

## Energietransfer

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 18804–18808

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202007200

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202007200

## NIR-NIR-Aufkonvertierung in molekularen Chrom-Ytterbium-Salzen

Jens Kalmbach<sup>+</sup>, Cui Wang<sup>+</sup>, Yi You, Christoph Förster, Hartmut Schubert, Katja Heinze,<sup>\*</sup>  
Ute Resch-Genger<sup>\*</sup> und Michael Seitz<sup>\*</sup>

**Abstract:** Photonen-Aufkonvertierung in hetero-oligonuklearen, Metallkomplex-Architekturen mit organischen Liganden ist ein interessantes, aber bisher selten beobachtetes Phänomen, trotz des großen Potentials sowohl aus Sicht der Grundlagenforschung als auch aus der Anwendungsperspektive. Nun wurde ein neues photonisches Material aus molekularen Chrom(III)- und Ytterbium(III)-Komplexionen entwickelt. Dieses zeigt im Festkörper bei Raumtemperatur abhängig von der Anregungsleistungsdichte nach Anregung des  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ -Überganges des Ytterbiums bei ca. 980 nm eine kooperative Sensibilisierung der Chrom(III)-zentrierten  $^2E^2T_1$ -Phosphoreszenz bei ca. 775 nm. Der Aufkonvertierungsprozess ist unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff und kann in Gegenwart von Wassermolekülen im Kristallgitter beobachtet werden.

## Einführung

Der nicht-lineare Prozess der metallbasierten Aufkonvertierung (Upconversion, „UC“), bei dem mehrere energiearme Photonen in Anti-Stokes-verschobene Lumineszenz umgewandelt werden, ist sowohl für die Grundlagenforschung als auch für zukünftige Anwendungen sehr interessant. Beispiele hierfür sind mit Übergangsmetall- oder Lanthanoid-Kationen dotierte, feste, anorganische Wirtsgitter mit geringen Phononen-Energien, entweder als Bulkmaterial<sup>[1]</sup>

oder in letzter Zeit vermehrt als Nanopartikel.<sup>[2]</sup> Lange Zeit hielt man UC in diskreten Metallkomplexen mit organischen Liganden<sup>[3]</sup> aufgrund der ausgeprägten strahlungslosen Desaktivierung der angeregten Metallzustände durch hochenergetische Oszillatoren, wie beispielsweise O-H-, N-H- oder C-H-Gruppen der organischen Liganden, für nicht möglich.<sup>[4]</sup> In den letzten Jahren konnten viele Fortschritte bei der Erweiterung von metallbasierter UC auf molekulare Komplexverbindungen erzielt werden, teilweise sogar bei Raumtemperatur und in Lösung.<sup>[5]</sup> Beispielsweise konnte dies in Kombinationen aus Metallkomplexen und organischen Chromophoren,<sup>[6]</sup> in einkernigen Metallkomplexen<sup>[7]</sup> und in heterooligometallischen Sensibilisator-Aktivator-Architekturen erreicht werden.<sup>[8,9]</sup> Letztere zeigten das größte Potential für effiziente UC, hauptsächlich für Energietransfer-Aufkonvertierung (ETU), aber auch für kooperativ sensibilisierte Aufkonvertierung (CSU). Für diese beiden UC-Arten werden Sensibilisator-Metallzentren (S) mit passenden Energieniveaus und ausreichend langen Lumineszenzlebensdauern benötigt, um erfolgreich einen angeregten Zustand des Aktivators (A) mit etwa der doppelten Energie des angeregten Sensibilisator-Zustandes bei relativ niedrigen Anregungsleistungsdichten zu populieren.

Zu den besten Sensibilisator-Metallzentren gehören  $\text{Yb}^{3+}$  ( $^2F_{5/2}$  bei  $\approx 10250 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\approx 976 \text{ nm}$ ) und  $\text{Cr}^{3+}$  (oktaedrisch:  $^2E/{}^2T_1$  bei  $\approx 15000\text{--}12400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\approx 665\text{--}805 \text{ nm}$ , abhängig vom Ligandenfeld). Dies konnte für einige UC-Aktivatoren in molekularen Systemen wie beispielsweise für die Lanthanoid-Er<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> gezeigt werden.<sup>[8,9]</sup> Das auf der Erde häufig vorkommende Metall Cr<sup>3+</sup> konnte in letzter Zeit zudem an Bedeutung als emittierender („downshifting“-)-Luminophor/Sensibilisator gewinnen,<sup>[10]</sup> zum einen wegen der kürzlich entwickelten neuen Emitterklasse der „molekularen Rubine“, welche sehr hohe Lumineszenzquantenausbeuten der  $^2E/{}^2T_1$ -Phosphoreszenz von bis zu 30% bei Raumtemperatur in sauerstofffreien Lösungen zeigen,<sup>[11]</sup> und zum anderen aufgrund der erfolgreichen Verwendung als Antennenmotiv für die Downshifting-Sensibilisierung von NIR-Lanthanoid-Luminophoren.<sup>[12,13]</sup>

Vor ca. 20 Jahren postulierten Güdel et al. einen interessanten UC-Mechanismus für die Realisierung von  $^2E$ -UC-Emission für feste Wirtsgitter wie  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , welche mit  $\text{Yb}^{3+}$ -Ionen als Sensibilisatoren und  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen als Aktivatoren codotiert waren.<sup>[14]</sup> Diese Komponenten interagieren via CSU, bei welchem zwei angeregte  $\text{Yb}^{3+}$ -Ionen kooperativ Energie von ihren  $^2F_{5/2}$ -Zuständen auf einen angeregten Quartettzustand des  $\text{Cr}^{3+}$ -Ions ( $^4T_2/{}^4T_1$ ) transferieren, gefolgt von Inter-system-Crossing (ISC) zum emittierenden  $^2E$ -Zustand (Abbildung 1). Da sich sowohl Anregung als auch UC-Emission im nah-infraroten Spektralbereich befinden, das zunehmend

[\*] J. Kalmbach,<sup>[†]</sup> Dr. H. Schubert, Prof. Dr. M. Seitz  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen  
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)  
E-Mail: michael.seitz@uni-tuebingen.de

C. Wang,<sup>[†]</sup> Dr. Y. You, Dr. U. Resch-Genger  
Fachbereich Biophotonik, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung  
Richard-Willstätter-Strasse 11, 12489 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: ute.resch@bam.de

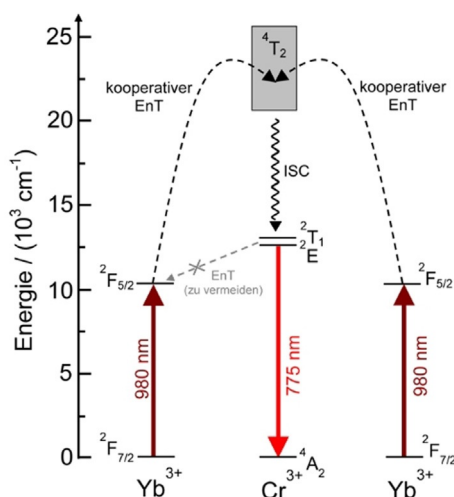
C. Wang<sup>[†]</sup>  
Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin  
Arnimallee 22, 14195 Berlin (Deutschland)

Dr. C. Förster, Prof. Dr. K. Heinze  
Department Chemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz  
Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz (Deutschland)  
E-Mail: katja.heinze@uni-mainz.de

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter: <https://doi.org/10.1002/ange.202007200> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.



**Abbildung 1.** Schematische Darstellung des vereinfachten Energieniveauschemas mit den Energiezuständen von  $\text{Yb}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$  (Energien gegeben für  $\text{mer}[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ ), die relevant für den kooperativ sensibilisierten UC-Prozess sind. Dieser involviert zwei  $\text{Yb}^{3+}$ -Zentren, die Licht mit 980 nm Wellenlänge absorbieren, um die Emission des  $\text{Cr}^{3+}$ -Aktivators zu sensibilisieren.

im Bioimaging genutzt wird,<sup>[15]</sup> ist dieses System besonders interessant.

In molekularen Systemen ist eine NIR-Emission nach NIR-Aufkonvertierung nach wie vor unbekannt, und die wenigen Beispiele, welche sich das Yb/Cr Paar zu Nutze machen, zeigen UC nur bei sehr niedrigen Temperaturen (meist unter 100 K) und in ausgedehnten, festen, anorganischen Matrices. Dagegen gab es in der Vergangenheit Berichte über einen effektiven Downshifting-Energietransfer (EnT)  ${}^2\text{E}(\text{Cr}^{3+}) \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ ,<sup>[12,13]</sup> der zur Desaktivierung des UC-emissiven  ${}^2\text{E}$ -Zustandes führt, welcher die erfolgreiche Implementierung dieses attraktiven UC-Schemas unwahrscheinlich machte. Besonders  $\text{Cr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -Architekturen mit hocheffizientem Dexter-EnT (aufgrund der Änderung der Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $\Delta J = 1$  erlaubt)<sup>[16]</sup> in hexacyanidochromat- und oxalato-verbrückten Koordinationsverbindungen<sup>[13a-c]</sup> schienen für diesen Zweck kaum geeignet. Auf der anderen Seite zeigte Dipol-Dipol-EnT (Förster)  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  in oligometallischen, molekularen Systemen trotz der eigentlich verbotenen Natur durch die entsprechende Auswahlregel ( $\Delta J = 2,4,6$ ) ebenfalls unvorteilhaft hohe EnT-Effizienzen von bis zu ca. 50%.<sup>[13a,16]</sup>

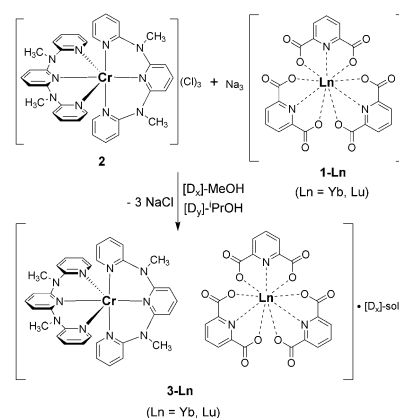
Mit diesen Herausforderungen des  $\text{Cr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -Paares im Blick, entwickelten wir ein neues Design für molekulare Yb-Cr-UC Prozesse. Dies führte zu einem neuen photonischen Material, das aus einfach zugänglichen  $\text{Cr}^{3+}$ - und  $\text{Yb}^{3+}$ -Komplexionen aufgebaut ist und  ${}^2\text{E}^2\text{T}_1$ -UC bei Raumtemperatur und bereits bei relativ geringen Anregungsleistungsdichten zeigt.

## Ergebnisse und Diskussion

Der Grundgedanke war, Dexter-EnT von  ${}^2\text{E}(\text{Cr}^{3+})$  nach  ${}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$  zu vermeiden und ein System auszuwählen, bei welchem ein  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ -EnT nur durch den weniger effizien-

ten Förster-Mechanismus möglich ist. Aus diesem Grund machten wir uns die räumliche Separierung der Metallzentren in diskreten Koordinationsumgebungen zunutze. Für die Realisierung dieses Konzepts wählten wir den Komplex  $\text{mer}[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$  ( $\text{ddpd} = N,N'$ -Dimethyl- $N,N'$ -di(pyridin-2-yl)-pyridin-2,6-diamin).

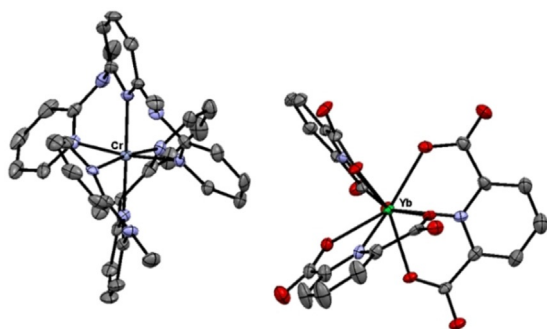
Dieser  $\text{Cr}^{3+}$ -Komplex zeichnet sich durch sehr hohe Phosphoreszenzquantenausbeuten  $\Phi$  von bis zu 30% in Argon-gesättigten  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösungen bei Raumtemperatur (298 K) aus und bleibt auch in sauerstoffgesättigtem Wasser mit  $\Phi = 2.1\%$  durchaus emissiv.<sup>[11c,d]</sup> Trotz früherer Berichte über den Komplex  $[\text{Yb}(\text{dpa})_3]^{3-}$  ( $\text{dpa} = 2,6$ -Pyridindicarboxylat) und dessen nur moderat lange Lebensdauern der angeregten  ${}^2\text{F}_{5/2}$ -Zustände (Festkörper: **1-Yb** bei 295 K:  $\tau = 2.9 \mu\text{s}$ ),<sup>[3,13c]</sup> wählten wir dieses Anion als Gegenstück für den  $\text{Cr}^{3+}$ -Komplex, zum einen aufgrund der einfachen synthetischen Zugänglichkeit und zum anderen aufgrund der guten Übereinstimmung mit  $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$  in Bezug auf Größe und komplementäre Ladung. Die letztgenannten Parameter sollten dabei die Kristallisation der gewünschten ionischen Cr/Yb-Festkörper fördern, bei welchen nur  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen zwischen den Ionen auftreten. Die Synthese des neuen photonischen Materials **3-Yb** gelang durch Rühren von  $\text{Na}_3[\text{Yb}(\text{dpa})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**1-Yb**)<sup>[17]</sup> mit  $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]\text{Cl}_3$  (**2**, siehe SI für Details) in einer methanolischen Lösung (Schema 1). Als strukturelles Analogon von **3-Yb** stellten wir die Referenzverbindung **3-Lu** her. Dabei nutzen wir die Photoinaktivität von  $\text{Lu}^{3+}$  aufgrund der  $4f^{14}$ -Elektronenkonfiguration aus. **3-Yb** und **3-Lu** konnten als hellgelbe Feststoffe in guten bis sehr guten Ausbeuten (57–88%) erhalten werden. Sowohl das Komplexanion als auch das Komplexkation<sup>[18]</sup> sind chiral, wurden aber jeweils als Racemate eingesetzt. Die Elementaranalyse der beiden Cr-Ln-Verbindungen offenbarte große Mengen an Kristallwasser und Methanol im Material (siehe SI für Details). Um die potentiell starke strahlungslose Desaktivierung der  ${}^2\text{E}^2\text{T}_1$ - als auch der  ${}^2\text{F}_{5/2}$ -Zustände durch Multiphononrelaxation via C-H- und O-H-Oszillatoren<sup>[4]</sup> der Solvatmoleküle zu unterdrücken, wurden die Synthesen von **3-Ln** mit  $[\text{D}_4]$ -MeOH/ $[\text{D}_8]$ -iPrOH wiederholt. Die Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen von **3-Ln**, die aus MeOH/iPrOH Mischungen erhalten werden konnten, bestätigen, dass alle Salze isostrukturelle, racemische Mischungen der Komplexionen sind (Abbil-



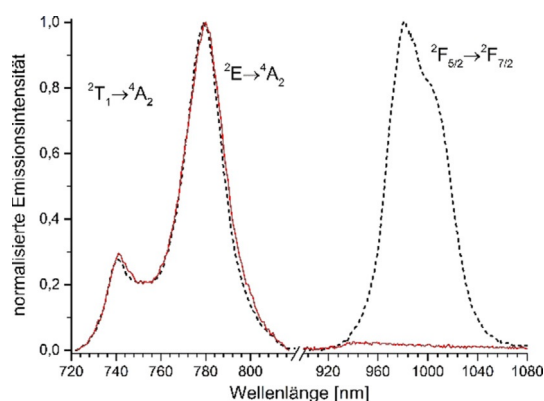
**Schema 1.** Synthese der Chrom-Lanthanoidsalze **3-Ln**.

dung 2, siehe ebenfalls Tabelle S1 und Abbildung S1 in der SI).<sup>[19]</sup>

Wie beabsichtigt, sollte in festem **3-Yb** Downshifting-EnT nur durch den verbotenen Förster-Mechanismus möglich sein. Im kristallinen Material ist jeder  $\text{Cr}^{3+}$ -Aktivator von fünf  $\text{Yb}^{3+}$ -Sensibilisatoren als nächste Nachbarn mit einer Abstandsverteilung von  $8.75 \text{ \AA} < r_{\text{Cr-Yb}} < 9.07 \text{ \AA}$  umgeben (Abbildung S2 in der SI). Berücksichtigt man die Abstandsbeziehung des Förster-EnT ( $k_{\text{EnT}} \propto r^{-6}$ ) und nimmt ähnliche Werte für alle anderen Parameter (z. B. Orientierung der Chromophore, Dipolmomente, etc.) an, kann man von ähnlichen Energietransferraten auf den zentralen  $\text{Cr}^{3+}$ -Aktivator für die fünf nächsten Sensibilisatoren ausgehen. Die Transferraten sollten daher nur um einen Faktor von bis zu  $(8.75/9.07)^{-6} = 1.24$  variieren. Selektive Anregung von **3-Ln** bei  $\lambda_{\text{exc}} = 435 \text{ nm}$  in die  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ -Bande von  $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$  bewirkt die erwartete  ${}^2\text{E}^2\text{T}_1$ -Phosphoreszenz von Chrom mit einem Emissionsmaximum bei etwa 780 nm. Anregung von **3-Yb** bei 435 nm führt nicht nur zum Auftreten der  $\text{Cr}^{3+}$ -Emission (Abbildung 3), sondern zusätzlich auch der  $\text{Yb}^{3+}$ -Lumineszenz ( ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ ) bei etwa 1000 nm (Abbildung 3). Da die chromfreie Vorstufe **1-Yb** nach Anregung bei 435 nm nicht emittiert (Abbildung S3), weist dies deutlich auf uner-



**Abbildung 2.** Thermische Ellipsoiden-Darstellung der asymmetrischen Einheit von **3-Yb** (Ortep 3 for Windows,<sup>[20]</sup> 50% Wahrscheinlichkeit). Lösemittelmoleküle im Kristallgitter und Wasserstoffatome wurden aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen.



**Abbildung 3.** Normierte Steady-State-Emissionsspektren ( $\lambda_{\text{exc}} = 435 \text{ nm}$ ) von **3-Yb** (gestrichelte schwarze Linie) und **3-Lu** (durchgezogene rote Linie) im Festkörper bei  $T = 298 \text{ K}$  an Luft. Die relativen Intensitäten der Emissionsspektren der unterschiedlichen  $\text{Cr}^{3+}$ - und  $\text{Yb}^{3+}$ -Emissionsbanden sind nicht maßstabsgetreu.

wünschten  $\text{Cr} \rightarrow \text{Yb}$ -EnT in **3-Yb** hin. Ein weiterer Beleg für den Downshifting-EnT zwischen  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Yb}^{3+}$  konnte durch zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen unter gleichen Bedingungen erhalten werden (Tabelle 1).

**Tabelle 1:** Lumineszenzlebensdauern  $\tau$  und Quantenausbeuten  $\Phi$  der Komponenten **3-Ln** ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Lu}$ ) im Festkörper bei 298 K nach Anregung bei 435 nm.

	$\tau_{2\text{E} \rightarrow 4\text{A}_2}^{\text{Luft}}$ (783 nm) [ $\mu\text{s}$ ] <sup>[a]</sup>	$\tau_{2\text{E} \rightarrow 4\text{A}_2}^{\text{argon}}$ (783 nm) [ $\mu\text{s}$ ] <sup>[a]</sup>	$\tau_{2\text{F}_{5/2} \rightarrow 2\text{F}_{7/2}}^{\text{Luft}}$ (980 nm) [ $\mu\text{s}$ ] <sup>[a]</sup>	$\Phi_{2\text{E} \rightarrow 4\text{A}_2}^{\text{Luft}}$ [%] <sup>[b]</sup>
<b>3-Yb</b>	390 (100%)	380 (100%)	9 (Anstieg, 2%) 369 (Abnahme, 102%)	5.9
<b>3-Yb</b> (deut.)	160 (15%) 390 (85%)	180 (12%) 370 (88%)	12 (Anstieg, 3%) 373 (Abnahme, 103%)	5.8
<b>3-Lu</b> (deut.)	280 (11%) 660 (89%)	320 (12%) 720 (88%)	n.a.	6.8

[a] Lebensdauern wurden mono- oder biexponentiell angepasst, die Prozentangaben in den Klammern geben die relative Amplitude der Komponenten an, geschätzte Unsicherheit von  $\tau \pm 5\%$ . [b] Bestimmt in einer Ulbricht-Kugel Quantaurus-QY C11347-11 (siehe SI für Details), geschätzte Unsicherheit  $\pm 5\%$ .

Die zeitliche Abnahme der chromzentrierten  ${}^2\text{E}^2\text{T}_1$ -Emission von **3-Yb** zeigte eine monoexponentielle Kinetik mit einer langen Lebensdauer von  $\tau = 390 \mu\text{s}$ . Das entsprechende Profil der  $\text{Yb}^{3+}$ -Emission zeigte eine biexponentielle Kinetik mit einer ebenfalls langen Lumineszenzlebensdauer von  $369 \mu\text{s}$ . Letztere ist untypisch für molekulare  $\text{Yb}^{3+}$ -Spezies,<sup>[4]</sup> die üblicherweise Lumineszenzlebensdauern im unteren  $\mu\text{s}$ -Bereich aufweisen. Die Lebensdauer von  $369 \mu\text{s}$  passt gut zur  ${}^2\text{E}^2\text{T}_1$ -Lebensdauer der  $\text{Cr}^{3+}$ -Emission von  $390 \mu\text{s}$ . Zusätzlich war eine deutlich sichtbare Anstiegskomponente ( $\tau = 9 \mu\text{s}$ ) präsent. Dies alles ist charakteristisch für EnT ausgehend vom langlebigen  ${}^2\text{E}$ -Zustand zu  $\text{Yb}^{3+}$ .<sup>[13d-f]</sup> Wie zuvor dargelegt, kann dieser EnT die Effizienz der  ${}^2\text{E}$ -Aufkonvertierungs-Lumineszenz durch strahlungslose Entvölkerung dieses Zustandes reduzieren. Um den potenziellen Effektivitätsverlust zu quantifizieren, wurden die Quantenausbeuten der  ${}^2\text{E}^2\text{T}_1$ -Phosphoreszenz von **3-Yb** und **3-Lu** nach Anregung bei 435 nm bestimmt (Tabelle 1). Die Messungen ergaben Lumineszenzquantenausbeuten von 6.8% bzw. 5.8% für deuteriertes **3-Lu** bzw. deuteriertes **3-Yb**, und folglich nur eine moderate Abnahme der  ${}^2\text{E}$ -Quantenausbeute von 15% für **3-Yb** im Vergleich zu **3-Lu**. Dies ist gering im Vergleich zur Abnahme durch Förster-EnT in vergleichbaren Downshifting-Systemen aus der Literatur (ca. 20–50%).<sup>[13d-f]</sup> Besonders zu bedenken ist hier, dass in **3-Yb** jedes  $\text{Cr}^{3+}$ -Ion wesentlich mehr nächste  $\text{Yb}^{3+}$ -Nachbarn hat (5 Nachbarn), die als EnT-Akzeptoren zur Verfügung stehen, als früher beschriebene Systeme (1 Nachbar) bei vergleichbaren Abständen  $r_{\text{Cr-Yb}}$ . Überraschenderweise beeinflusst weder die Kristallisation von **3-Yb** aus deuterierten Lösemitteln noch die Anwesenheit von Sauerstoff die Lumineszenzlebensdauer von  $\text{Cr}^{3+}$  in **3-Yb** und **3-Lu** signifikant (Tabelle 1). Das Profil der  $\text{Cr}^{3+}$   ${}^2\text{E}^2\text{T}_1$ -Emission in deuteriertem **3-Lu** an Luft wies ebenfalls eine biexponentielle Zerfallskinetik auf und zeigte



eine merklich längere Lebenszeit im Vergleich zu der für **3-Yb** gemessenen (Tabelle 1. Deutiertes **3-Lu**:  $\tau_1 = 660 \mu\text{s}$ , 89 % und  $\tau_2 = 280 \mu\text{s}$ , 11 %).

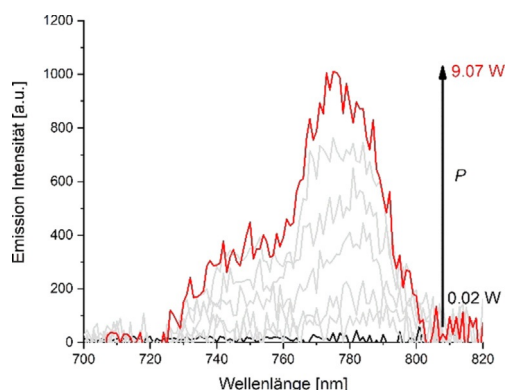
Schließlich wurden UC-Messungen von **3-Yb** und **3-Lu** bei 298 K unter Umgebungsatmosphäre durchgeführt. Wie erwartet, konnte für **3-Lu** keine UC-Emission nach Anregung bei 976 nm nachgewiesen werden. Dagegen produziert die Anregung der  $\text{Yb}^{3+}$ -Sensibilisatoren in **3-Yb** intensive  ${}^2\text{E}^2\text{T}_1$ -UC-Emission des  $\text{Cr}^{3+}$ -Aktivators mit einem Maximum bei etwa  $\lambda_{\text{em}} = 780 \text{ nm}$  (Abbildung 4). Zeitaufgelöste Studien bestätigen UC in **3-Yb** und deuteriertem **3-Yb**, während kein Lumineszenzsignal für **3-Lu** beobachtet werden konnte (Abbildung S9). Für **3-Yb** war eine Anregungsleistungsdichte von  $P \approx 67 \text{ W cm}^{-2}$  ausreichend, um UC zu beobachten, was einen angemessen niedrigen Grenzwert für UC durch den in der Regel nicht sehr effizienten CSU-Mechanismus darstellt.<sup>[5]</sup> Die in Abbildung 5 beschriebene Abhängigkeit der UC Emissionintensität von  $P$  zeigt zwei verschiedene Bereiche. Unterhalb von  $P \approx 494 \text{ W cm}^{-2}$  ist die Zahl der angeregten  $\text{Yb}^{3+}$ -Kationen gering und UC hängt, einem Zweiphotonen-Prozess folgend, quadratisch von  $P$  ab (log-log Plot: Steigung oder photonische Ordnung von 1.99). Bei höheren Werten für  $P$  tritt nach und nach eine Sättigung der Sensi-

bilisatoren auf, welche eine photonische Ordnung kleiner 2 bewirkt, bevor sich die photonische Ordnung schließlich einem Wert von 1 nähert, was für einen Einphotonen-Prozess charakteristisch ist (Steigung oder photonische Ordnung von 1.05).<sup>[21]</sup>

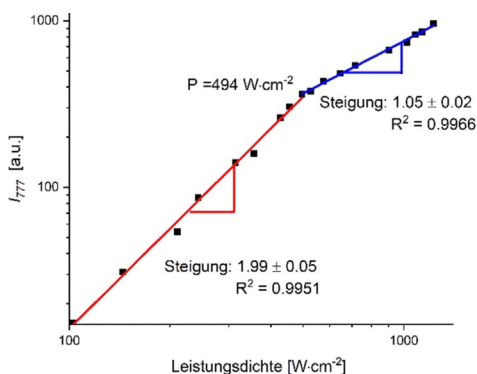
## Zusammenfassung

Durch sorgfältige Überarbeitung des Designs früherer Downshifting- $\text{Cr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -Systeme konnten wir durch einfaches Kombinieren von  $\text{Cr}^{3+}$ - und  $\text{Yb}^{3+}$ -Komplexen in einem ionischen Festkörper ein neues NIR  $\rightarrow$  NIR-Aufkonvertierungsmaterial realisieren. Dies erweitert die kleine Zahl an bekannten molekularen UC-Beispielen um ein neues Sensibilisator/Aktivator-Metallkomplexaar.

Dabei ist wesentlich, dass UC durch synthetisch einfach zugängliche, nicht-deuterte bzw. nicht-halogenierte Bausteine bei Raumtemperatur und in Gegenwart von Sauerstoff bzw. Wasser erzielt werden kann. Diese konzeptionelle Studie eröffnet den Weg zu einer neuen Klasse von photonischen Materialien und zu neuen Möglichkeiten im Feld der molekularen UC.



**Abbildung 4.** Abhängigkeit der UC-Lumineszenz ( ${}^2\text{E}^2\text{T}_1 \rightarrow {}^4\text{A}$ ) von der Anregungsleistungsdichte  $P$  von **3-Yb** (298 K, Festkörper, Luft) mit  $\text{Yb}^{3+}$ -Anregung bei  $\lambda_{\text{ex}} = 976 \text{ nm}$ .



**Abbildung 5.** Log-log-Plot der  ${}^2\text{E}$ -Aufkonvertierung ( $\lambda_{\text{em}} = 777 \text{ nm}$ ) gegen die Anregungsleistungsdichte von **3-Yb** ( $\lambda_{\text{ex}} = 976 \text{ nm}$ , 298 K, Festkörper) – Die Steigungswerte wurden durch lineare Anpassung für niedrige (rot) und hohe (blau) Leistungsdichte-Bereiche bestimmt.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, Schwerpunktprogramm SPP 2102 „Licht-kontrollierte Reaktivität von Metallkomplexen“, SE 1448/8-1 und HE 2778/10-1) finanziell unterstützt. U.R.G. and C.W. danken für die finanzielle Unterstützung der DFG (RE 1203/23-1). Die Autoren danken Taro Lieberth (Johannes Gutenberg Universität Mainz) für die Unterstützung bei der Synthese von **2**. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** Aufkonvertierung · Chrom · Energietransfer · Lumineszenz · Ytterbium

- [1] a) S. Ye, E.-H. Song, Q.-Y. Zhang, *Adv. Sci.* **2016**, *3*, 1600302; b) J. F. Suyver, A. Aebischer, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K. W. Krämer, C. Reinhard, H. U. Güdel, *Opt. Mater.* **2005**, *27*, 1111; c) F. Auzel, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 139; d) D. R. Gamelin, H. U. Güdel, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 235.
- [2] a) F. Wang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 976; b) B. Zhou, B. Shi, D. Jin, X. Liu, *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 924.
- [3] C. Reinhard, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1048.
- [4] E. Kreidt, C. Kruck, M. Seitz, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Bd. 53 (Hrsg.: J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky), Elsevier, Amsterdam, **2018**, S. 35–79.
- [5] a) B. Golesorkhi, H. Nozary, A. Fürstenberg, C. Piguet, *Mater. Horiz.* **2020**, *7*, 1279; b) A. M. Nonat, L. J. Charbonnière, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *409*, 213192; c) L. J. Charbonnière, *Dalton*

- Trans.* **2018**, *47*, 8566; d) L. Aboshyan-Sorgho, M. Cantuela, S. Petoud, A. Hauser, C. Piguet, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1644.
- [6] Ausgewählte Beispiele: a) N. Kiseleva, P. Nazari, C. Dee, D. Busko, B. S. Richards, M. Seitz, I. A. Howard, A. Turshatov, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 2477; b) I. Hyppänen, S. Lahtinen, T. Ääritalo, J. Mäkelä, J. Kankare, T. Soukka, *ACS Photonics* **2014**, *1*, 394.
- [7] Ausgewählte Beispiele: a) B. Golesorkhi, A. Fürstenberg, H. Nozary, C. Piguet, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6876; b) T. J. Sørensen, O. A. Blackburn, M. Tropicano, S. Faulkner, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *541*, 16; c) O. A. Blackburn, M. Tropicano, T. J. Sørensen, J. Thom, A. Beeby, L. M. Bushby, D. Parker, L. S. Natrajan, S. Faulkner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13378; d) X. Xiao, J. P. Haushalter, G. W. Faris, *Opt. Lett.* **2005**, *30*, 1674; e) B. Golesorkhi, H. Nozary, L. Guenee, A. Fürstenberg, C. Piguet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15172; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15392.
- [8] Ausgewählte Beispiele: a) A. Nonat, S. Bahamyirou, A. Lecointre, F. Przybilla, Y. Mely, C. Platas-Iglesias, F. Camerel, O. Jeannin, L. J. Charbonnière, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1568; b) T. V. Balashova, A. P. Pushkarev, A. N. Yablonskiy, B. A. Andreev, I. D. Grishin, R. V. Romyantsev, G. K. Fukin, M. N. Bochkarev, *J. Lumin.* **2017**, *192*, 208; c) H. Ye, V. Bogdanov, S. Liu, S. Vajandar, T. Osipowicz, I. Hernandez, Q. Xiong, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5695; d) N. Souri, P. Tian, C. Platas-Iglesias, S. Chafaa, K.-L. Wong, A. Nonat, L. J. Charbonnière, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1456; e) A. Nonat, C. F. Chan, T. Liu, C. Platas-Iglesias, K.-L. Wong, L. J. Charbonnière, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11978; f) I. Hernández, N. Pathumakanthar, P. B. Wyatt, W. P. Gillin, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5356.
- [9] a) D. Zare, Y. Suffren, H. Nozary, A. Hauser, C. Piguet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14612; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 14804; b) D. Zare, Y. Suffren, L. Guenee, S. V. Eliseeva, H. Nozary, L. Aboshyan-Sorgho, S. Petoud, A. Hauser, C. Piguet, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2529; c) Y. Suffren, D. Zare, S. V. Eliseeva, L. Gunénée, H. Nozary, T. Lathion, L. Abogoshyan-Sorgho, S. Petoud, A. Hauser, C. Piguet, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 26957; d) L. Aboshyan-Sorgho, C. Besnard, P. Pattison, K. R. Kittilstved, A. Aebischer, J.-C. G. Bünzli, A. Hauser, C. Piguet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4108; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4194.
- [10] a) C. Förster, K. Heinze, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1057; b) O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13522; c) S. Otto, M. Dorn, C. Förster, M. Bauer, M. Seitz, K. Heinze, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *359*, 102; d) P. S. Wagenknecht, P. C. Ford, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 591.
- [11] Ausgewählte Beispiele: a) S. Treiling, C. Wang, C. Förster, F. Reichenauer, J. Kalmbach, P. Boden, J. P. Harris, L. Carrella, E. Rentschler, U. Resch-Genger, C. Reber, M. Seitz, M. Gerhards, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18075; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 18243; b) J. R. Jiménez, B. Doistau, C. M. Cruz, C. Besnard, J. M. Cuerva, A. G. Campaña, C. Piguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13244; c) C. Wang, S. Otto, M. Dorn, E. Kreidt, J. Lebon, L. Sršan, P. Di Martino-Fumo, M. Gerhards, U. Resch-Genger, M. Seitz, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1112; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 1125; d) S. Otto, M. Grabolle, C. Förster, C. Kreitner, U. Resch-Genger, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11572; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11735.
- [12] Übersichtsartikel: a) S. Chorazy, M. Wyczesany, B. Sieklucka, *Molecules* **2017**, *22*, 1902; b) L.-J. Xu, G.-T. Xu, Z.-N. Chen, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *273–274*, 47; c) F.-F. Chen, Z.-Q. Chen, Z.-Q. Bian, C.-H. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 991; d) M. D. Ward, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1663.
- [13] Ausgewählte Beispiele: a) T. Lazarides, G. M. Davies, H. Adams, C. Sabatini, F. Barigelletti, A. Barbieri, S. J. A. Pope, S. Faulkner, M. D. Ward, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 1152; b) T. Sanada, T. Suzuki, T. Yoshida, S. Kaizaki, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4712; c) P. A. Brayshaw, J.-C. G. Bünzli, P. Froidevaux, J. M. Harrowfield, Y. Kim, A. N. Sobolev, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2068; d) D. Imbert, M. Cantuel, J.-C. G. Bünzli, G. Bernardinelli, C. Piguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15698; e) L. Aboshyan-Sorgho, H. Nozari, A. Aebischer, 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; f) S. Torelli, D. Imbert, M. Cantuel, G. Bernardinelli, S. Delahaye, A. Hauser, J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3228.
- [14] a) S. Heer, K. Petermann, H. U. Güdel, *J. Lumin.* **2003**, *102–103*, 144; b) S. Heer, M. Wermuth, K. Krämer, H. U. Güdel, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 125112; c) S. Heer, M. Wermuth, K. Krämer, D. Ehrentraut, H. U. Güdel, *J. Lumin.* **2001**, *94–95*, 337; d) S. Heer, M. Wermuth, K. Krämer, H. U. Güdel, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *334*, 293; e) H. K. Dan, N. M. Ty, T. D. Tap, D.-N. Le, L. T. Vinh, D. Zhou, J. Qiu, *Opt. Mater.* **2020**, *100*, 109662.
- [15] Y. Ning, M. Zhu, J.-L. Zhang, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *399*, 213028.
- [16] G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. da Silva, Jr., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 165.
- [17] a) G. Kervern, A. D'Aléo, L. Toupet, O. Maury, L. Emsley, G. Pintacuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3082; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3128; b) A. Aebischer, F. Gummy, J.-C. G. Bünzli, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 1346.
- [18] C. Dee, F. Zinna, W. R. Kitzmann, G. Pescitelli, K. Heinze, L. Di Bari, M. Seitz, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13078.
- [19] CCDC-Nummern 2003420, 2003421 erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: [www.ccdc.cam.ac.uk/structures](http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures).
- [20] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [21] a) M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, H. U. Güdel, M. P. Hehlen, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 3337; b) V. Gray, K. Moth-Poulsen, B. Albinsson, M. Abrahamsson, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *362*, 54; c) S. Gharaati, C. Wang, C. Förster, F. Weigert, U. Resch-Genger, K. Heinze, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 1003; d) M. Kaiser, C. Würth, M. Kraft, I. Hyppänen, T. Soukka, U. Resch-Genger, *Nanoscale* **2017**, *9*, 10051; e) C. Würth, M. Kaiser, S. Wilhelm, B. Grauel, T. Hirsch, U. Resch-Genger, *Nanoscale* **2017**, *9*, 4283.

Manuskript erhalten: 18. Mai 2020

Akzeptierte Fassung online: 17. Juni 2020

Endgültige Fassung online: 18. August 2020