



[Cr(ddpd)₂]³⁺: ein molekulares, wasserlösliches, hoch NIR-lumineszentes Rubin-Analogon

Sven Otto, Markus Grabolle, Christoph Förster, Christoph Kreitner, Ute Resch-Genger* und Katja Heinze*

Abstract: Intensive, langlebige Lumineszenz von Metallkomplexen der ersten Übergangsmetallreihe ist sehr schwer zu erreichen. Wir stellen hier eine neue, auf rationaler Einstellung der beteiligten Energieniveaus basierende Strategie vor. Mit Hilfe des großen N-Cr-N Winkels des dreizähnigen Liganden ddpd (*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-dipyridin-2-ylpyridin-2,6-diamin) und seiner ausgeprägten σ-Donoreigenschaften wird eine sehr große Ligandenfeldaufspaltung im Chrom(III)-Komplex [Cr(ddpd)₂]³⁺ erzielt. Dies hebt die Energie des desaktivierenden ⁴T₂-Zustands deutlich über die des emittierenden ²E-Zustands. Das so vermiedene Rück-ISC aus dem ²E in den ⁴T₂-Zustand in diesem 3d-Metallkomplex ermöglicht außerordentlich hohe Phosphoreszenzausbeuten und Lebensdauern im nahen Infrarotbereich. Der Komplex [Cr(ddpd)₂](BF₄)₃ ist gut wasserlöslich, sehr stabil gegenüber thermischen und photoinduzierten Substitutionsreaktionen und kann für Fluoreszenzintensitäts- und lebensdauer basierte O₂-Detektion im NIR verwendet werden.

Farbstoffe, die bei Raumtemperatur im nahen Infrarot (NIR) emittieren, entwickeln sich zu vielversprechenden Kandidaten für NIR-OLEDs, fiberoptische Telekommunikationsanwendungen, Nachsicht-lesbare Displays, Sicherheitsfarben für Identifikationssysteme, Sauerstoffdetektion und bildgebende In-vivo-Diagnostik.^[1–7] Nahezu alle derzeit eingesetzten (wasser)löslichen, NIR-emittierenden Farbstoffe basieren auf Lanthanoid-Komplexen,^[4–7] Komplexen von Metallionen der zweiten und dritten Übergangsmetallreihe,^[8–10] komplizierten organischen Gerüsten^[11] oder Kombinationen aus diesen.^[12] All diese haben spezifische Vorteile, wie langlebige emittierende Zustände, große Energiedifferenzen zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum (Lanthanoide, 4d/5d-Metallkomplexe), mittlere bis große Quantenausbeuten und rationale Einstellung der Emissions-

energie (organische Farbstoffe). Typische Nachteile sind jedoch mehrstufige Synthesen, geringe Wasserlöslichkeit, Aggregation bei den für NIR-Emission benötigten ausgedehnten π-Systemen (organische Farbstoffe),^[11b] kurze Lebensdauern im Bereich von 1 bis 10 ns (organische Farbstoffe, viele Übergangsmetallkomplexe) oder hohe Preise (z.B. Eu, Rh, Ir, Ru, Os, Pd, Pt, Au usw.). Darüber hinaus leiden NIR-Emitter typischerweise unter strahlungloser Desaktivierung in den Grundzustand (Energilückengesetz).^[13] Eine neue Klasse von Leuchtstoffen enthält Übergangsmetalle der ersten Übergangsmetallreihe. Diese sind jedoch auf d¹⁰-Ionen (Zn^{II}, Cu^I) beschränkt, wie [Zn(tpp)]- oder [Cu(PPh₃)₂(phen)]⁺-Derivate mit Quantenausbeuten von 2–3%, Lebensdauern im Bereich von Nanosekunden und in den meisten Fällen Emission im sichtbaren Spektralbereich (tpp = *meso*-Tetraphenylporphyrinato, phen = 1,10-Phenanthrolin). Allerdings wurden beträchtliche Fortschritte auf dem Gebiet der Cu^I-Komplexe erzielt.^[14] Oktaedrische Cr^{III}-Komplexe^[15] wurden ebenfalls als NIR-Emitter vorgeschlagen, teils weil die Cr^{III}-Emission in Feststoffen wie Chrom-dotiertem Saphir (Rubin) 1960 zur historisch bedeutenden Entwicklung des Rubin-Lasers geführt hat.^[16] Die Phosphoreszenzausbeuten der meisten dieser Komplexe sind jedoch für praktische Anwendungen zu gering ($\Phi < 0.1\%$),^[1] trotz der faszinierenden photo-physikalischen Eigenschaften von [Cr(ox)₃]³⁻-Polymernetzwerken (ox = Oxalato)^[17a,b] und der Verwendung von Cr^{III}-Komplexen als Energiedonor für die Emission von Lanthanoid-Ionen in Heterometallkomplexen.^[17c-e] Kürzlich haben [Cr(bpy)₃]³⁺- und [Cr(phen)₃]³⁺-Komplexe erneut Aufmerksamkeit als Photoredox-Katalysatoren erfahren (bpy = 2,2'-Bipyridin).^[18]

Die Gründe für die geringen Quantenausbeuten von Cr^{III}-Komplexen können mithilfe der Ligandenfeldtheorie verstanden werden.^[15] Die erwünschte Lumineszenz von oktaedrischen d³-Cr^{III}-Komplexen mit einer (t_{2g})³(e_g)⁰-Elektronenkonfiguration basiert auf dem Übergang von Dubletztständen (²E und ²T₁) in den Quartettgrundzustand (⁴A₂) im roten oder NIR-Spektralbereich (wir verwenden zur Vereinfachung die Bezeichnungen der O_h-Punktgruppe). Da die ²E- und ²T₁-Terme ebenso wie der ⁴A₂-Grundzustandster aus der (t_{2g})³-Elektronenkonfiguration entspringen, ist die geometrische Reorganisation sehr gering, und die Emissionsbanden sind somit sehr scharf, ähnlich wie im Rubin.^[16] Bei geringer Ligandenfeldstärke liegen die Dubletztstände bei höherer Energie als der ⁴T₂-Zustand aus der (t_{2g})²(e_g)¹-Elektronenkonfiguration. Daraus resultiert eine schwache, breitbandige Fluoreszenz aus dem ⁴T₂-Zustand.^[19] Selbst mit klassischen Starkfeldliganden wie 2,2'-Bipyridin (bpy), Phenanthrolin (phen) oder 2,2':6,2''-Terpyridin (tpy) ist die

[*] S. Otto, Dr. C. Förster, C. Kreitner, Prof. K. Heinze
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz (Deutschland)
E-Mail: katja.heinze@uni-mainz.de

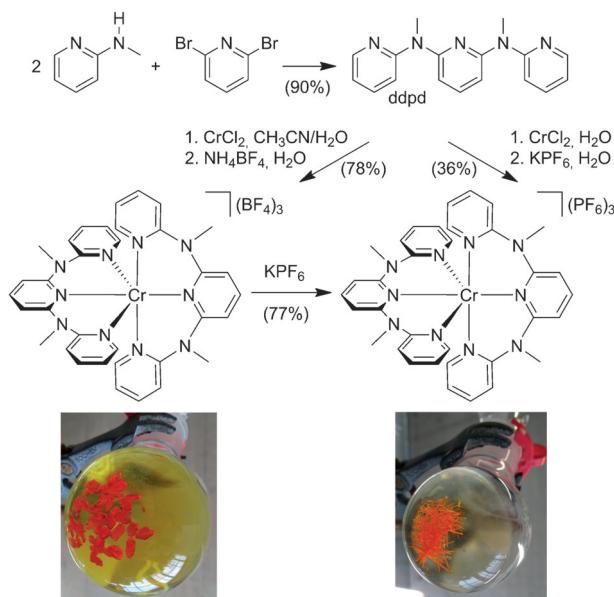
Dr. M. Grabolle, Dr. U. Resch-Genger
Division 1.10
Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung (BAM)
Richard-Willstätter-Straße 11, 12489 Berlin (Deutschland)
E-Mail: ute.resch@bam.de

C. Kreitner
Graduate School Materials Science in Mainz
Staudingerweg 9, 55128 Mainz (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201504894> zu finden.

Energiedifferenz zwischen 4T_2 und den emittierenden $^2E/{}^2T_1$ -Zuständen so gering, dass Rück-Intersystem Crossing (Rück-ISC) auftritt und die Phosphoreszenzquantenausbeuten und -lebensdauern stark reduziert werden.^[1,15] Zudem ist der 4T_2 -Zustand anfällig für Photosubstitutionsreaktionen, und somit sollte seine Rückpopulation vermieden werden.^[15,20] Um Rück-ISC in den unerwünschten 4T_2 -Zustand zu verhindern und somit die Phosphoreszenzquantenausbeute zu vergrößern, sollte die Energiedifferenz zwischen den 4T_2 - und 2E -Zuständen groß sein. Dies sollte durch ein starkes Ligandenfeld, das den 4T_2 -Zustand zu höheren Energien verschiebt, in Verbindung mit einem starken nephelauxetischen Effekt, um die Energien der Dubletzustände abzusenken, und somit durch geschicktes Liganden-Design möglich sein.

Um die Metall-Ligand-Orbitalüberlappung zu optimieren und ein stärkeres Ligandenfeld als mit bpy oder tpy zu induzieren, stellten wir vor kurzem den dreizähnigen Liganden ddpd (*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-dipyridin-2-ylpyridin-2,6-diamin) mit einem großen Bisswinkel N-M-N von etwa 90° in sechsfach koordinierten Metallkomplexen vor (Schema 1).^[21]



Schema 1. Synthesen von **1(X)**₃ in hohen Ausbeuten und Photographien von in CH₃CN-Lösungen gezüchteten **1(X)**₃-Kristallen.

Zudem ist ddpd ein schwacher π -Akzeptor, d.h. recht elektronenreich und schwer zu reduzieren, aber ein starker σ -Donorligand.^[21] Aufgrund dieser Eigenschaften von ddpd erwarteten wir, dass ddpd die Energie des 4T_2 -Zustandes in einem [Cr(ddpd)₂]³⁺-Komplex **1**³⁺ (Schema 1) anheben und gleichzeitig die Energie des 2E -Zustandes absenken würde, mit dem Resultat einer vergrößerten $^4T_2/{}^2E$ -Energiedicke, die das Rück-ISC unterbindet.

[Cr(bpy)₃]³⁺ und [Cr(tpy)₂]³⁺ sind labil gegenüber Substitution unter alkalischen Bedingungen, was zu den Hydroxidokomplexen [Cr(bpy)₂(OH)₂]⁺ und [Cr(tpy)₂(OH)_x]_n^{(3-x)n} führt.^[22] Die π -akzeptierenden Liganden bpy und tpy reduzieren möglicherweise die Elektronendichte zwischen den Ligandenachsen durch Rückbindung ausgehend von t_{2g} -Orbitalen und erleichtern so einen nukleophilen Angriff von Hydroxidionen. Die π -Akzeptoreigenschaften

von bpy/tpy sind ebenso für die besonderen Redoxeigenschaften verantwortlich. So führt die Reduktion von [Cr^{III}(bpy)₃]³⁺ oder [Cr^{III}(tpy)₂]³⁺ nicht zu Cr^{II}, Cr^I, Cr⁰, Cr⁻¹, sondern ist ligandzentriert.^[23] Wegen des starken Elektronenschubs von ddpd sollte der angestrebte ddpd-Komplex **1**³⁺ sowohl ligandzentrierter Reduktion als auch nukleophiler Ligandensubstitution widerstehen können.

Die Synthese von **1**³⁺ gelingt einfach aus CrCl₂ und ddpd^[21a] in wässriger Lösung. Ionenaustausch mit (BF₄)⁻ oder (PF₆)⁻ ergibt die hell orangefarbenen Salze **1(BF₄)**₃ und **1(PF₆)**₃ (Schema 1, Hintergrundinformationen). Von beiden Salzen wurden für Röntgenkristallographie geeignete Einkristalle erhalten (Abbildung 1, Hintergrundinformationen,

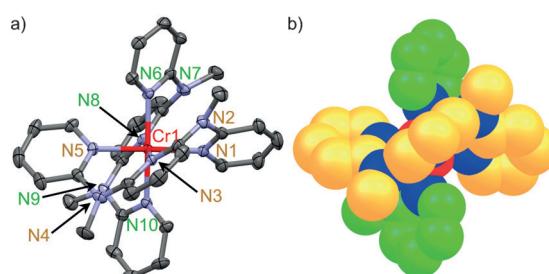


Abbildung 1. a) Molekülstruktur des Kations von **1(BF₄)**₃ im Festkörper (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit); b) Kugeldarstellung von **1**³⁺ mit den beiden Liganden farbkodiert in Gelb und Grün (Wasserstoffatome wurden weggelassen).

Abbildung S1). Die Komplexbildungen zeigen eine nahezu oktaedrische CrN₆-Koordinationsgeometrie mit Cr-N-Abständen von 2.028–2.054 Å und N-Cr-N-Winkeln von fast 90° und 180° , wie es für eine große Ligandenfeldaufspaltung benötigt wird. Ähnlich wie bei strukturell vergleichbaren [M(ddpd)₂]²⁺-Komplexen sind die Liganden um das Metallzentrum gewunden (Abbildung 1), und die Gegenionen füllen die Taschen zwischen den Liganden mit Cr-B/P-Abständen zwischen 5.3 und 7.0 Å (Hintergrundinformationen, Abbildung S1).^[21]

Messungen der magnetischen Suszeptibilität und EPR-Daten sind mit dem Vorliegen eines Quartettgrundzustandes, wie auch für [Cr(tpy)₃]³⁺ gefunden, konsistent ($\chi T = 1.833 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 300 K; $g_{\text{av}} = 1.990$ bei 77 K, Abbildung S14, Hintergrundinformationen).^[24] Bei -1.11 V gegen Ferrocen wird eine reversible Cr^{III/II}-Reduktion beobachtet (Hintergrundinformationen, Abbildung S13). Gegenüber den Werten für [Cr(bpy)₃]³⁺ ($E_{1/2} = -0.63 \text{ V}$) und [Cr(tpy)₂]³⁺ ($E_{1/2} = -0.53 \text{ V}$) liegt diese Reduktion bei einem deutlich niedrigeren Potential.^[23] DFT-Rechnungen (B3LYP, RIJCOSX, Def2-SVP/J, Def2-SVP, ZORA) bestätigen die metallzentrierte Reduktion zu Cr^{II} (Hintergrundinformationen, Abbildungen S25–S26). Da koordiniertes ddpd nicht zu seinem Radikal anion reduziert werden kann, ist die nächste Reduktion bei $E_p = -1.94 \text{ V}$ irreversibel. **1(BF₄)**₃ ist gut in Wasser löslich ($0.0479 \text{ mol L}^{-1}$), während **1(PF₆)**₃ besser in CH₃CN löslich ist (0.208 mol L^{-1}). Dies ermöglicht unterschiedliche Anwendungen für diese beiden Salze. Die Absorptionsspektren von **1**³⁺ in H₂O und CH₃CN zeigen Maxima bei $\lambda = 220$ (Schulter), 302, 315 (Schulter), 350 (Schulter) und

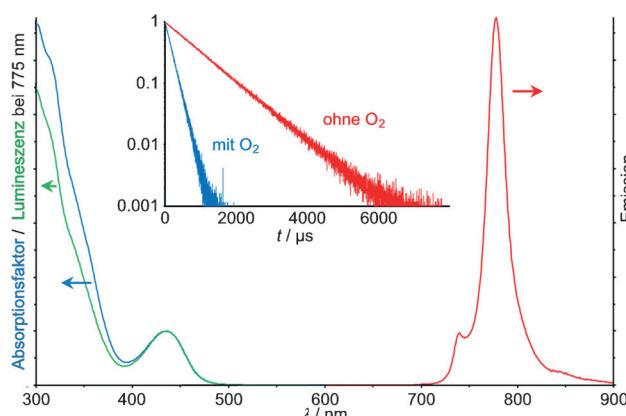


Abbildung 2. Absorptionsfaktor- (blau), Anregungs- ($\lambda_{\text{obs}} = 775 \text{ nm}$, grün) und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 435 \text{ nm}$, rot) von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_3$ in entgastem H_2O bei Raumtemperatur; der Einschub zeigt die Emissionsabklingkurven von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_3$ in H_2O mit und ohne O_2 .

435 nm (Abbildung 2, Hintergrundinformationen, Abbildung S5), die zeitabhängigen (TD-)DFT-Rechnungen zufolge $\pi\pi^*$ -, LMCT- und gemischten MC/LMCT-Anregungen zugeordnet werden können (Hintergrundinformationen, Abbildung S20). Durch die Unzugänglichkeit der $\text{Cr}^{\text{III/IV}}$ -Oxidation sowie der nur schwach elektronenziehenden Eigenschaften von ddpd sind in diesem Spektralbereich keine MLCT-Übergänge zu beobachten. Das Absorptionsmaximum niedrigster Energie wird dem ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ -Übergang (TD-DFT: $\lambda = 427.7, 436.9$ und 439.0 nm) sowie einem LMCT-Übergang zugeordnet (Hintergrundinformationen, Abbildung S20). Im Absorptionsspektrum eines Einkristalls von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_3$ sind drei Laporte- und spinverbotene Übergänge bei $\lambda = 697, 736$ und 776 nm zu erkennen. Diese werden ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_2$ - (vorläufig), ${}^2\text{T}_1$ - und ${}^2\text{E}$ -Anregungen zugeordnet (Hintergrundinformationen, Abbildung S10). Bestrahlung einer Lösung von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_3$ in Wasser oder CH_3CN (Hintergrundinformationen, Abbildung S8) bei $\lambda = 435 \text{ nm}$ führt zu deckungsgleichen Emissionsspektren, wie in Abbildung 2 für CH_3CN gezeigt. Die intensive und scharfe Emissionsbande bei $\lambda = 775 \text{ nm}$ (Halbwertsbreite = 420 cm^{-1}) wird der ${}^2\text{E}$ -Emission zugeschrieben, die schwächere Bande bei $\lambda = 738 \text{ nm}$ der ${}^2\text{T}_1$ -Emission.^[15,25] Ein Einkristall von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_3$ emittiert entsprechend bei Wellenlängen von $\lambda = 740$ und 778 nm (Hintergrundinformationen, Abbildung S11). Offenbar stehen diese beiden Dublettzustände gleicher Elektronenkonfiguration bei Raumtemperatur sowohl in Lösung als auch im Festkörper im thermischen Gleichgewicht. Bei 100 K wird dementsprechend in einem gefrorenen Butyronitril-Glas nur Emission aus dem ${}^2\text{E}$ -Zustand bei $\lambda = 779 \text{ nm}$ beobachtet (Hintergrundinformationen, Abbildung S9). Die Emission von $\mathbf{1}^{3+}$ ist im Vergleich zu der von $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$ ($\lambda = 727 \text{ nm}$) und von $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ ($\lambda = 730 \text{ nm}$) deutlich rotverschoben und erscheint in einem ähnlichen Bereich wie die von $[\text{Cr}(\text{tpy})_2]^{3+}$ ($\lambda = 770 \text{ nm}$).^[1,15] Das Mineral Rubin emittiert bei $\lambda = 694 \text{ nm}$.^[16]

Die absoluten Lumineszenzquantenausbeuten (Φ) von $\mathbf{1}^{3+}$ in entgastem CH_3CN und H_2O wurden mithilfe einer Ulbricht-Kugel zu $\Phi = 12.1\%$ bzw. 11.0% bestimmt. In D_2O erhöht sich Φ auf 14.2% . Diese Quantenausbeuten sind somit

nach unserem besten Wissen mit Abstand die höchsten, die für Cr^{III} -Komplexe in Lösung bei Raumtemperatur bisher beschrieben wurden.^[1,15] Beispielsweise weisen $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ und $[\text{Cr}(\text{tpy})_2]^{3+}$ in Wasser nur $\Phi = 0.089, 0.15$ bzw. $< 0.00089\%$ auf.^[1] Die Lebensdauern (τ) der emittierenden Dublettzustände von $\mathbf{1}^{3+}$ wurden in entgastem CH_3CN , H_2O und D_2O zu $\tau = 899, 898$ bzw. $1164 \mu\text{s}$ bestimmt. Wiederum sind diese Werte die höchsten, die bisher für einen molekularen Cr^{III} -Komplex in Lösung bei Raumtemperatur berichtet wurden. Im Vergleich dazu betragen die Lebensdauern von $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ und $[\text{Cr}(\text{tpy})_2]^{3+}$ nur $\tau = 63, 270$ und $\ll 30 \mu\text{s}$.^[1] Rubin als Festkörper-Lasermaterial hat eine Lebensdauer von $4270 \mu\text{s}$,^[16] während ein Einkristall von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_3$ $\tau = 443 \mu\text{s}$ aufweist.

Anregungsspektren, die bei $\lambda = 775 \text{ nm}$ in Acetonitril und Wasser aufgenommen wurden, decken sich mit dem Absorptionsspektrum im Bereich um das Maximum bei $\lambda = 435 \text{ nm}$ (Abbildung 2, Hintergrundinformationen, Abbildung S8). Dies lässt auf eine effiziente Bevölkerung der ${}^2\text{E} / {}^2\text{T}_1$ -Zustände ausgehend von den ${}^4\text{T}_2$ -Ligandenfeld- und LMCT-Zuständen schließen. Bei höheren Energien weichen allerdings die Anregungsspektren von den Absorptionsspektren ab, was belegt, dass nicht alle energetisch höher liegenden Zustände von $\mathbf{1}^{3+}$ die ${}^2\text{E} / {}^2\text{T}_1$ -Zustände populieren. Darüber hinaus führt Anregung bei $\lambda = 435 \text{ nm}$ zu einer sehr schwachen, breiten Emissionsbande bei $\lambda \approx 500 \text{ nm}$ mit τ von 3 ns. Die Intensität der Fluoreszenzbande ist unabhängig von der Gegenwart von O_2 (Hintergrundinformationen, Abbildung S7). Da ddpd in CH_3CN bei $\lambda = 398 \text{ nm}$ emittiert ($\Phi = 8.0\%$, $\tau = 3.0 \text{ ns}$; Hintergrundinformationen, Abbildung S12), kann diese schwache Emission bei $\lambda = 500 \text{ nm}$ nicht der Fluoreszenz von ddpd zugeordnet werden. Stattdessen wird diese der spontanen ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ -Fluoreszenz von $\mathbf{1}^{3+}$ zugeschrieben. Verzögerte ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ -Fluoreszenz,^[15,19] die durch Rück-ISC aus den ${}^2\text{E} / {}^2\text{T}_1$ -Zuständen hervorgerufen wird, kann aufgrund der kurzen Lebensdauer ausgeschlossen werden. Daraus lässt sich folgern, dass Rück-ISC in $\mathbf{1}^{3+}$ effizient verhindert wird, was die außergewöhnlich hohe Quantenausbeute und Lebensdauer erklärt. Die minimale Energiedifferenz zwischen den relaxierten ${}^2\text{E}$ - und ${}^4\text{T}_2$ -Zuständen wird aus den Emissionsspektren zu ΔE etwa 7100 cm^{-1} ($0.88 \text{ eV}; 85 \text{ kJ mol}^{-1}$) abgeschätzt. Während die Geometrie des ${}^2\text{E}$ -Zustands des ${}^4\text{A}_2$ -Grundzustands sehr ähnlich ist, wird eine hohe Reorganisationsbarriere zwischen den Zuständen ${}^2\text{E}$ und ${}^4\text{T}_2$ erwartet, da der relaxierte ${}^4\text{T}_2$ -Zustand Jahn-Teller-verzerrt vorliegt, mit gemäß DFT-Rechnungen um ca. 0.3 \AA elongierten $\text{Cr}-\text{N}_{\text{ax}}$ -Bindungen (Hintergrundinformationen, Abbildung S24–S26).^[26] Für ein Rück-ISC (${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{T}_2$) müssen der große Energieunterschied sowie die Reorganisationsbarriere überwunden werden, was offenbar bei Raumtemperatur nicht möglich ist (Abbildung 3).^[15] Direktes ISC aus dem ${}^4\text{T}_2$ -Zustand in schwingungsangeregte ${}^2\text{T}_1 / {}^2\text{E}$ -Zustände oder in den ${}^2\text{T}_2$ -Zustand gefolgt von interner Konversion ist allerdings vorstellbar (Abbildung 3, IC). Für $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ (acac = Acetylacetonato) haben McCusker et al. gezeigt, dass ISC in den ${}^2\text{E}$ -Zustand sogar schneller ist als die Schwingungsrelaxation innerhalb des ${}^4\text{T}_2$ -Zustands entlang der Jahn-Teller-Moden.^[27] Möglicherweise erfolgt auch in $\mathbf{1}^{3+}$ das ISC bereits aus schwingungsangeregten Zuständen, bevor

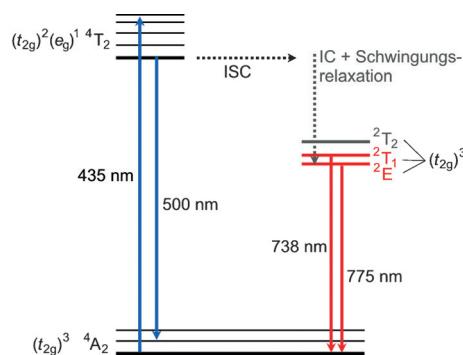


Abbildung 3. Jablonski-Diagramm von $\mathbf{1}^{3+}$ basierend auf experimentellen Daten in Lösung ($^2\text{T}_2$ -Zustand vorläufig aus dem Absorptionsspektrum des Einkristalls). ISC = intersystem crossing, IC = internal conversion.

die Jahn-Teller-Verzerrung eintritt. Unabhängig von den Details bezüglich der ISC-Prozesse lässt sich jedoch festhalten, dass das starke Ligandenfeld des ddpd-Liganden sehr erfolgreich hohe Phosphoreszenzquantenausbeuten und Lebensdauern durch die große Barriere für das Rück-ISC erzeugt.^[15]

Wie erwartet ist die Phosphoreszenzquantenausbeute empfindlich gegenüber dem Vorhandensein von O_2 .^[28,29] An Luft wird ϕ um einen Faktor von 5.2 (H_2O) bzw. 17 (CH_3CN) reduziert; die Lebensdauern verkürzen sich entsprechend von 898 auf 177 (H_2O) bzw. 51 μs (CH_3CN) (Abbildung 2). Die bimolekulare O_2 -Löschkonstante von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_3$ in H_2O wurde durch einen Stern-Volmer-Plot zu $k_q = 1.77 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt, die Stern-Volmer-Konstante zu $K_{\text{SV}} = k_q \times \tau = 1.59 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ (Hintergrundinformationen, Abbildung S15). Diese hohen Effizienzen der Emissionslöschung^[29] eröffnen mögliche Anwendungen von $\mathbf{1}^{3+}$ in optischen Sauerstoffsensoren.^[2,30] Hierbei erleichtert die große Energiedifferenz zwischen Anregung und Emission die Kombination mit einem spektral unterscheidbaren O_2 -unabhängigen Referenzfarbstoff. Die Löscheffizienz lässt sich anhand der hohen ^2E -Lebensdauer und auf Grundlage von Spinstatistik erklären, obwohl k_q selbst nicht sonderlich groß ist.^[29c] Letzteres hat möglicherweise mit der effizienten Abschirmung des Cr^{3+} -Ions durch die Liganden und die Gegenionen zu tun (Abbildung 1, Hintergrundinformationen, Abbildung S1). Häufig verwendete optische Sauerstoffsensoren basieren auf der Löschtung von angeregten Triplettzuständen, wie $^3\text{MLCT}$ - oder $^3\pi\pi^*$ -Zuständen, in den beteiligten Farbstoffen durch $^3\text{O}_2$. Dabei geht der angeregte Farbstoff in seinen Singulettgrundzustand über, und $^1\text{O}_2$ entsteht.^[2,30] Für solche Triplettzustände sagt die Spinstatistik voraus, dass $\frac{1}{6}$ (11%) der möglichen Begegnungen (Quintett, Triplett, Singulett: neun Möglichkeiten), nämlich die Singulets, zur Löschtung führen. Für den ^2E -Zustand von $\mathbf{1}^{3+}$ und $^3\text{O}_2$ sind Quartett- und Dublett-Begegnungskomplexe möglich. Daraus ergeben sich sechs mögliche Mikrozustände, von denen die Quartett-Begegnungskomplexe produktiv sind, da sie zum $^4\text{A}_2$ -Zustand von $\mathbf{1}^{3+}$ und $^1\text{O}_2$ führen. Folglich entsteht mit einer Wahrscheinlichkeit von $\frac{4}{6}$ (67%) $^1\text{O}_2$, was die O_2 -Empfindlichkeit der Emission von Cr^{3+} -Komplexen im Allgemeinen erklärt.

Die Substitutionsstabilität von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_3$ wurde in wässriger Lösung (pH 7) sowie in Gegenwart von HCl (pH 2.1) oder NaOH (pH 11.9) untersucht. Basierend auf UV/Vis-spektroskopischen Daten ist das Kation $\mathbf{1}^{3+}$ mindestens 2.5 Monate stabil (Hintergrundinformationen, Abbildungen S16, S17), was im deutlichen Gegensatz zur Labilität von $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$ und $[\text{Cr}(\text{tpy})_2]^{3+}$ steht.^[22] Darüber hinaus war $\mathbf{1}^{3+}$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösungen (1:1) von 0.1M $[\text{nBu}_4\text{N}] \text{Cl}$ und $[\text{nBu}_4\text{N}] \text{OH}$ (pH 11.4) selbst unter Bestrahlung mit LEDs bei $\lambda = 430 \text{ nm}$ an Luft vollkommen stabil (basierend auf UV/Vis- und Emissionsspektren), während eine isoabsorpitive Lösung von $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$ innerhalb weniger Stunden vollständiger Photosubstitution unterliegt (Hintergrundinformationen, Abbildung S18).^[15] Diese Experimente unterstreichen die erhöhte Stabilität von $\mathbf{1}^{3+}$ in wässriger Lösung gegenüber der von $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$.

Wegen der schwierigen $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ -Reduktion und der niedrigen Energie des ^2E -Zustands ist die Oxidationskraft dieses Zustands in $\mathbf{1}^{3+}$ eher gering [$E(\text{Cr}^{III/II})^* = E(\text{Cr}^{III/II}) + E_{00}(^2\text{E}) = -1.11 \text{ V} + 1.60 \text{ V} = 0.49 \text{ V}$ gegen Ferrocen (+1.12 V gegen NHE)]. Folglich ist zu erwarten, dass $\mathbf{1}^{3+}$ keinen photooxidativen Schaden an organischem Material verursacht. Im Unterschied dazu sind $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$ und $[\text{Cr}(\text{tpy})_2]^{3+}$ in der Lage, bei Bestrahlung dGMP zu oxidieren ($\text{tpy} = p\text{-Tolylterpyridin}$, dGMP = Desoxyguanosinmonophosphat).^[31] Dies hat die Spaltung von DNA zur Folge. Tatsächlich löscht dGMP ($E = 1.29 \text{ V}$ gegen NHE) die Emission von $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$ unter unseren Versuchsbedingungen, während die Emission von $\mathbf{1}^{3+}$ unbeeinflusst bleibt (Hintergrundinformationen, Abbildung S19).

Basierend auf einem rationalen Ligandendesign war es uns möglich, die ersten molekularen, Wasser- und Acetonitrillöslichen Rubinanaloga $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_3$ und $\mathbf{1}(\text{PF}_6)_3$ mit ausgezeichneten Phosphoreszenzquantenausbeuten zu erhalten. Durch die hohe Stabilität, die einfache Synthese in hohen Ausbeuten, die große Anregungs-/Emissionsenergielücke sowie die hohe Lebensdauer wird eine Vielzahl von Anwendungen ermöglicht. Dazu sind zeitaufgelöste Bildgebung, das Design von optischen Sonden und die Integration in komplexe Sensorarrays zu zählen. Wir planen, das gesamte Potenzial dieser Komplexe in naher Zukunft weiter auszuloten.

Danksagung

Wir danken Luca Carrella und Eva Rentschler für das Aufnehmen der SQUID-Daten von $\mathbf{1}(\text{PF}_6)_3$. Teile dieser Forschung wurden unter Zuhilfenahme des Supercomputers MOGON und des zugehörigen Beratungsservices durchgeführt, die von der Johannes Gutenberg-Universität Mainz zur Verfügung gestellt wurden (www.hpc.uni-mainz.de). Diese sind Mitglied der AHRP und der Gauss Alliance e.V. Die Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (GSC 266, Materials Science in Mainz, Stipendium für CK) finanziell unterstützt.

Stichwörter: Chromkomplexe · Intersystem Crossing · Ligandenfeldaufspaltung · NIR-Lumineszenz · Photophysik

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11572–11576
Angew. Chem. **2015**, *127*, 11735–11739

- [1] H. Xiang, J. Cheng, X. Ma, X. Zhou, J. Chruma, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6128–6185.
- [2] M. Quaranta, S. M. Borisov, I. Klimant, *Bioanal. Rev.* **2012**, *4*, 115–157.
- [3] a) „Luminescent lanthanide complex, and articles and inks containing the luminescent complex“: F. Thomas, C. Laporte, PCT Int. Appl. WO 2014048702A1, **2014**; b) „Secure document comprising luminescent chelates“: V. Aboutanos, T. Tiller, C. Reinhard, S. Rascagnères, PCT Int. Appl. WO 2010130681A1, **2010**.
- [4] A. J. Amoroso, S. J. A. Pope, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 4723–4742.
- [5] E. Pershagen, K. E. Borbas, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 273–274, 30–46.
- [6] E. J. New, D. Parker, D. G. Smith, J. W. Walton, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 238–246.
- [7] S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 189–227.
- [8] a) Q. Zhao, C. Huang, F. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2508–2524; b) O. S. Wenger, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3686–3733.
- [9] V. W.-W. Yam, K. M.-C. Wong, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11579–11592.
- [10] P.-T. Chou, Y. Chi, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 380–395.
- [11] Ausgewählte Beispiele: a) S. Wiktorowski, C. Rosazza, M. J. Winterhalder, E. Daltrozzo, A. Zumbusch, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4755–4758; b) T. Marks, E. Daltrozzo, A. Zumbusch, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6494–6504; c) D. Frath, J. Massue, G. Ulrich, R. Ziessel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2290–2310; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2322–2342; d) J. C. Er, C. Leong, C. L. Teoh, Q. Yuan, P. Merchant, M. Dunn, D. Sulzer, D. Sames, A. Bhinge, D. Kim, S.-M. Kim, M.-H. Yoon, L. W. Stanton, S. H. Je, S.-W. Yun, Y.-T. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2442–2446; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2472–2476; e) S. Wiktorowski, E. Daltrozzo, A. Zumbusch, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 29420–29423; f) D. Jänsch, C. Li, L. Chen, M. Wagner, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2285–2289; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2314–2319; g) E. Heyer, P. Lory, J. Leprince, M. Moreau, A. Romieu, M. Guardigli, A. Roda, R. Ziessel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2995–2999; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3038–3042; h) U. Resch-Genger, M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot, R. Nitschke, T. Nann, *Nat. Methods* **2008**, *5*, 763–775.
- [12] M. Schulze, A. Steffen, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1570–1573; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1590–1593.
- [13] a) J. V. Caspar, E. M. Kober, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 630–632; b) J. V. Caspar, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5583–5590; c) J. V. Caspar, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 952–957; d) T. J. Meyer, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1193–1206.
- [14] a) N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *280*, 69–115; b) C. E. McCusker, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8114–8120; c) M. S. Lazorski, F. N. Castellano, *Polyhedron* **2014**, *82*, 57–70.
- [15] a) A. D. Kirk, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1607–1640; b) L. S. Forster, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 59–92; c) N. A. P. Kane-Maguire, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *280*, 37–67; d) V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris, *Photochemistry and Photophysics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, S. 216–219; e) M. A. Jamieson, N. Serpone, M. Z. Hoffman, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *39*, 121–179; f) C. K. Ryu, J. F. Endicott, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2203–2214.
- [16] a) T. H. Maiman, *Nature* **1960**, *187*, 493–494; b) C. Degli Esposti, L. Bizzocchi, *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 1316–1318.
- [17] a) A. Hauser, M. E. Von Arx, R. Pellaux, S. Decurtins, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, *286*, 225–230; b) M. Milos, S. Kairouani, S. Rabaste, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2540–2551; c) L. Aboshyan-Sorgho, H. Nozary, A. Aebscher, J.-C. G. Bünzli, P.-Y. Morgantini, K. R. Kittilstved, A. Hauser, S. V. Eliseeva, S. Petoud, C. Piguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12675–12684; d) M. Cantuel, F. Gumy, J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Dalton Trans.* **2006**, 2647–2660; e) S. Torelli, D. Imbert, M. Cantuel, G. Bernardinelli, S. Delahaye, A. Hauser, J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3228–3242.
- [18] S. M. Stevenson, M. P. Shores, E. M. Ferreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6506–6510; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6606–6610.
- [19] a) H. Yersin, P. Huber, G. Gietl, D. Trümbach, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *199*, 1–9; b) F. Castelli, L.-S. Forster, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6306–6309.
- [20] a) N. Sabbatini, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7587–7589; b) H. F. Wasgestian, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 1947–1951.
- [21] a) A. Breivogel, C. Förster, K. Heinze, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7052–7056; b) K. Mack, A. Wünsche von Leupoldt, C. Förster, M. Ezhevskaya, D. Hinderberger, K. W. Klinkhammer, K. Heinze, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7851–7858; c) A. Breivogel, M. Meister, C. Förster, F. Laquai, K. Heinze, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13745–13760; d) C. Förster, K. Mack, L. M. Carrella, V. Ksenofontov, E. Rentschler, K. Heinze, *Polyhedron* **2013**, *52*, 576–581; e) A. Breivogel, M. Park, D. Lee, S. Klassen, A. Kühnle, C. Lee, K. Char, K. Heinze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 288–295; f) A. Breivogel, C. Kreitner, K. Heinze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 5468–5490; g) A. K. C. Mengel, C. Förster, A. Breivogel, K. Mack, J. R. Ochsmann, F. Laquai, V. Ksenofontov, K. Heinze, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 704–714.
- [22] a) M. Maestri, F. Bolletta, N. Serpone, L. Moggi, V. Balzani, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2048–2051; b) E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Neuburger, J. Schönle, J. A. Zampese, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 7227–7235.
- [23] a) C. C. Scarborough, K. M. Lancaster, S. DeBeer, T. Weyhermüller, S. Sproules, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3718–3732; b) C. C. Scarborough, S. Sproules, T. Weyhermüller, S. Serena DeBeer, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12446–12462.
- [24] U. Casellato, R. Graziani, R. P. Bonomo, A. J. Di Bilio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 23–31.
- [25] N. A. P. Kane-Maguire, J. Conway, C. H. Langford, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 801–802.
- [26] a) F. Gilardoni, J. Weber, K. Bellafrouth, C. Daul, H. U. Güdel, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 7624–7632; b) O. S. Wenger, H. U. Güdel, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5832–5841.
- [27] a) E. A. Juban, J. K. McCusker, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6857–6865; b) E. A. Juban, A. L. Smeigh, J. E. Monat, J. K. McCusker, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1783–1791.
- [28] a) N. Serpone, M. A. Jamieson, M. S. Henry, M. Z. Hoffman, F. Bolletta, M. Maestri, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2907–2916; b) B. Brunschwig, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7568–7577.
- [29] a) M. Isaacs, A. G. Sykes, S. Ronco, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3847–3854; b) K. D. Barker, K. A. Barnett, S. M. Connell, J. W. Glaeser, A. J. Wallace, J. Wildsmith, B. J. Herbert, J. F. Wheeler, N. A. P. Kane-Maguire, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *316*, 41–49; c) M. Z. Hoffman, F. Bolletta, L. Moggi, G. L. Hug, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 219–543.
- [30] J. Napp, T. Behnke, L. Fischer, C. Würth, M. Wottawa, D. M. Katschinski, F. Alves, U. Resch-Genger, M. Schäferling, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 9039–9046.
- [31] a) R. T. Watson, N. Desai, J. Wildsmith, J. F. Wheeler, N. A. P. Kane-Maguire, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2683–2687; b) V. G. Vaidyanathan, B. U. Nair, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1840–1846.

Eingegangen am 29. Mai 2015

Online veröffentlicht am 12. August 2015