

# Lumineszenz eines Platin(II)-Komplexes in gelierenden Nanofasern und elektrolumineszierenden Filmen\*\*

Cristian A. Strassert,\* Chen-Han Chien, Maria D. Galvez Lopez, Dimitrios Kourkoulos, Dirk Hertel, Klaus Meerholz und Luisa De Cola\*

Triplettemitter auf Basis von Pt<sup>II</sup>-Komplexen finden seit einiger Zeit großes Interesse.<sup>[1]</sup> Sie können Aggregate oder Excimere bilden, wodurch sich ihre Emissionsspektren gegenüber jenen der isolierten Komplexe verändern und sich ihre Quantenausbeuten üblicherweise verringern.<sup>[2]</sup> Excimeremission kann zwar zur Erzeugung von weißem Licht aus organischen Leuchtdioden genutzt werden,<sup>[3]</sup> ist aber ungünstig für Anwendungen, die eine hohe Farbreinheit voraussetzen. Terpyridinliganden<sup>[4]</sup> und die analogen N<sup>+</sup>C<sup>-</sup>N- und N<sup>+</sup>N<sup>+</sup>C<sup>-</sup>-Liganden<sup>[5]</sup> wurden schon an Pt<sup>II</sup>-Zentren koordiniert, was zu neutralen sowie einfach und doppelt geladenen Spezies führte, von denen einige stark lumineszieren. Aus Pt<sup>II</sup>-Komplexen wurden bereits supramolekulare Strukturen hergestellt, z.B. Nanodrähte, Nanoblätter und polymere Mesophasen, die interessante optische Eigenschaften haben.<sup>[6]</sup>

Bei der Untersuchung von organischen Gelbildnern und Hydrogelbildnern mit einem niedrigen Molekulargewicht<sup>[7]</sup> wurde der Mechanismus der Gelbildung als supramolekularer Effekt erkannt, bei dem die einzelnen Fasern (in der Regel

mit einer Länge im Mikro- und einem Durchmesser im Nanometerbereich) durch unidirektionale Selbstorganisation in Lösung gebildet werden.<sup>[8]</sup> Die Verschränkung der Fasern führt zu einem Netzwerk, das Lösungsmittelmoleküle in den Zwischenräumen einschließt. Da supramolekulare Gele Aggregaten mit einer Fernordnung entsprechen, könnten sie in der Optoelektronik (z.B. als Sensoren) von Interesse sein. In diesem Zusammenhang können metallorganische Gelbildner mit Metall-Metall-Wechselwirkungen die Eigenschaften des Materials beeinflussen.<sup>[9]</sup>

Hier präsentieren wir eine Eintopfsynthese von neutralen, löslichen Pt<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen mit einem dianionischen, dreizähligen, Terpyridin-ähnlichen Liganden. Die Koordination eines Alkylpyridins als Hilfsligand am Metallzentrum des 2,6-Bis(tetrazolyl)pyridin-Komplexes ermöglichte es uns, die Löslichkeit und damit die Verarbeitbarkeit zu verbessern. Die Synthese erfolgte unter milden Bedingungen unter Verwendung einer nicht nucleophilen Base und einer geeigneten anorganischen Pt<sup>II</sup>-Vorstufe. Weder Feuchtigkeits- noch Luftausschluss waren notwendig, und das Produkt konnte einfach durch wiederholtes Ausfällen gereinigt werden (Schema 1). Die Photolumineszenz-Quantenausbeute (PLQY) des Komplexes erreichte bis zu 87 % in dünnen Filmen. Die PLQY und die Emissionsfarbe sind im Wesentlichen unabhängig von der Konzentration. Darüber hinaus haben wir die Eignung des Materials als Dotand für aus Lösung hergestellte organische Leuchtdioden (OLEDs) aufgezeigt. Der Komplex zeigt das Phänomen der Selbstorganisation zu stark lumineszierenden (PLQY = 90 %), gelbildenden Nanofasern. Der Pt<sup>II</sup>-Komplex ist somit ein vielseitiger Baustein für lumineszierende supramolekulare Architekturen.

Unsere Eintopfsynthese (Schema 1) umfasst das Lösen des dreizähligen Liganden **1**<sup>[10]</sup> in siedendem Acetonitril unter Verwendung von Diisopropylethylamin (DIPEA). Das Pt<sup>II</sup>-Salz [PtCl<sub>2</sub>(dmsO)<sub>2</sub>] (**2**)<sup>[11]</sup> wurde zusammen mit dem Pyridinliganden **3** zugegeben. Das Produkt **4** fiel aus der Reaktionsmischung aus und wurde durch Umkristallisieren gereinigt. Andere Pt<sup>II</sup>-Salze, wie PtCl<sub>2</sub> oder K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>], führten nicht zum Produkt, wahrscheinlich wegen ihrer geringeren Reaktivität. Prinzipiell kann jedes Pyridinderivat als Hilfsligand genutzt werden, wodurch man einen vielseitigen Baustein für lumineszierende Festkörperarchitekturen erhält. Allerdings führten Hilfsliganden mit kürzeren Substituenten zu unlöslichen lumineszierenden Feststoffen, was einer zufriedenstellenden Reinigung im Wege stand. Eine verspätete Zugabe des Pyridinderivats oder der komplette Verzicht darauf führten zur Bildung eines braungelben, unlöslichen Rückstandes.

[\*] Dr. C. A. Strassert, Prof. L. De Cola  
Dutch Polymer Institute (DPI), P.O. Box 902  
5600 AX Eindhoven, Niederlande  
und  
Physikalisches Institut und Center for Nanotechnology (CeNTech)  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster  
Heisenbergstraße 11, 48149 Münster (Deutschland)  
Fax: (+49) 251-980-2834

C.-H. Chien  
Physikalisches Institut und CeNTech  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster (Deutschland)  
und

Department of Applied Chemistry,  
National Chiao Tung University (Taiwan)

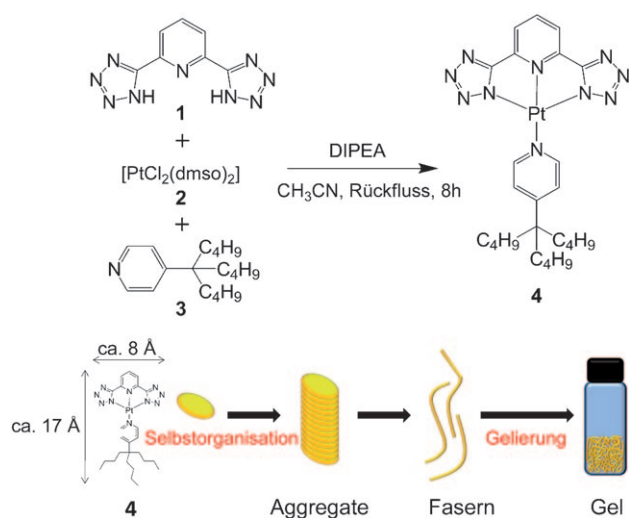
Dr. M. D. Galvez Lopez  
Physikalisches Institut und CeNTech,  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster (Deutschland)  
E-Mail: ca.s@uni-muenster.de  
decola@uni-muenster.de

Homepage: <http://www.uni-muenster.de/Physik.PI/DeCola/>

D. Kourkoulos, Dr. D. Hertel, Prof. Dr. K. Meerholz  
Dutch Polymer Institute (DPI), Eindhoven (Niederlande)  
und  
Fachbereich Chemie, Universität zu Köln (Deutschland)

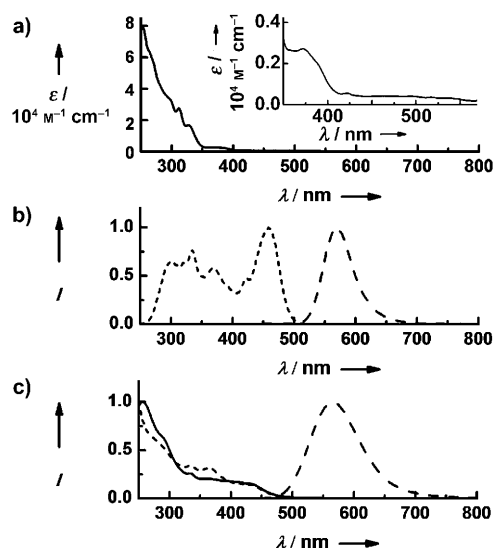
[\*\*] Wir danken Prof. Dr. H. Kohl und Dr. H. Rösner für die TEM-Aufnahmen. Diese Forschung ist Teil des Forschungsprogramms des DPI (Projektnr. 628). Für finanzielle Unterstützung bedanken sich C.-H.C. beim NSC und DAAD (Sandwich Programm) sowie M.D.G.-L. beim Spanischen Ministerium für Wissenschaft und Innovation.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201003818> zu finden.



**Scheme 1.** Eintopfsynthese des Pt<sup>II</sup>-Komplexes **4** und Selbstorganisation ausgehend vom einzelnen Komplex über Aggregate und Fasern hin zum Gel.

Komplex **4** ist in verdünnter Lösung bei Raumtemperatur nicht lumineszierend, sehr wohl aber bei 77 K in einer gefrorenen Dichlormethanmatrix und in dünnen Filmen. Die intensive, unstrukturierte Lumineszenz erreicht bei 570 nm ein Maximum. Darüber hinaus tritt um 450 nm im Photolumineszenz-Anregungsspektrum eine starke Bande auf, die bei Raumtemperatur in Lösung nicht vorhanden ist (Abbildung 1). Die Quantenausbeute und die Emissionsspektren sind unabhängig von der Anregungswellenlänge. **4** erreicht

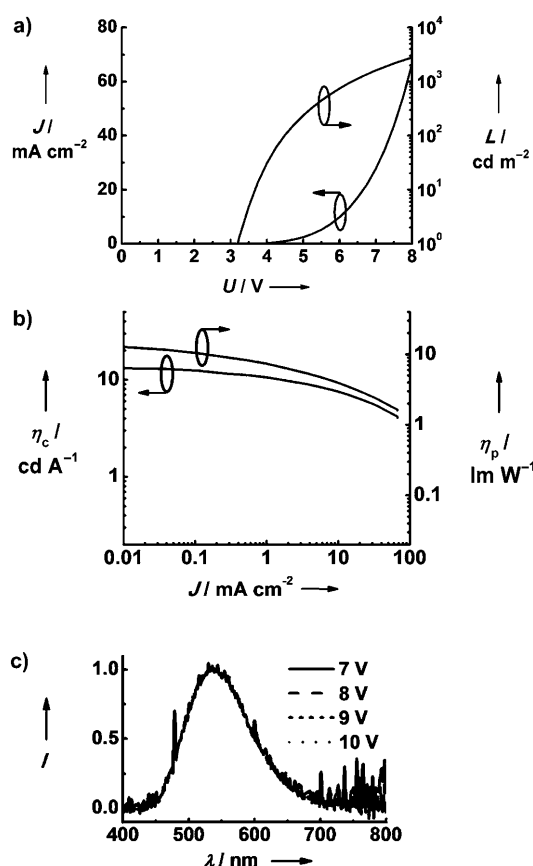


**Abbildung 1.** Spektroskopische Eigenschaften von **4**. a) Absorptionsspektrum in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10<sup>−5</sup> M). Einschub: Vergrößerung der MLCT-Absorptionsbande (metal-to-ligand charge transfer). b) Normierte Spektren für Photolumineszenzanregung (••••, λ<sub>em</sub> = 580) und Emission (----, λ<sub>ex</sub> = 420) in einer Matrix aus gefrorenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10<sup>−5</sup> M). c) Normierte Spektren für Absorption (—), Anregung (••••, λ<sub>em</sub> = 580) und Emission (----, λ<sub>ex</sub> = 420) in PMMA-Matrices (10 Gew.-%).

eine Quantenausbeute bis zu 87 % in reinen Filmen und in Polymethylmetacrylat(PMMA)-Matrices (Abbildung 1), und die Emissions- und Anregungsspektren ändern sich kaum mit der Konzentration (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Die Quantenausbeute und die Geschwindigkeitskonstanten des strahlenden Zerfalls steigen hingegen um mehr als 10 % bei zunehmender Konzentration von **4**, während der nichtstrahlende Zerfall dabei fast um den Faktor zwei verringert wird, was mit dem Ordnungsgrad der Aggregate zusammenhängen muss, der im supramolekularen Gel ein Maximum erreicht (siehe unten). Üblicherweise zeigen Pt<sup>II</sup>-Komplexe allerdings eher geringe Quantenausbeuten und eine stark konzentrationsabhängige Emission durch Bildung von Aggregaten und Excimeren. Die physikalischen Merkmale von Komplex **4** lassen auf Aggregationsprozesse im Grundzustand schließen, die zu <sup>3</sup>MMLCT-angeregten Zuständen führen (<sup>3</sup>MMLCT = triplet metal-metal-to-ligand charge transfer), was durch die Wechselwirkung zwischen den axialen d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbitalen der Pt<sup>II</sup>-Zentren erleichtert wird. Im vorgestellten Fall wird die Bildung solcher Zustände nur in gefrorenen Matrices und in dünnen Filmen sichtbar, wo die Aggregatbildung begünstigt ist, sodass Absorption und Emission um 430 bzw. 560 nm beobachtet werden. Das Auftreten der Lumineszenz bei der Aggregatbildung kann dazu genutzt werden, die Selbstorganisation mit hoher Genauigkeit zu verfolgen.

Die Lumineszenz von **4** in dünnen Filmen macht den Komplex für elektronische Bauteile wie OLEDs interessant. Ir<sup>III</sup>-Emitter werden durch Triplett-Triplett-Annihilation schon ab 5 Gew.-% in der Matrix deaktiviert,<sup>[12]</sup> was oft zu niedrig für in Lösung prozessierbare OLEDs ist.<sup>[13]</sup> Ursprünglich nutzten wir eine einfache Bauteilstruktur mit PVK und PBD als Matrix (PVK = Poly(*N*-vinylcarbazol), PBD = 2-(4-Biphenyl)-5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol; siehe Hintergrundinformationen). Die höchste Effizienz wurde bei einer Dotierung mit 10 Gew.-% **4** erreicht, und die maximale Lichtausbeute (η<sub>c,max</sub>) betrug 15.6 cd A<sup>−1</sup> (4.5 lm W<sup>−1</sup>) bei einer Leuchtdichte von 203 cd m<sup>−2</sup> (Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen). Die maximale Leuchtdichte (L<sub>max</sub>) betrug 11 360 cd m<sup>−2</sup>. Eine Optimierung des Ladungstransports in der Matrix wurde durch Versetzen mit OXD-7 erzielt (siehe Hintergrundinformationen).<sup>[14]</sup> Zusätzlich wurden in der optimierten OLED QUPD<sup>[15]</sup> und OTPD<sup>[15]</sup> als Lochtransportschichten verwendet. Die maximale Lichtausbeute betrug 13.2 cd A<sup>−1</sup> (12.7 lm W<sup>−1</sup>) bei einer Leuchtdichte von 1 cd m<sup>−2</sup>. Die Effizienz erreichte 7.4 cd A<sup>−1</sup> (5.7 lm W<sup>−1</sup>) bei 500 cd m<sup>−2</sup>. L<sub>max</sub> lag bei 2781 cd m<sup>−2</sup> (Abbildung 2). Versuche, die Konzentration von **4** zu erhöhen, führten zu nicht zufriedenstellenden Charakteristika, was an den minderwertigen Qualitäten der Filme liegt.

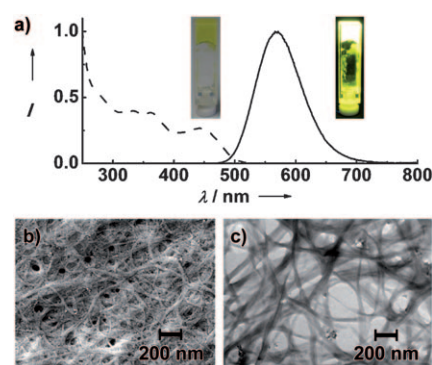
Wie wir feststellten, sind PVK-Matrices keine guten Wirtmaterialien für diese Klasse von Komplexen, für die die Aggregation von wesentlicher Bedeutung für die Emission ist. Wir beobachteten in PVK-Filmen einen Abfall der PLQY gegenüber dem Wert für PMMA. Deswegen arbeiten wir derzeit an neuen Wirtmaterialien, die die Quantenausbeute nicht beeinflussen und mit denen sich gleichzeitig bessere Filme erstellen lassen. Dennoch ist die Leistung unserer OLEDs relativ gut verglichen mit der von OLEDs, die durch



**Abbildung 2.** a) Stromdichte-Spannung-Leuchtdichten-Kurve ( $J$ - $V$ - $L$ ) sowie b) Lichtausbeute ( $\eta_c$ ) und Energieeffizienz ( $\eta_p$ ) gegen die Stromdichte bei der optimierten OLED. c) Elektrolumineszenzspektren bei verschiedenen angelegten Spannungen. Aufbau: ITO/PEDOT:PSS/QUPD/OTPD/PVK:OXD-7:4 (5 Gew.-%)/TPBI/CsF/Al. ITO = Indium-Zinn-Oxid, PEDOT:PSS = Poly(styrolsulfonat)-dotiertes Poly(3,4-ethylenedioxythiophen), TPBI = 1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzol.

Sublimation hergestellt wurden und  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Komplexe mit dreizähligen  $\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N}$ -Liganden ( $\eta_{c,\text{max}} = 15\text{--}40 \text{ cd A}^{-1}$ ,  $L_{\text{max}} = 3500\text{--}12\,100 \text{ cd m}^{-2}$ )<sup>[16]</sup> oder Schiff-Base-basierten vierzähligen  $\text{O}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$ -Liganden enthalten ( $\eta_{c,\text{max}} = 1.6\text{--}31 \text{ cd A}^{-1}$ ,  $L_{\text{max}} = 3000\text{--}20\,000 \text{ cd m}^{-2}$ ).<sup>[17]</sup> Die Effizienz von OLEDs mit kleinen Molekülen ist wegen ihrer anspruchsvollen Struktur höher, doch würden in Lösung prozessierbare Emittoren eine kostengünstigere Herstellung ermöglichen.

Die löslichen Alkylketten an diesem unlöslichen, aggregierenden Chromophor machen ihn zu einem flüssig prozessierbaren Gelbildner. Löst man **4** in Chloroform und lässt *n*-Hexan in die farblose, nicht emittierende Lösung diffundieren, erhält man ein selbstorganisiertes gelbes Gel, das unter UV-Anregung stark luminesziert (Abbildung 3). Eine genaue Untersuchung durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) zeigte ein dreidimensionales Fasernetzwerk als Grundlage des emittierenden weichen Materials, und eine weitere Analyse durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) deckte das Ineinandergreifen der Nanofasern auf (Abbildung 3). Die spektroskopischen Merkmale (Tabelle 1, Abbildung 3) belegen, dass das Gel ein effizienter Emittor ist,



**Abbildung 3.** a) Spektren der Emission (—,  $\lambda_{\text{ex}} = 420$ ) und der Photolumineszenzanregung (----,  $\lambda_{\text{em}} = 580$ ) des Gels. Einschub: Photos des lumineszierenden Gels. b) Draufsicht-REM- und c) TEM-Aufnahme des Gels.

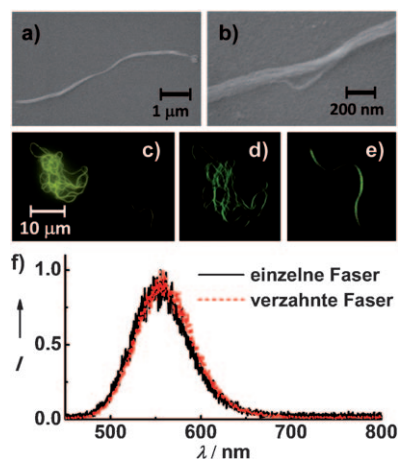
mit einer Photolumineszenz-Quantenausbeute von bis zu 90%. Die Selbstorganisation von  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Komplexen zu lumineszierenden Flüssigkristallen<sup>[18]</sup> und die durch Aggregation induzierte Emission<sup>[19]</sup> wurden schon früher beschrieben. Unser  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Komplex ist allerdings der erste, der ein flüssig prozessierbares weiches Material mit solch heller Lumineszenz bilden kann. Hervorstechend sind zudem die Eigenschaftsänderungen, wenn man bedenkt, dass der Komplex in Lösung nicht emittiert.

**Tabelle 1:** Photophysikalische und OLED-Kenndaten von **4**.

Probe	$\lambda_{\text{em}}$ [nm] <sup>[a]</sup>	PLQY [%] <sup>[b]</sup>	$\tau$ [μs] <sup>[a]</sup>	$k_r \cdot 10^{-4}$ [s <sup>-1</sup> ] <sup>[c]</sup>	$k_{\text{nr}} \cdot 10^{-4}$ [s <sup>-1</sup> ] <sup>[c]</sup>
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 77 K	570	—	3.1	—	—
PMMA, 10 Gew.-% <sup>[f]</sup>	566	76	0.84	91	28
PMMA, 25 Gew.-% <sup>[f]</sup>	570	78	0.80	98	27
PMMA, 50 Gew.-% <sup>[f]</sup>	567	74	0.78	94	34
PMMA, 75 Gew.-% <sup>[f]</sup>	567	85	0.79	110	19
Film (rein)	567	87	0.75	120	17
Gel	569	90	0.72	125	14
Fasern	572	84	0.64	131	25
OLEDs	$V_{\text{on}}$ <sup>[d]</sup> [V]	$L_{\text{max}}$ [cd m <sup>-2</sup> ]	$\eta_{c,\text{max}}$ [cd A <sup>-1</sup> ]	$\eta_{p,\text{max}}$ [lm W <sup>-1</sup> ]	CIE <sup>[e]</sup> [x,y]
PVK:PBD, 10 Gew.-% <sup>[f]</sup>	6.4 ± 1	11 360 ± 22	15.6	4.5	0.41, 0.51
PVK:OXD-7, 5 Gew.-% <sup>[f]</sup>	3.1 ± 1	2781 ± 8	13.2	12.7	0.36, 0.53

[a] Alle Werte wurden mit einer Anregung bei 420 nm (Emissionsmaxima) oder bei 431 nm (Lebensdauern  $\tau$ ) aufgenommen. [b] Durchschnittswerte für Anregungswellenlängen von 333, 365 und 420 nm. [c]  $k_r$  (Geschwindigkeitskonstante des strahlenden Zerfalls) und  $k_{\text{nr}}$  (Geschwindigkeitskonstante des strahlungslosen Zerfalls) wurden nach den Gleichungen  $k_r = \text{PLQY}/\tau$  und  $k_{\text{nr}} = (1/\tau) - k_r$  berechnet. [d]  $V_{\text{on}}$  = Einschaltspannung. [e] CIE = Koordinaten entsprechend der Commission Internationale de l'Éclairage. [f] Beladung mit **4**.

Um die Struktur der Aggregate besser verstehen zu können, haben wir verzahnte und einzelne Nanofasern isoliert, indem wir eine Chloroformlösung von **4** direkt mit *n*-Hexan versetzten, was eine Suspension von Fasern ergab. Die REM- und TEM-Analysen (Abbildung 4 und Abbildung S4



**Abbildung 4.** a),b) Draufsicht-REM-Aufnahmen einer einzelnen Nanofaser bei verschiedenen Vergrößerungen. c) Fluoreszenzmikroskop-Aufnahmen ( $\lambda_{\text{ex}} = 360\text{--}370\text{ nm}$ ) und d),e) Konfokalmikroskop-Aufnahmen von Nanofasern ( $\lambda_{\text{ex}} = 440\text{ nm}$ ). f) Emissionsspektren einer einzelnen Nanofaser und von verzahnten Nanofasern,  $\lambda_{\text{ex}} = 440\text{ nm}$ .

in den Hintergrundinformationen) zeigen, dass Strukturen mit einem Durchmesser von ca. 80 nm aus faserigen Unter-einheiten mit einem Durchmesser von ca. 20 nm zusammengesetzt sind, was auf einen säulenartigen Aufbau der Aggregate schließen lässt. Spektral auflösende Fluoreszenzspektroskopie (Abbildung 4) zeigte, dass die Emission von einzelnen Fasern und die der Masse der Aggregate überlappen. Die Quantenausbeuten, die Spektren und die Lebensdauern der angeregten Zustände bei Fasern auf einem Quarzsubstrat (Tabelle 1, Abbildung S5 in den Hintergrundinformationen) gleichen denen des Gels und belegen dadurch, dass die Fasern als supramolekulare Funktionseinheiten des weichen Materials angesehen werden können.

Wir haben eine Eintopfsynthesestrategie für eine neue Klasse von  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Emittlern mit besonderen photophysikalischen Eigenschaften, die auf der Bildung von Aggregaten beruhen, entwickelt. Der Prozess der Selbstorganisation kann durch das Auftreten der Emission nach der Aggregatbildung mit hoher Genauigkeit verfolgt werden. Die Verarbeitung aus Lösung ermöglicht die Herstellung von lumineszierenden Filmen und die Verwendung der Emittler zur Dotierung von OLEDs. Die Aggregation von Monomeren zu selbstorganisierten supramolekularen Filamenten kann angeregt werden, die sich anschließend verzahnen und gelieren, was zu einem stark emittierenden weichen Material führt.

Eingegangen am 22. Juni 2010,  
veränderte Fassung am 11. Oktober 2010  
Online veröffentlicht am 27. Dezember 2010

**Stichwörter:** Elektrolumineszenz · Gele · Photophysik · Platin · Selbstorganisation

- [1] S.-Y. Chang, J.-L. Chen, Y. Chi, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11202; G. Accorsi, A. Listorti, K. Yoosaf, N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1690; A. A. Rachford, F. Hua, C. J. Adams, F. N. Castellano, *Dalton Trans.* **2009**, 3950; A. Scarpaci, C. Monnereau, N. Hergue, E. Blart, S. Legoupy, F. Odobel, A. Gorfo, J. Perez-Moreno, K. Clays, I. Asselberghs, *Dalton Trans.* **2009**, 4538; W.-L. Tong, M. C. W. Chan, N. Zhub, S.-K. Leunga, *Dalton Trans.* **2009**, 4741; Y. Unger, A. Zeller, M. A. Taige, T. Strassner, *Dalton Trans.* **2009**, 4786; Y. Sun, S. Wang, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3755; F. Niedermair, M. Sandholzer, G. Kremser, C. Slugovc, *Organometallics* **2009**, *28*, 2888; D. N. Kozhevnikov, V. N. Kozhevnikov, M. M. Ustinova, A. Santoro, D. W. Bruce, B. Koenig, R. Czerwieńiec, T. Fischer, M. Zabel, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4179.
- [2] S. Develay, J. A. G. Williams, *Dalton Trans.* **2008**, 4562; B. Ma, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1501; J. A. G. Williams, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 205.
- [3] V. Adamovich, J. Brooks, A. Tamayo, A. M. Alexander, P. I. Djurovich, B. W. D'Andrade, C. Adachi, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1171; X. Yang, Z. Wang, S. Madakuni, J. Li, G. E. Jabbour, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2405; B. Ma, P. I. Djurovich, S. Garon, B. Alleyne, M. E. Thompson, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2438; G. Zhou, Q. Wang, C.-L. Ho, W.-Y. Wong, D. Ma, L. Wang, *Chem. Commun.* **2009**, 3574.
- [4] R. P.-L. Tang, K. M.-C. Wong, N. Zhu, V. W.-W. Yam, *Dalton Trans.* **2009**, 3911; P. Jarosz, K. Lotito, J. Schneider, D. Kumaresan, R. Schmehl, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2420; H. Zhang, B. Zhang, Y. Li, W. Sun, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3617; A. Y.-Y. Tam, K. M.-C. Wong, V. W.-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6253.
- [5] S. Develay, O. Blackburn, A. L. Thompson, J. A. G. Williams, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11129; J. A. G. Williams, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1783; D. L. Rochester, S. Develay, S. Zalis, J. A. G. Williams, *Dalton Trans.* **2009**, 1728; J. A. G. Williams, A. Beeby, E. S. Davies, J. A. Weinstein, C. Wilson, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8609; S. J. Farley, D. L. Rochester, A. L. Thompson, J. A. K. Howard, J. A. G. Williams, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9690; J. Schneider, P. Du, X. Wang, W. W. Brennessel, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1498; P. Shao, Y. Li, A. Azenkeng, M. R. Hoffmann, W. Sun, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2407; J. Schneider, P. Du, P. Jarosz, T. Lazarides, X. Wang, W. W. Brennessel, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4306.
- [6] M.-Y. Yuen, V. A. L. Roy, W. Lu, S. C. F. Kui, G. S. M. Tong, M.-H. So, S. S.-Y. Chui, M. Muccini, J. Q. Ning, S. J. Xu, C.-M. Che, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10043; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9895; W. Lu, S. S.-Y. Chui, K.-M. Ng, C.-M. Che, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4644; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4568; W. Lu, Y. Chen, V. A. L. Roy, S. S.-Y. Chui, C.-M. Che, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7757; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7621; Y. Chen, K. Li, W. Lu, S. S.-Y. Chui, C.-W. Ma, C.-M. Che, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10093; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9909.
- [7] L. A. Estroff, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1201; P. Terech, R. G. Weiss, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3133; J. H. van Esch, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2351; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2263; N. M. Sangeetha, U. Maitra, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 821; F. Fages, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1710; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1680; M. Shirakawa, N. Fujita, T. Tani, K. Kaneko, M. Ojima, A. Fujii, M. Ozaki, S. Shinkai, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4155.
- [8] M. de Loos, J. H. van Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 633; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 613; G. Mieden-Gundert, L. Klein, M. Fischer, F. Vögtle, K. Heuze, J. L. Pozzo, M. Vallier, F. Fages, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3266;



- Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3164; K. Hanabusa, M. Yamada, M. Kimura, H. Shirai, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2086; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1949; S. J. Rowan, J. B. Beck, *Faraday Discuss.* **2005**, *128*, 43; G. B. De Paoli, Z. Dzolic, F. Rizzo, L. De Cola, F. Vögtle, W. M. Müller, G. Richardt, M. Zinic, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 821.
- [9] W. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, N. Ishii, T. Aida, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4841; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4747; A. Gansäuer, I. Winkler, T. Klawonn, R. J. M. Nolte, M. C. Feiters, H. G. Börner, J. Hentschel, K. H. Dötz, *Organometallics* **2009**, *28*, 1377; T. Tu, W. Assenmacher, H. Peterlik, R. Weisbarth, M. Nieger, K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6486; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6368; T. Tu, X. Bao, W. Assenmacher, H. Peterlik, J. Daniels, K. H. Dötz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1853; A. Y.-Y. Tam, K. M.-C. Wong, N. Zhu, G. Wang, V. W.-W. Yam, *Langmuir* **2009**, *25*, 8685.
- [10] J. M. Mc Magnus, R. M. Herbst, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 1462.
- [11] R. Romeo, L. M. Scolaro, *Inorg. Synth.* **1998**, *32*, 153.
- [12] S. Reineke, G. Schwartz, K. Walzer, M. Falke, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 163305.
- [13] N. Rehmman, D. Hertel, K. Meerholz, S. Heun, H. Becker, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 103507.
- [14] N. Rehmman, C. Ulbricht, A. Koehn, P. Zacharias, M. C. Gather, D. Hertel, E. Holder, K. Meerholz, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 129; X. H. Yang, D. C. Muller, D. Neher, K. Meerholz, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 948. OXD-7 = 1,3-Bis(5-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl)benzol.
- [15] P. Zacharias, M. C. Gather, M. Rojahn, O. Nuyken, K. Meerholz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4467; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4388. QUPD = *N,N'*-Bis(4-[6-[(3-ethyloxetan-3-yl)methoxy]hexyloxy]phenyl)-*N,N'*-bis(4-methoxyphenyl)biphenyl-4,4'-diamin; OTPD = *N,N'*-Bis(4-[6-[(3-ethyloxetan-3-yl)methoxy]hexylphenyl]-*N,N'*-diphenyl-4,4'-diamin).
- [16] M. Cocchi, D. Virgili, V. Fattori, D. L. Rochester, J. A. G. Williams, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 285.
- [17] C.-M. Che, C.-C. Kwok, S.-W. Lai, A. F. Rausch, W. J. Finkenzeller, N. Zhu, H. Yersin, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 233.
- [18] V. Circu, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, D. W. Bruce, *Liq. Cryst.* **2007**, *34*, 1463; V. N. Kozhevnikov, B. Donnio, D. W. Bruce, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6382; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6286; A. Santoro, A. C. Whitwood, J. A. G. Williams, V. N. Kozhevnikov, D. W. Bruce, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3871.
- [19] B.-K. An, S.-K. Kwon, S.-D. Jung, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14410; G. Yu, S. W. Yin, Y. Q. Liu, J. S. Chen, X. J. Xu, X. B. Sun, D. G. Ma, X. W. Zhan, Q. Peng, Z. G. Shuai, B. Z. Tang, D. B. Zhu, W. H. Fang, Y. Luo, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6335; Q. Zhao, L. Li, F. Li, M. Yu, Z. Liu, T. Yi, C. Huang, *Chem. Commun.* **2008**, 685; K.-H. Chen, J.-S. Yang, C.-Y. Hwang, J.-M. Fang, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4401; Z. Zhao, S. Chen, X. Shen, F. Mahtab, Y. Yu, P. Lu, J. W. Y. Lam, H. S. Kwoka, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 686.