



Die radiative Lebensdauer von Ytterbium-Cryptaten mit Nahinfrarot-Lumineszenz – Der Schlüssel zu extrem hohen Quantenausbeuten**

Christine Doffek und Michael Seitz*

Abstract: Eine effektive Strategie zur Verbesserung der Lanthanoidenlumineszenz im Nahinfrarot-Bereich wurde erstmals erfolgreich eingesetzt. Diese involviert die systematische Verkürzung der radiativen Lumineszenzlebensdauer τ_{rad} in molekularen Ytterbium-Komplexen. Der zweizähnige Chelatligand 2,2'-Bipyridin-N,N'-dioxid wurde als entscheidendes Strukturelement für die signifikante Senkung von τ_{rad} in makrocyclischen Yb-Cryptaten identifiziert. Wird dieser neue Ansatz mit herkömmlichen Strategien kombiniert, so können bisher unerreichte absolute Quantenausbeuten von bis zu 12 % erzielt werden. Diese außergewöhnliche Effizienz stellt den höchsten Wert dar, der jemals für jegliche Art von molekularen Lanthanoidspezies im nahen Infrarot-Bereich gemessen wurde. Der hier erbrachte Beweis der prinzipiellen Durchführbarkeit dieser Strategie eröffnet neue Perspektiven für das Gebiet der Lanthanoiden-Lumineszenz.

Die Nahinfrarot-Lumineszenz in molekularen Lanthanoid-Komplexen leidet seit jeher unter niedrigen absoluten Quantenausbeuten $\Phi_{\text{Yb}}^{\text{L}}$. Diese liegen in der Regel weit unter 1 %, und auch die besten Luminophore erreichen maximal einstellige Werte.^[1] Bisher wurden hauptsächlich zwei Ansätze verfolgt, um die Effizienz der Lichtemission zu verbessern: zum einen die Optimierung des Energietransfers vom Liganden auf das Lanthanoid (z.B. durch Anpassen von ligandenzentrierten Triplett- oder von Charge-Transfer-Niveaus) und zum anderen die Minimierung der strahlunglosen Desaktivierung von emittierenden Lanthanoid-Zuständen (z.B. durch Vermeidung von hochfrequenten Oszillatoren in der Nähe des Metallzentrums).^[1] Es gibt jedoch auch eine dritte Möglichkeit, nämlich die Beschleunigung der Emission über einen strahlenden Übergang bei gleichbleibenden Geschwindigkeiten aller übrigen Prozesse, wodurch die Konkurrenzfähigkeit der Emission gegenüber der strahlunglosen Desaktivierung gesteigert wird. Diese Strategie, die gleichbedeutend ist mit der Verkürzung der intrinsischen radiativen Lebensdauer τ_{rad} , wird bisher nur sehr selten verfolgt. Dies

liegt vor allem daran, dass nur sehr wenige experimentelle Daten verfügbar sind und wir daher nur ein sehr grobes Verständnis haben, wie τ_{rad} in systematischer und vorhersagbarer Weise genutzt werden kann.^[1a,2] Hier zeigen wir, wie die intrinsische radiative Lebensdauer τ_{rad} in molekularen Ytterbium-Komplexen effektiv verkürzt und dieser Umstand genutzt werden kann, um die bis dato höchste absolute Quantenausbeute für molekulare Lanthanoidkomplexe mit Nahinfrarot-Lumineszenz zu erreichen.

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war ein Bericht von Eliseeva et al., in dem gezeigt wurde, dass τ_{rad} für im sichtbaren Bereich emittierendes Europium durch Austausch zweier koordinierender Wassermoleküle gegen den zweizähnigen Chelatliganden 2,2'-Bipyridin-N,N'-dioxid (bpyO₂) moderat gesenkt werden kann.^[3] Auch wenn der Effekt der N-Oxide auf τ_{rad} nicht eindeutig vom Einfluss der veränderten Donor-Typen abgegrenzt werden konnte, wollten wir dennoch untersuchen, ob dieses Phänomen auch in Lanthanoid-Komplexen mit Nahinfrarot-Lumineszenz zu beobachten und die Natur und das Ausmaß des Effekts auf τ_{rad} eindeutiger identifizierbar sein würde. Für im sichtbaren Bereich emittierende Lanthanoide wie Europium oder Terbium ist die Verkürzung von τ_{rad} zur Erhöhung der Lumineszenzeffizienz keine zwingende Notwendigkeit, da für diese Lanthanoide bereits sehr erfolgreiche Systeme mit Quantenausbeuten nahe am Optimum entwickelt wurden.^[1d] Aufgrund ihrer geringen Lumineszenzeffizienz könnten Nahinfrarot-Luminophore hingegen von dieser Strategie stark profitieren. Wir wählten für unsere Studie Ytterbium als Lanthanoid mit Nahinfrarot-Lumineszenz, vor allem aufgrund seiner chemischen Ähnlichkeit zu Europium und seiner großen technologischen Bedeutung für photonische Anwendungen. Für den Zweck unserer Untersuchungen wurde der Modellcryptat **2-Yb** (Abbildung 1) entwickelt, welcher dem bekannten Analogon **1-Yb**^[4] strukturell möglichst ähnlich sein sollte. Der einzige Unterschied ist der Austausch eines Bipyridinarms gegen bpyO₂, verbunden mit der Erwartung, dass **2-Yb** aufgrund der größeren Zahl an bpyO₂-Einheiten eine kürzere radiative Lebensdauer τ_{rad} aufweisen sollte.

[*] Prof. Dr. M. Seitz

Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
E-Mail: michael.seitz@uni-tuebingen.de

M. Sc. C. Doffek, Prof. Dr. M. Seitz
Anorganische Chemie I, Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)

[**] Wir danken der DFG (Emmy-Noether- und Heisenberg-Stipendium für M.S.) und dem Fonds der Chemischen Industrie (Doktorandenstipendium für C.D.) für finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201502475> zu finden.

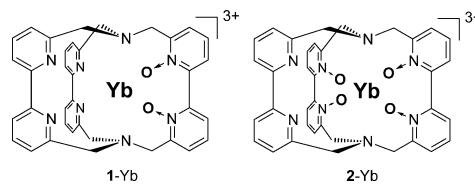
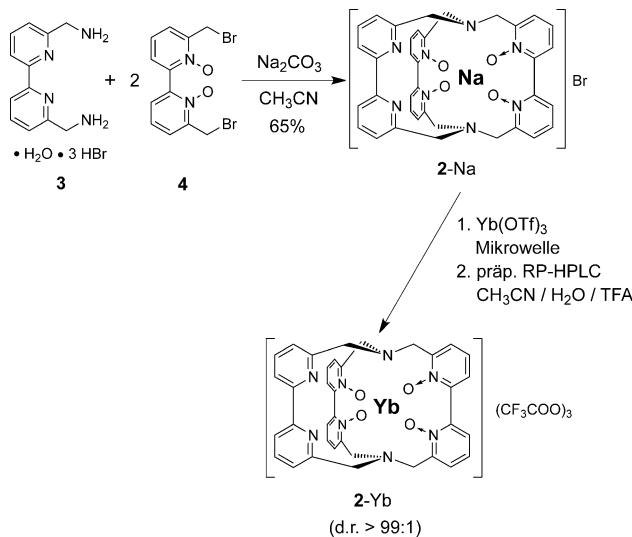


Abbildung 1. In dieser Untersuchung eingesetzte Lanthanoid-Cryptate **1-Yb** und **2-Yb**.

Beide Cryptate **1-Yb** und **2-Yb** haben eine sehr ähnliche Koordinationsumgebung und die genau gleichen Donor-Typen (tertiäres N, bpy und bpyO₂ in unterschiedlichen Verhältnissen). Dadurch werden Mehrdeutigkeiten vermieden, die durch den Einsatz unterschiedlicher Donor-Typen bei der Interpretation veränderter radiativer Lebensdauern τ_{rad} verursacht werden können.^[3] Die Synthese von **2-Yb** war problemlos und involvierte als ersten Schritt die Reaktion von Bisamin **3**^[5] mit dem benzylischen Dibromid **4**^[4a] im passenden Verhältnis (1:2) zum entsprechenden Natrium-Cryptat **2-Na**. Bemerkenswerterweise erreicht diese Makrocyclisierung auch ohne Hochverdünnungsbedingungen eine für diesen Reaktionstyp sehr hohe Ausbeute von 65% (Schema 1). Der



Schema 1. Synthese des Cryptats **2-Yb**.

nachfolgende mikrowellen-unterstützte Metallaustausch von Natrium gegen Ytterbium und die anschließende Reinigung mittels präparativer RP-HPLC lieferten **2-Yb** als Trifluoracetat-Salz.^[6] **1-Yb** wurde wie in der Literatur beschrieben hergestellt^[4c] und demselben HPLC-Protokoll unterworfen. Auf gleiche Weise wurden neben den Ytterbium-Komplexen auch die Lutetium-Analoga **1-Lu** und **2-Lu** erhalten.^[6] Die erste strukturelle und photophysikalische Charakterisierung der Komplexe **2-Ln** ergab, dass die Komplexierungsreaktion mit perfekter Stereokontrolle abzulaufen scheint, da mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nur ein einziges, *C*₂-symmetrisches Diastereomer von **2-Lu** nachgewiesen werden konnte (siehe Abbildung S2; stereogene Elemente: zwei atropisomere Achsen der bpyO₂-Einheiten sowie die Gesamthelizität der Cryptate).^[6] Zudem ergab der Vergleich der Lumineszenzlebensdauer τ_{obs} der Übergänge $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ von **2-Yb** in CH₃OH und CD₃OD eindeutig, dass die innere Koordinationsphäre dieses Cryptats keine Methanol-Moleküle enthält (Tabelle 1: $q_{\text{MeOH}} \approx 0$).^[7] Diese Ergebnisse sind analog zum Cryptat **1-Yb**^[4c] und zeigten, dass die beiden Cryptat-Architekturen für den Zweck der vorliegenden Studie tatsächlich gut geeignet sind. Der einzige größere Unterschied, den wir finden konnten, besteht in der signifikant höheren T₁→S₀-Nullphononen-Übergangsenergie $E(T_1)$ für die Cryptate **2-Ln** ($E(T_1) \approx 22\,600\text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zu **1-Ln** ($E(T_1) \approx 20\,400\text{ cm}^{-1}$), die durch Tieftemperatur-Emissionsspektren

Tabelle 1: Lumineszenzlebensdauern τ_{obs} , radiative Lebensdauern τ_{rad} , Triplet-Energien $E(T_1)$ und Zahl der Methanol-Moleküle in der inneren Koordinationsphäre q_{MeOH} für **1-Yb** und **2-Yb** in CD₃OD.

Komplex	$\tau_{\text{obs}}^{[a]}$ [μs]	$\tau_{\text{rad}}^{[b]}$ [ms]	$E(T_1)^{[c]}$ [cm ⁻¹]	$q_{\text{MeOH}}^{[d]}$
1-Yb	12.3 (n.b.)	1.25	≈ 20 400	(-0.08) ^[e]
2-Yb	26.1 (7.5)	0.658	≈ 22 600	-0.01

[a] $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (970 nm), Werte für CH₃OH in Klammern. [b] Bestimmt mittels der Yb-zentrierten Absorptionsbanden von **1-Yb** und **2-Yb** in CD₃OD gemäß Lit. [8]. [c] Abgeschätzt mittels der Cryptate **1-Lu** und **2-Lu** (siehe Abbildung S7). [d] Berechnet nach der empirischen Formel $q_{\text{MeOH}} = 2.0\text{ } \mu\text{s} (1/\tau_{\text{H}} - 1/\tau_{\text{D}} - 0.1\text{ } \mu\text{s}^{-1})$ aus Lit. [7]. [e] Siehe Lit. [4b].

an den Lutetium-Cryptaten bestimmt wurden (Tabelle 1).^[6] Dieses Phänomen wurde jedoch nicht als Problem für die Studie eingeschätzt, da es sehr unwahrscheinlich ist, dass der Wert von $E(T_1)$ die radiativen Lebensdauer τ_{rad} beeinflusst, sondern stattdessen lediglich Auswirkungen auf den Energietransfer vom Liganden auf das Lanthanoid haben sollte.

Als Kernstück unserer Studie bestimmten wir die radiativen Lebensdauern τ_{rad} beider Ytterbium-Cryptate in CD₃OD experimentell mittels quantitativer Messungen der Absorptionsspektren der f-f-Übergänge $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ in **1-Yb** und **2-Yb** (Abbildung 2) und anschließender Auswertung der erhaltenen Daten unter Zuhilfenahme einer modifizierten Einstein-Beziehung.^[6,8]

In kompletter Übereinstimmung mit unserer ursprünglichen Hypothese, sinkt der Wert von τ_{rad} in überraschend großem Ausmaß um fast 50% von 1.25 ms für **1-Yb** auf 0.658 ms für **2-Yb** (Tabelle 1). Beide Werte befinden sich im typischen Bereich für molekulare Ytterbium-Komplexe in Lösung.^[1] Aufgrund der sorgfältigen Überlegungen bezüglich der Vergleichbarkeit unserer beiden Modellcryptate **1-Yb** und **2-Yb** (z.B. Donorsätze, lokale Symmetrie um das Metallzentrum, q_{MeOH} , C-H-Oszillator-Umgebungen), kann dieser Effekt mit ziemlicher Sicherheit dem Austausch einer bpy-Einheit durch eine bpyO₂-Einheit zugeschrieben werden. Dieses Ergebnis zeigt erstmalig, dass sorgsames Design eines neuen Luminophors die rationale Verkürzung von τ_{rad} ermöglicht, was bisher nur empirisch im Nachhinein gefunden wurde.

Aufbauend auf dem Ergebnis, dass bpyO₂ tatsächlich einen sehr positiven Einfluss auf τ_{rad} zeigte, wollten wir dieses Phänomen mit anderen, konventionellen Methoden zur

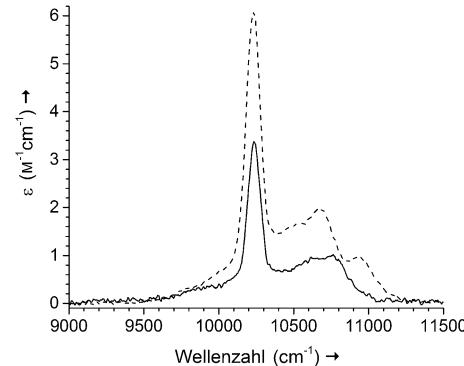


Abbildung 2. Quantitative Absorptionsspektren der f-f-Übergänge $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ in **1-Yb** (durchgezogene Linie, $c = 2.45\text{ mM}$) und **2-Yb** (gestrichelte Linie, $c = 3.05\text{ mM}$) in CD₃OD.

Steigerung der Emission kombinieren, um auszuloten, wie weit die Lumineszenzeigenschaften durch die Kombination unterschiedlicher Strategien verbessert werden können. Eine der herkömmlichen Ansätze für diesen Zweck ist die Beseitigung von hochenergetischen Oszillatoren wie O-H- und C-H-Streckschwingungsmoden durch Deuterierung.^[9] Die Strategie der Perdeuterierung wurde von uns bereits in der Vergangenheit mit großem Erfolg eingesetzt, z.B. in Cryptaten des Typs **1**-Ln und verwandten Cryptaten.^[4b,c,10] Deshalb stellten wir den perdeuterierten Cryptat **[D₃₀]-2-Yb** her^[6] und verglichen die Lumineszenzeigenschaften mit denen seines Analogons **[D₃₀]-1-Yb** in deuteriertem Methanol. **[D₃₀]-2-Yb** zeigt außergewöhnlich lange Lumineszenzlebensdauern (Tabelle 2: $\tau_{\text{obs}} = 172 \mu\text{s}$), was aufgrund der Reduktion von τ_{rad} zu

Tabelle 2: Lumineszenzlebensdauern τ_{obs} , intrinsische Quantenausbeuten $\Phi_{\text{Yb}}^{\text{Yb}}$, absolute Ausbeuten $\Phi_{\text{Yb}}^{\text{L}}$ und Energieübertragungseffizienzen η_{sens} für **[D₃₀]-1-Yb** und **[D₃₀]-2-Yb** in CD₃OD.

Komplex	$\tau_{\text{obs}}^{[a]}$ [μs]	$\Phi_{\text{Yb}}^{\text{Yb}}^{[b]}$ [%]	$\Phi_{\text{Yb}}^{\text{L}}^{[c]}$ [%]	$\eta_{\text{sens}}^{[d]}$ [%]
[D₃₀]-1-Yb	91	7.3	5.0	68
[D₃₀]-2-Yb	172	26	12.0	46

[a] $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ (970 nm). [b] $\Phi_{\text{Yb}}^{\text{Yb}} = \tau_{\text{obs}} / \tau_{\text{rad}}$ mit τ_{rad} -Werten aus Tabelle 1. [c] Bestimmt mittels [Yb(TTA)₃phen] als Standard (siehe Lit.^[11]) nach Anregung bei 310 nm. [d] $\eta_{\text{sens}} = \Phi_{\text{Yb}}^{\text{L}} / \Phi_{\text{Yb}}^{\text{Yb}}$.

beispiellos hohen intrinsischen Quantenausbeuten führt (Tabelle 2: $\Phi_{\text{Yb}}^{\text{Yb}} = 26\%$). Dies resultiert in den höchsten absoluten Quantenausbeuten (Tabelle 2: $\Phi_{\text{Yb}}^{\text{L}} = 12\%$), die jemals für einen molekularen Lanthanoid-Komplex mit Nahinfrarot-Lumineszenz sowohl in Lösung als auch im festen Zustand gemessen wurden.^[1] Der Vergleich zum Cryptat **[D₃₀]-1-Yb**, welcher selbst bereits einen der zurzeit besten Nahinfrarot-Luminophore in Lösung darstellt, zeigt, dass die Verkürzung von τ_{rad} in **[D₃₀]-2-Yb** zu einer mehr als verdoppelten Gesamteffizienz der Lumineszenz führt (Tabelle 2: $\Phi_{\text{Yb}}^{\text{L}} = 12\%$ gegenüber $\Phi_{\text{Yb}}^{\text{L}} = 5.0\%$). Zum ersten Mal wird damit ein zweistelliger Wert für die absolute Quantenausbeute $\Phi_{\text{Yb}}^{\text{L}}$ eines molekularen Systems erreicht.

Zusammengefasst stellen unsere Ergebnisse einen konzeptionellen und praktischen Durchbruch auf dem Gebiet der Nahinfrarot-Lanthanoidenlumineszenz dar. Im Einzelnen konnten wir folgendes zeigen:

- Unsere Studie ist die erste, die die gezielte Manipulation der radiativen Lebensdauer τ_{rad} zum Zweck der Erhöhung der Gesamteffizienz der Nahinfrarot-Lumineszenz in molekularen Lanthanoidkomplexen zeigt. Die Verkürzung von τ_{rad} ist eine generell anwendbare Strategie, die auch hoch attraktiv für alle anderen, im nahen Infrarot-Bereich emittierenden Lanthanoide ist und daher in zukünftigen Arbeiten auf diesem Gebiet berücksichtigt werden sollte.
- Die erfolgreiche Anwendung dieser neuen Strategie ermöglichte die Realisierung des molekularen Lanthanoidkomplexes **[D₃₀]-2-Yb** mit der bis dato stärksten Nahinfrarot-Lumineszenz und erstmals zweistelligen Werten für die absolute Quantenausbeute in Lösung.
- Die Zunahme der Lumineszenzeffizienz scheint weitestgehend auf die Struktureinheit bpyO₂ zurückzuführen zu sein. Dieses Motiv ist daher mit großer Wahrscheinlichkeit

keit geeignet, um τ_{rad} auch in anderen Ligandenarchitekturen für Yb-basierte Luminophore zu verkürzen. Die Identifizierung dieser Leitstruktur wird mit Sicherheit von großem Nutzen für die Ligandensynthese in diesem und in verwandten Forschungsgebieten sein.

Auf der Basis der hier vorgestellten Ergebnisse ist es erstmals ohne Probleme vorstellbar, dass die weitere Optimierung des erfolgreichen Luminophors **[D₃₀]-2-Yb** sowie ähnlicher Spezies mittels herkömmlicher Methoden (z.B. Erhöhung von η_{sens} oder Einbetten des Komplexes in Polymermatrices mit hohen Brechungsindizes) zu neuen emittierenden Materialien mit absoluten Nahinfrarot-Quantenausbeuten über 25% führt. Dies würde neue Perspektiven für eine große Bandbreite an innovativen photonischen Anwendungen eröffnen.

Stichwörter: Cryptanden · Deuterium · Lumineszenz · Photophysik · Ytterbium

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9719–9721
Angew. Chem. **2015**, *127*, 9856–9858

- [1] a) J.-C. G. Bünzli, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293*–294, 19; b) J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *J. Rare Earths* **2010**, *28*, 824; c) S. Comby, J.-C. G. Bünzli in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 37 (Hrsg.: K. A. Gschneidner, Jr., J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky), Elsevier, Amsterdam, **2007**, S. 217; d) M. H. V. Werts in *Lanthanide Luminescence (Springer Series on Fluorescence 7)* (Hrsg.: P. Hänninen, H. Härmä), Springer, Berlin, **2011**, S. 133; e) J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Vol. 8 (Hrsg.: J. Reedijk, K. Poepelmeier), Elsevier, Oxford, **2013**, S. 339.
- [2] J.-C. G. Bünzli, A.-S. Chauvin, H. K. Kim, E. Deiters, S. V. Eliseeva, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2623.
- [3] S. V. Eliseeva, D. N. Pleshkov, K. A. Lyssenko, L. S. Lepnev, J.-C. G. Bünzli, N. P. Kuzmina, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5137.
- [4] a) J.-M. Lehn, C. O. Roth, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 572; b) C. Doffek, N. Alzakhem, M. Molon, M. Seitz, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4539; c) C. Doffek, N. Alzakhem, C. Bischof, J. Wahsner, T. Güden-Silber, J. Lügger, C. Platas-Iglesias, M. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16413.
- [5] Z. Wang, J. Reibenspies, R. J. Motekaitis, A. E. Martell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1511.
- [6] Siehe die Hintergrundinformationen für Details.
- [7] A. Beeby, B. P. Burton-Pye, S. Faulkner, G. R. Motson, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1923.
- [8] M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes, J. W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1542.
- [9] W. R. Browne, J. G. Vos, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*–221, 761.
- [10] a) C. Bischof, J. Wahsner, J. Scholten, S. Trosien, M. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14334; b) J. Scholten, G. A. Rosser, J. Wahsner, N. Alzakhem, C. Bischof, F. Stog, A. Beeby, M. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13915; c) C. Doffek, J. Wahsner, E. Kreidt, M. Seitz, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3263; d) T. Güden-Silber, C. Doffek, C. Platas-Iglesias, M. Seitz, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4238.
- [11] S. B. Meshkova, Z. M. Topilova, D. V. Bolshoy, S. V. Beltyukova, M. P. Tsvirkova, V. Ya. Venchikov, *Acta Phys. Pol. A* **1999**, *95*, 983.

Eingegangen am 17. März 2015
Online veröffentlicht am 19. Juni 2015