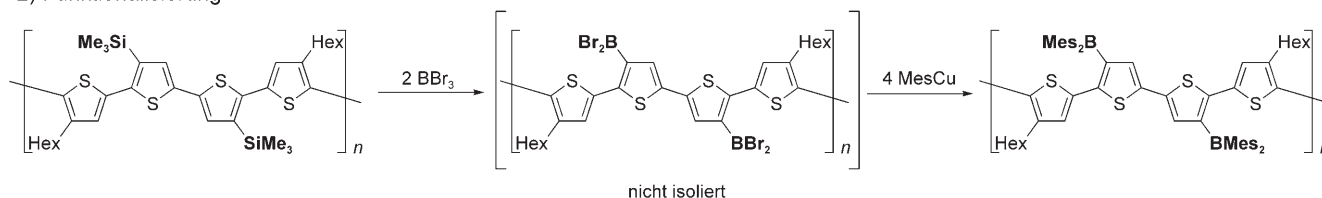
ßend wurde die TMS-Gruppe mithilfe von BBr<sub>3</sub> quantitativ durch BBr<sub>2</sub> ersetzt.<sup>[19]</sup> Nucleophile Verdrängung des Bromids in situ mittels Mesitylkupfer liefert das vollständig substituierte BMes<sub>2</sub>-Polymer. Diese Methode könnte einen vielseitigen Zugang zu elektronenarmen borylsubstituierten Polymeren und anderen makromolekularen Strukturen eröffnen. PT ist stabil an der Luft und in Wasser – wichtige Eigenschaften für die Herstellung von Bauelementen. In der Quaterthiophen-Modellverbindung in Abbildung 3B sind die Thiophenringe nahezu coplanar angeordnet, trotz der BMes<sub>2</sub>-Substituenten. Cyclovoltammetrische Untersuchungen von PT ergaben zwei quasireversible Reduktionspeaks und belegten, dass der elektronenziehende Charakter von BMes<sub>2</sub> das Reduktionspotential gegenüber dem des silylierten Analogons verringert.

DFT-Rechnungen an OPE1, BT1 und QT zufolge ist das HOMO über das  $\pi$ -konjugierte Grundgerüst delokalisiert, wohingegen das LUMO stärkere Anteile vom freien p<sub>z</sub>-Orbital des Boratoms enthält. Da das p<sub>z</sub>-Orbital von Bor stärker am angeregten Zustand als am Grundzustand beteiligt ist, kann die Emissionswellenlänge über die Stärke der Donorsubstituenten reguliert werden (Abbildung 3A). Die Verbindungen von Jäkle und Yamaguchi et al. teilen diese elektronische Eigenschaft, es bestehen jedoch beträchtliche Strukturunterschiede. Während die Bithiophen-Modellverbindung BT1 einen Interthiophenwinkel von 56° aufweist, liegt im QT eine deutlich stärker coplanare Anordnung (15°) vor (Abbildung 4). In BT1 liegt der Winkel zwischen der Ebene, die von der Thiopheneinheit mit dem BMes<sub>2</sub>-Rest aufgespannt wird, und der Ebene, in der die Mesityl-*ipso*-Kohlenstoffatome und das C3-Atom des Thiophenrings liegen (gelbe Fläche in Abbildung 4), bei 21°. Im QT beträgt der

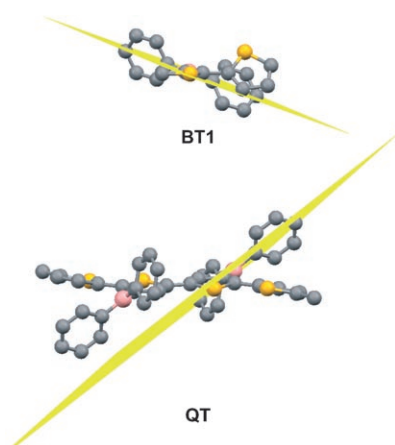
## 1) Polymerisation



## 2) Funktionalisierung



**Schema 1.** Methode nach Jäkle et al. für die nachträgliche Funktionalisierung eines Polymers mit Borylseitengruppen.<sup>[8,19]</sup>



**Abbildung 4.** Molekülstrukturen von BT1 und QT. Alle Wasserstoffatome und die Methylgruppen des BMes<sub>2</sub>-Substituenten wurden weggelassen. Die gelb dargestellte Ebene wird vom C3-Atom, das den BMes<sub>2</sub>-Substituenten trägt, und den zwei *ipso*-Kohlenstoffatomen an den Mesitylsubstituenten aufgespannt. In BT1 ist ein Thiophenring fehlgeordnet, und es ist nur die Struktur mit der höheren Besetzung (0.73) dargestellt. Rosa B, gelb S, grau C.<sup>[20]</sup>

entsprechende Winkel 41°. Eine stärker coplanare Anordnung ermöglicht eine bessere Konjugation des p<sub>z</sub>-Orbitals des Boratoms mit dem größeren  $\pi$ -Netzwerk. Es ist noch unklar, in welchem Maße BMes<sub>2</sub> eine coplanare oder eine verdrehte Anordnung begünstigt und ob Kristallpackungskräfte die bevorzugten mittleren Konformationen verändern können und so zu falschen Interpretationen der Strukturpräferenz in Lösung führen. Auf jeden Fall verringert der Einbau von BMes<sub>2</sub> eindeutig die intermolekularen Wechselwirkungen im Festkörper und ermöglicht die Entwicklung stark emittierender Feststoffe. Die Tatsache, dass PT niedrige Reduktionspotentiale aufweist, macht diese Art von Materialien interessant für die Herstellung neuer elektronentransportierender Materialien; allerdings könnte die Sperrigkeit von BMes<sub>2</sub> die elektronische Interchromophor-Kopplung und somit die Mobilität der Ladungsträger verringern.<sup>[21]</sup> Machbarkeitsstudien für diese neuen Materialien in funktionie-

renden organischen Bauelementen stehen zwar noch aus, aber man kann schon jetzt davon ausgehen, dass der laterale Einbau kinetisch inerte elektronenarmer Borsubstituenten in  $\pi$ -konjugierte Oligomere oder Polymere richtungweisend für das zukünftige Moleküldesign sein wird.

Online veröffentlicht am 14. Dezember 2007

- [1] Aktuelle Veröffentlichungen über organische Elektronik: a) K. Müllen, U. Scherf, *Organic Light-Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; b) Themenheft über organische Elektronik und Optoelektronik: *Chem. Rev.* **2007**, 107(4), 923–1386.
- [2] B. Liu, G. C. Bazan, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4467–4476.
- [3] Y. Shirota in *Organic Light-Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications* (Hrsg.: K. Müllen, U. Scherf), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, S. 245–264.
- [4] R. Harrop, R. Das, *Organic Electronics Forecasts, Players and Opportunities*, Far Field House, Cambridge, **2006**.
- [5] C.-H. Zhao, A. Wakamiya, Y. Inukai, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15934–15935.
- [6] C.-H. Zhao, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Macromolecules* **2007**, 40, 3898–3900.
- [7] A. Wakamiya, K. Mori, S. Yamaguchi, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4351–4354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4273–4276.
- [8] H. Li, A. Sundaraman, K. Venkatasubbaiah, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5792–5793.
- [9] a) W. Kaim, A. Schulz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 611–612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 615–616; b) A. Schulz, W. Kaim, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1863–1868; c) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3051–3056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2927–2931; d) C. D. Entwistle, T. B. Marder, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4574–4585; e) F. Jäkle, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1107–1121.
- [10] G. Wittig, W. Herwig, *Chem. Ber.* **1955**, 88, 962–976.
- [11] a) P. J. Grisdale, J. L. R. Williams, M. E. Glogowski, B. E. Babb, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 544–549; b) J. C. Doty, B. Babb, P. J. Grisdale, M. Glogowski, J. L. R. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 38, 229–236.
- [12] Zum Beispiel: a) Z. Yuan, N. J. Taylor, T. B. Marder, I. D. Williams, S. K. Kurtz, L.-T. Cheng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1489–1492; b) M. Lequan, R. M. Lequan, K. C. Ching, *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 997–999; c) C. Branger, M. Lequan, R. M. Lequan, M. Barzoukas, A. Fort, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 555–

- 558; d) Z. Yuan, N. J. Taylor, R. Ramachandran, T. B. Marder, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, *10*, 305–316; e) Z. Yuan, C. D. Entwistle, J. C. Collings, D. Albesa-Jovè, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, N. J. Taylor, H. M. Kaiser, D. E. Kaufmann, S.-Y. Poon, W.-Y. Wong, C. Jordin, S. Fathallah, A. Boucekkine, J.-F. Halet, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2758–2771.
- [13] Zum Beispiel: a) Z.-Q. Liu, Q. Fang, D.-X. Cao, D. Wang, G.-B. Xu, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2933–2936; b) M. Charlot, L. Porrès, C. D. Entwistle, A. Beeby, T. B. Marder, M. Blanchard-Desce, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 600–606.
- [14] Zum Beispiel: a) B. Y. Lee, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8577–8578; b) B. Y. Lee, S. Wang, M. Putzer, G. P. Bartholomew, X. Bu, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3969–3970; c) R. Stahl, C. Lambert, C. Kaiser, R. Wortmann, R. Jakober, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2358–2370; d) L. Weber, V. Werner, I. Domke, H.-G. Stämmler, B. Neumann, *Dalton Trans.* **2006**, 3777–3784.
- [15] Zum Beispiel: a) T. Noda, Y. Shirota, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9714–9715; b) H. Doi, M. Kinoshita, K. Okumoto, Y. Shirota, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1080–1089; c) W. L. Jia, X. D. Feng, D. R. Bai, Z. H. Lu, S. Wang, G. Vamvounis, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 164–170; d) W. L. Jia, M. J. Moran, Y.-Y. Yuan, Z. H. Lu, S. Wang, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3326–3333; e) M. Mazzeo, V. Vitale, F. D. Sala, M. Anni, G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, R. Cingolani, G. Gigli, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 34–39.
- [16] Zum Beispiel: a) M. Nicolas, B. Fabre, G. Marchand, J. Simonet, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1703–1710; b) S. Yamaguchi, T. Shirasaka, S. Akiyama, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8816–8817; c) Y. Kubo, M. Yamamoto, M. Ikeda, M. Takeuchi, S. Shinkai, S. Yamaguchi, K. Tamao, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2082–2086; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2036–2040; d) Z.-Q. Liu, M. Shi, F.-Y. Li, Q. Fang, Z.-H. Chen, T. Yi, C.-H. Huang, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5481–5484; e) X. Y. Liu, D. R. Bai, S. Wang, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5601–5604; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5475–5478.
- [17] Zum Beispiel: a) E. Pringsheim, E. Terpetschnig, S. A. Piletsky, O. S. Wolfbeis, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 865–868; b) E. Shoji, M. S. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3383–3384; c) E. Shoji, M. S. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12486–12493.
- [18] Zum Beispiel: a) N. Matsumi, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10776–10777; b) N. Matsumi, M. Miyata, Y. Chujo, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4467–4469; c) H. Kobayashi, N. Sato, Y. Ichikawa, M. Miyata, Y. Chujo, T. Matsuyama, *Synth. Met.* **2003**, *135–136*, 393–394; d) A. Sundararaman, M. Victor, R. Varughese, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13748–13749.
- [19] a) Y. Qin, G. Cheng, A. Sundararaman, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12672–12673; b) Y. Qin, G. Cheng, O. Achara, K. Parab, F. Jäkle, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7123–7131.
- [20] Die cif-Files wurden für BT1 vom Cambridge Crystallographic Data Centre und für QT aus den Hintergrundinformationen von Lit. [8] erhalten. CCDC 629218 enthält die zusätzlichen kristallographischen Daten für diesen Artikel. Diese Daten können kostenfrei vom Cambridge Crystallographic Data Centre über folgende Adresse bezogen werden: [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).
- [21] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J. L. Bredas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926–952.