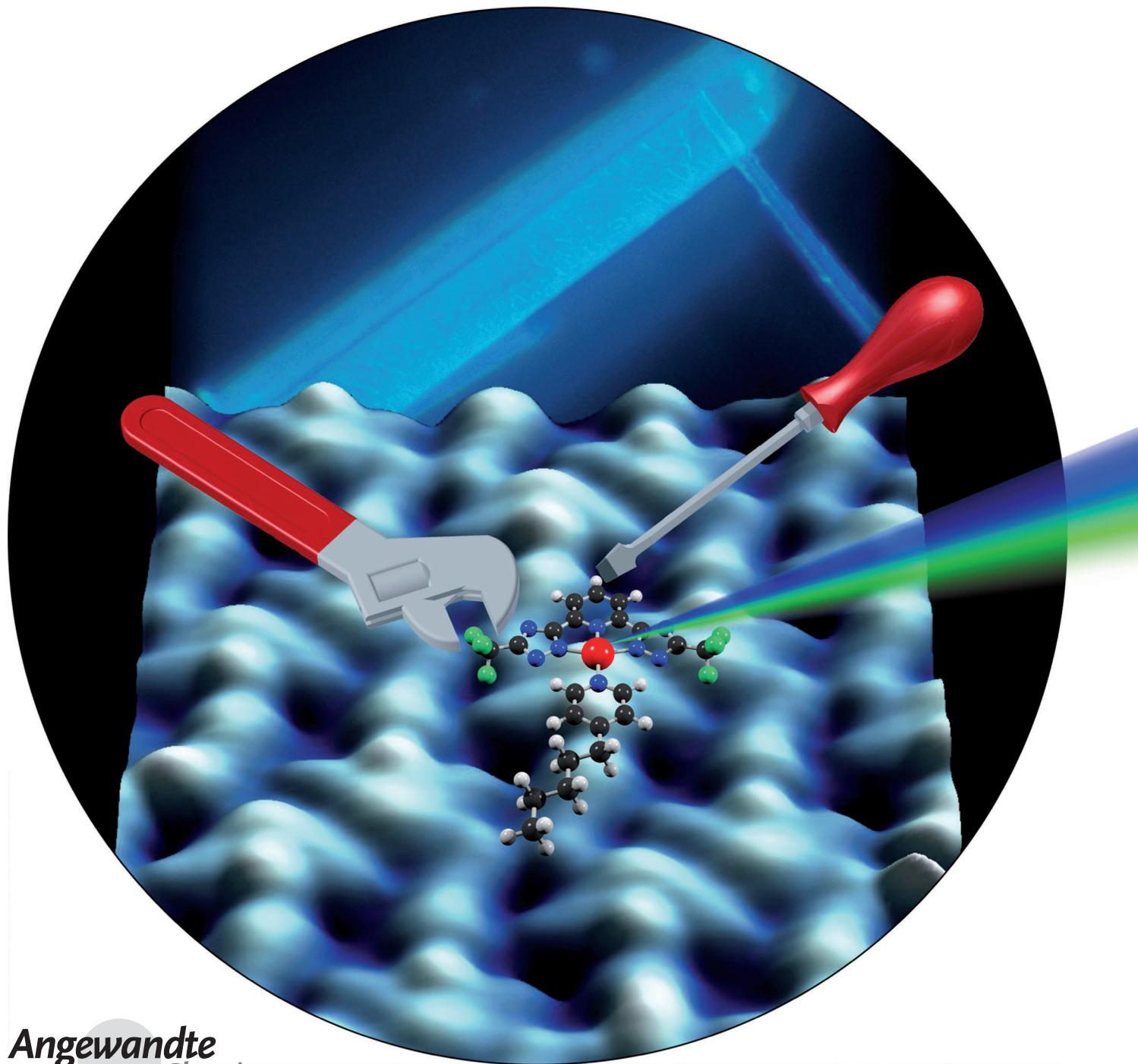


Rastertunnelspektroskopisch gesteuertes Design maßgeschneiderter tiefblauer Triplettemitter**

Jan Sanning, Pascal R. Ewen, Linda Stegemann, Judith Schmidt,
Constantin G. Daniliuc, Tobias Koch, Nikos L. Doltsinis, Daniel Wegner* und
Cristian A. Strassert*



Abstract: Wir zeigen, dass Molekülorbitale visualisiert und selektiv beeinflusst werden können, um blau phosphoreszierende Metallkomplexe zu erzeugen. Hierzu werden die HOMOs und LUMOs von Pt^{II}-Komplexen mit dreizähnigen Liganden mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie vermessen. Das Einfügen von elektronenziehenden oder -schiebenden Seitengruppen ermöglicht das unabhängige Einstellen von Orbitalenergien. Wesentlich ist, dass die Energielücken mit den gemessenen und berechneten emittierenden Triplettzuständen und den experimentellen Emissionspekten korrelieren. Dieses Zusammenspiel zwischen Synthese, Mikroskopie und Spektroskopie ermöglicht uns, tieffblaue Triplettemitter zu entwerfen. Das Erkennen und Einstellen der elektronischen „Stellschrauben“ auf molekularer Ebene öffnet einen Weg zum rationalen Design von optoelektronischen Materialien mit maßgeschneiderten Energien der angeregten Zustände und definierten Orbitaleigenschaften.

Triplettemitter finden in optoelektronischen Bauteilen wie organischen Leuchtdioden (OLEDs)^[1] und Licht emittierenden elektrochemischen Zellen (LEECs)^[2] als Dotierstoffe Anwendung. Abgesehen von Ir^{III}-^[3], Re^I-^[4] und Cu^I-Komplexen^[5] sind auch Studien über Materialien mit Pt^{II}-^[6] und Au^{III}-Kationen^[7] veröffentlicht worden. Letztere weisen eine d⁸-Elektronenkonfiguration und eine nahezu quadratisch-planare Koordination auf. Sowohl zwei- als auch dreizähnige^[8,9] Liganden wurden genutzt, um stark lumineszierende Koordinationskomplexe zu erzeugen. Wir haben bereits gezeigt, dass neutrale Pt^{II}-Komplexe mit dianionischen dreizähnigen N⁺N⁺N-Liganden als Triplettemitter – hauptsächlich in elektrolumineszierenden Bauteilen – genutzt werden können. Abhängig vom Substitutionsmuster können diese Komplexe entweder als Monomer^[10] oder Aggregat^[11] eingesetzt werden. Im Falle monomerer Spezies geht die Emission aus metallgestörten, ligandzentrierten Triplettzuständen (³MP-LC) hervor, wohingegen Aggregate aus Excimer- oder Metall-Metall-zu-Ligand-Ladungtransferzuständen (³MMLCT) emittieren.^[9]

Die Suche nach stabilen, im Tiefblauen emittierenden Spezies ist weiterhin Gegenstand intensiver Forschung.^[12] Zudem wird die genaue Kenntnis der Orbitalpositionen und zugehöriger Energien für ein adäquates Design und die Anpassung von Wirt und Dotierstoff mit übereinstimmenden Energien des höchsten besetzten (HOMO) und niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) benötigt. Eine geeignete Wahl der Komponenten ermöglicht die Optimierung der Loch- und Elektroneninjektion, des Rekombinationsprozesses sowie das „Exciton-Confinement“ für effiziente optoelektronische Bauteile.^[1]

Wie wir bereits zeigen konnten, kann man die Rastertunnelmikroskopie (STM) und -spektroskopie (STS) nutzen, um die energetische und räumliche Verteilung von Molekülorbitalen vom HOMO-3 bis zum LUMO + 2^[13] eines Pt^{II}-Komplexes (**C1**) mit dreizähnigem Liganden zu vermessen. Wir fanden heraus, dass die ligandenzentrierten Orbitale an spezifischen Gruppen des dreizähnigen Chelats lokalisiert sind und im Unterschied zum Platin-d₂-Orbital nicht durch Hybridisierung mit dem Metallsubstrat beeinflusst werden. Das HOMO scheint stark mit der Position der Triazolgruppen des chelatbildenden Luminophors zu korrelieren, während das LUMO vorwiegend am zentralen Pyridinring vorliegt. Hier machen wir von diesem Wissen Gebrauch, um die Energie der Molekülorbitale gezielt einzustellen und um sie mit der Energie des emittierenden Triplettzustands zu korrelieren.

Wir begannen mit der Substitution der σ-elektronenziehenden CF₃-Seitengruppen des blaugrünen Komplexes **C1** durch *tert*-Butyl-Gruppen (Komplex **C2**), um das HOMO zu destabilisieren (Schema 1). Durch die Verkleinerung der HOMO-LUMO-Energielücke und Senkung der Energie des emittierenden Triplettzustands sollte die Emission zu höheren Wellenlängen im elektromagnetischen Spektrum verschoben werden. Die vollständige Synthese und Charakterisierung der Komplexe sind in den Hintergrundinformationen beschrieben. STS-Messungen belegen, dass das Ersetzen der elektronenziehenden CF₃-Gruppen durch *tert*-Butyl-Gruppen das HOMO von **C2** zu höheren Energien im Vergleich zu **C1** verschiebt, ohne dabei das LUMO signifikant zu beein-

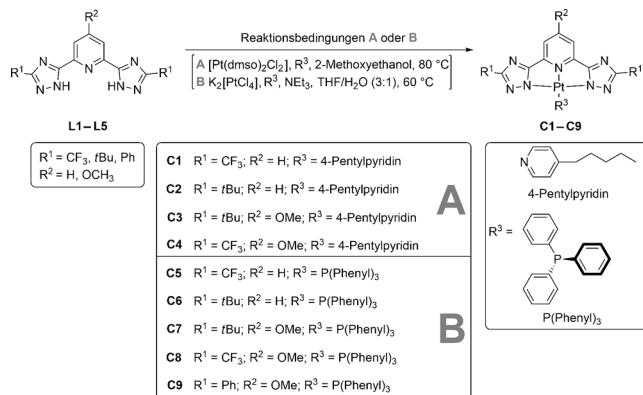
[*] Dipl.-Chem. J. Sanning,^[+] M. Sc. P. R. Ewen,^[+] M. Sc. L. Stegemann,^[+] J. Schmidt,^[+] Dr. D. Wegner,^[+] Dr. C. A. Strassert^[+]
Physikalisches Institut – Center for Nanotechnology
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Heisenbergstraße 11, 48149 Münster (Deutschland)
E-Mail: ca.s@wwu.de
M. Sc. P. R. Ewen,^[+] Dr. D. Wegner^[+]
Institute for Molecules and Materials
Radboud University Nijmegen
Heyendaalseweg 135, 6525 AJ Nijmegen (Niederlande)
E-Mail: d.wegner@science.ru.nl
Dr. C. G. Daniliuc^[+]
Organisch-Chemisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 7, 48149 Münster (Deutschland)
B. Sc. T. Koch,^[+] Prof. Dr. N. L. Doltsinis^[+]
Institut für Festkörpertheorie und
Center for Multiscale Theory and Computation

Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Wilhelm-Klemm-Straße 10, 48149 Münster (Deutschland)

[†] J.Sa. synthetisierte und charakterisierte die Komplexe; P.R.E. führte STM- und STS-Experimente durch; L.S. untersuchte die photophysikalischen Eigenschaften; J.Sch. und C.D. führten die Massenspektrometrie- bzw. Röntgenbeugungsanalysen durch; T.K. und N.D. berechneten die DFT-Ergebnisse; D.W. und C.A.S. entwarfen die Studien, diskutierten die Resultate und schrieben das Manuskript.

[**] Für die finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB-TRR 61, Projekte B13 und C07).

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Details zu Synthese und Charakterisierung der Liganden und Komplexe, STM/STS-Methoden und Ergebnisse, photophysikalische Charakterisierung und spektroskopische Daten, DFT-Methoden und Resultate) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201407439> zu finden.



Schema 1. Synthese der Komplexe C1–C9.

flussen (Abbildung 1 b). Folglich lässt sich das HOMO durch Variation der Substitution an den Triazolringen selektiv einstellen.

In einem zweiten Schritt haben wir den Einsatz eines π -elektronenschiebenden Substituenten am zentralen Pyridinring des dreizähnigen Liganden von **C2** erwogen, um das LUMO zu destabilisieren (Schema 1). Um eine OCH₃-Gruppe an den zentralen Ring einzuführen, wurde eine direkte Synthesestrategie entwickelt. Hierbei wurde Chelidamsäure in den entsprechenden Methylester umgewandelt, der in einer weiteren Reaktion in das entsprechende Hydrazid überführt wurde. Zum Erzeugen des gewünschten Luminophors folgte eine Reaktion mit einem substituierten Amidin (siehe Schema 1 und die entsprechende Beschreibung in den Hintergrundinformationen). Aus dieser Synthese resultiert der Komplex **C3**. STS-Messungen zeigen, dass das LUMO von **C3** im Vergleich zu **C2** destabilisiert ist, ohne eine signifikante Verschiebung des HOMO aufzuweisen (Abbildung 1 c). Folglich lässt sich auch das LUMO individuell verschieben, nämlich durch Variation der Substitution an der Pyridingruppe.

Die demonstrierte Verschiebung der Orbitalenergien eröffnet die Option, die HOMO-LUMO-Energielücke des Luminophors durch Stabilisierung des HOMO und Destabilisierung des LUMO mittels Einführung von CF₃- und OCH₃-Gruppen an den Triazol- bzw. Pyridinringen zu maximieren (Schema 1). Für die Synthese dieses Komplexes **C4** wurde eine passende Strategie entwickelt, bei der Chelidamsäure zuerst in den entsprechenden Methylester und dann in das Dinitril umgewandelt wurde. Dieses wurde mit Ammoniumchlorid behandelt und lieferte nach Reaktion mit Hydrazin und Trifluoressigsäureethylester das gewünschte Luminophor (siehe Schema 1 und die zugehörige Beschreibung in den Hintergrundinformationen). Die STM- und STS-Daten spiegeln wider, dass das HOMO von **C4** energetisch ebenso niedrig wie das von Komplex **C1** liegt, wohingegen das LUMO vergleichbar wie bei **C3** ist (Abbildung 1 d). Neben den präzisen Informationen über die HOMO-LUMO-Positionen und -Energien (siehe Tabelle 1) stellt sich die Analyse einzelner Moleküle als vorteilhaft im Vergleich zu makroskopischer Zyklovoltammetrie (CV) heraus: Pt^{II}-Komplexe weisen oftmals kaum messbare oder irreversible Oxidationsprozesse in CV auf. Weiterhin benötigt CV typischerweise

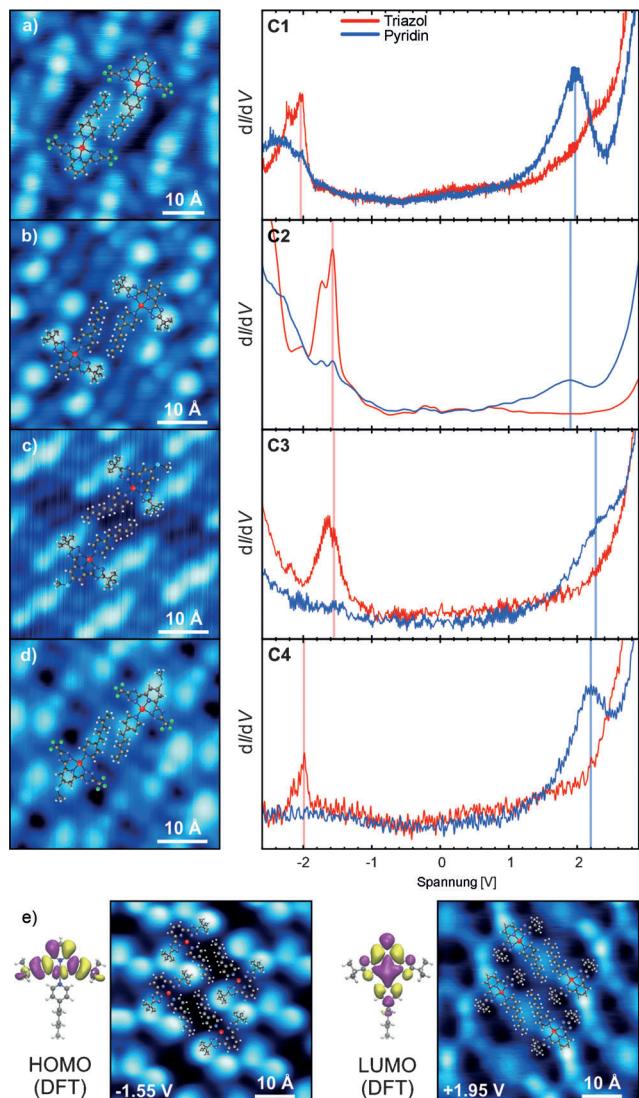


Abbildung 1. a–d) STM-Abbildungen der Komplexe C1–C4 (links) und entsprechende STS-Spektren (rechts) an zwei unterschiedlichen Positionen innerhalb des dreizähnigen Liganden (Triazol bzw. Pyridin). e) Berechnete und vermessene räumliche Verteilung von HOMO (links) und LUMO (rechts) von C2; repräsentativ für alle weiteren Komplexe.

Konzentrationen zwischen 10⁻⁴ M und 10⁻³ M in Gegenwart der Elektrolyte, welche Aggregationsprozesse begünstigen.

Aufgrund der Tendenz der Pt^{II}-Komplexe **C1–C4** mit dem planaren Pyridin-Hilfsliganden zu aggregieren, ersetzten wir diesen durch Triphenylphosphan, um einen effizienten nichtaggregierenden Emitter zu erzeugen (Schema 1). Da die HOMOs und LUMOs hauptsächlich am dreizähnigen Chromophor lokalisiert sind, werden die photophysikalischen Eigenschaften durch den Austausch des Pyridins gegen P(Phenyl)₃ als Hilfsligand nicht signifikant beeinflusst. Vielmehr können hierbei definierte Kristalle für Röntgenbeugungsanalysen gezüchtet werden (siehe die Hintergrundinformationen). Alle Komplexe wurden in Bezug auf absorptions-spektroskopische Eigenschaften untersucht und die Resultate sind in den Hintergrundinformationen zu finden. Emissions-spektroskopie im Festkörper (Pulver, Kristalle, Filme (rein

Tabelle 1: Vergleich von HOMO, LUMO, HOMO-LUMO-Energielücke und dem energetisch niedrigsten Triplettzustand ($E_{\text{T}1}$) aus STS, DFT und Photolumineszenzspektroskopie. Ebenso aufgeführt sind die Lebensdauern der angeregten Zustände in gefrorenen Matrizen sowie die Photolumineszenzquantenausbeuten der entsprechenden Festkörper.

	E_{HOMO} [eV] STS ^[a]	DFT ^[b]	E_{LUMO} [eV] STS ^[a]	DFT ^[b]	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ [eV] STS ^[a]	DFT ^[b]	$E_{\text{T}1}$ [eV] (nm) DFT ^[c]	(nm) 77 K ^[d]	τ (77 K) [μs] ^[d]	$E_{\text{T}1}$ [eV] (nm) ^[e] im Festkörper	Φ_{L} ^[f]
C1	-2.11 ± 0.03	-2.21	1.98 ± 0.03	2.06	4.09 ± 0.05	4.27	2.75 (451)	2.73 (455)	8.1	2.23 (557)	0.48
C2	-1.54 ± 0.03	-1.68	1.94 ± 0.07	2.21	3.48 ± 0.08	3.89	2.43 (510)	2.52 (492)	12.8	2.46 (503)	0.15
C3	-1.39 ± 0.11	-1.63	2.36 ± 0.08	2.47	3.75 ± 0.14	4.09	2.59 (479)	2.67 (465)	8.8	2.65 (467)	0.19
C4	-1.98 ± 0.07	-2.12	2.21 ± 0.16	2.37	4.19 ± 0.16	4.50	3.00 (413)	2.86 (434)	4.6	2.26 (549)	0.49
C5	–	-2.08	–	2.16	–	4.24	2.73 (454)	2.73 (454)	13.8	2.70 (460)	0.65
C6	–	-1.65	–	2.25	–	3.90	2.43 (510)	2.53 (491)	18.7	2.41 (515)	0.47
C7	–	-1.61	–	2.52	–	4.13	2.57 (482)	2.66 (466)	18.8	2.56 (485)	0.59
C8	–	-2.01	–	2.46	–	4.48	2.85 (435)	2.86 (434)	14.8	2.81 (441)	0.48
C9	–	-1.40	–	2.39	–	3.79	2.46 (504)	2.59 (478)	23.2	2.53 (490)	0.31

[a] STS-Messungen einer Monoschicht auf Au(111). [b] Mit optimierter Singulett-Grundzustandsgeometrie in der Gasphase; energetisch verschoben, um den Vergleich mit experimentellen Daten auf dem Goldsubstrat zu ermöglichen (siehe die Hintergrundinformationen). [c] Mit optimierter Geometrie des energetisch niedrigsten Triplettzustands. Energien relativ zum optimierten Grundzustand. [d] Erreicht durch das energiereichste Emissionsmaximum in gefrorenen Glasmatrizen. Amplitudengemittelte Lebensdauern sind angegeben, falls multiexponentielle Zerfälle beobachtet wurden. Werte $\pm 0.1 \mu\text{s}$. [e] Gemessen an Pulvern oder Kristallen bei Raumtemperatur. [f] Gemessen bei Raumtemperatur in einer Ulbricht-Kugel. Werte (± 0.02).

und dotiert in PMMA)) sowie in Lösung bei Raumtemperatur und in gefrorenen Matrizen bei 77 K wurde durchgeführt. Dies beinhaltet die absoluten Photolumineszenzquantenausbeuten und den zeitaufgelösten Lumineszenzabfall, um die Energie und die Lebensdauer der emittierenden Triplettzustände zu bestimmen. Die Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektren, sowie die Lumineszenzzerfallskurven jedes Komplexes sind zusammen mit den relevanten photophysikalischen Daten wie Photolumineszenzausbeute und Zerfallskonstanten für strahlende und nichtstrahlende Prozesse werden in den Hintergrundinformationen dargestellt. Eine Zusammenfassung der wichtigsten photophysikalischen Daten findet sich in Tabelle 1.

Die langen Lebensdauern der angeregten Zustände und die Schwingungsbanden der Emissionsspektren in gefrorenen Matrizen bei 77 K deuten auf eine Emission von ${}^3\text{MP-LC}$ -Anregungszuständen hin. Die Komplexe **C1** und **C5** zeigen blaugrüne Emission, wohingegen **C2** und **C6** aufgrund der Destabilisierung des HOMO durch die Alklysubstituenten im Vergleich zu den CF_3 -Seitengruppen grün phosphoreszieren. Verglichen mit den Komplexen **C2** und **C6** sind die Emissionen von **C3** und **C7** aufgrund der Destabilisierung des LUMO durch die Einführung der OCH_3 -Gruppe am zentralen Pyridinring des Luminophors zu blauen Wellenlängen verschoben. Wie durch die STS-Daten vorhergesagt, haben die Komplexe **C4** und **C8** die energiereichste Phosphoreszenz, da die CF_3 -Substituenten das HOMO stabilisieren und das LUMO durch die OCH_3 -Gruppe destabilisiert wird.

Diese Trends gelten auch bei Raumtemperatur, wie Beobachtungen bei den Komplexen **C5–C9** zeigen. Es ist zu erwähnen, dass die Komplexe **C1** und **C4** eine charakteristisch breite, rotverschobene Lumineszenz aufweisen, die auf gestapelte Spezies zurückzuführen ist. Eine Ausnahme stellen verdünnte Lösungen dar, in welchen die charakteristische Schwingungsentwicklung auf die Phosphoreszenz von Monomeren hindeutet. Die Emissionsspektren der Komplexe **C2** und **C3** weisen darauf hin, dass die voluminösen *tert*-Butyl-Gruppen die Aggregation unterdrücken. Andere bimolekulare Prozesse wie Triplett-Triplett-Anihilation können nicht

ausgeschlossen werden, worauf multiexponentielle Lumineszenzzerfälle hindeuten. Auf der anderen Seite unterdrückt die Einführung der ebenfalls voluminösen $\text{P}(\text{Phenyl})_3$ -Liganden die Aggregationsphänomene vollständig und führt zu einer erheblichen Verringerung weiterer bimolekularer Löschprozesse. Folglich werden hohe Photolumineszenzquantenausbeuten in Festkörpern erzeugt (siehe Tabelle 1 und Abbildung 2) – selbst für den tiefblau emittierenden Komplex **C8** (48%).

Um den bestimmenden Charakter des dreizähnigen Luminophors abzuschätzen, wurde ein OCH_3 -substituierter Komplex mit einem entsprechend destabilisierten LUMO synthetisiert (Komplex **C9**). Die ausgedehnte Konjugation, welche durch die Phenylgruppen an den Triazolringen erzeugt wird, beeinflusst die Energie des emittierenden Triplettzustands im Vergleich zu **C7** (mit *tert*-Butyl-Gruppen an den Triazolgruppen und einem OCH_3 -Substituenten am zentralen Pyridinring) nur marginal. Nichtsdestotrotz verlängert die ausgedehnte Konjugation die Lebensdauer des angeregten Zustands aufgrund des erhöhten LC-Charakters.

Die DFT-Phosphoreszenzwellenlängen wurden aus multielektronischen Energiedifferenzen zwischen dem Grundzustand und dem energetisch niedrigsten Triplettzustand abgeleitet und stimmen quantitativ hervorragend mit den experimentellen Daten überein (Tabelle 1). Obwohl die HOMO-LUMO-Energielücke auf einer einfachen Ein-Elektron-Näherung beruht, bietet sie eine adäquate Grundlage für die Vorhersage der Energielücke aus STS-Messungen. Bedenkenswerterweise weisen die Trends der HOMO-LUMO-Lücken eine gute Korrelation mit den Singulett-Triplett-Lücken auf. Weiterhin zeigen die DFT-Rechnungen in Bezug auf den niedrigsten Singulettzustand (Grundzustand) und dem niedrigsten Triplettzustand (angeregter Zustand), dass das HOMO und das zugehörige HSOMO-1 einen Knoten im Zentrum des Pyridinrings aufweisen, was den geringen Einfluss der Substitution am Pyridinring auf die Molekülorbitale erklärt (siehe Abbildung 1 e und die Hintergrundinformationen). Die Rechnungen zeigen weiterhin, dass das LUMO und das HSOMO eine Knotenlinie am substituierten Atom der

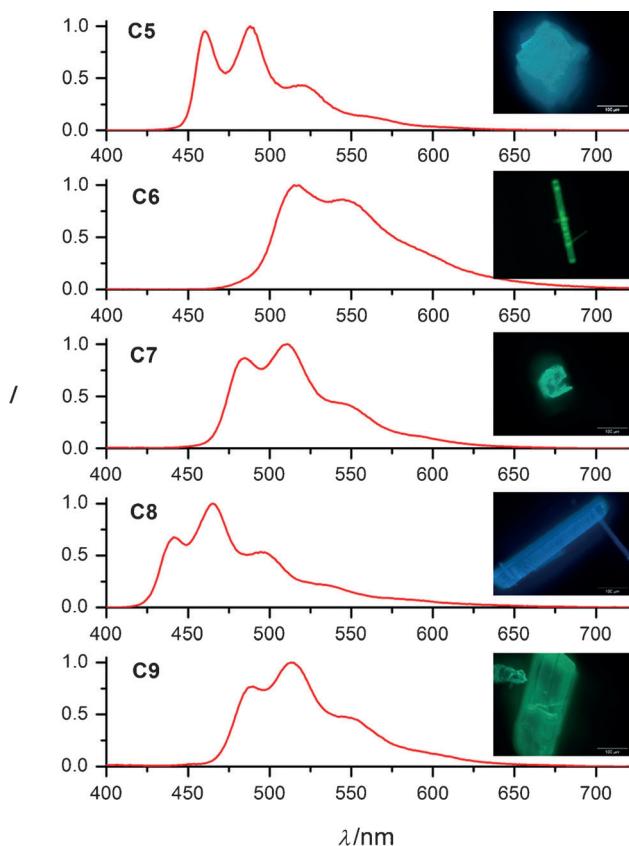


Abbildung 2. Normierte Emissionsspektren der Komplexe **C5–C9** als Festkörper. Die Einschübe zeigen die gegenwärtige Photolumineszenz des Kristalls im Fluoreszenzmikroskop.

Triazolringe des dreizähnigen Chromophors aufweisen, was wiederum den fehlenden Einfluss der eingeführten OCH_3 -Gruppe auf die Orbitale erklärt. Es bleibt noch zu erwähnen, dass sich alle relevanten Molekülorbitale auf das Pt^{II} -Zentrum erstrecken, wodurch die Spin-Bahn-Wechselwirkung erzeugt wird, welche die Phosphoreszenz ermöglicht und die Einstufung des emittierenden Zustands als ${}^3\text{MP-LC}$ stützt.

Wir haben gezeigt, dass STM und STS zur Lokalisierung der Molekülorbitale und Energien der Triplettemitter genutzt werden können, welches grundlegend für die feine Einstellbarkeit der HOMO- und LUMO-Energien über das Substitutionsmuster ist. Weiterhin korrelieren die Energien der angeregten Zustände mit den HOMO-LUMO-Energielücken, sodass dies wertvolle Informationen für das Design von Verbindungen mit maßgeschneiderten Emissionswellenlängen bereitstellt. Wir haben gezeigt, dass dieses Wissen eine rationale Wahl von passenden Substituenten an ausgewiesenen Positionen innerhalb der Komplexe und die Planung von ökonomischen Synthesestrategien zur Einstellen der benötigten Energielücke ermöglicht. Letztlich können wir mithilfe dieses Ansatzes die Phosphoreszenz von Pt^{II} -Komplexen mit dreizähnigen $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$ -Luminophoren als Liganden ins Tiefblaue verschieben. Generell haben wir verdeutlicht, dass die räumliche und energetische Auflösung von Molekülorbitalen auf Einzelmolekülebene nützlich für das Design, die Bewertung und die Wahl von passenden Emittoren und Wirtmate-

rialien in Bezug auf die Optimierung von optoelektronischen Bauteilen sein kann.

Eingegangen am 21. Juli 2014

Online veröffentlicht am 17. Dezember 2014

Stichwörter: Blaue Triplettemitter · Dichtefunktionaltheorie · Molekülorbitale · Photophysik · Rastertunnelverfahren

- [1] a) M. A. Baldo, D. O'Brien, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **1998**, 395, 151; b) *Organic Light-Emitting Devices* (Hrsg.: K. Müllen, U. Scherf), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; c) *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials* (Hrsg.: H. Yersin), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [2] a) Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A. J. Heeger, *Science* **1995**, 269, 1086; b) J. K. Lee, D. S. Yoo, E. S. Handy, M. F. Rubner, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 1686; c) J. C. de Mello, N. Tessler, S. C. Graham, X. Li, A. B. Holmes, R. H. Friend, *Synth. Met.* **1997**, 85, 1277; d) J. C. de Mello, N. Tessler, S. C. Graham, R. H. Friend, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 12951; e) C. H. Lyons, E. D. Abbas, J. K. Lee, M. F. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12100; f) S. Welter, K. Brunner, J. W. Hofstraat, L. De Cola, *Nature* **2003**, 421, 54; g) J. D. Slinker, J. A. De Franco, M. J. Jaquith, W. R. Silveira, Y.-W. Zhong, J. M. Moran-Mirabal, H. G. Craighead, H. D. Abruna, J. A. Marohn, G. G. Malliaras, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 894; h) M. Mydlak, C. Bizzarri, D. Hartmann, W. Sarfert, G. Schmid, L. De Cola, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 1812–1820.
- [3] a) C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 904; b) L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti, *Top. Curr. Chem.* **2007**, 281, 143; c) C. Ulbricht, B. Beyer, C. Friebel, A. Winter, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4418.
- [4] M. Mauro, E. Q. Procopio, Y. Sun, C.-H. Chien, D. Donghi, M. Panigati, P. Mercandelli, P. Mussini, G. D'Alfonso, L. De Cola, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 2607.
- [5] a) V. Krylova, P. I. Djurovich, M. T. Whited, M. E. Thompson, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6696; b) V. A. Krylova, P. I. Djurovich, J. W. Aronson, R. Haiges, M. T. Whited, M. E. Thompson, *Organometallics* **2012**, 31, 7983; c) H. Yersin, R. Czerwieniec, A. Hupfer, *Proc. SPIE* **2012**, 8435, 843508; d) D. M. Zink, M. Bächle, T. Bauman, M. Nieger, M. Kühn, C. Wang, W. Klopper, U. Monkowius, T. Hofbeck, H. Yersin, S. Bräse, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 2292.
- [6] a) 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; b) J. A. G. Williams, A. Beeby, E. S. Davies, J. A. Weinstein, C. Wilson, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8609; c) W. Lu, B.-X. Mi, M. C. W. Chan, Z. Hui, C.-M. Che, N. Zhu, S.-T. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4958; d) S.-W. Lai, C.-M. Che, *Top. Curr. Chem.* **2004**, 241, 27; e) H.-F. Xiang, S.-C. Chan, K. K.-Y. Wu, C.-M. Che, P. T. Lai, *Chem. Commun.* **2005**, 1408; f) S. C. F. Kui, I. H. T. Sham, C. C. C. Cheung, C.-W. Ma, B. Yan, N. Zhu, C.-M. Che, W.-F. Fu, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 417; g) A. F. Rausch, H. Homeier, H. Yersin, *Top. Organomet. Chem.* **2010**, 193; h) C.-M. Che, C.-Ch. Kwok, S.-W. Lai, A. F. Rausch, W. J. Finkenzeller, N. Zhu, H. Yersin, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 233; i) K. M.-C. Wong, V. W.-W. Yam, *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 424; j) A. Y.-Y. Tam, D. P.-K. Tsang, M.-Y. Chan, N. Zhu, V. W.-W. Yam, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3383; k) M. C.-L. Yeung, V. W.-W. Yam, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 11987; l) E. Baggaley, J. A. Weinstein, J. A. G. Williams, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 1762; m) S. C. F. Kui, P. K. Chow, G. Cheng, C.-C. Kwok, C. L. Kwong, K.-H. Low, C.-M. Che, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1497.

- [7] a) V. K.-M. Au, K. M.-C. Wong, N. Zhu, V. W.-W. Yam, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 130; b) V. K.-M. Au, W. H. Lam, W.-T. Wong, V. W.-W. Yam, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7537; c) W.-P. To, G. S.-M. Tong, W. Lu, C. Ma, J. Liu, A. L.-F. Chow, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2654; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2708; d) W. Lu, K. T. Chan, S.-X. Wu, Y. Chen, C.-M. Che, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 752; e) M.-C. Tang, D. P.-K. Tsang, M. M.-Y. Chan, K. M.-C. Wong, V. W.-W. Yam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 446; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 464; f) W.-P. To, K. T. Chan, G. S. M. Tong, C. Ma, W.-M. Kwok, X. Guan, K.-H. Low, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6648; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6780.
- [8] a) M. Hissler, W. B. Connick, D. K. Geiger, J. E. McGarrah, D. Lipa, R. J. Lachicotte, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 447; b) C. E. Whittle, J. A. Weinstein, M. W. George, K. S. Schanze, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4053; c) F. Hua, S. Kinayyigit, J. R. Cable, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 471; d) F. Castellano, I. E. Pomestchenko, E. Shikhova, F. Hua, M. L. Muro, N. Rajapakse, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1819; e) F. Hua, S. Kinayyigit, J. R. Cable, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4304; f) F. Hua, S. Kinayyigit, A. A. Rachford, E. Shikhova, S. Goeb, J. R. Cable, C. J. Adams, K. Kirschbaum, A. Pinkerton, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8771; g) C. Bronner, S. Baudron, M. W. Hosseini, C. A. Strassert, A. Guenet, L. De Cola, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 180; h) I. Stengel, C. A. Strassert, E. A. Plummer, C.-H. Chien, L. De Cola, P. Bäuerle, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1795; i) I. Stengel, C. A. Strassert, L. De Cola, P. Bäuerle, *Organometallics* **2014**, *33*, 1345.
- [9] a) J. A. G. Williams, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 205; b) L. Murphy, J. A. G. Williams, *Top. Organomet. Chem.* **2010**, *28*, 75; c) C. A. Strassert, M. Mauro, L. De Cola, *Adv. Inorg. Chem.* **2011**, *63*, 47 (Hrsg.: R. van Eldik, G. Stochel), Elsevier.
- [10] a) C. Bronner, M. Veiga, A. Guenet, L. De Cola, M. W. Hosseini, C. A. Strassert, S. A. Baudron, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4041; b) M. Mydlak, M. Mauro, F. Polo, M. Felicetti, J. Leonhardt, G. Diener, L. De Cola, C. A. Strassert, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3659; c) C. Cebrian, M. Mauro, D. Kourkoulos, P. Mercandelli, D. Hertel, K. Meerholz, C. A. Strassert, L. De Cola, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 437.
- [11] a) C. A. Strassert, C.-H. Chien, M. D. Galvez-Lopez, D. Kourkoulos, D. Hertel, K. Meerholz, L. De Cola, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 946; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 976; b) N. K. Al-lampally, C. A. Strassert, L. De Cola, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13132.
- [12] a) Y. Unger, D. Meyer, O. Molt, C. Schildknecht, I. Münster, G. Wagenblast, T. Strassner, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10412; b) X.-C. Hang, T. Fleetham, E. Turner, J. Brooks, J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6753; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6885.
- [13] a) P. Ewen, J. Sanning, N. Dotsinis, M. Mauro, C. A. Strassert, D. Wegner, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 267401; b) P. R. Ewen, J. Sanning, T. Koch, N. L. Dotsinis, C. A. Strassert, D. Wegner, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 2248.