

Lumineszierende Materialien: Fixierung von π -konjugierten und heterocyclischen Liganden mit Bor(III)

Denis Frath, Julien Massue,* Gilles Ulrich* und Raymond Ziessel*

Bor · Farbstoffe/Pigmente ·
Energietransfer · Fluoreszenz · Liganden

Die multidisziplinäre Forschung zu neuen organischen Lumineszenzfarbstoffen wird durch mögliche Anwendungen in der Kunststoffelektronik und Biomedizin vorangetrieben. Die Anordnung ausgeklügelter Fluoreszenzfarbstoffe um ein tetraedrisches Bor(III)-Zentrum herum ist eine besondere Herangehensweise, die die Kreativität der Chemiker herausfordert. Erfolgreich sind dabei einfache Synthesemethoden, die zu Produkten mit ungewöhnlichem spektroskopischem Verhalten führen. Dieser Kurzaufsatz liefert eine kritische Betrachtung neuerer Fortschritte auf dem Gebiet solcher Bor(III)-Komplexe (unter Ausschluss von BODIPY-Verbindungen und Acetylacetonat-Bor-Komplexen), die Spezies mit ähnlichen Koordinationsmerkmalen umfassen, und prognostiziert die mögliche Entwicklung dieser Komplexe in verschiedenen Fachbereichen.

1. Einleitung

Die beständige Weiterentwicklung von Fluoreszenzfarbstoffsystemen resultiert aus dem starken Interesse von Chemikern, Physikern und Biochemikern, die sie als molekulare Sonden in der biomedizinischen Analyse, Mikroskopie, Genotypisierung, chemischen Spurenanalyse und Materialwissenschaft anwenden. Aus diesem Interesse gingen wichtige Anwendungen auf dem Gebiet der organischen Elektronik und der Photonik hervor, beispielsweise Flüssigkristallanzeiger, organische Leuchtdioden (OLEDs), organische Photovoltaikbauteile, Solarenergiekonzentratoren, biologische Bildgebung und Nanoemitter. Die Geschichte synthetischer Farbstoffe reicht mehr als 150 Jahre zurück und war vorrangig von der Suche nach Molekülen mit außergewöhnlicher chemischer, photochemischer und thermischer Stabilität bestimmt, die somit gegenüber starkem Sonnenlicht und großer

Hitze beständig sind. Zu den Farbstofffamilien, die systematisch entwickelt wurden, gehören Polyarene (Pyren, Tetracen, Pentacen usw.),^[1–3] Porphyrine,^[4] Cumarine,^[5] Xanthene (Rhodamine, Fluorescein usw.),^[6] Cyanine (Cy2, Cy3, Cy5 usw.),^[7] Squaraine^[8] und Perylenimide (einschließlich Rylene).^[9] Eine häufig eingesetzte Farbstoffgruppe der Vergangenheit ist die der 4,4'-Difluor-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacen(BODIPY)-Derivate, denen in den letzten zehn Jahren ein besonders großes Interesse zukam.^[10–12] Umfangreiche Versuche zur Verbesserung ihrer photochemischen Stabilität waren insbesondere durch den Austausch der Fluorliganden am Bor gegen funktionalisierte Alkinide erfolgreich.^[13,14] In vielen Fällen zeigen BODIPY-Farbstoffe relativ schmale Absorptions- und Emissionsbänder, hohe molare Extinktionskoeffizienten und hervorragende Fluoreszenzquantenausbeuten. Außerdem werden keine Triplettzustände gebildet, wodurch die nachteilige Erzeugung von Singulettssauerstoff unter Photolysebedingungen vermieden wird. Bemerkenswert ist zudem ihre Redoxaktivität im Grund- und angeregten Zustand, wodurch sie für Elektronentransfer, Ladungstrennung, Excimerbildung und Emission im nahen Infrarotbereich (NIR-Bereich) besonders geeignet sind.^[15–17]

Ein großer Nachteil der BODIPY-Farbstoffe ist ihre, trotz starker Fluoreszenz in Lösung, schwache Emission im festen Zustand, die ihre Anwendung in der Optoelektronik wesentlich einschränkt. Diese schwache Emission wird häufig durch Selbstabsorption aufgrund sehr schmaler Stokes-Ver-

[*] Dr. D. Frath, Dr. J. Massue, Dr. G. Ulrich, Dr. R. Ziessel
Laboratoire de Chimie Organique et Spectroscopie Avancées
ICPEES-LCOSA
25 Rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex (Frankreich)
E-Mail: massue@unistra.fr
gulrich@unistra.fr
ziessel@unistra.fr
Homepage: <http://icpees.unistra.fr/lcosa/>

schiebungen verursacht, wodurch die Absorptions- und Emissionsspektren des Farbstoffs stark überlappen. Ebenfalls nachteilig wirkt sich die flache konjugierte Kernstruktur aus, die in den meisten Fällen eine enge Packung und somit eine wesentliche Lumineszenzlösung hervorruft. Die Modifizierung von Farbstoffen mit sperrigen Substituenten ist eine effiziente Strategie zur Verringerung der intermolekularen Aggregation.^[18] Allerdings kann die durch Aggregation induzierte Fluoreszenzverstärkung eine wertvolle Methode zur Erzeugung von fluoreszierenden Nanoobjekten aus nicht fluoreszierenden Molekülen in Lösung sein.^[19] In besonderen Fällen kann die kontrollierte Aggregation die Bildung spezifischer Aggregate begünstigen, die im NIR-Bereich absorbieren und emittieren.^[20]

Eine weitere relativ unkomplizierte Methode zur Herstellung photoresponsiver Materialien im Festzustand ist der intramolekulare Protonentransfer im angeregten Zustand (ESIPT).^[21–23] Dieser Prozess verläuft ultraschnell (in weniger als einer Pikosekunde) und erzeugt einen emittierenden Zustand, der sich vom Grundzustand deutlich unterscheidet (z. B. Keto- anstelle der Enolform). Dadurch ist die Stokes-Verschiebung des emittierten Lichts sehr groß, und die Stoffe emittieren im festen Zustand. Diese Eigenschaft wurde zum Aufbau von Bibliotheken „intelligenter“ Moleküle mit großen Emissionsquantenausbeuten genutzt.^[24,25]

Die Modifizierung neutraler Borfarbstoffe zur Feineinstellung ihrer optischen und physikalischen Eigenschaften wurde in Bauelementen zur Energieumwandlung (organische Leuchtdioden, OLEDs, und organische Photovoltaik, OPV),^[26–28] zum kaskadenartigen Energietransport,^[29] in Solarzentratoren^[30] und in NIR-absorbierenden Systemen erforscht.^[31] Kürzlich wurde gezeigt, dass die Verstärkung molekularer Wechselwirkungen auf supramolekulärer Ebene (Wasserstoffbrücken, Halogen- oder C-H-Wechselwirkungen) die Organisation von Farbstoffen in dünnen Schichten begünstigt, was für die intrinsische Kontrolle der Morphologie einer photoaktiven Schicht für die Ladungstrennung entscheidend ist, beispielsweise in organischen Solarzellen, die durch Lösungsprozessierung hergestellt werden.^[32]

Die Suche nach neuen Farbstoffen ist längst nicht beendet. Dieser Kurzaufsatzt behandelt die Verwendung eines vierfach koordinierten B^{III}-Zentralatoms mit konfigurativ fixierten N,N- und N,O-Liganden, die einen starren Cyanin- oder Merocyaninkern bilden (Abbildung 1). Die entscheidende Rolle von B^{III} ist die Stabilisierung des Liganden durch Koordination und die Bildung eines planaren π -Systems, wodurch die Konjugation und Ladungstrennung entlang der molekularen Hauptkette mit entsprechenden Substituenten verbessert wird. Die koordinierenden Liganden sind norma-

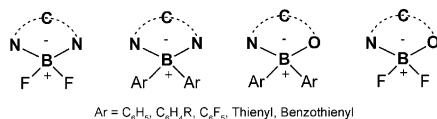


Abbildung 1. Konfigurative Fixierung von Liganden durch Komplexbildung mit Bor(III). Die Brücke zwischen den komplexierenden Donoratomen enthält mindestens ein Kohlenstoffatom und ist gewöhnlich konjugiert.



Denis Frath (links) promovierte an der Université de Strasbourg unter Anleitung von Dr. G. Ulrich und Dr. R. Ziessel. In seiner Doktorarbeit befasste er sich mit organischen/anorganischen Katalysatoren für die lichtgetriebene Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser sowie mit der Synthese und den spektroskopischen Eigenschaften neuer bororganischer Fluoreszenzfarbstoffe. Er arbeitet derzeit als Postdoktorand bei Prof. K. Matsuda (Kyoto University, Japan) an der Weiterentwicklung photochromer Bauteile.

Julien Massue (Mitte links) promovierte 2005 an der Université de Rennes unter der Anleitung von Prof. D. Lorcy und Dr. N. Bellec. Nach Postdoktoraten in den Arbeitsgruppen von Prof. T. Gunnlaugsson (2005–2007), Prof. D. Sames (2008–2009) und Dr. C. Andraud/Dr. C. Monnereau (2010) erhielt er eine CNRS-Festanstellung am ICPEES-LCOSA in Strasbourg. Sein Forschungsinteresse gilt der Entwicklung emittierender funktionaler Fluorophore im Lösungs- und Festzustand für die biologische Bildgebung, Biokonjugation, Biodetektion von Substraten sowie Solarzellen.

Gilles Ulrich (Mitte rechts) promovierte 1996 an der Université Louis Pasteur in Strasbourg unter der Anleitung von Dr. R. Ziessel. Nach Postdoktoraten bei Prof. H. Iwamura (1996–1997), Dr. J. J. Wolff (1997–1998) und Dr. F. Arnaud-Neu (1998–1999) ging er an das CNRS der Université Paul Sabatier in Toulouse. 2002 wechselte er nach Strasbourg und wurde 2009 zum „Directeur de Recherche CNRS“ ernannt. Sein Forschungsinteresse umfasst die Entwicklung neuer organischer funktionaler Fluoreszenzfarbstoffe, einschließlich lumineszierender Boratkomplexe, für einen breiten Anwendungsbereich.

Raymond Ziessel (rechts) promovierte an der Université Louis Pasteur in Strasbourg unter der Anleitung von Prof. J.-M. Lehn und Dr. J.-P. Sauvage. Er ist Leiter des Laboratoire de Chimie Organique et Spectroscopies Avancées (LCOSA) in Strasbourg. Diese Gruppe gehört zum ICPEES-LCOSA und beschäftigt sich mit Molekülsynthese und Spektroskopie. In jüngster Zeit gilt sein Forschungsinteresse der Herstellung neuer Flüssigkristalle, organischer Gelbildner und ionischer Flüssigkeiten durch π - π - und elektrostatische Wechselwirkungen mit metallischen Polyacetylenen und Lanthanoidkomplexen für die Markierung von Biomaterialien und zeitaufgelöste Fluoreszenzbildgebung.

lerweise geladen (O[–] und/oder N[–]), und zwei zusätzliche Anionen (häufig F[–] oder Ar[–]) am Borzentrum dienen dem Ausgleich der Ladungen zur Bildung neutraler Farbstoffe (Abbildung 1). Alle diese Merkmale sind gute Voraussetzungen für die spektroskopischen Eigenschaften, die zu genau definierten und scharfen Absorptions- und Emissionsübergängen, hohen Quantenausbeuten und einer angemessenen Lebensdauer des angeregten Zustands führen. Diese neuen Farbstoffe können nach der Zahl der Atome, die im durch Komplexierung gebildeten Ring enthalten sind, eingeteilt werden. Die nachfolgende Funktionalisierung und ihre optischen Eigenschaften in Lösung sowie im festen Zustand bezüglich interessanter möglicher Anwendungen werden erläutert. BODIPY-Farbstoffe wurden in neueren, umfassenden

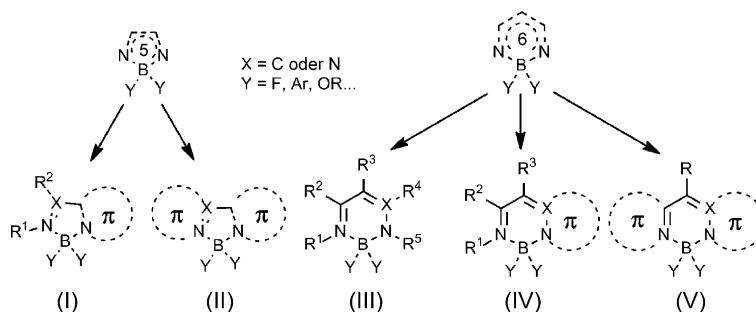


Abbildung 2. Verschiedene Möglichkeiten der N,N-Komplexierung. Für X=N liegt kein Substituent vor.

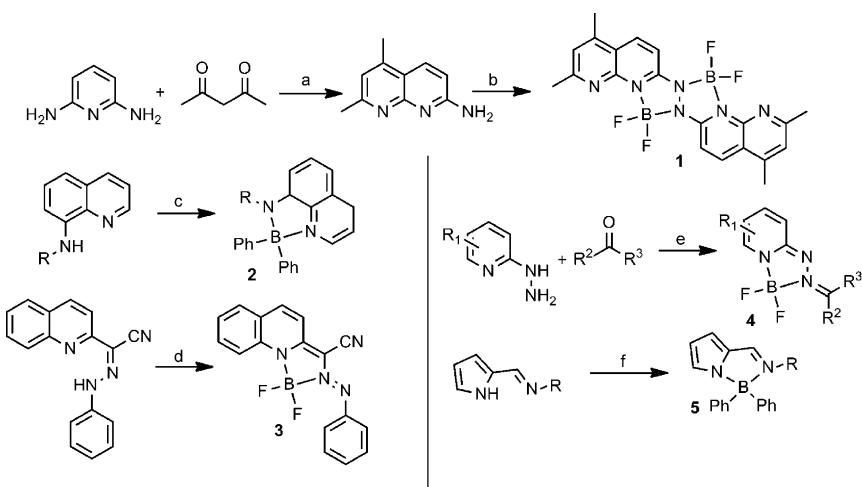


Abbildung 3. Synthese von Typ-I-Boratkomplexen. a) AcOH, H_2SO_4 ; b) 1. NaClO, 2. AcOH, 3. $BF_3 \cdot OEt_2$, 2,6-Lutidin; c) $(Ph_2B)_2O$ oder BPh_3 ; d) $BF_3 \cdot Et_2O$; e) 1. Pyridin, 2. $BF_3 \cdot OEt_2$, DBU; f) BPh_3 , DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.

Übersichtsartikeln behandelt und werden daher hier nicht besprochen.^[10–12,15–17,33] Andere Boratkomplexe von N,C-, C,C-, C,O-, O,O- und tritopen Liganden sollen in einem zukünftigen Artikel diskutiert werden.

2. Lumineszierende π-konjugierte N,N-Bor(III)-Komplexe.^[*]

Es wurden fünf Arten der Komplexierung für Bor(III) identifiziert, die eine effiziente Fixierung von π-konjugierten Liganden unter Bildung eines insgesamt neutralen Komplexes ermöglichen (Abbildung 2). Zu diesen fünf Arten gehören solche Komplexe, in denen das Borzentrum im gebildeten Fünfring von zwei Stickstoffatomen koordiniert ist, die Teil von entweder einem oder zwei aromatischen Systemen sind (Typ I bzw. II), und in denen die beiden an das Borzentrum koordinierten Donoratome in Sechsringen Teil eines nicht-aromatischen Systems (Typ III) oder Teil eines (Typ IV) oder zweier aromatischer Systeme (Typ V) sind.

[*] Jede Familie der Boratkomplexe wird durch eine Zahl, wie **1**, **2**, **3** usw., beschrieben, und Komplexe der gleichen Familie werden als **1a**, **1b**, **1c** usw. bezeichnet.

2.1. Fünfringe: Typ-I-Komplexe

Die verschiedenen Synthesewege zum Aufbau der Strukturen vom Typ I sind in Abbildung 3 beschrieben. Ho-haus und Umland berichteten in den späten 1960er Jahren zuerst über die Bildung der stark fluoreszierenden Chinolin-Bor(III)-Komplexe **2**,^[34] und dieses Gerüst wurde später von Chujo und Nagata für bororganische Polymere genutzt.^[35] Andere Strukturen vom Typ I wurden erst kürzlich entwickelt, beispielsweise Komplex **1**, der durch Cyclisierung von Acetylaceton mit 2,6-Diaminopyridin und anschließende Oxidation zum ditopen Liganden synthetisiert wird.^[36] Der Azokomplex **3** enthält einen funktionalisierten Chinolonliganden, der bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht eine reversible *trans/cis*-Isomerisierung eingeht.^[37] Arterburn et al. berichteten über die leichte Herstellung einer gesamten Familie von Farbstoffen, die die Triazaborolopyridiniumstruktur mit der allgemeinen Formel **4** enthalten und von denen einige wasserlöslich sind und als Protein-konjugierte Kontrastmittel verwendet werden können.^[38] Die Komplexe **5** sind die Produkte der Komplexierung von BPh_3 mit einer Iminopyrrol-einheit; die Gruppe R am Iminstickstoffatom kann Substituenten vom Phenyl bis zu verschiedenen verlängerten aromatischen Brücken darstellen und ermöglicht dadurch die Bildung von zweikernigen Borkomplexen, die zur effizienten

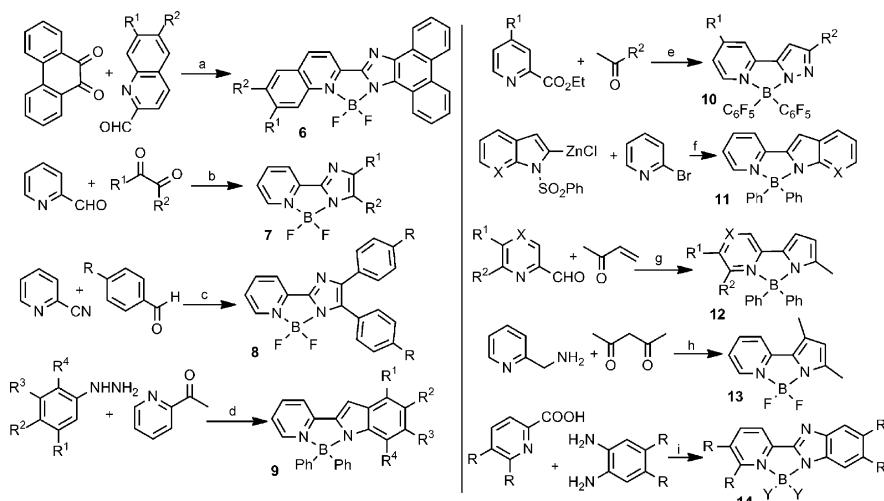


Abbildung 4. Synthese von Typ-II-Boratkomplexen. a) 1. AcONH₄, 2. BF₃·OEt₂, DIEA; b) 1. AcONH₄, AcOH, 2. BF₃·OEt₂; c) 1. AcOH, 2. BF₃·OEt₂; d) 1. EtOH, 2. AcOH oder Polyphosphorsäure, 3. BPh₃; e) 1. NaH, 2. NH₂NH₂·H₂O, 3. B(C₆F₅)₃; f) 1. [Pd(PPh₃)₂Cl₂], DIBAH, 2. NaOH, 3. BPh₃, g) 1. Et₃N, 2. (NH₄)₂CO₃, EtOH, HCl, 3. BPh₃; h) 1. TsOH, 2. BF₃·Et₂O, 2,4,6-Collidin; i) 1. PPA, 2. BY₃, DIBAH = Diisobutylaluminiumhydrid, DIEA = Diisopropylethylamin, PPA = Polyphosphorsäure, Ts = 4-Toluolsulfonyl.

Einführung in einschichtige, undotierte OLEDs geeignet sind.^[39]

2.2. Fünfringe: Typ-II-Komplexe

In Abbildung 4 sind die verschiedenen Synthesewege aus der Literatur für die Bildung der Typ-II-Strukturen dargestellt. Lin et al. beschrieben kürzlich eine neue Familie von Farbstoffen, die ein Phenanthro[9,10-*d*]imidazol-Chinolin-Gerüst (**6**) enthalten und als Materialien mit kleiner Bandlücke sowohl im Festzustand als auch in Lösung stark emittieren.^[40] Bor-2-(2'-Pyridyl)imidazol(BOPIM)-Komplexe (**7**^[41,42] und **8**^[43-45]) wurden durch Komplexierung von BF₂ mit den organischen Produkten aus der sauren Kondensation erhalten. Diphenylborkomplexe von 2-(2'-Pyridyl)indolderivaten (**9**) wurden durch ein zweistufiges Verfahren nach Fischer aus Phenylhydrazinderivaten und Acetylpyridin synthetisiert.^[46] Pyridinpyrazol-haltige Komplexe (**10**)^[47,48] wurden in drei Stufen erhalten, von denen die letzte eine Reaktion mit B(C₆F₅)₃ ist. Hingegen wurden Pyridinindol- oder Pyridin-azaindol-BPh₂-Komplexe (**11**) durch eine palladiumkatalysierte Negishi-Kreuzkupplung synthetisiert.^[49,50] Substituierte Pyridinpyrrolstrukturen wurden auch für den effizienten Aufbau emittierender Bor(III)-Komplexe (BF₂- oder BPh₂-Einheiten) wie **12**^[50] oder **13** eingesetzt.^[51] Die Farbstoffe **14** wurden durch eine Kondensation von Phenyl- oder Naphthalindiamin mit 2-Carboxypyridinderivaten erhalten.^[52,53]

2.3. Sechsringe: Typ-III-Komplexe

Von den sechsgliedrigen Typ-III-Komplexen (Abbildung 5) entstehen einige, wie **15**, durch Kondensation von Anilinderivaten und anschließende Komplexierung der gebildeten Schiff-Base,^[54,55] während andere, wie die Komplexe **16**,^[56] **17**,^[56] und **19**,^[57] auf der Bildung eines Iminoenaminli-

ganden als Schlüsselschritt beruhen. Es sollte angemerkt werden, dass für die Farbstoffe **19** in Lösung wegen der Desaktivierung durch Schwingung schwache Fluoreszenzquantenausbeuten beobachtet werden, sie jedoch im festen Zustand infolge von durch Aggregation induzierter Emission (AIE) hell leuchten. Die Einschränkung der intramolekularen Rotation der substituierten Phenylgruppen wird durch die dichte π-π-Stapelung im Aggregat bewirkt und ist die Hauptursache für den beobachteten AIE-Effekt.^[58,59] Slobodová et al. beschrieben kürzlich die Bildung von Oxazaborinen, die sich bei 200 °C in DMF oder DMSO selektiv zu den isomeren Triazaborinen **18** umlagern können, die sowohl in Lösung als auch im festen Zustand bei niedriger Temperatur fluoreszieren.^[60]

2.4. Sechsringe: Typ-IV-Komplexe

Bekannte Synthesewege zum Aufbau der Strukturen vom Typ IV sind in Abbildung 6 beschrieben. Piers et al. gelang kürzlich ein Durchbruch mit der Synthese von drei unterschiedlichen Farbstofffamilien (**20-22**).^[61] Diese Gerüste wurden durch verschiedene palladiumkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen im Schlüsselschritt aufgebaut. Die entstandenen, starren BF₂-Komplexe zeigen in Lösung wie auch im Festzustand große Stokes-Verschiebungen und hohe Quantenausbeuten und können als effiziente Sonden für biologische Membranen verwendet werden. Die Synthese des Diphenylborkomplexes mit dem organischen Gerüst 2-(Pyrazolyl)anilin (**23**; BORAZAN) gelang durch eine kupferkatalysierte N-Arylierung von Pyrazol mit Anilinderivaten.^[62,63] BF₂-Hydrazon-Komplexe (**24**; BODIHY) zeigen eine verstärkte Emission im festen Zustand und können bei entsprechender Substitution als Säure/Base-Sensoren im Festzustand fungieren.^[64] Zudem koordiniert 2-Anilinbenzimidazol an Bor und führt zum Komplex **25**, für den jedoch keine photophysikalischen Eigenschaften beschrieben wurden.

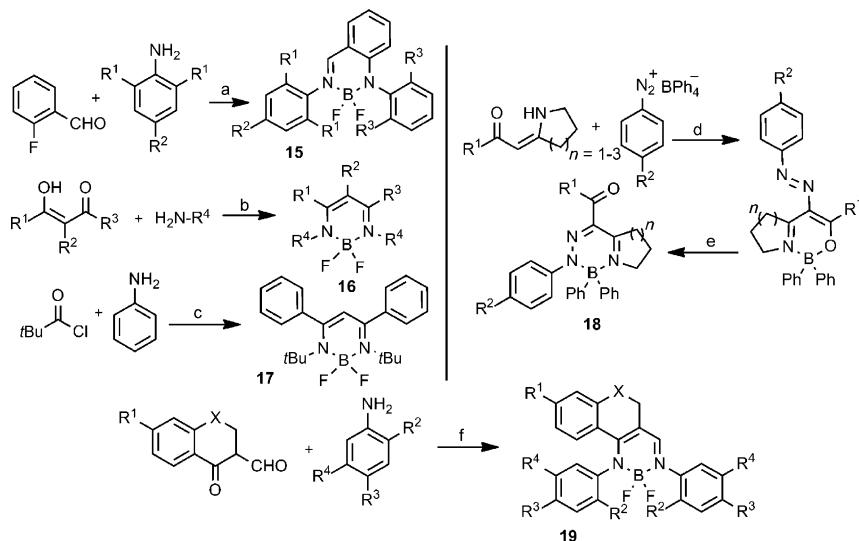


Abbildung 5. Synthese von Typ-III-Boratkomplexen. a) 1. *n*-Hexan, 2. LiNHAr(R³)₂ (R³ = Et oder *i*Pr), 3. *n*BuLi, BF₃·OEt₂; b) 1. TsOH, Wasserabscheider, 2. BF₃·OEt₂; c) 1. Et₃N, 2. PCl₅, 3. LiMe, 4. *n*BuLi, TMEDA, tBuC(NPh)Cl; d) CH₂Cl₂/Toluol; e) DMF oder DMSO; f) 1. Et₃N, CH₂Cl₂, 2. BF₃·OEt₂. X = C, O, S. DMF = *N,N*-Dimethylformamid, DMSO = Dimethylsulfoxid, TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin.

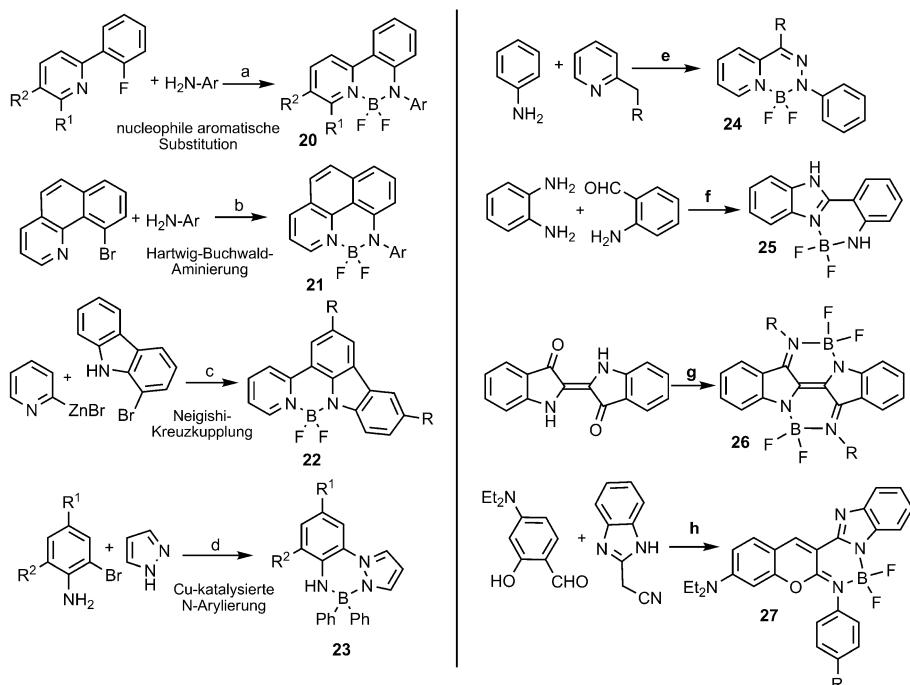


Abbildung 6. Synthese von Typ-IV-Boratkomplexen. a) 1. *n*BuLi, THF, 2. BF₃·Et₂O; b) 1. tBuONa, [Pd₂(dba)₃], Diphenylphosphanylferrocen, 2. BF₃·Et₂O; c) 1. KH, 2. [Pd(PPh₃)₄], 3. BF₃·Et₂O; d) 1. K₂CO₃, *N,N'*-Dimethylethylenediamin, Cul, 2. BPh₃; e) 1. K₂CO₃, 2. BPh₂OH; f) 1. KHSO₄, 2. I₂, *o*-Dichlorbenzol, 3. BPh₃; g) 1. TiCl₄, DABCO, RNH₂ (R = Me, Et, *i*Pr), Brombenzol, 2. BF₃·Et₂O; h) 1. Piperidin, 2. TsOH, RArNH₂, 3. BF₃·Et₂O, DIEA. DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, dba = Dibenzylidenacetone.

den.^[65] Ein weiterer neuerer Trend ist die chemische Modifizierung von gängigen Fluorophoren, wie Indigo- oder Cumarinfarbstoffen, um Koordinationsstellen für eine effiziente Komplexierung mit Bor zu erzeugen. Eine solche Strategie wurde für die BF₂-Komplexe **26**^[66] und **27** (BORICO)^[67] angewendet, die interessante spektroskopische Eigenschaften aufweisen.

2.5. Sechsringe: Typ-V-Komplexe

Verschiedene Typ-V-Komplexe sind in Abbildung 7 gezeigt. Daltrozzo, Zumbusch et al. und Kobayashi et al. synthetisierten unabhängig voneinander die Komplexe **28** und **29**, deren Grundstrukturen modifizierte Diketopyrrolopyrrole (DPP)^[68–70] bzw. Azapyrrolopyrrole^[71] sind. In diesen kräftigen Farbstoffen findet eine ausgeprägte elektronische

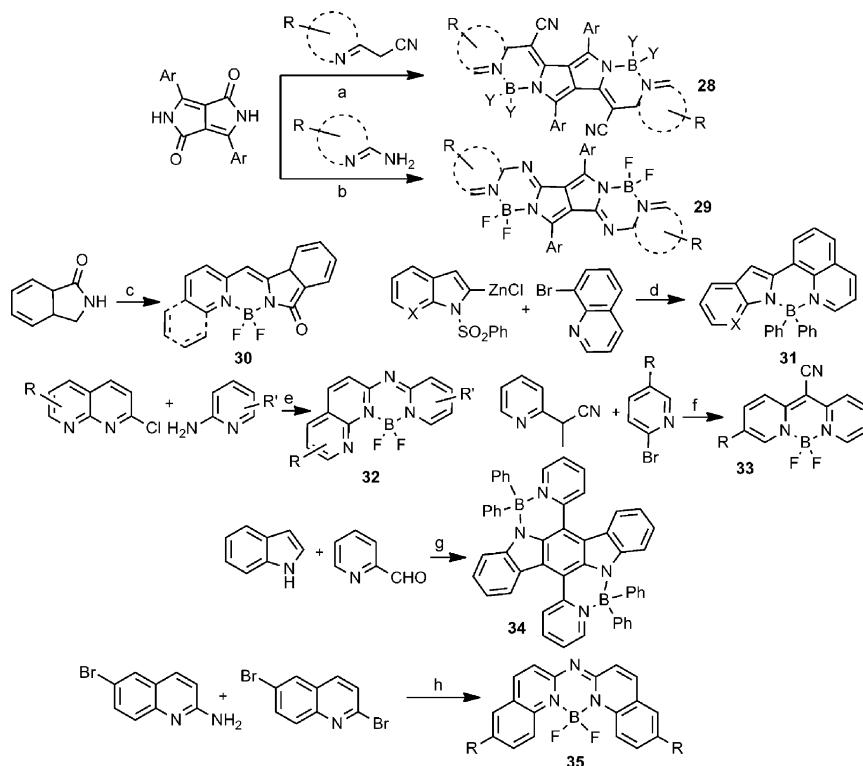


Abbildung 7. Synthese von Typ-V-Boratkomplexen. a) 1. POCl_3 , 2. $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$, DIEA oder BPh_2Cl ; b) 1. TiCl_4 , Et_3N , 2. $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$; c) 1. 2-Pyridincarbaldehyd oder 2-Chinolincarbaldehyd, 2. K_2CO_3 , 3. $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$, DIEA; d) 1. NaH , 2. $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$ ($X = \text{C}, \text{N}$); e) 1. $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2]$ DIBAH, 2. NaOH , EtOH , 3. BPh_3 ; f) 1. NaH , 2. $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$; g) 1. NaNO_2 , $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$, 2. AcONa , 3. $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$, DIEA; h) 1. $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $t\text{BuONa}$, Bis(2-diphenylphosphanylphenyl)-ether, 2. $[\text{Pd}(\text{dppf})_2\text{Cl}_2]$ RB(OH)_2 , 3. $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$, DIEA. dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen.

Delokalisierung über die π -konjugierte Hauptkette statt, die eine starke Fluoreszenz im roten und NIR-Bereich bewirkt. Eine noch deutlichere π -Delokalisierung wurde kürzlich bei tetrakoordinierten Borbis(pyrrolopyrrol)cyaninen beobachtet.^[72] Der Komplex **30** zeigt starke sichtbare Fluoreszenz und reversible Redoxeigenschaften und weist zudem eine gut geordnete molekulare Packung auf, die beim Einsatz als Elektronen-transportierendes Material für elektrolumineszierende Bauteile besonders vorteilhaft ist.^[73] Andere Beispiele schließen Chinolonindol-BPh₂-[–], Chinolonazaindol-BPh₂-[–] (**31**),^[74] Naphthyridin-BF₂-[–] (**32**)^[75] oder Pyridomethen-BF₂-Komplexe (**33**) ein.^[76] Curiel et al. entwickelten Indolcarbazolliganden für die effiziente Koordination eines Bordiphenylfragments. Der Komplex **34** zeigt eine schmale HOMO-LUMO-Bandlücke, die für die effiziente Nutzung in optoelektronischen Bauelementen vorteilhaft ist.^[77] Kürzlich wurden auch Azabordichinomethenkomplexe (**35**) als stark fluoreszierende Emitter beschrieben.^[78]

Der Gruppe von Arterburn^[38] gelang die Stabilisierung von Triazaborolopyridiniumfluorophoren durch mehrere postsynthetische Modifizierungen (Abbildung 8). Die Fluorosubstituenten am Boratom konnten durch Methoxygruppen ersetzt werden. Der erhaltene Komplex wurde weiter in einer Sonogashira-Kreuzkupplung unter nachfolgender Acylierung mit einem Cysteinderivat zu einem biologischen Inhibitor für die Fluoreszenzbildgebung umgesetzt.

In gleicher Weise wurden zahlreiche Suzuki-Kupplungen mit Fluorophoren durchgeführt, die reaktive Bromgruppen

enthalten, und dadurch neue Substituenten am Pyridomethengerüst eingeführt (Abbildung 9).^[76]

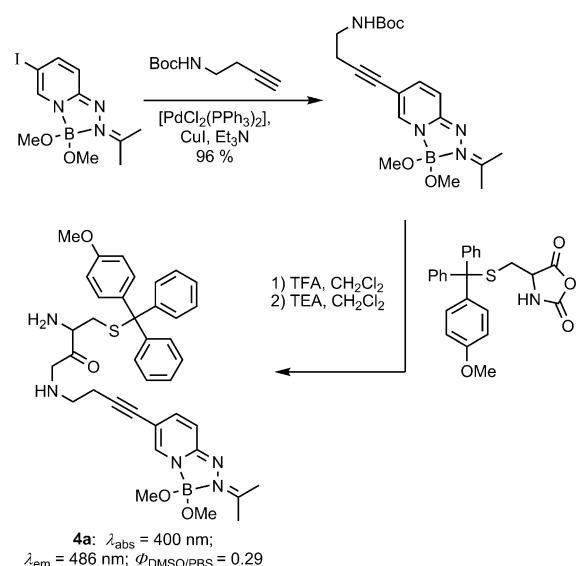


Abbildung 8. Funktionalisierung eines Triazaborolopyridiniums. Boc = tert-Butoxycarbonyl, PBS = phosphatgepufferte Salzlösung, TEA = Triethylamin, TFA = Trifluoressigsäure. λ_{abs} = Absorptionswellenlänge, λ_{em} = Emissionswellenlänge, Φ = Quantenausbeute.

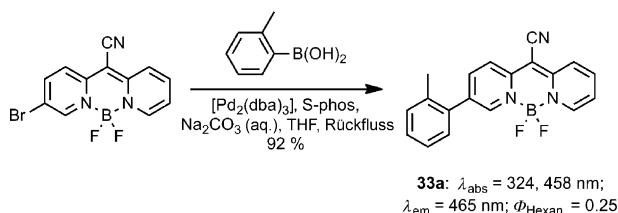


Abbildung 9. Suzuki-Kreuzkupplung an einem Pyridomethen-BF₂-Komplex. S-phos = 2-Dicyclohexylphosphanyl-2',6'-dimethoxybiphenyl.

3. Lumineszierende π -konjugierte N,O-Bor(III)-Komplexe

Fluoreszierende Bor(III)-Komplexe mit N,O-Liganden werden in fünf Gruppen eingeteilt, in denen der Chelatring eine starre, nahezu planare Form annimmt (Abbildung 10). In fünfgliedrigen Chelatringen kann das Bor-gebundene Stickstoffatom entweder Teil eines aromatischen Rings sein (Typ VII) oder nicht (Typ VI). Auch in Sechsringen kann das koordinierende Stickstoffatom entweder zu einem aromatischen System gehören (Typ IX) oder nicht (Typ VIII). Es wurden auch einige Siebenringkomplexe beschrieben, in denen das koordinierende Stickstoffatom Teil eines aromatischen Systems ist (Typ X).

3.1. Fünfringe: Typ-VI-Komplexe

Bisher wurden nur wenige Beispiele von Typ-VI-Komplexen beschrieben (Abbildung 11). Sie können durch Kondensation eines Aldehyds (z.B. Zimtaldehyd) mit 2-Aminophenol synthetisiert werden.^[79,80] Diese Verbindungen haben nichtlineare optische Eigenschaften, und Strukturuntersuchungen zeigten, dass die durch Bor(III)-Koordination verursachten Konformationsänderungen wesentliche Auswirkungen auf die Delokalisierung des aromatischen Systems haben.

3.2. Fünfringe: Typ-VII-Komplexe

Das Ziel der Synthese von 8-Hydroxychinolin-Bor-Komplexen, wie **37** (Abbildung 12), war die Herstellung von Alternativen zu Alq₃-Derivaten, die Anfang 2000 für OLED-

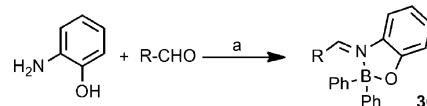


Abbildung 11. Synthese von Typ-VI-Boratkomplexen. a) 1. MeOH, 2. BPh₂OH, AcOEt oder Et₂O.

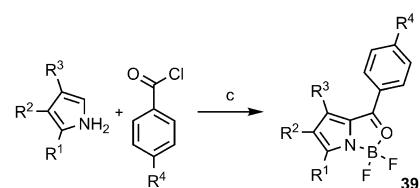
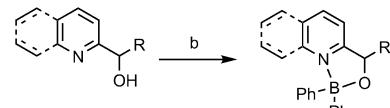
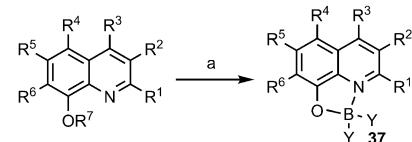


Abbildung 12. Synthese von Typ-VII-Boratkomplexen. a) Verschiedene Reaktionsbedingungen (siehe Originalveröffentlichungen); b) Ph₂B-O-BPh₂; c) 1. C₂H₄Cl₂, Rückfluss, 2. BF₃·OEt₂.

Anwendungen untersucht wurden.^[81,82] Der zentrale Cholinikern toleriert unterschiedliche funktionelle Gruppen, und Strukturvariationen am Borzentrum sind ebenfalls möglich. Am Boratom wurden beispielsweise Perfluorophenylligan-^[83] sowie unsymmetrisch substituierte Diarylsäuren mit verschiedenen funktionellen Gruppen (CHO, Trimethylsilyl (TMS), SMe, Amiden, Halogenen) verwendet.^[84] Andere Typ-VII-Komplexe sind Pyridin-, Chinolin- (z.B. **38**)^[34] oder Ketopyrrolderivate (z.B. **39**).^[85]

Interessanterweise ermöglicht die gute chemische Stabilität dieser Farbstoffe, sie zur Feineinstellung ihrer physikalischen Eigenschaften (Löslichkeit, Polarität, Chiralität, Schichteigenschaften, Kristallinität usw.) und ihrer optischen Eigenschaften zu modifizieren und sie in Mesphasen oder Polymeren einzubauen. Sowohl Jäkle et al.^[86,87] als auch Chujo et al.^[88] bauten lumineszierende Borkomplexe in spezielle Polymere ein. So wurde ein Chinolin-Bor-Komplex mit

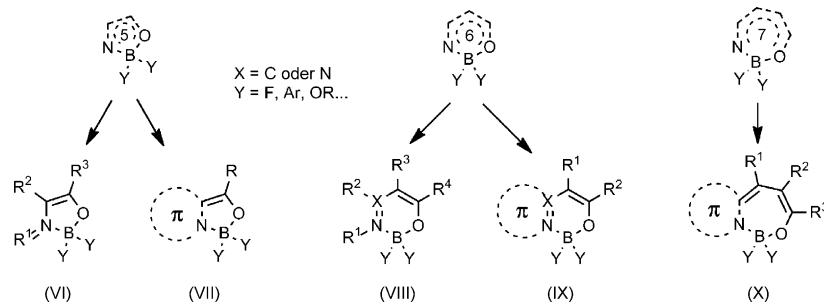


Abbildung 10. Verschiedene Möglichkeiten der N,O-Komplexbildung. Für X = N liegt kein Substituent vor.

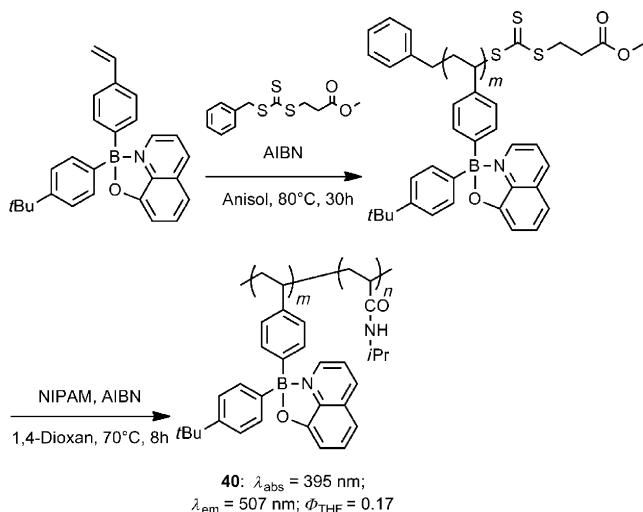


Abbildung 13. Ein lumineszierendes Polymer, das von Jäkle et al.^[87] beschrieben wurde. AIBN = 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril), NIPAM = *N*-Isopropylacrylamid.

einem Styrolrest zur Synthese eines fluoreszierenden Copolymers verwendet (Abbildung 13),^[89] und ein Hybridpolymer aus zwei verschiedenen Fluorophoren wurde aus einer *E*-BODIPY-Verbindung durch eine Sonogashira-Kreuzkupplung hergestellt (Abbildung 14).^[90]

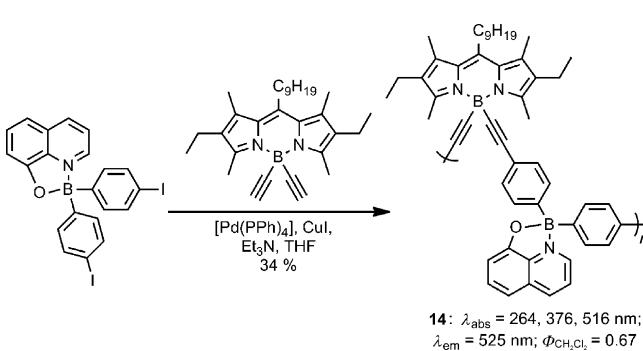


Abbildung 14. Ein lumineszierendes Polymer, das von Hewavitharana-ge et al.^[90] beschrieben wurde.

Kürzlich beschrieben Chujo et al.^[91] mehrere Borkomplexe mit Iodphenylgruppen, die zum Aufbau eines Polyacetylenpolymers durch palladiumkatalysierte Kreuzkupplung genutzt werden können (Abbildung 15).

3.3. Sechsringe: Typ-VIII-Komplexe

Hohaus gelang zuerst die Synthese von Typ-VIII-Komplexen (z. B. **43**; Abbildung 16),^[92,93] doch er untersuchte ihre optischen Eigenschaften nicht genauer.^[94–96] Solche Untersuchungen führten wir kürzlich im Zuge der Optimierung von Fluoreszenzeigenschaften der Chelate durch, wobei die Art des Substituenten R^3 variiert wurde.^[97] Ein System mit drei Borzentren, analog zu **43**, doch mit einem zentralen 1,3,5-substituierten Phenylring, wurde als Komplex mit interes-

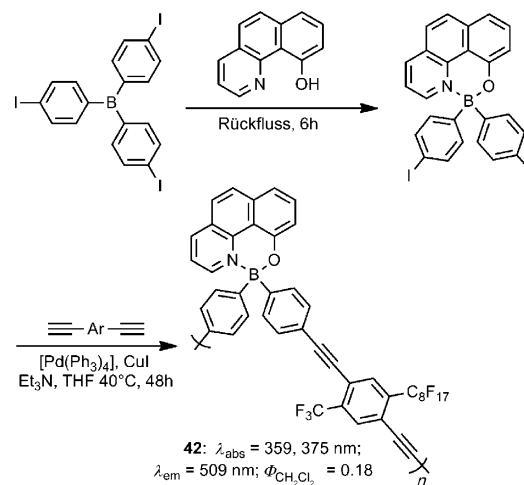


Abbildung 15. Synthese eines aus Benzochinolinol aufgebauten lumineszierenden Polymers, das von Chujo et al.^[91] beschrieben wurde.

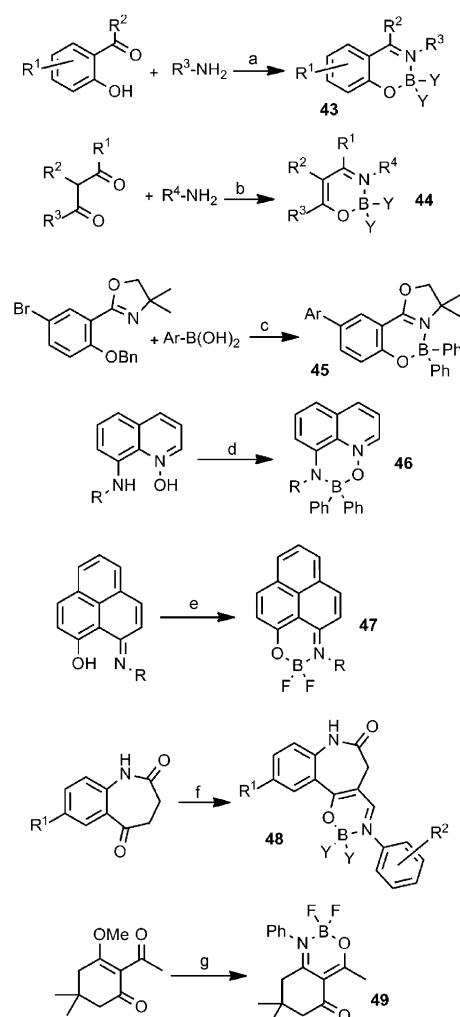


Abbildung 16. Synthese von Typ-VIII-Boratkomplexen. a) 1. Alkohol, 2. BY_3 oder $\text{BY}_2\text{Y}'$, $\text{Y} = \text{F}$ oder Ar ; b) 1. TsOH , Wasserabscheider, 2. $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ oder $\text{iPrB}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})$ (*ortho*-Hydroxyphenol-Derivat); c) 1. $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, K_3PO_4 , $\text{P}(\text{PhOMe})_3$, 2. H_2 , Pd/C , 3. BPh_3 ; d) $\text{Ph}_2\text{B-O-BPh}_2$; e) $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$; f) 1. DMF/DMA , 2. $\text{R}^2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, AcOH , 3. BPh_3 oder $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$, DIEA ; g) 1. PhNH_2 , 2. $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$, $\text{DMA} = \text{N,N-Dimethylacetamid}$.

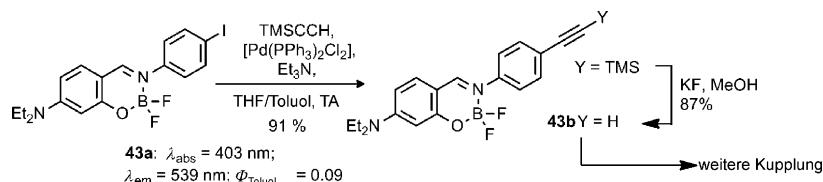


Abbildung 17. Sonogashira-Kupplung am Salicylaldimin-Bor-Komplex.

santen Eigenschaften wie Selbstorganisation und Lumineszenz beschrieben.^[98] Andere Komplexe mit Ketoiminatstruktur und koordinierten zweizähnigen (**44**)^[56,99,100] oder dreizähnigen^[101] Chelatoren sind ebenfalls bekannt. Die Farbstoffe **45** können aus Oxazolylphenolatliganden synthetisiert werden, die durch Suzuki-Kupplung funktionalisiert wurden.^[102] Die Verbindungen **46**,^[34] **47**,^[103] **48**^[104] und **49**^[105] weisen neue Molekülstrukturen auf, haben aber nur mäßig gute Lumineszenzeigenschaften.

Zur Untersuchung der Auswirkung von postsynthetischer Funktionalisierung auf die optischen Eigenschaften von BORANIL-Farbstoffen (Bor-komplexierte ANILS)^[97] führten wir eine Sonogashira-Kreuzkupplung mit dem entscheidenden Iodphenylderivat **43a** durch (Abbildung 17). Es wurden ausgezeichnete Ausbeuten ohne wesentliche Dekomplexierung während der Kupplung oder der Entschützung erhalten.^[97] Die synthetisierte Acetylenverbindung **43b** wurde mit Subphthalocyanin- oder BODIPY-Derivaten gekuppelt, um Kassetten für die Untersuchung von intramolekularem Energietransfer zu erhalten.

Zudem konnte das Nitrophenylanalogon **43c** leicht zum entsprechenden Anilin **43d** mit hoher Ausbeute reduziert werden, wobei die Iminogruppe nicht angegriffen wurde (Abbildung 18). Diese Strategie wurde für die Herstellung des stabilen Isothiocyanats **43e** angewendet, das eine Vorstufe für die Synthese fluoreszierender Amide, Harnstoff- und Thio-

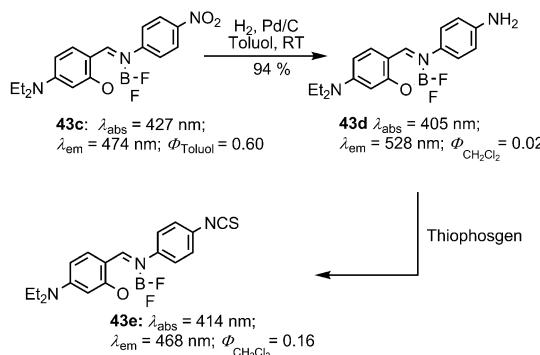


Abbildung 18. Reduktion eines Nitrosalsicylaldimin-Bor-Komplexes.

harnstoffderivate ist. Die Verbindung **43e** konnte als Markierungssonde in einem Modellexperiment mit Rinderserumalbumin (BSA) genutzt werden.^[106]

Die Bedeutung der Funktionalisierung von Borkomplexen wird in Oxazaborinderivaten offensichtlich, die keine erhebliche Lumineszenz zeigen, doch wegen des höheren Konjugationsgrads durch das Cyaningerüst interessante optische Eigenschaften aufweisen (Abbildung 19).^[105] Die Ketoenamineinheit im Bor(III)-Komplex trägt eine hinreichend C-H-acide Methylgruppe, die mit verschiedenen Aldehyden in einer Knoevenagel-Kondensation zu **49a,b** reagieren kann.

3.4. Sechsringe: Typ-IX-Komplexe

Es wurde eine Vielzahl an Strukturen, die Hydroxybenzazol enthalten, beschrieben, und prototypische Beispiele sind in Abbildung 20 dargestellt. Typische Mitglieder dieser Familie entstehen durch Koordination des Phenoxid-Sauerstoffatoms sowie des Stickstoffatoms von entweder einem Benzimidazol- (**50**),^[107,108] Benzoxazol- (**51**)^[109–113] oder Benzothiazolderivat (**52**).^[114,115] Eine größere Struktur weist das Phenanthroimidazolderivat **53**^[108] auf, und die Komplexe **54**,^[116,117] **55**^[118,119] und **56**^[120] sind monotope oder ditope Analoga von Pyridinophenol, die hauptsächlich für die Anwendung in elektrolumineszierenden Bauelementen untersucht wurden. Die Verbindungsreihe **56** wurde durch eine Kaskadenreaktion aus dem Ethinyllderivat synthetisiert.^[121] Die Verbindungen **57** entstehen durch Komplexierung von Bor mit Liganden, die durch Kupplung von Chinolin und entweder Phenalen- oder Perylenderivaten gebildet werden.^[122,123] Die dimeren Komplexe **58** sind aus einem Thiazolothiazolgerüst und zwei damit konjugierten Phenoluntereinheiten aufgebaut.^[124] Die Amidbildung zwischen einem Naphthyridin, das eine Aminogruppe enthält, und verschiedenen Benzylenestern führt zu Liganden für die Bor(III)-Komplexe **59**.^[125] Die Verbindungen **60** können aus Pyrazin und Benzylenestern erhalten werden.^[126] Das Fluorophor **61** wurde aus einem mit Benzoxazol modifizierten Cumarin synthetisiert.^[127]

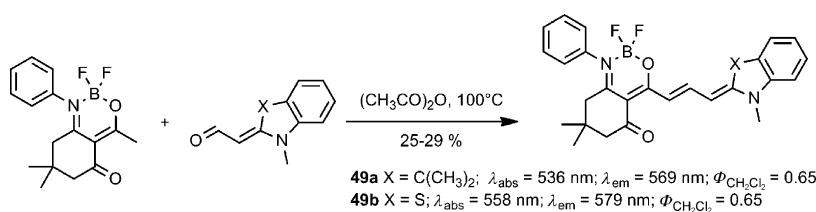


Abbildung 19. Knoevenagel-Kondensation mit Oxazaborinen.

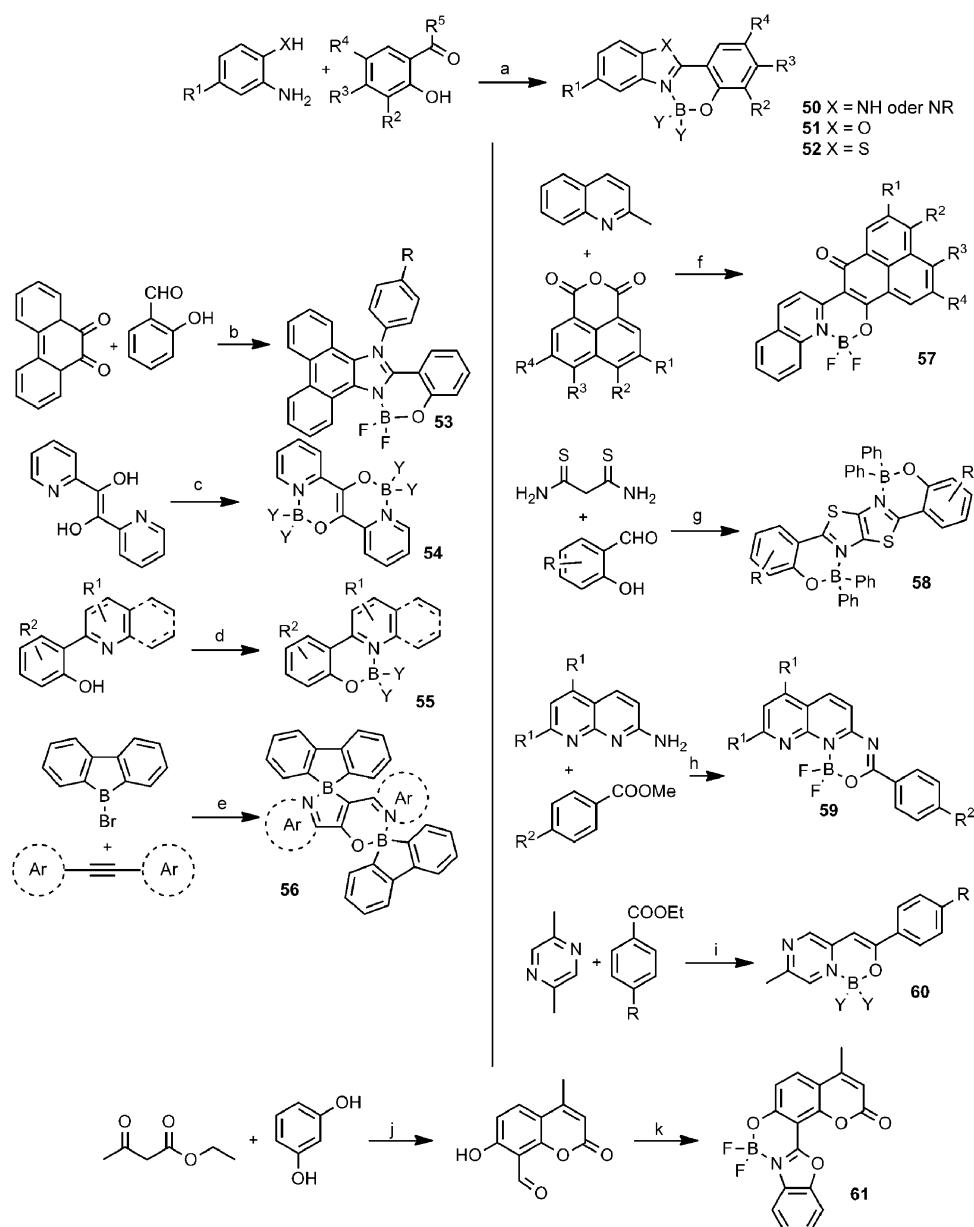


Abbildung 20. Synthese von Typ-IX-Boratkomplexen. a) Verschiedene Reaktionsbedingungen (siehe Originalveröffentlichungen); b) 1. AcONH_4 , $\text{RC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, AcOH , 2. $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, DIEA; c) $\text{BY}_3\cdot\text{OEt}_2$, BPh_3 oder $\text{B}(\text{OR})_3$; d) $\text{BY}_3\cdot\text{OEt}_2$ oder BPh_3 ; e) 1. THF , 2. H_2O ; f) 1. ZnCl_2 , 2. $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, DIEA; g) 1. Phenol, 2. BPh_3 ; h) 1. NaH , 2. $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$; i) 1. NaH , 2. $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ oder BPh_3 , THF ; j) 1. H_2SO_4 , 2. Essigsäure, Hexamethylentetramin, 3. HCl , 70°C ; k) 1. Ethylcyanacetat, Benzoesäure, 2. $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$.

3.5. Siebenringe: Typ-X-Komplexe

Es wurden nur wenige Beispiele beschrieben, die durch Komplexbildung von Bor mit einem Stickstoffatom von Pyrrol und einem Sauerstoffatom eines Salicylaldehyds (**62**),^[128] Imidazolinons (**63**)^[129] oder modifizierten Cumarins (**64**)^[130] entstehen (Abbildung 21).

4. Optische Eigenschaften von Boratkomplexen

Ausführliche optische Eigenschaften von ausgewählten Verbindungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

4.1. Fluoreszenz in Lösung

In den meisten Fällen wurde die Fluoreszenz dieser Moleküle mit einem starken $\pi\rightarrow\pi^*$ -Übergang begründet, der am konjugierten chelatisierenden Rückgrat auftritt. Die strahlenden Desaktivierungsprozesse sind typisch für Singulett-emitter mit sehr starren und aromatischen Strukturen sowie kurzezeitigen und schwach polarisierten angeregten Zuständen und liefern somit Emissionsmuster, die die Absorption der Moleküle widerspiegeln. Enthalten die organischen Kernstrukturen starke Donor/Akzeptor-Einheiten (Push/Pull-Charakter), kann ein emittierender angeregter Charge-Transfer-Zustand beobachtet werden, der vom Dipolmoment

Tabelle 1: Zusammenstellung optischer Eigenschaften ausgewählter Bor(III)-Komplexe.^[a]

Farbstoff	Solvans	λ_{Abs} [nm]	ε [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	λ_{em} [nm]	Δ_{ss} [cm^{-1}]	Φ_{F}	τ [ns]	Lit.
1a	CH_2Cl_2	392, 415, 440, 470	30000	478, 512	—	0.97	121	[36]
4a	DMSO/PBS	400	13000	486	4400	0.29	—	[38]
4b	MeOH	472	29000	551	3000	0.75	—	[38]
7a	Cyclohexan	392	20000	463	3900	0.47	—	[41]
8a	THF	420	11000	560	6000	0.25	—	[43]
8a	Feststoff	420	—	572	6300	0.37	—	[43]
10a	CH_3CN	319	14000	380	5000	0.88	6.40	[47]
13a	THF	405	11000	505	4300	0.22	—	[51]
15a	<i>n</i> -Hexan	440	10000	512	3200	0.57	—	[54]
20a	CH_2Cl_2	417	10000	531	5100	0.33	2.00	[61]
21a	CH_2Cl_2	466	6000	569	3900	0.66	11.1	[61]
22a	CH_2Cl_2	416	11000	496	3900	0.75	5.50	[61]
23a	CH_2Cl_2	358	7000	467	6500	0.66 ^[b]	—	[63]
23b	CH_2Cl_2	252, 292, 372	6000	474	5800	0.75 ^[b]	—	[63]
24a	CH_2Cl_2	413	—	512	4700	0.06	—	[64]
24a	Feststoff	—	—	497	—	0.52	—	[64]
26a	CH_2Cl_2	752	26000	819	1100	—	—	[66]
27a	CH_2Cl_2	420, 496	85000, 46000	550, 550	5600, 1900	0.56, 0.59	4.06	[67]
28a	CH_2Cl_2	732	190000	749	300	0.69	—	[69]
29a	CHCl_3	655	110000	676	470	0.81	5.29	[71]
30a	CH_2Cl_2	395	—	454	3300	0.47	—	[73]
32a	CH_2Cl_2	379, 399, 422	95000	431, 454, 485	500	0.83	3.5	[75]
32a	Feststoff	—	—	466, 491, 527	—	0.44	6.4	[75]
32b	CH_2Cl_2	396, 419, 445	84000	451, 476, 509	300	0.74	3.9	[75]
32b	Feststoff	—	—	503, 518, 557	—	0.64	7.3	[75]
33a	<i>n</i> -Hexan	324, 458	48000	465	330	0.25	—	[76]
33a	Feststoff	—	—	507	—	0.04	—	[76]
34a	CH_2Cl_2	643	19000	695	1200	0.03	—	[77]
36a	CHCl_3	552	32000	—	—	—	—	[79]
37a	CH_2Cl_2	294, 304, 320, 336, 354, 380	—	496	6200	0.37	—	[131]
37b	THF	394	3000	508	5700	0.16	—	[132]
37c	THF	389	5000	485	5100	0.39	—	[133]
37d	CH_2Cl_2	258, 306, 406	—	529	5700	0.23	—	[134]
40	THF	395	—	507	5600	0.17	—	[87]
41	CH_2Cl_2	264, 376, 516	—	525	330	0.67	—	[90]
42	CHCl_3	359, 375	48000	509	7000	0.18	—	[91]
43a	Toluol	403	69000	455	2900	0.09	0.27	[97]
43c	Toluol	427	66000	474	2300	0.60	1.61	[97]
43d	CH_2Cl_2	405	48000	528	5800	0.02	0.21	[106]
43e	CH_2Cl_2	414	71000	468	2800	0.16	0.49	[106]
43f	Toluol	428	68000	506	3600	0.90	1.14	[97]
43h	Toluol	414, 567	60000, 76000	574, 574	6700, 215	0.15, 0.17	2.02	[97]
50a	CH_2Cl_2	375	72000	393	1200	0.13	1.94	[108]
51a	CH_2Cl_2	376	8000	452	4500	0.38	2.92	[111]
51b	CH_2Cl_2	371	44000	420	3100	0.53	1.00	[111]
51c	CH_2Cl_2	383	14000	457	4200	0.32	3.02	[111]
51d	CH_2Cl_2	362, 503	15000, 63000	513, 513	8100, 390	0.48, 0.50	2.43	[111]
52a	CH_2Cl_2	413	60000	430	1000	0.98	—	[115]
52b	CH_2Cl_2	456	6000	597	5200	0.28	—	[115]
52c	CH_2Cl_2	515	17000	660	4300	0.34	—	[136]
53a	CH_2Cl_2	364	21000	393	2000	0.53	1.86	[108]
56a	CH_2Cl_2	428	15000	510	3800	0.85	—	[121]
57a	CH_2Cl_2	368, 427	17000	588	6400	0.50	—	[122]
57b	CH_2Cl_2	616	—	655	970	0.50	5.45	[123]
59a	CH_2Cl_2	252, 313, 440	63000	537	4100	0.22	3.05	[125]
59a	Feststoff	—	—	542	—	0.04	3.7/1.06	[125]
60a	CH_2Cl_2	429	17000	520	4100	0.71	—	[126]
60a	Feststoff	—	—	540	—	0.18	—	[126]
64a	MeCN	290, 385, 472, 509	—	538	1100	0.50	—	[130]
65	CH_2Cl_2	379	92000	456	4500	0.60	1.50	[139]
66	<i>n</i> -Hexan	406	19000	510	5000	0.49	3.00	[142]
66	Feststoff	—	—	527	—	0.50	—	[142]

[a] Für Strukturen siehe jeweilige Abbildung. [b] In Toluol.

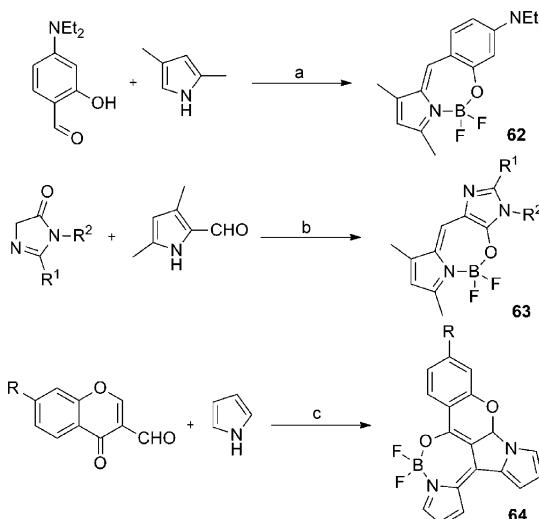


Abbildung 21. Synthese von Typ-X-Boratkomplexen. a) 1. DDD, 2. $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$; b) 1. Piperidin oder HBr/TFA , 2. $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$; c) 1. TFA, 2. DDQ, 3. $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$. DDD = Dichlordiphenyldichloethan, DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon.

des Lösungsmittels beeinflusst wird. Die Lebensdauer bleibt kurz, doch mit der Polarität des Lösungsmittels nehmen die Stokes-Verschiebungen deutlich zu. Da keine schweren Atome vorliegen (außer in einigen Verbindungen, die I oder Br enthalten), wird Intersystem Crossing vermieden, und die meisten Farbstoffe bilden keine Triplettzustände. Dies schließt auch die Bildung des sehr reaktiven Singulettssauerstoffs aus, der unter aeroben Bedingungen zu einem Photoabbau der Fluorophore führen könnte.

Die Fixierung des Gerüsts von **1a**^[36] durch doppelte Koordination an zwei Boratome führt zu sehr strukturierten Absorptions- und Emissionsbanden (Abbildung 22). Diese Unbeweglichkeit der Struktur verhindert die strahlunglose Desaktivierung durch Schwingung und Rotation und ermöglicht somit außergewöhnlich hohe Fluoreszenzquantenausbeuten, beispielsweise 97% für **1a** in CH_2Cl_2 . Auch **4b**^[38] zeigt ein ähnliches Komplexierungsmuster und gute Quantenausbeuten sowie eine relativ große Stokes-Verschiebung (3000 cm^{-1}). Die strukturelle Veränderung vom Hydrazon zu einem Fünfring, wie in **7a**,^{[41] **10a**,^[47] und **13a**,^[51] führt zu einer starken Emission im blau/grünen Bereich, die aus der Destabilisierung des LUMO durch die sterische Beschränkung des Fünfrings resultiert.}

Komplexe mit Iminoenaminliganden zeigen häufig nur eine schwache Fluoreszenz aufgrund strahlungloser Desaktivierung durch Rotation der Substituenten. In einigen Fällen verlangsamt die sterische Hinderung diese Prozesse und ermöglicht eine gute Fluoreszenz, wie für **15a** (Abbildung 23).^[54] Interessanterweise wurden beträchtliche Stokes-Verschiebungen für die unsymmetrischen Verbindungen **20a** ($\Delta_{ss} = 5100 \text{ cm}^{-1}$), **21a** und **22a** ($\Delta_{ss} = 3900 \text{ cm}^{-1}$ in beiden Fällen) beobachtet.^[61] Das von Gardinier et al. beschriebene BORAZAN-Derivat **23** weist hauptsächlich eine Emission bei $\lambda = 470\text{--}500 \text{ nm}$ auf.^[62] Der Komplex **23b** zeigt eine bathochrome Verschiebung für beide Übergänge sowie einen Anstieg der Quantenausbeute gegenüber der Vorstufe **23a**.

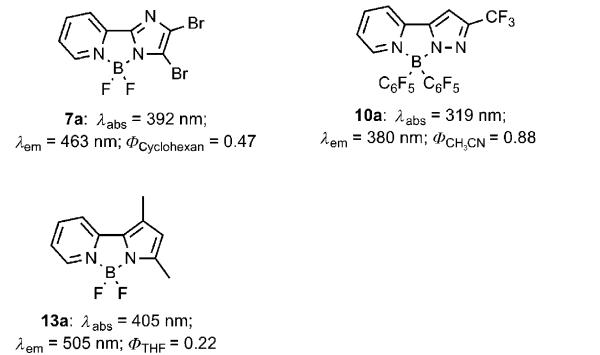
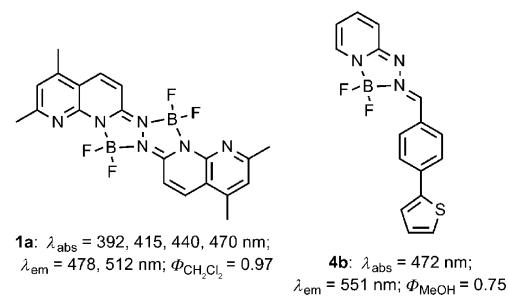


Abbildung 22. Optische Eigenschaften ausgewählter Fünfring-N,N-Borat-Komplexe. Spektrum: Absorption und Emission von **1a** in Dichlormethanlösung (aus Lit. [36]).

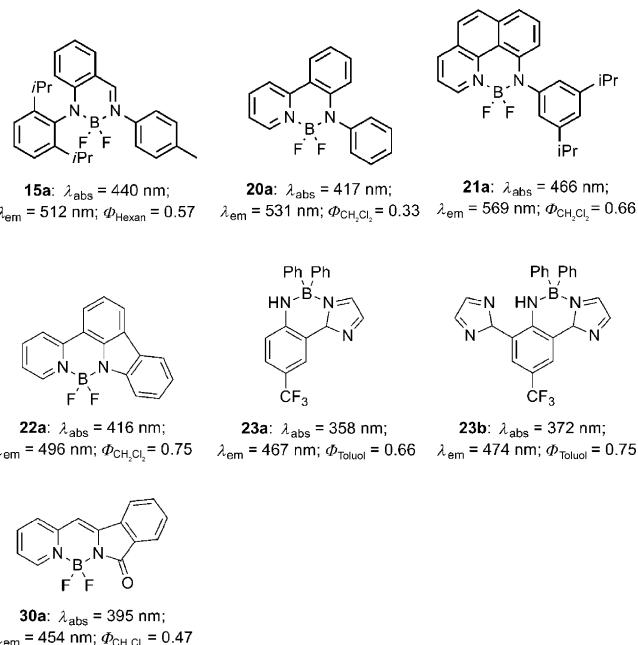


Abbildung 23. Optische Eigenschaften ausgewählter Sechsring-N,N-Borat-Komplexe.

Dieser Unterschied kann vermutlich auf eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen dem Imidazol und der koordinierten NH-Funktion zurückgeführt werden, die die Beweglichkeit der Struktur unterbindet.^[63] Der Komplex **30a** zeigt ebenfalls interessante Emissionseigenschaften.^[73]

Wang et al.^[131] und Jäkle et al.^[132] entwickelten mehrere Bor(III)-Vorstufen, die eine einfache Abwandlung des Sub-

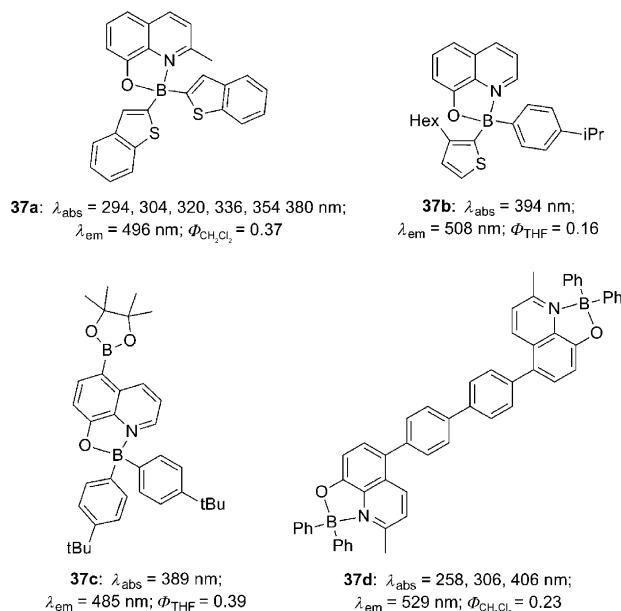
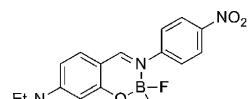


Abbildung 24. Optische Eigenschaften ausgewählter 8-Hydroxychinolin-Borat-Komplexe.

stituenten an 8-Hydroxychinolinchelaten ermöglichen, wie in **37a,b** (Abbildung 24). Dieselben Arbeitsgruppen veränderten die Substitution an der 8-Position und erhielten **37c**^[133] und **37d**.^[134] Diese Synthesemethode ermöglichte die Feineinstellung der Emissionswellenlänge von Blau zu Gelb, ohne dabei die Quantenausbeuten in größerem Maße zu beeinträchtigen.

Zur weiteren Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften von BORANIL-Farbstoffen wählten wir zwei Systeme aus unserem Labor.^[97] In den Absorptionsspektren der basischen Verbindung **43c**, die eine starke Donorfunktion an einer Seite (Diethylamino) und eine starke Akzeptorgruppe an der anderen Seite (Nitro) enthält, in verschiedenen Lösungsmitteln wurden nur geringfügige Abweichungen beobachtet, während die Emission in unterschiedlichen Lösungsmitteln in großem Maße beeinflusst wird (Abbildung 25). In einem Lösungsmittel mit schwachem Dipolmoment (Toluol) wird eine starke ($\Phi = 60\%$) strukturierte Emission mit einer kleinen Stokes-Verschiebung sichtbar, die für die Emission ausgehend von einem Singulettzustand charakteristisch ist. Mit Zunahme des Dipolmoments der Lösungsmittel wird die Emission bathochrom verschoben, und die Quantenausbeute sinkt auf 13 % in THF und nahezu null in MeCN. Dieses Verhalten ist für einen emittierenden angeregten Charge-Transfer-Zustand typisch.

Für den Diborkomplex **43f** hängt die in Toluol beobachtete, strukturierte Emission mit einer hohen Quantenausbeute (90 %) schwach von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ab, da in Acetonitril eine Quantenausbeute von 68 % ermittelt wurde (Abbildung 26). Allerdings werden für beide Lösungsmittel eine Emission mit einer Lebensdauer im Nanosekundenbereich und eine schwache Stokes-Verschiebung beobachtet. In diesem Fall kann die Emission zu-



43c: $\lambda_{\text{abs}} = 427 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 474 \text{ nm}$; $\Phi_{\text{Toluol}} = 0.60$

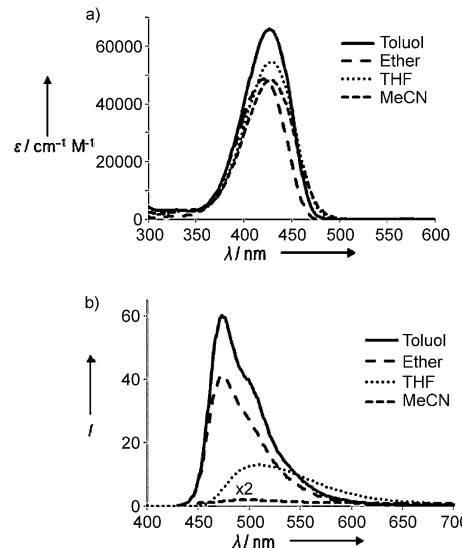
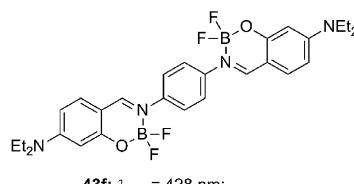


Abbildung 25. Absorptions- (a) und Emissionsspektren (b) von **43c** in verschiedenen Lösungsmitteln.



43f: $\lambda_{\text{abs}} = 428 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 506 \text{ nm}$; $\Phi_{\text{Toluol}} = 0.90$

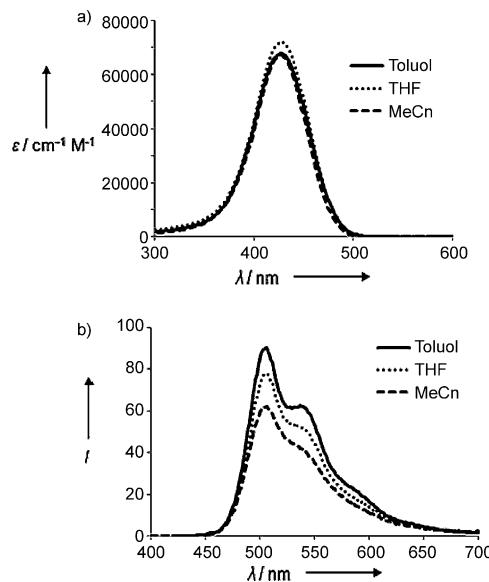


Abbildung 26. Absorptions- (a) und Emissionsspektren (b) von **43f** in verschiedenen Lösungsmitteln.

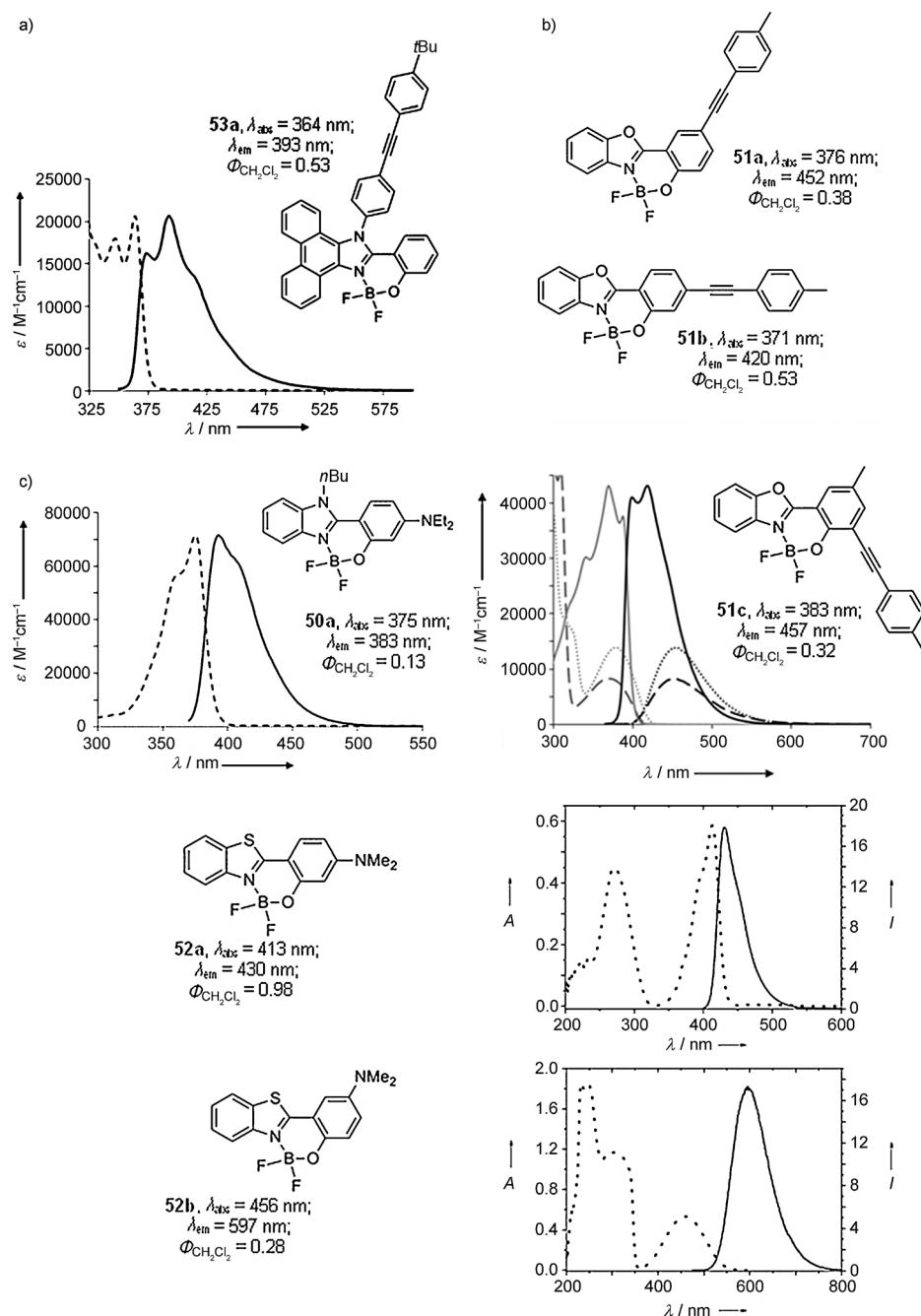


Abbildung 27. Optische Eigenschaften ausgewählter Benzazol-Borat-Komplexe; a) Benzimidazole, b) Benzoxazole, c) Benzothiazole.

verlässig einem angeregten Singulettzustand zugeordnet werden.

Es wurden mehrere Borkomplexe mit Benzazolderivaten als Liganden synthetisiert und untersucht (Abbildung 27). Die Benzimidazol- (**50**) und Phenanthroimidazol-Reihe (**53**) zeigen Fluoreszenz bei relativ hoher Energie,^[108,135] während für die Benzoxazolreihe **51** eine wesentliche bathochrome Verschiebung der Emission beobachtet wird.^[111] Der Austausch des Sauerstoffatoms gegen ein Schwefelatom unterstützt die Stabilisierung des LUMO durch d-Orbitalhybridisierung, die zu Fluoreszenz bei niedriger Energie für die Benzothiazolreihe **52** führt. Die HOMO-LUMO-Energielücke hängt mit der Struktur des Komplexkerns zusammen und

zeigt eine stetig abnehmende Tendenz von Benzimidazol > Benzoxazol > Benzothiazol. Interessanterweise hängen die photophysikalischen Eigenschaften von Benzazolderivaten stark von der Art und Position der Funktionalisierung am Phenolring ab. Beispielsweise erzeugt eine Dimethylamino-gruppe an der 4-Position in **52a** eine blaue Fluoreszenz bei $\lambda = 430$ nm, während die gleiche Gruppe an der 5-Position eine starke Rotverschiebung für **52b** ($\lambda_{\text{em}} = 597$ nm) bewirkt.^[115] Einige dieser Farbstoffe haben interessante Fluoreszenz- und Filmbildungseigenschaften im Festzustand.^[108,111,113,115]

Es wurden mehrere Familien von Sechsring-Borat-Komplexen beschrieben, wobei die meisten davon interessante

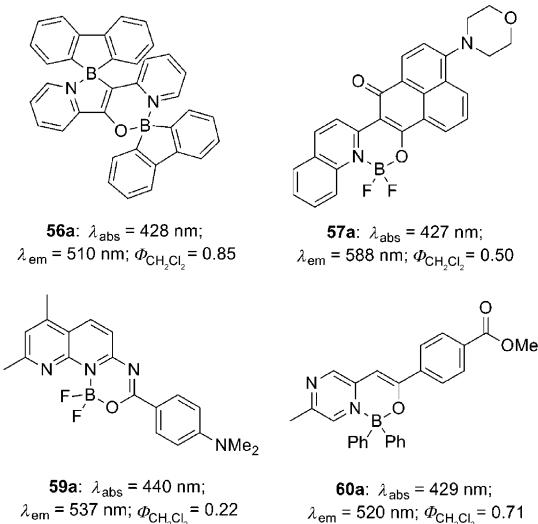
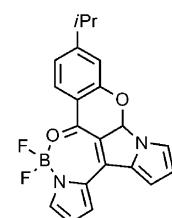


Abbildung 28. Optische Eigenschaften ausgewählter Sechsring-N,O-Borat-Komplexe.

Fluoreszenzeigenschaften und beeindruckende Quantenausbeuten aufweisen (Abbildung 28). Die meisten dieser Verbindungen sind unsymmetrisch und polarisiert und begünstigen daher große Stokes-Verschiebungen: 3800 cm^{-1} für **56a**,^[121] 6400 cm^{-1} für **57a**,^[122] 4100 cm^{-1} für **59a**^[125] und 4100 cm^{-1} für **60a**.^[126]

Es sollte angemerkt werden, dass von den wenigen Beispielen für Siebenring-Borat-Komplexe nur **64a**^[130] interessante physikalische Eigenschaften aufweist, wobei sowohl für die Absorption als auch für die Emission eine Rotverschiebung gegenüber kleineren Komplexringgrößen beobachtet wird (Abbildung 29).

Die physikalischen Eigenschaften aufweist, wobei sowohl für die Absorption als auch für die Emission eine Rotverschiebung gegenüber kleineren Komplexringgrößen beobachtet wird (Abbildung 29).



64a: $\lambda_{\text{abs}} = 509 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 538 \text{ nm}$; $\Phi_{\text{MeCN}} = 0.50$

Abbildung 29. Ungewöhnliche Siebenringkoordination und optische Eigenschaften des Komplexes.

4.2. Rote und NIR-Emitter

Durch Erhöhen des π -Konjugationsgrads im organischen Gerüst kann das LUMO stabilisiert werden, und es kann eine bathochrome Verschiebung der Absorption und Emission bewirkt werden, die dann in einigen Fällen im roten/NIR-Bereich liegen. Emissionsmaxima, die bei größeren Wellenlängen als $\lambda = 650 \text{ nm}$ auftreten, werden häufig beobachtet und können bei bis zu $\lambda = 819 \text{ nm}$ vorliegen (z.B. für **26a**; Abbildung 30). Nach dem Energielückengesetz können die Quantenausbeuten äußerst gering sein.^[66] Für die Fixierung der Struktur und die Ausdehnung der Delokalisierung werden häufig ditope Liganden entwickelt, die zwei Koordinationsstellen aufweisen, wie in einem Dipyrindinphenylgerüst (**34a**)^[77] oder in einer anellierten Dipyrrolstruktur (**28a**).^[69] Angemerkt werden sollte, dass der Austausch der elektronenziehenden Cyanogruppe in **28a** gegen ein überbrückendes Stickstoffatom in **29a** in der Cyanin-Anordnung eine deutliche hypsochrome Verschiebung im Absorptions- und Emissionsspektrum bewirkt.^[71] Verbin-

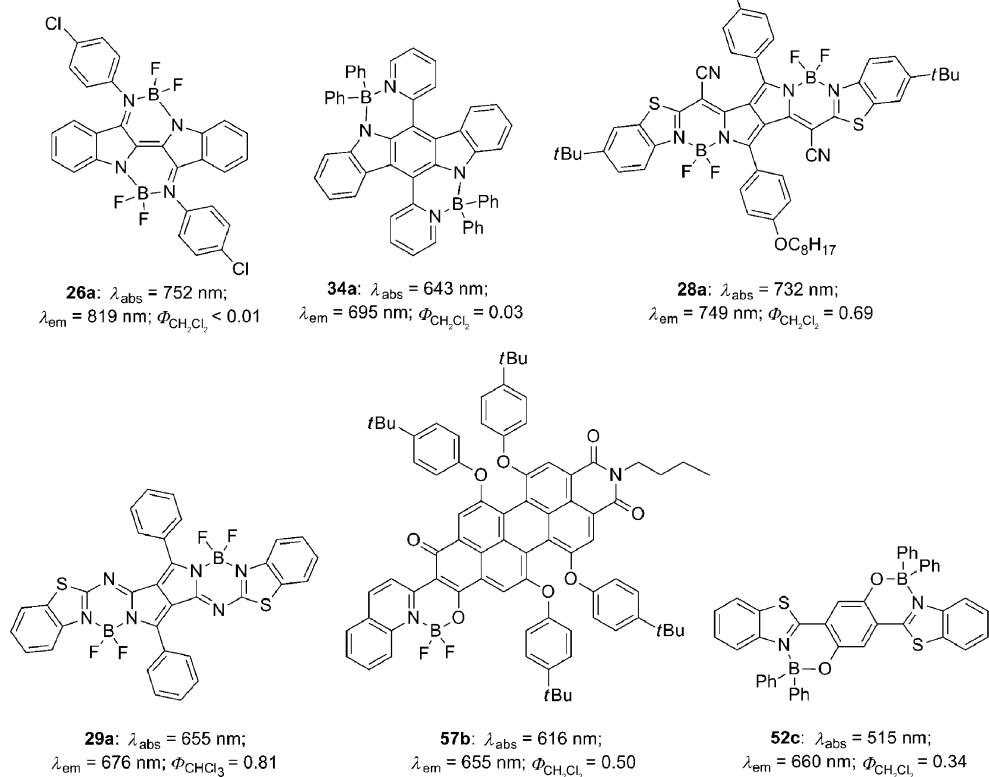


Abbildung 30. Optische Eigenschaften ausgewählter N,N- und N,O-Borat-Komplexe, die im roten/NIR-Bereich emittieren.

dungen, die eine Emission bei über $\lambda = 700$ nm zeigen, wurden durch Einbau eines starren Pyrrolopyrrolkerns erhalten.^[72] Gerüste, die ähnliche Emissionseigenschaften aufweisen, wurden aus den unflexiblen Chinolonperyen- (**57b**)^[123] oder Bis(hydroxybenzothiazol)-Einheiten (**52c**) aufgebaut.^[136]

4.3. Photoinduzierter Energietransfer

Die Untersuchung des Energietransfers zwischen Fluorophoren, die unterschiedliche Energieniveaus aufweisen, ist von Interesse, weil solche Modelle für das Verständnis der Energiekonzentration in der natürlichen Photosynthese und

für die mögliche Verwendung solcher Fluorophore in lumineszierenden Solarenergiekonzentratoren von großer Bedeutung sind.^[29] Die Synthese geeigneter Dyaden erfolgt in einfacher Weise durch Verknüpfen der häufig verwendeten BODIPY- oder Subphthalocyanin(SubPc)-Einheiten mit HBO-Boraten, BORICO oder BORANIL mithilfe ungesättigter Linker. Mit **51d**,^[111] **27a**^[67] und **43h**^[97] wird ein hocheffizienter Energietransfer (> 95 %) von den N,N- oder N,O-Borat-Untereinheiten zu den verknüpften BODIPY- oder SubPc-Energieakzeptoren beobachtet, was in allen Fällen zu Stokes-Verschiebungen von > 8000 cm⁻¹ führt (Abbildung 31). Die Effizienz des Energietransfers wird besonders deutlich durch die sehr schwache Restemission des Energiedonors (Boratkomplex), die im Emissionsspektrum des sta-

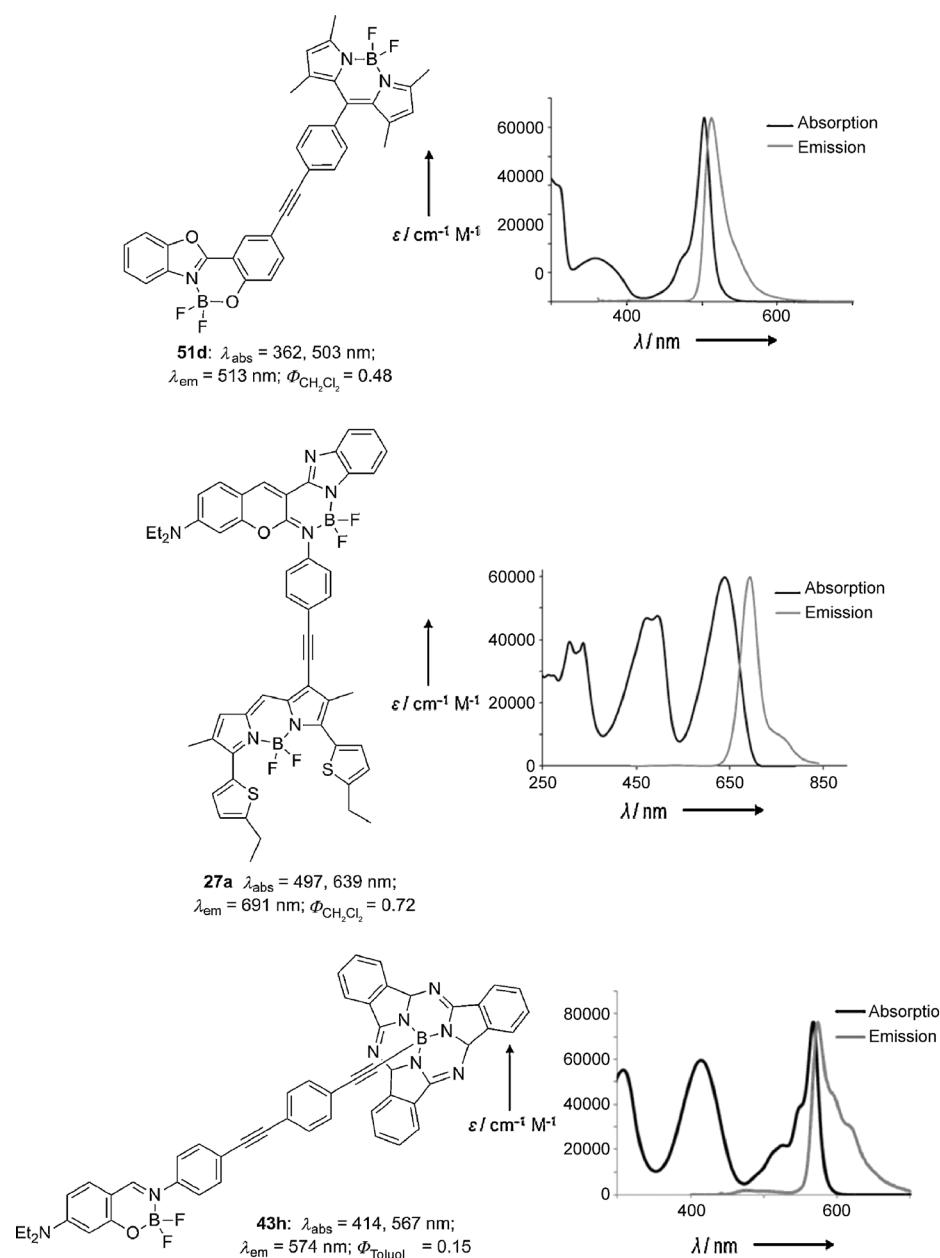


Abbildung 31. Ausgewählte Dyaden, die lumineszierende Boratkomplexe einschließen, und zugehörige Absorptions- und Emissionsspektren, die bei hoher Verdünnung in Dichlormethan aufgenommen wurden.

tionären Zustands beobachtet wird. Dieser günstige intramolekulare Energietransfer wird durch eine effiziente spektrale Überlappung der Emission des Donors und der spektralen Absorption des Akzeptors (Förster-Resonanzenergietransfer) unterstützt. Die durch diesen Prozess erzeugte große Stokes-Verschiebung ist in der Bioanalytik von wesentlichem Interesse, um eine Reabsorption des emittierten Lichts durch die Fluoreszenzsonde im Grundzustand zu vermeiden.

4.4. Nichtlineare optische (NLO)-Eigenschaften

Organische oder anorganische Strukturen mit Push/Pull-Charakter weisen ungewöhnliche nichtlineare optische Eigenschaften auf, was für die Anwendung in optischen Bauteilen zur Datenspeicherung, Kommunikation, Schaltung, Datenberechnung und Bildverarbeitung von großem Interesse ist. Einige der hier beschriebenen Boratkomplexe enthalten starke Donor- oder Akzeptorgruppen und weisen erhebliche Dipol- oder Quadrupolmomente auf (Abbildung 32). Beispielsweise zeigt **36a** eine Hyperpolarisierbarkeit zweiter Ordnung und ermöglicht dadurch eine Fre-

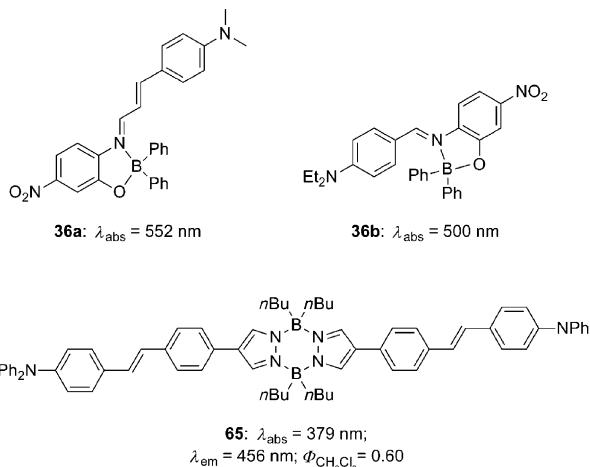


Abbildung 32. Boratkomplexe mit NLO-Aktivität.

quenzverdopplung ($\beta\mu = 1562 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1} \text{ D}^{-1}$) sowie eine Frequenzverdreibefachung ($\chi^{(3)} = 8.4 \times 10^{-12} \text{ esu}$).^[79] Der Komplex **36b** weist ebenfalls eine Frequenzverdreibefachung auf ($\chi^{(3)} = 4.1 \times 10^{-12} \text{ esu}$).^[80] Das Salicylaldiminderivat **41a** zeigt auch Phänomene zweiter ($\beta\mu = 497.9 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1} \text{ D}^{-1}$) und dritter Ordnung ($\chi^{(3)} = 5.01 \times 10^{-12} \text{ esu}$).^[137] Überraschenderweise wurde für **41b** nur ein Effekt zweiter Ordnung beobachtet ($\beta_{\text{voc}}\mu = 497.9 \times 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1} \text{ D}^{-1}$).^[138] **65** ist ein effizienter Zwei-Photonen-Absorber bei $\lambda = 800 \text{ nm}$ ($\sigma_2 = 314 \text{ GM}$).^[139]

4.5. Fluoreszenz im Festkörper

Eine der auffälligsten Eigenschaften lumineszierender Boratkomplexe ist, dass sie auch im festen Zustand starke

Fluoreszenz zeigen (Abbildung 33).^[43, 64, 75] Die Erforschung solcher Materialien wird durch mehrere mögliche Anwendungen vorangetrieben, darunter ihr Einsatz als Emitter in OLEDs, Festkörperlasern und Sensoren, als reversible mechanochrome Festkörperfarbstoffe und in optoelektronischen Bauelementen, um eine schaltbare und einstellbare Fluoreszenz im organischen Festkörper zu erzeugen.^[140, 141]

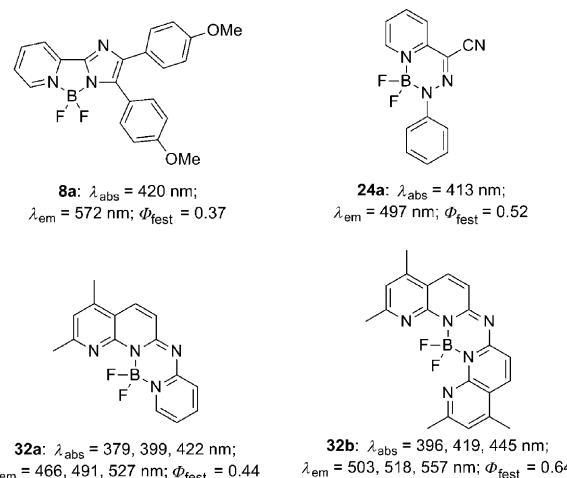


Abbildung 33. Optische Eigenschaften einiger N,N-Borat-Komplexe im Festzustand.

Andere Fluorophore mit N,O-Liganden haben ebenfalls Fluoreszenzeigenschaften im festen Zustand. **44a** gehört zu einer Verbindungsgruppe, die in Lösung nicht fluoresziert, doch im festen Zustand eine starke Fluoreszenz zeigt, da die Rotation in der kondensierten Phase eingeschränkt ist (Abbildung 34).^[100] Das gleiche Verhalten wird bei **66** beobachtet.^[142] **52d**^[136] fluoresziert in Lösung und hat auch im festen Zustand ausgezeichnete Fluoreszenzeigenschaften. Heutzutage ist diese Festkörperfluoreszenz einer der vielversprechendsten Anwendungsbereiche für N,N- und N,O-Boratkomplexe.

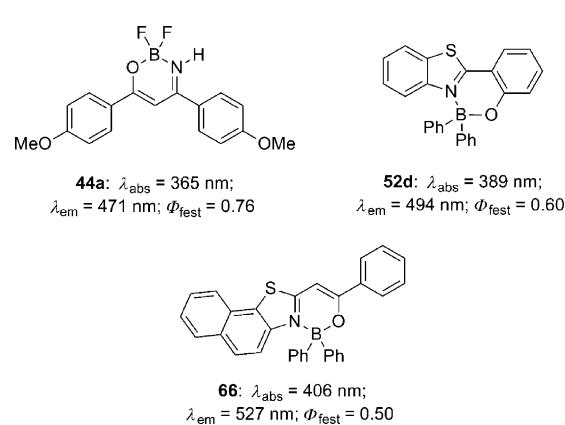


Abbildung 34. Optische Eigenschaften einiger N,O-Borat-Komplexe im Festzustand.

5. Elektrolumineszierende Bauelemente

Kürzlich beschrieben Rao und Wang in einem umfassenden Übersichtsartikel die Nutzung von N,N- und N,O-Komplexen in elektrolumineszierenden Bauteilen bis 2011.^[143] Thummel et al.^[74] synthetisierten zahlreiche Boratkomplexe, die auf diesem Gebiet Anwendung fanden.^[74] Beispielsweise wurde **5a**^[39] als reine emittierende Schicht in Bauelementen mit einer Helligkeit von etwa 1000 cd m^{-2} eingesetzt (Abbildung 35). Andere N,N-Borat-Komplexe, wie **15a**^[144] und **16b**,^[55] sind selbst nicht elektroaktiv, werden aber als Dotierstoffe in standardmäßigen Bauelementen verwendet, die dann eine Helligkeit von 320 bzw. 457 cd m^{-2} aufweisen.

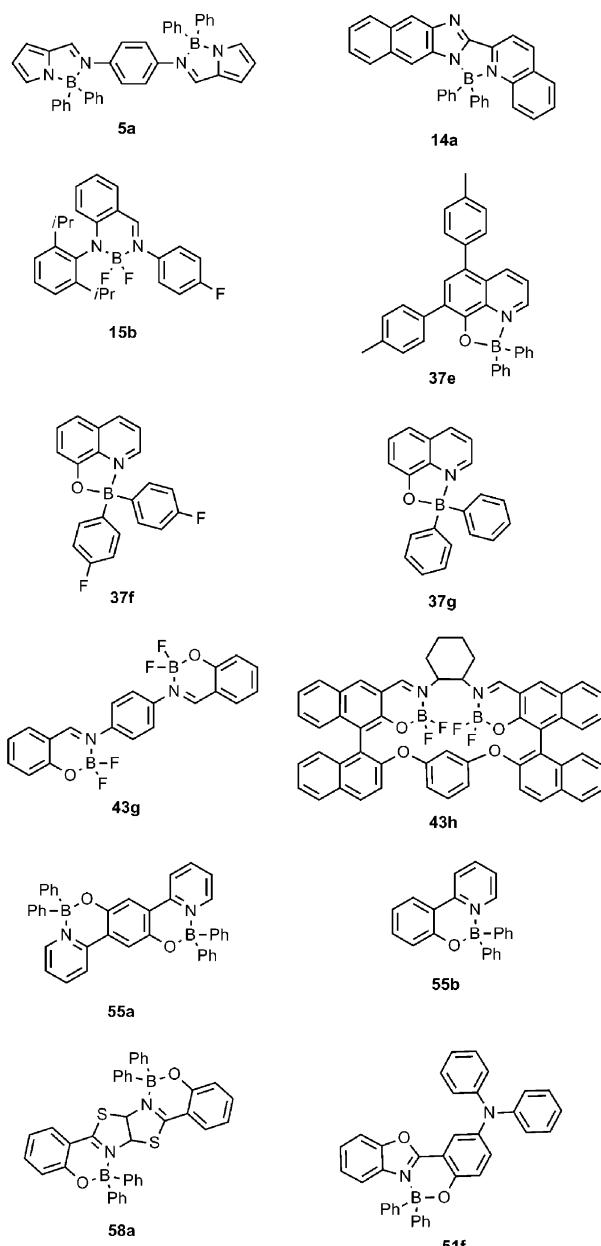


Abbildung 35. N,N- und N,O-Borat-Komplexe, die in elektrolumineszierenden Bauelementen eingesetzt werden.

Wegen ihrer starken Ähnlichkeit mit dem weit verbreiteten Alq₃ [Aluminium(III)-tris(8-hydroxychinolinat)] wurden zahlreiche Borkomplexe mit Hydroxychinolinliganden bereits frühzeitig in OLEDs getestet (Abbildung 35). Der Hauptvorteil von Bor gegenüber Aluminiumkomplexen ist die viel stärkere Kovalenz von B-O- und B-N-Bindungen gegenüber Al-O- und Al-N-Bindungen, wodurch die Borverbindungen stabiler sind. Diese Tatsache begründet die Synthese zahlreicher leistungsfähiger Boratfluoreszenzmitter und deren Verwendung in OLED-Bauelementen. Die Bauelemente, in denen **37e**,^[145] **37f**^[146] und **37g**^[82] eingesetzt werden, ermöglichen Helligkeitswerte von über 1000, 2600 bzw. 4000 cd m^{-2} . Kürzlich wurden Bauelemente, die die Salicylaldiminkomplexe **43g**^[147] und **43h**^[148] enthalten, untersucht, die jedoch nur eine schwache Helligkeit zeigten (195 bzw. 100 cd m^{-2}). Die bisher besten Ergebnisse wurden mit elektrolumineszierenden Boratkomplexen auf Basis von Pyridinphenolchelaten erhalten (Abbildung 35). **55a**^[149] und **55b**^[150] weisen Helligkeitswerte von etwa 10000 cd m^{-2} auf. **58a**,^[124] das ein Thiazolothiazolgerüst enthält, erzielte als reine emittierende Schicht einen Helligkeitswert von 18000 cd m^{-2} . **51f**, das einen Diphenylamindonor an der Phenolposition trägt, liefert eine hervorragende Helligkeit von 31000 cd m^{-2} .^[114]

6. Weitere Anwendungen

Es wurde über einige weitere Anwendungen von lumineszierenden Boratkomplexen berichtet, von denen manche auf deren außergewöhnlichen photophysikalischen Eigenschaften beruhen. Ein Beispiel ist die Verwendung von Boratkomplexen als Photosensibilisatoren in Photovoltaikzellen.^[150] Ein flexibler Makrocyclus, der durch Organisation von Salicylaldimin-Borat-Komplexen entsteht, ermöglichte den Einschluss verschiedener ionischer Spezies im Rezeptor.^[151] Es wurden einige Untersuchungen zur Toxikologie und pharmakologischen Wirksamkeit von Salicylaldimin-Borat-Komplexen als Antimykotika durchgeführt.^[152,153] Andere Komplexe werden zur Erzeugung von Singulettssauerstoff genutzt und sind möglicherweise zur photodynamischen Therapie^[44] und als Photoinitiatoren in radikalischen Polymerisationsreaktionen einsetzbar.^[154]

7. Schlussfolgerungen und Ausblick

Unter den zahlreichen neuen Farbstoffen, die in den letzten Jahren untersucht wurden, bieten neutrale, vierfach koordinierte Bor(III)-Komplexe viele Vorteile gegenüber anderen Farbstoffen, die normalerweise durch mehrstufige und langwierige Synthesen hergestellt werden. Die Probleme der Aufreinigung, Stabilität und Handhabung (Toxizität) sowie die Kosten sind für eine mögliche kommerzielle Verwendung entscheidend. Auch wenn diese Phase für die Boratkomplexe noch nicht erreicht worden ist, kann man sich doch eine Nutzung der vielversprechenden optischen Eigenschaften (große Absorptionskoeffizienten, rotverschobene Emissionswellenlängen und hohe Quantenausbeuten) vor-

stellen. In diesem Kurzaufsatz betrachteten wir die vielversprechendsten Systeme, die anionische N,N- oder N,O-Liganden enthalten. Jede Komplexfamilie kann durch die Zahl der Atome im Ringsystem und die Zahl aromatischer Systeme, die an der π -Konjugation beteiligt sind, unterschieden werden. Diese Einteilung führt zu fünf Gruppen für N,N- und fünf für N,O-Borat-Komplexe. Besonders wichtige Merkmale dieser Farbstoffe sind im Allgemeinen ihre intrinsische chemische Stabilität, die Verfügbarkeit großer Mengen und die Beständigkeit gegenüber aggressiven Reagentien, wodurch sie für eine erweiterte Funktionalisierung geeignet sind. In den meisten Fällen ist die Synthese bestimmter Verbindungen relativ unkompliziert und für Gramm-Maßstäbe möglich. Dies trifft insbesondere auf BORANIL und ähnliche Derivate zu. Unter entsprechenden Funktionalisierungsbedingungen wurde in mehreren Fällen ein effizienter kaskadenartiger Energietransfer vom eingeschlossenen Bor(III)-Zentrum zu einer Energieakzeptoreinheit (z.B. BODIPY oder SubPc) oder vom Bor(III)-Zentrum eines Heterocyclus auf ein anderes erzielt. Bei einer Modifizierung der Farbstoffe mit reaktiven Isocyanatgruppen könnten sie sich mit Proteinen in wässrigem Medium verknüpfen lassen und damit für die Bioanalytik verwendet werden. Diese neuen Farbstoffe sind unter biologischen Bedingungen offenbar stabil und erfahren im Laufe eines Tages keinen merklichen Fluoreszenzverlust. Für die Bewertung der Stabilität in vivo sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig. Einige Farbstoffe können durch das dipolare Feld des Lösungsmittels und ihre Umgebung beeinflusst werden, wodurch sie für spezielle Anwendungen auf dem Gebiet der medizinischen Bildgebung besonders interessant sind. Viele der als BORANIL^[97]- und BORICO-Farbstoffe^[67] bezeichneten Gruppen sind sehr leicht herstellbar, sodass sie für großtechnische Anwendungen als photoresponsive Stoffe in Lösung und im festen Zustand (beispielsweise in Solarzellen) geeignet sein könnten.

Ein weiterer interessanter Einsatz von neutralen Bor(III)-Komplexen ist der in OLEDs, die wegen ihrer großen und dauerhaften Helligkeit für eine außergewöhnliche chemische und optische Stabilität der Farbstoffe an Luft in Gegenwart elektrischer Felder sprechen. Verschiedene Boratkomplexe wurden auf fungizide Eigenschaften untersucht und inhibieren das Wachstum einiger Mikroorganismen.^[153] Von Bedeutung ist dies im Zusammenhang mit dem biologischen Abbau von Bauelementen, die diese Farbstoffe enthalten, und einer möglichen Eigentoxizität dieser Bauelemente.

Die hier vorgestellten, neuen Boratkomplexe haben viele interessante Eigenschaften, wobei einige Aspekte ihrer spektroskopischen Merkmale noch vollständig aufgeklärt werden müssen. Ihre möglichen Anwendungen als Sonden für Membranstrukturen und Funktionen müssen ebenfalls noch untersucht werden. Es besteht kein Zweifel, dass der Einsatz dieser neuen Verbindungen die Entdeckung und Entschlüsselung von Eigenschaften aller Formen kondensierter Materie verspricht.

Wir danken dem CNRS, der Université de Strasbourg und der ECPM Strasbourg für die Nutzung von Forschungsanlagen und dem Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche für ein MENRT-Stipendium für D.F. Wir danken

herzlich Prof. J. Harrowfield (ISIS in Strasbourg) für das Lesen des Manuskripts vor der Veröffentlichung.

Eingegangen am 27. Juni 2013

Online veröffentlicht am 31. Januar 2014

Übersetzt von Dr. Ines Sprung, Edinburgh

- [1] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [2] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, Berlin, 2006.
- [3] K. Kawaoka, D. R. Kearns, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2095–2097.
- [4] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435–461.
- [5] N. Kitamura, T. Fukagawa, S. Kohtani, S. Kitoh, K.-K. Kunitomo, R. Nakagaki, *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, *188*, 378–386.
- [6] M. Beija, C. A. M. Afonso, J. M. G. Martinho, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2410–2433.
- [7] A. Mishra, R. K. Behera, P. K. Behera, B. K. Mishra, G. B. Behera, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1973–2012.
- [8] L. Beverina, P. Salice, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1207–1225.
- [9] T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9252–9278; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9068–9093.
- [10] A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891–4932.
- [11] G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1202–1219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1184–1201.
- [12] R. Ziessel, G. Ulrich, A. Harriman, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 496–501.
- [13] G. Ulrich, C. Goze, M. Guardigli, A. Roda, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3760–3764; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3694–3698.
- [14] C. Goze, G. Ulrich, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 313–322.
- [15] N. Boens, V. Leen, W. Dehaen, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1130–1172.
- [16] K. Kiyose, H. Kojima, T. Nagano, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 506–515.
- [17] G. Qian, Z. Y. Wang, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1006–1029.
- [18] S. Xiao, Q. Cao, F. Dan, *Curr. Org. Chem.* **2012**, *16*, 2970–2981.
- [19] Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361–5388.
- [20] J.-H. Olivier, J. Widmaier, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11709–11714.
- [21] J. Goodman, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7472–7474.
- [22] S. Nagaoka, N. Hirota, M. Sumitani, K. Yoshihara, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4220–4226.
- [23] D. Kuila, G. Kvavovszky, M. A. Murphy, R. Vicari, M. H. Rood, K. A. Fritch, J. R. Fritch, S. T. Wellinghoff, S. F. Timmons, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 109–116.
- [24] S. Rihn, P. Retailleau, A. De Nicola, G. Ulrich, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 8851–8863.
- [25] G. Ulrich, F. Nastasi, P. Retailleau, F. Punziorio, R. Ziessel, S. Campagna, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4381–4392.
- [26] L. S. Hung, C. H. Chen, *Mater. Sci. Eng. R* **2002**, *39*, 143–222.
- [27] A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2060–2109; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020–2067.
- [28] Y.-L. Rao, S. Wang, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12263–12274.
- [29] R. Ziessel, A. Harriman, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 611–631.
- [30] A. Harriman, L. J. Mallon, K. J. Elliot, A. Haefele, G. Ulrich, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13375–13386.
- [31] G. Ulrich, S. Goeb, A. De Nicola, P. Retailleau, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 4489–4505.
- [32] T. Bura, N. Leclerc, S. Fall, P. Lévéque, T. Heiser, P. Retailleau, S. Rihn, A. Mirloup, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17404–17407.

- [33] P. J. Brothers, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12374–12386.
- [34] E. Hohaus, F. Umland, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 4025–4031.
- [35] Y. Nagata, Y. Chujo, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2809–2813.
- [36] H.-J. Li, W.-F. Fu, L. Li, X. Gan, W.-H. Mu, W.-Q. Chen, X.-M. Duan, H.-B. Song, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2924–2927.
- [37] Y. Yang, R. P. Hughes, I. Aprahamian, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15221–15224.
- [38] S. Hapuarachchige, G. Montaño, C. Ramesh, D. Rodriguez, L. H. Henson, C. C. Williams, S. Kadavakkollu, D. L. Johnson, C. B. Shuster, J. B. Arterburn, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6780–6790.
- [39] D. Suresh, C. S. B. Gomes, P. T. Gomes, R. E. Di Paolo, A. L. Macanita, M. J. Calhorda, A. Charas, J. Morgado, M. T. Duarte, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8502–8505.
- [40] W. Li, W. Lin, J. Wang, X. Guan, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1768–1771.
- [41] M. Mao, S. Xiao, T. Yi, K. Zou, *J. Fluorine Chem.* **2011**, *132*, 612–616.
- [42] M. Mao, S. Xiao, J. Li, Y. Zou, R. Zhang, J. Pan, F. Dan, K. Zou, T. Yi, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 5037–5041.
- [43] Q. Cao, S. Xiao, M. Mao, X. Chen, S. Wang, L. Li, K. Zou, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *717*, 147–151.
- [44] L. Yao, F. Dan, Q. Cao, M. Mao, S. Xiao, *Appl. Organomet. Chem.* **2012**, *26*, 707–711.
- [45] X. Chen, S. Xiao, S. Wang, Q. Cao, K. Zou, N. Huang, Z. Deng, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4116–412.
- [46] Q.-D. Liu, M. S. Mudadu, H. Schmider, R. Thummel, Y. Tao, S. Wang, *Organometallics* **2002**, *21*, 4743–4749.
- [47] P.-C. Wu, J.-K. Yu, Y.-H. Song, Y. Chi, P.-T. Chou, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Organometallics* **2003**, *22*, 4938–4946.
- [48] C.-C. Cheng, W.-S. Yu, P.-T. Chou, S.-M. Peng, G.-H. Lee, P.-C. Wu, Y.-H. Song, Y. Chi, *Chem. Commun.* **2003**, 2628–2629.
- [49] S.-F. Liu, Q. Wu, H. L. Schmider, H. Aziz, N.-X. Hu, Z. Popović, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3671–3678.
- [50] H.-Y. Chen, Y. Chi, C.-S. Liu, J.-K. Yu, Y.-M. Cheng, K.-S. Chen, P.-T. Chou, S.-M. Peng, G.-H. Lee, A. J. Carty, S.-J. Ye, C.-T. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 567–574.
- [51] J. J. Klappa, S. A. Geers, S. J. Schmidtke, L. A. MacManus-Spencer, K. McNeill, *Dalton Trans.* **2004**, 883–891.
- [52] T.-R. Chen, R.-H. Chien, M.-S. Jan, A. Yeh, J.-D. Chen, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 799–804.
- [53] F. S. Liang, Y. X. Cheng, G. P. Su, D. G. Ma, L. X. Wang, X. B. Jing, F. S. Wang, *Synth. Met.* **2003**, *137*, 1109–1110.
- [54] Y. Ren, X. Liu, W. Gao, H. Xia, L. Ye, Y. Mu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1808–1814.
- [55] X. Liu, Y. Ren, H. Xia, X. Fan, Y. Mu, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1441–1447.
- [56] F. P. Macedo, C. Gwengo, S. V. Lindeman, M. D. Smith, J. R. Gardinier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3200–3211.
- [57] K. Perumal, J. A. Garg, O. Blacque, R. Saiganesh, S. Kabilan, K. K. Balasubramanian, K. Venkatesan, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 2670–2677.
- [58] Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2009**, 4332–4353.
- [59] Siehe Lit. [19].
- [60] F. Josefík, M. Svobodová, V. Bertolasi, P. Šimůnek, V. Macháček, N. Almonasy, E. Černošková, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *699*, 75–81.
- [61] J. F. Araneda, W. E. Piers, B. Heyne, M. Parvez, R. McDonald, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12422–12425; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12214–12217.
- [62] B. J. Liddle, R. M. Silva, T. J. Morin, F. P. Macedo, R. Shukla, S. V. Lindeman, J. R. Gardinier, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5637–5646.
- [63] T. J. Morin, S. V. Lindeman, J. R. Gardinier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 104–110.
- [64] Y. Yang, X. Su, C. N. Carroll, I. Aprahamian, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 610–613.
- [65] A. Esparza-Ruiz, A. Peña-Hueso, H. Nöth, A. Flores-Parra, R. Contreras, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3814–3822.
- [66] G. Nawn, S. R. Oakley, M. B. Majewski, R. McDonald, B. O. Patrick, R. G. Hicks, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 612–621.
- [67] D. Frath, A. Poirel, G. Ulrich, A. De Nicola, R. Ziessel, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4908–4910.
- [68] G. M. Fischer, A. P. Ehlers, A. Zumbusch, E. Daltrozzo, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3824–3827; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3750–3753.
- [69] G. M. Fischer, M. Isomäki-Krondahl, I. Göttker-Schnetmann, E. Daltrozzo, A. Zumbusch, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4857–4864.
- [70] S. Wiktorowski, G. M. Fischer, M. J. Winterhalder, E. Daltrozzo, A. Zumbusch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 2921–2928.
- [71] S. Shimizu, T. Iino, Y. Araki, N. Kobayashi, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1621–1623.
- [72] G. M. Fischer, E. Daltrozzo, A. Zumbusch, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1442–1445; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1406–1409.
- [73] Y. Zhou, Y. Xiao, D. Li, M. Fu, X. Qian, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1571–1574.
- [74] Q.-D. Liu, M. S. Mudadu, R. Thummel, Y. Tao, S. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 143–154.
- [75] L. Quan, Y. Chen, X.-J. Lv, W.-F. Fu, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14599–14604.
- [76] Y. Kubota, T. Tsuzuki, K. Funabiki, M. Ebihara, M. Matsui, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4010–4013.
- [77] D. Curiel, M. Más-Montoya, L. Usea, A. Espinosa, R. A. Orenes, P. Molina, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3360–3363.
- [78] D. Wang, R. Liu, C. Chen, S. Wang, J. Chang, C. Wu, H. Zhu, E. R. Waclawik, *Dyes Pigm.* **2013**, *99*, 240–249.
- [79] M. Rodríguez, J. L. Maldonado, G. Ramos-Ortíz, J. F. Lamère, P. G. Lacroix, N. Farfán, M. E. Ochoa, R. Santillan, M. A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, K. Nakatani, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1693–1702.
- [80] M. Rodríguez, J. L. Maldonado, G. Ramos-Ortíz, O. Domínguez, M. E. Ochoa, R. Santillan, N. Farfán, M.-A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, *Polyhedron* **2012**, *43*, 194–200.
- [81] Q. Wu, M. Esteghamatian, N.-X. Hu, Z. Popovic, G. Enright, Y. Tao, M. D'Iorio, S. Wang, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 79–83.
- [82] S. Anderson, M. S. Weaver, A. J. Hudson, *Synth. Met.* **2000**, *111*, 459–463.
- [83] J. Ugoletti, S. Hellstrom, G. J. P. Britovsek, T. S. Jones, P. Hunt, A. J. P. White, *Dalton Trans.* **2007**, 1425–1432.
- [84] G. Wesela-Bauman, L. Jastrzębski, P. Kurach, S. Luliński, J. Serwatowski, K. Woźniak, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *711*, 1–9.
- [85] J. Chen, A. Burghart, C.-W. Wan, L. Thai, C. Ortíz, J. Reibenspies, K. Burgess, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2303–2307.
- [86] F. Jäkle, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1107–1121.
- [87] F. Jäkle, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3985–4022.
- [88] A. Nagai, Y. Chujo, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 430–435.
- [89] F. Cheng, E. M. Bonder, F. Jäkle, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3078–3085.
- [90] P. Hewavitharanage, P. Nzeata, J. Wiggins, *Eur. J. Chem.* **2012**, *3*, 13–16.
- [91] Y. Tokoro, A. Nagai, Y. Chujo, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6229–6233.
- [92] E. Hohaus, *Monatsh. Chem.* **1980**, *111*, 863–875.
- [93] E. Hohaus, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1983**, *315*, 696–699.
- [94] S.-H. Kim, S.-Y. Gwon, S. M. Burkinshaw, Y.-A. Son, *Dyes Pigm.* **2010**, *87*, 268–271.
- [95] W. Kliegel, D. Nanninga, *Monatsh. Chem.* **1983**, *114*, 465–484.
- [96] P. Wei, D. A. Atwood, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4060–4065.
- [97] D. Frath, S. Azizi, G. Ulrich, P. Retailleau, R. Ziessel, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3414–3417.

- [98] J. A. Riddle, S. P. Lathrop, J. C. Bollinger, D. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10986–10987.
- [99] Y. P. Singh, P. Rupani, A. Singh, A. K. Rai, R. C. Mehrotra, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3076–3081.
- [100] R. Yoshii, A. Nagai, K. Tanaka, Y. Chujo, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4506–4512.
- [101] M. Rodríguez, G. Ramos-Ortíz, M. I. Alcalá-Salas, J. L. Maldonado, K. A. López-Varela, Y. López, O. Domínguez, M. A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, R. Santillan, N. Farfán, *Dyes Pigm.* **2010**, *87*, 76–83.
- [102] H.-J. Son, W.-S. Han, K.-R. Wee, J.-Y. Chun, K.-B. Choi, S. J. Han, S.-N. Kwon, J. Ko, C. Lee, S. O. Kang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *1503*–1513.
- [103] W. Yan, X. Wan, Y. Chen, *J. Mol. Struct.* **2010**, *968*, 85–88.
- [104] N. Tolle, U. Dunkel, L. Oehninger, I. Ott, L. Preu, T. Haase, S. Behrends, P. Jones, F. Totzke, C. Schächtele, M. Kubbatut, C. Kunick, *Synthesis* **2011**, *17*, 2848–2858.
- [105] K. Zyabrev, M. Dekhtyar, Y. Vlasenko, A. Chernega, Y. Slobomskii, A. Tolmachev, *Dyes Pigm.* **2012**, *92*, 749–757.
- [106] D. Frath, S. Azizi, G. Ulrich, R. Ziessel, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4774–4777.
- [107] J. E. Lee, G. C. Choi, B. O. Rim, S. M. Kim, N. G. Park, Y. K. Ha, Y. S. Kim, *Mater. Sci. Eng. C* **2004**, *24*, 269–273.
- [108] K. Benelhadj, J. Massue, P. Retailleau, G. Ulrich, R. Ziessel, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2918–2921.
- [109] M. J. Kwak, Y. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 2865–2866.
- [110] J. Massue, D. Frath, G. Ulrich, P. Retailleau, R. Ziessel, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 230–233.
- [111] J. Massue, D. Frath, P. Retailleau, G. Ulrich, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5375–5386.
- [112] J. Massue, G. Ulrich, R. Ziessel, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 5701–5709.
- [113] J. Massue, P. Retailleau, G. Ulrich, R. Ziessel, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 1224–1230.
- [114] D. Li, H. Zhang, C. Wang, S. Huang, J. Guo, Y. Wang, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4319–4328.
- [115] M. Santra, H. Moon, M.-H. Park, T.-W. Lee, Y. K. Kim, K. H. Ahn, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9886–9893.
- [116] F. Umland, E. Hohaus, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2427–2437.
- [117] M. S. Gudipati, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8602–8607.
- [118] S.-F. Liu, C. Seward, H. Aziz, N.-X. Hu, Z. Popović, S. Wang, *Organometallics* **2000**, *19*, 5709–5714.
- [119] N. G. Kim, C. H. Shin, M. H. Lee, Y. Do, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1922–1928.
- [120] Y. Liu, J. Guo, H. Zhang, Y. Wang, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 190–192; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 182–184.
- [121] Q. Zhao, H. Zhang, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Synthesis* **2009**, *127*–132.
- [122] Y. Zhou, Y. Xiao, S. Chi, X. Qian, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 633–636.
- [123] J. Feng, B. Liang, D. Wang, L. Xue, X. Li, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4437–4440.
- [124] D. Li, Y. Yuan, H. Bi, D. Yao, X. Zhao, W. Tian, Y. Wang, H. Zhang, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4825–4831.
- [125] Y.-Y. Wu, Y. Chen, G.-Z. Gou, W.-H. Mu, X.-J. Lv, M.-L. Du, W.-F. Fu, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5226–5229.
- [126] Y. Kubota, H. Hara, S. Tanaka, K. Funabiki, M. Matsui, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6544–6547.
- [127] L. Xie, Y. Chen, W. Wu, H. Guo, J. Zhao, X. Yu, *Dyes Pigm.* **2012**, *92*, 1361–1369.
- [128] D. P. Murale, K. M. Lee, K. Kim, D. G. Churchill, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12512–12514.
- [129] L. Wu, K. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4089–4096.
- [130] R. S. Singh, M. Yadav, R. K. Gupta, R. Pandey, D. S. Pandey, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1696–1707.
- [131] Y. Cui, Q.-D. Liu, D.-R. Bai, W.-L. Jia, Y. Tao, S. Wang, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 601–609.
- [132] Y. Qin, C. Pagba, P. Piotrowiak, F. Jäkle, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7015–7018.
- [133] Y. Qin, I. Kiburu, S. Shah, F. Jäkle, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5227–5230.
- [134] Y. Cui, S. Wang, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6485–6496.
- [135] B. Le Guennic, S. Chibani, A. Charaf-Eddin, J. Massue, R. Ziessel, G. Ulrich, D. Jacquemin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 7534–7540.
- [136] D. Li, K. Wang, S. Huang, S. Qu, X. Liu, Q. Zhu, H. Zhang, Y. Wang, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15298–15304.
- [137] B. M. Muñoz, R. Santillan, M. Rodríguez, J. M. Méndez, M. Romero, N. Farfán, P. G. Lacroix, K. Nakatani, G. Ramos-Ortíz, J. L. Maldonado, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1321–1334.
- [138] J. F. Lamère, P. G. Lacroix, N. Farfán, J. M. Rivera, R. Santillan, K. Nakatani, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2913–2920.
- [139] A. Hayek, F. Bolze, C. Bourgogne, P. L. Baldeck, P. Didier, Y. Arntz, Y. Mély, J.-F. Nicoud, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9112–9119.
- [140] S. P. Anthony, *ChemPlusChem* **2012**, *77*, 518–531.
- [141] M. Shimizu, T. Hiyama, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1516–1531.
- [142] Y. Kubota, S. Tanaka, K. Funabiki, M. Matsui, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4682–4685.
- [143] Siehe Lit. [28].
- [144] T.-R. Chen, R.-H. Chien, A. Yeh, J.-D. Chen, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1998–2004.
- [145] S. Kappaun, S. Rentenberger, A. Pogantsch, E. Zojer, K. Meireiter, G. Trimmel, R. Saf, K. C. Möller, F. Stelzer, C. Slugovc, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3539–3547.
- [146] S. L. Hellstrom, J. Ugolotti, G. J. P. Britovsek, T. S. Jones, A. J. P. White, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1379–1387.
- [147] Q. Hou, L. Zhao, H. Zhang, Y. Wang, S. Jiang, *J. Lumin.* **2007**, *126*, 447–451.
- [148] Y. Zhou, J. W. Kim, R. Nandhakumar, M. J. Kim, E. Cho, Y. S. Kim, Y. H. Jang, C. Lee, S. Han, K. M. Kim, J.-J. Kim, J. Yoon, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6512–6514.
- [149] Z. Zhang, H. Bi, Y. Zhang, D. Yao, H. Gao, Y. Fan, H. Zhang, Y. Wang, Y. Wang, Z. Chen, D. Ma, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7230–7236.
- [150] F. Qiao, A. Liu, Y. Zhou, Y. Xiao, P. O. Yang, *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 1283–1286.
- [151] V. Barba, R. Villamil, R. Luna, C. Godoy-Alcántar, H. Höpfl, H. I. Beltran, L. S. Zamudio-Rivera, R. Santillan, N. Farfán, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2553–2561.
- [152] P. Nagpal, R. V. Singh, *Appl. Organomet. Chem.* **2004**, *18*, 221–226.
- [153] P. Sharma, V. Vajpayee, J. Sharma, Y. Singh, *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, *24*, 774–780.
- [154] S. Telitel, N. Blanchard, S. Schweizer, F. Morlet-Savary, B. Graff, J.-P. Fouassier, J. Lalevée, *Polymer* **2013**, *54*, 2071–2076.