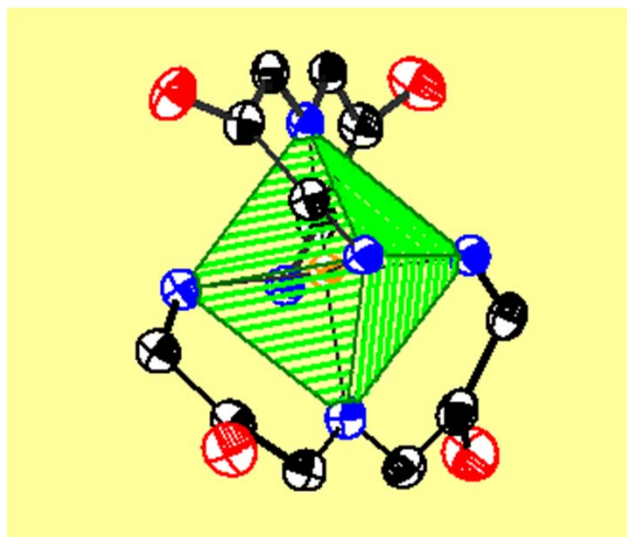


Ein lumineszenter Ruthenium(II)Polypyridylkomplex mit langen Lebenszeiten und hohen Quantenausbeuten

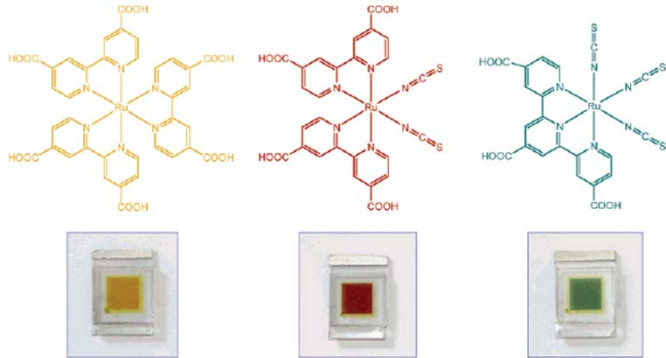
Frank Schramm

Institut für Nanotechnologie, KIT Campus Nord



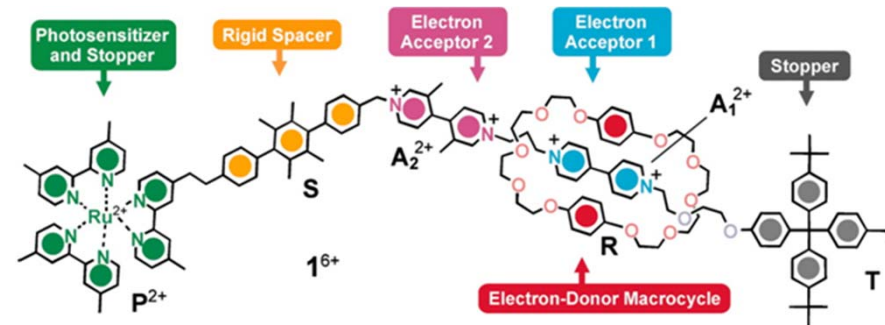
Motivation

Farbstoffsolarzellen



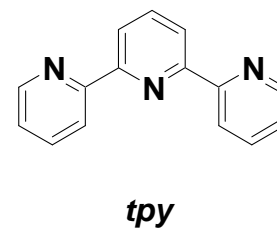
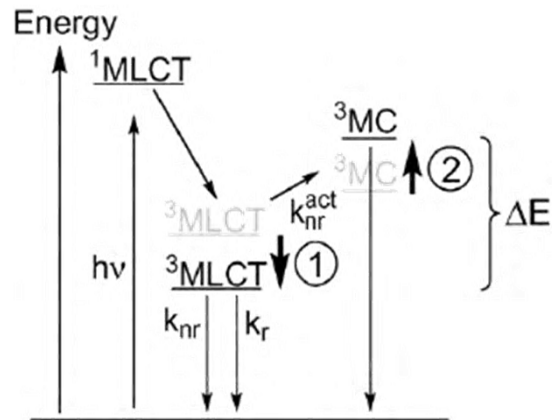
M. Grätzel *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6841

Licht-betriebene Rotaxane



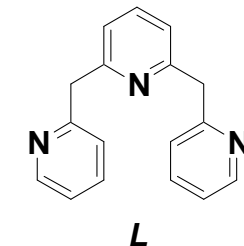
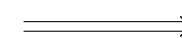
V. Balzani et al. *PNAS* **2006**, *103*, 1178

Quantenausbeute oder Lebenszeit des angeregten Zustandes limitierender Faktor.



5-Ring Chelatligand

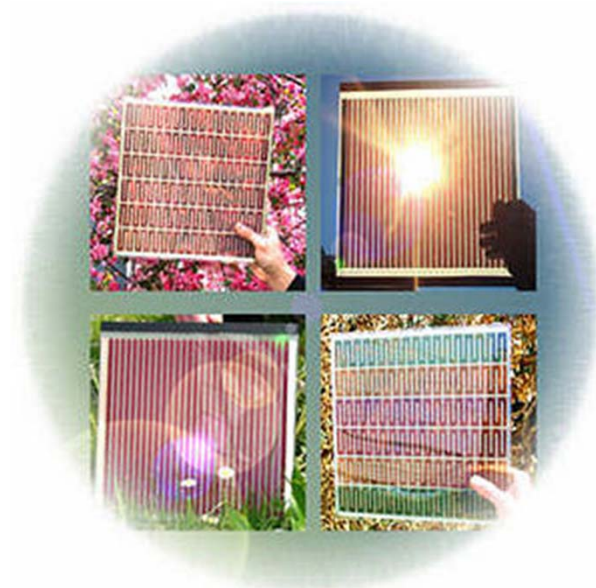
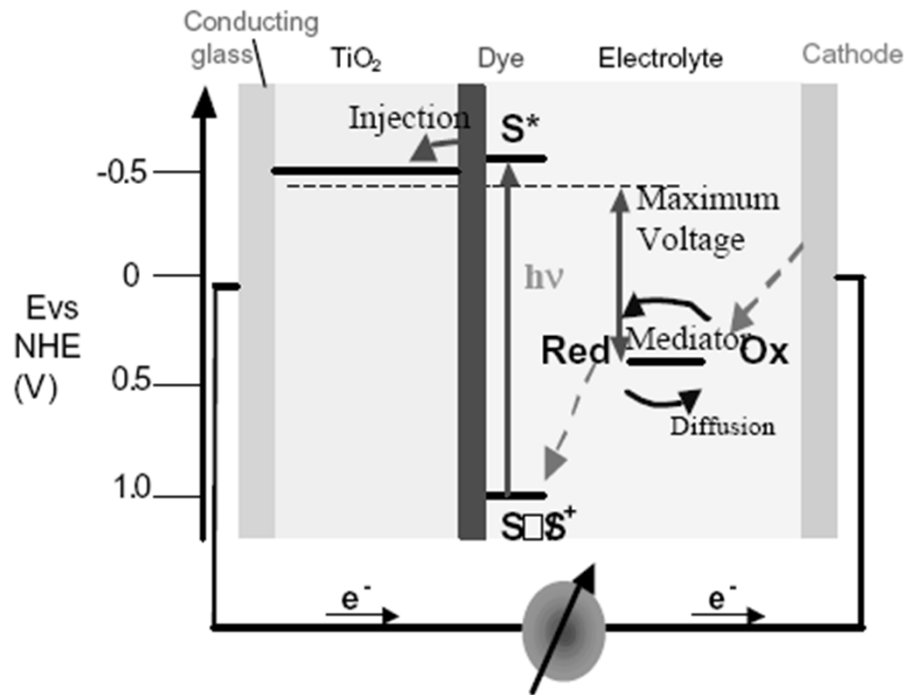
"Ausdehnung"



6-Ring Chelatligand

O. Johansson, L. Hammarström *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2546

Grätzel-Zellen

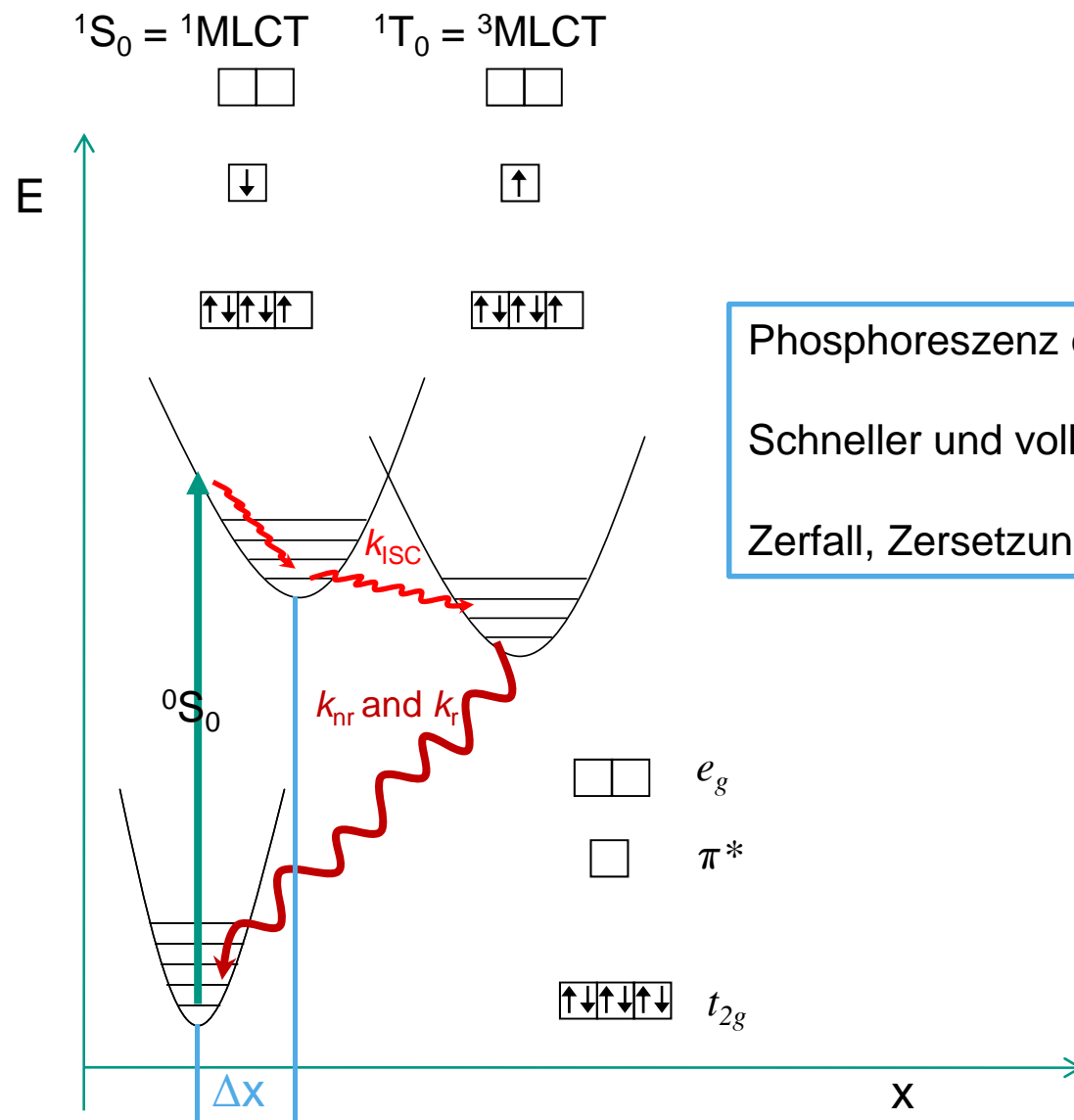


M. Grätzel *J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev.* 4 (2003) 145–153

http://en.wikipedia.org/wiki/Dye-sensitized_solar_cell

- Sehr schnelle Injektion des angeregten Zustands in Leitungsband des Halbleiters.
- Große Wahrscheinlichkeit der Ladungsrekombination (charge quenching).
- Langsamer Elektronentransport von der Kathode (Reduktion).
- Lösungsmittel als Elektrolyt kann verdampfen (Diffusion) – keine sehr lange Standzeit der Zelle.

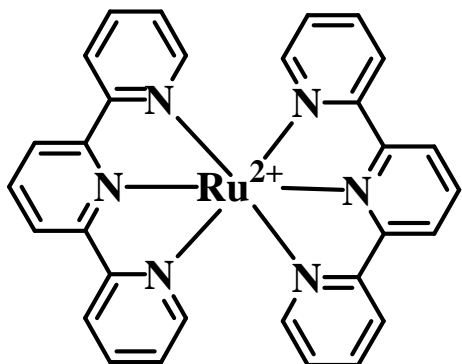
Photophysikalischer Mechanismus in Ru-Komplexen



Phosphoreszenz entsteht aus dem Triplettzustand
 Schneller und vollständiges ISC.
 Zerfall, Zersetzung kann vom 3MC Zustand ausgehen.

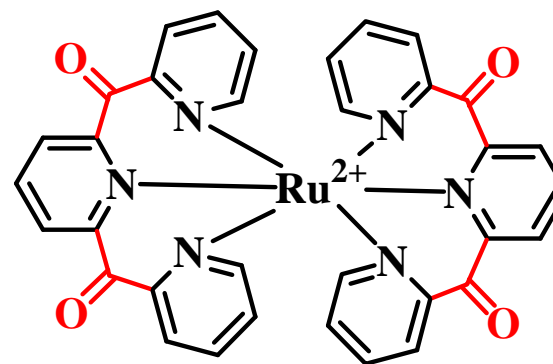
V. Balzani et al. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 759
 M. Maestri et al. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2759

Erweiterung des Ligandgerüsts.



K. Lashgari et al. *Acta Cryst.* **1999**, C55, 64
M. Beley et al. *J Chem Soc. Dalton Trans* **1991**, 3157

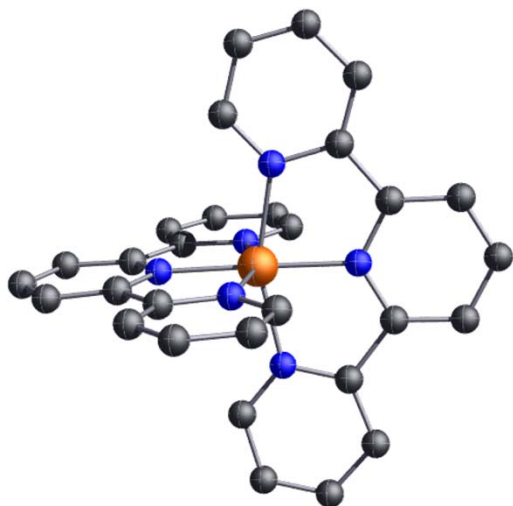
- rigide D_{2h} Geometrie
 - Coplanare Liganden
 - verzerrtes Oktaeder
 - RT - Lumineszenz (Argon) :
- $\tau_{em} = 0.25 \text{ ns}$; $\Phi_{em} < 5 \cdot 10^{-6}$



F. Schramm et al. *Inorg. Chem.* **2009**; 48, 5677

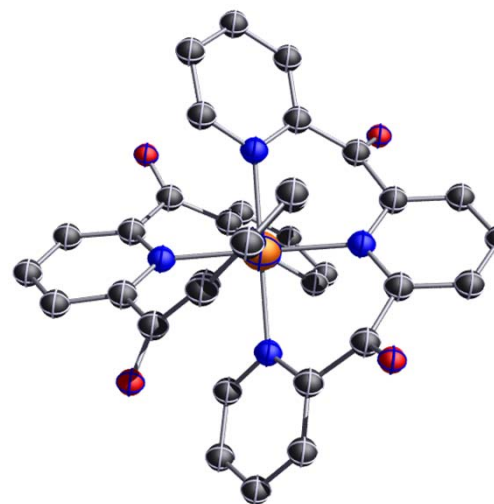
- flexible D_2 Geometrie
 - verdrehte Liganden
 - "perfektes" Oktaeder
 - RT - Lumineszenz (Argon/air) :
- $\tau_{em} = 3.30 \mu\text{s} / \underline{1.36 \mu\text{s}}$; $\Phi_{em} = 0.3 / \underline{0.13}$

Erweiterung des Ligandgerüsts.



K. Lashgari et al. *Acta Cryst.* **1999**, C55, 64
M. Beley et al. *J Chem Soc. Dalton Trans* **1991**, 3157

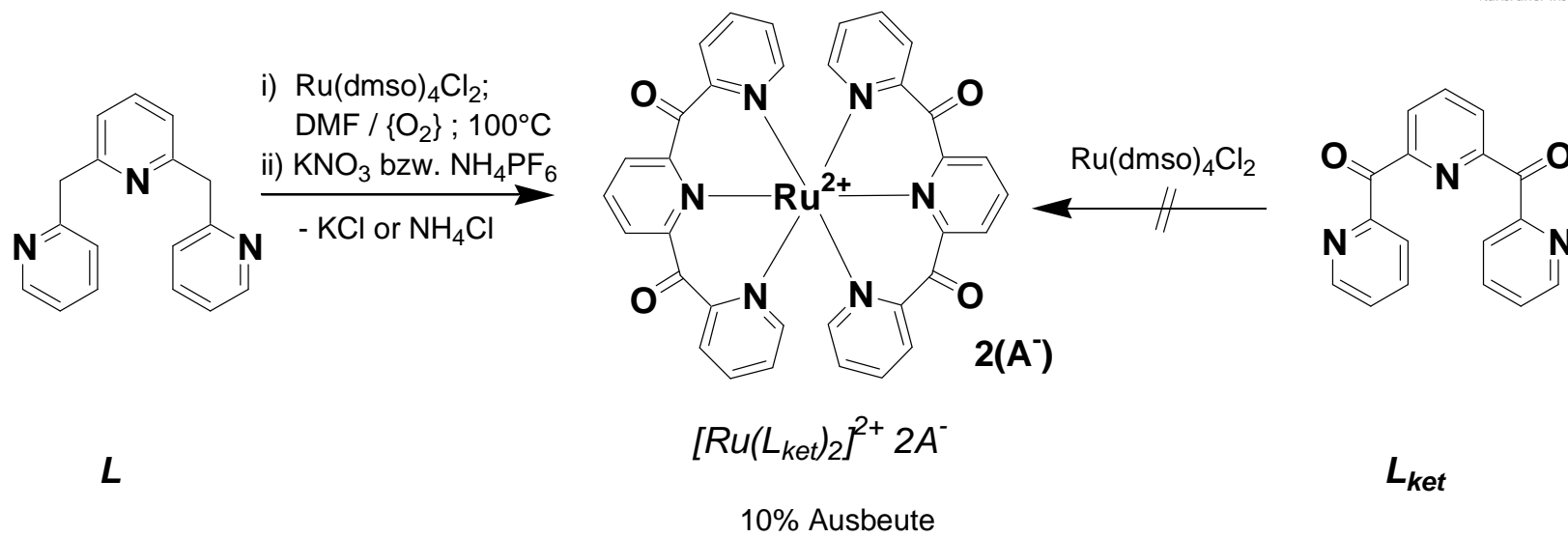
- rigide D_{2h} Geometrie
- Coplanare Liganden
- verzerrtes Oktaeder
- RT - Lumineszenz (Argon) :
 $\tau_{em} = 0.25 \text{ ns}$; $\Phi_{em} < 5 \cdot 10^{-6}$



F. Schramm et al. *Inorg. Chem.* **2009**; 48, 5677

- flexible D_2 Geometrie
- verdrehte Liganden
- "perfektes" Oktaeder
- RT - Lumineszenz (Argon/air) :
 $\tau_{em} = 3.30 \mu\text{s} / \underline{1.36 \mu\text{s}}$; $\Phi_{em} = 0.3 / \underline{0.13}$

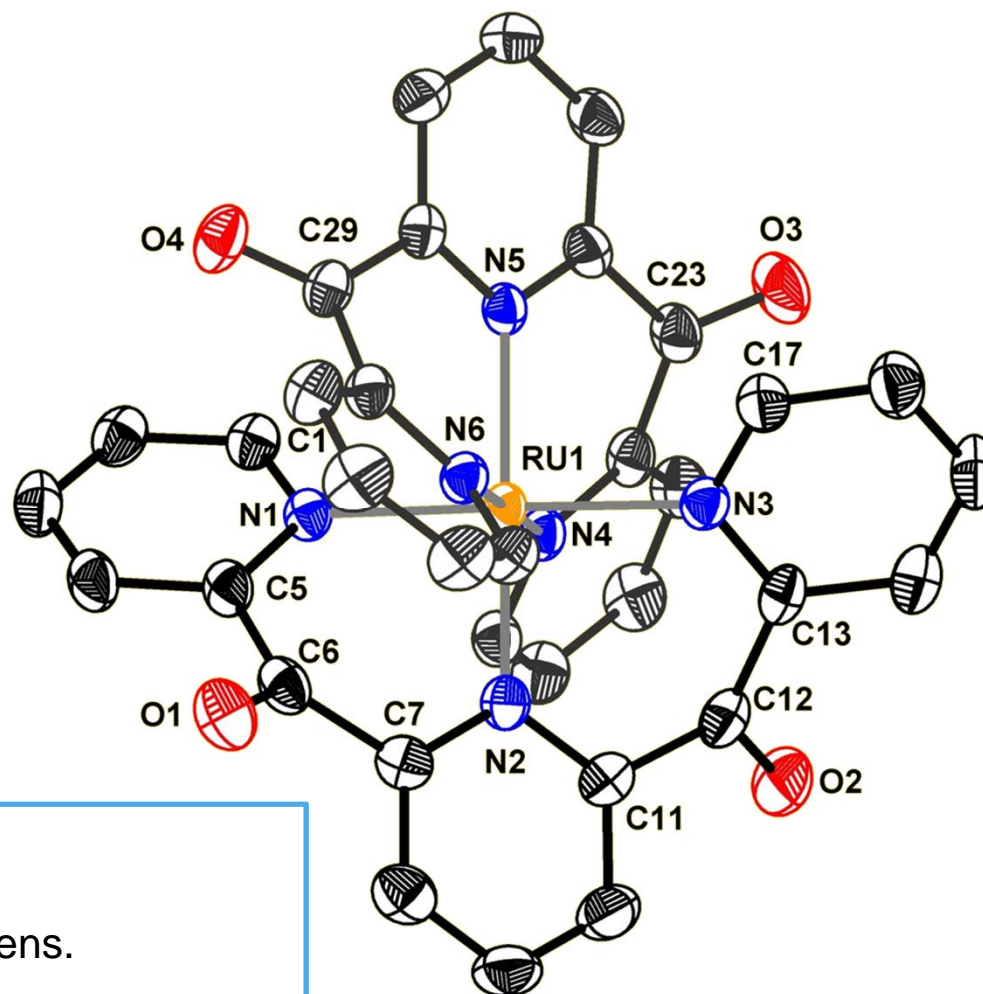
Synthese



Ligand wird während der Reaktion an Luft oxidiert !
 Niedrige synthetische Ausbeute durch Mehrfachoxidation.
 Zusätzliche Oxidationsmittel erhöhen nicht die Ausbeute.
 Direktsynthese aus Ketoligand misslingt.

Daten aus der Kristallstrukturanalyse

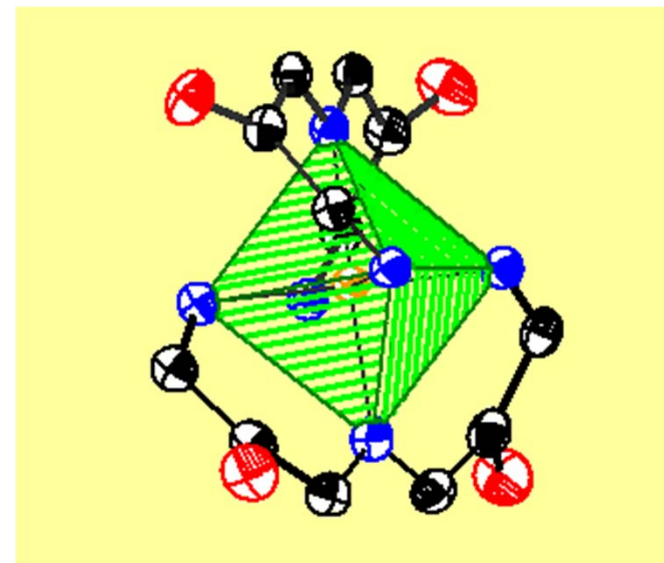
	Single crystal XRD	DFT
bond	bond lengths Å	bond lengths Å
Ru-N1	2.067(3)	2.116
Ru-N2	2.043(3)	2.087
Ru-N3	2.082(3)	2.116
Ru-N4	2.063(3)	2.116
Ru-N5	2.049(3)	2.087
Ru-N6	2.074(3)	2.116
C6-O1	1.214(4)	1.211
angle	degrees °	degrees °
N1-Ru1-N2	89.58(12)	89.26
N1-Ru1-N3	177.77(12)	178.52
N2-Ru1-N4	90.62(12)	90.74
N2-Ru1-N5	179.19(12)	180.00



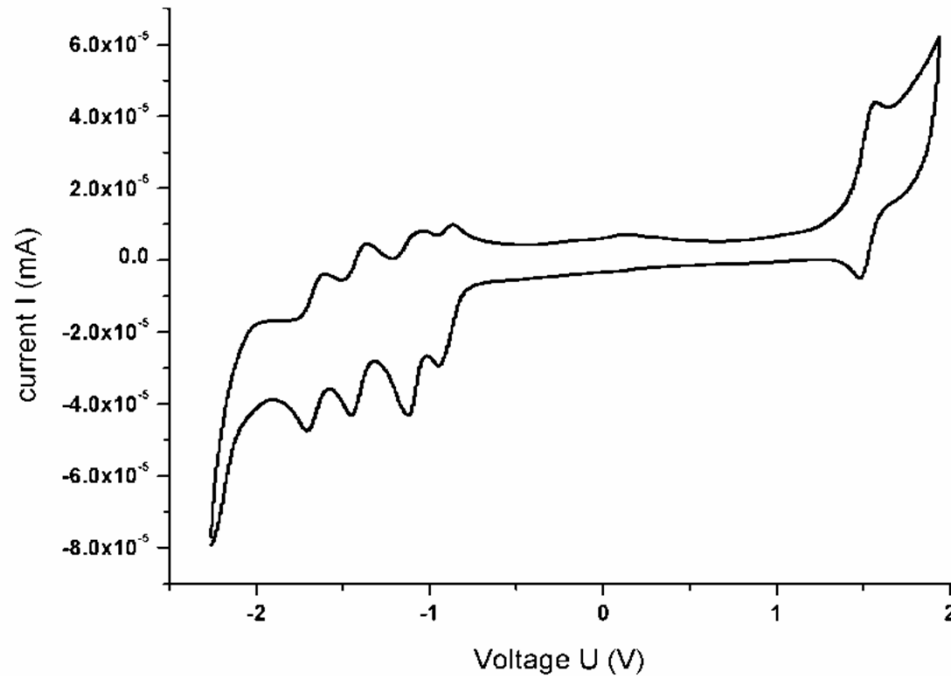
- "perfektes" [RuN₆] Oktaeder
- schraubenförmige Anordnung des Ligandens.
- Nahezu coplanare Anordnung der zentralen Pyridinringe

Daten aus der Kristallstrukturanalyse

bond	Single crystal XRD	DFT
	bond lengths Å	bond lengths Å
Ru-N1	2.067(3)	2.116
Ru-N2	2.043(3)	2.087
Ru-N3	2.082(3)	2.116
Ru-N4	2.063(3)	2.116
Ru-N5	2.049(3)	2.087
Ru-N6	2.074(3)	2.116
C6-O1	1.214(4)	1.211
angle	degrees °	degrees °
N1-Ru1-N2	89.58(12)	89.26
N1-Ru1-N3	177.77(12)	178.52
N2-Ru1-N4	90.62(12)	90.74
N2-Ru1-N5	179.19(12)	180.00



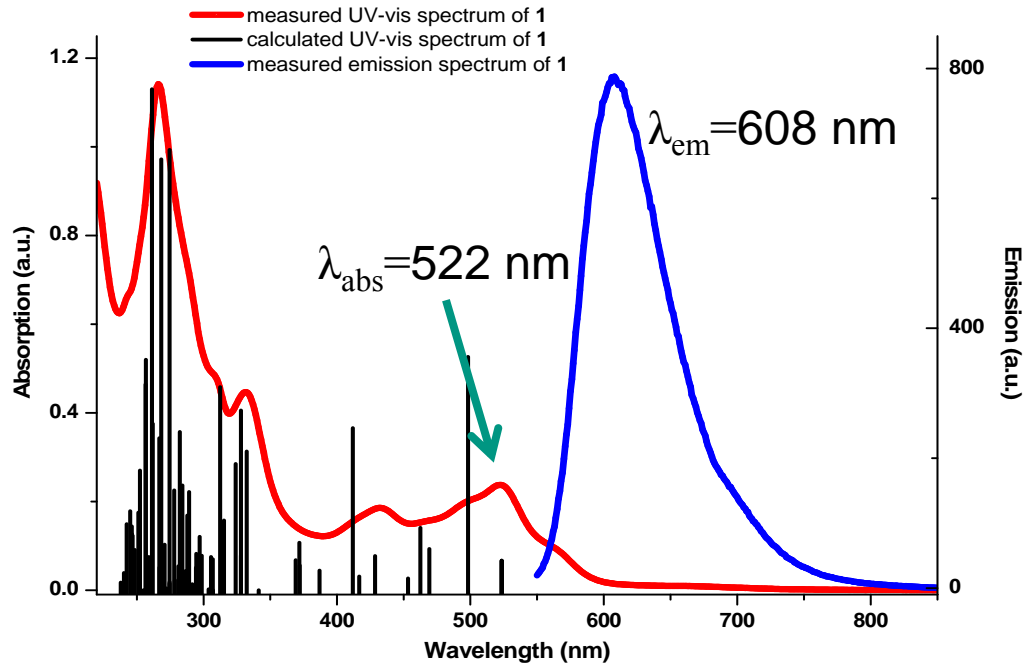
- "perfektes" [RuN₆] Oktaeder
- schraubenförmige Anordnung des Ligandens.
- Nahezu coplanare Anordnung der zentralen Pyridinringe



- Carbonylgruppen lokalisieren Elektronendichte auf dem Liganden.
- Einfache Reduktion des Liganden.
- Hohes Ru²⁺/Ru³⁺ Oxidationspotential.
- $\Delta E_{\text{redox}} = 2.43 \text{ V}$
- MLCT-Charakter unterstützt.

$E_{1/2}(\text{ox}) [\text{V}]$	$E_{1/2}(\text{red}) [\text{V}]$			
+1.525	-0.908	-1.084	-1.407	-1.657

Photophysikalische Daten



Ungewöhnlich hohe Quantenausbeute !

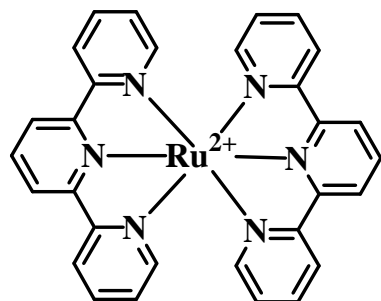
Lange Lebenszeiten des angeregten Zustands !

Hohe Widerstandsfähigkeit der Emission gegenüber Sauerstoff !

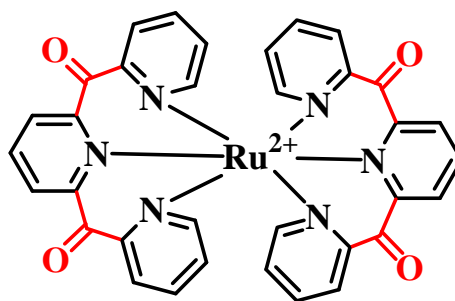
Kleine Stokes-Verschiebung !

	d)	τ_{em} [μs]	Φ_{em}	λ_{em} [nm]	k_r (s^{-1})	k_{nr} (s^{-1})
RT	Air	1.36	0.13	608	9.6×10^4	6.4×10^5
	Argon	3.30	0.3	608	9.1×10^4	2.1×10^5
77 K	Air	6.17	0.41	613	6.65×10^4	9.6×10^4
	Argon	6.43	0.43	613	6.65×10^4	8.9×10^4

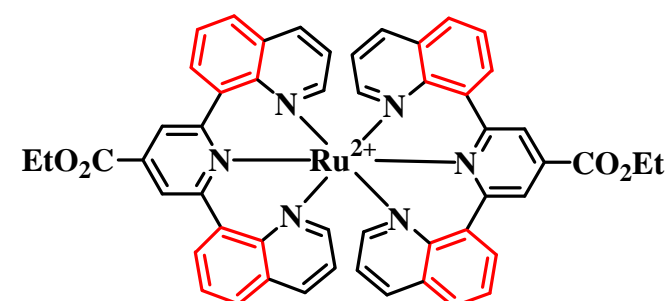
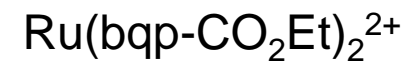
Vergleich $\text{Ru}(\text{tpy})_2$ - $\text{Ru}(L_{\text{ket}})_2$ - $\text{Ru}(\text{bqp-CO}_2\text{Et})_2$



M. L. Stone, G. A. Crosby *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 79, 169
M. Maestri et al. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2759.



F. Schramm et al. *Inorg. Chem.* **2009**; 48, 5677



M. Abrahamsson et al. *JACS* **2008**, 130, 15533

		$[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ a)		$[\text{Ru}(L_{\text{Ket}})_2](\text{PF}_6)_2$		$[\text{Ru}(\text{bqp-CO}_2\text{Et})_2](\text{PF}_6)_2$	
	d)	τ_{em}	Φ_{em}	$\tau_{\text{em}} [\mu\text{s}]$	Φ_{em}	$\tau_{\text{em}} [\mu\text{s}]$	Φ_{em}
RT	A	-	-	1.36	0.13	-	-
	D	0.25 ns a)	$<5 \cdot 10^{-6}$ b)	3.3	0.30	5.5	0.07
77 K	A	-	-	6.17	0.41	-	-
	D	10.6 μs a)	0.48 c)	6.43	0.43	11.2	0.43

Unterschiede der elektronischen Eigenschaften

	Electrochemistry / V vs. Fc			Absorption /nm		Emission /nm		Stokes
	$E_{1/2}(\text{ox})$	$E_{1/2}(\text{red})$	ΔE_{redox}			RT	77K	cm^{-1}
a)[Ru(tpy)₂]²⁺	+0.92	-1.62	2.54	478	-	629	598	4100
b)[Ru(bqp-CO₂Et)₂]²⁺	+0.82	-1.52	2.34	553	488	693	661	2937
[Ru(L_{ket})₂]²⁺	+1.10	-1.33	2.43	565	522	608	613	2583

a) M. Beley et al. *J Chem Soc. Dalton Trans* **1991**, 3157; b) M. Abrahamsson et al. *JACS* **2008**, 130, 15533

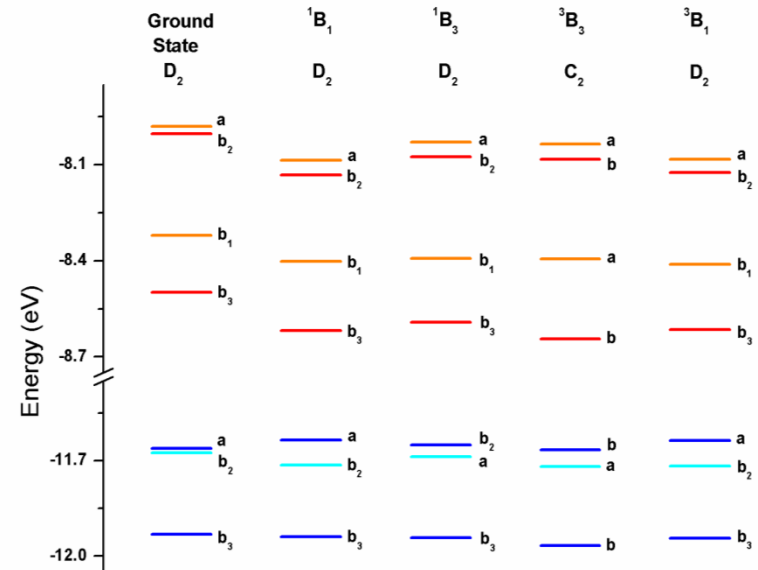
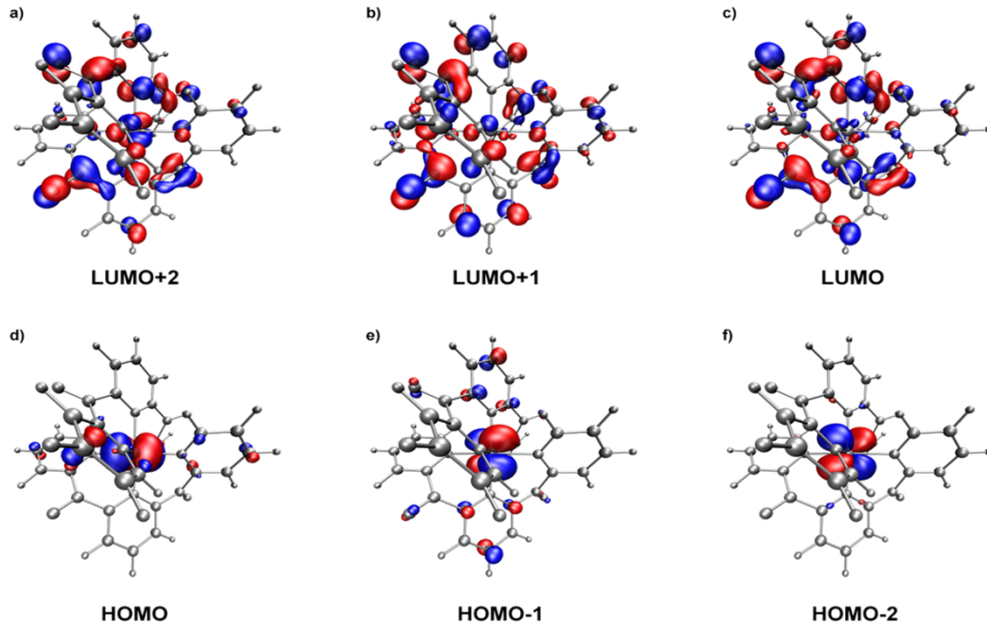
Ru(II)-Komplexe mit *tpy* und *bqp-CO₂Et* sind deutlich leichter oxidierbar.

Rigidere Strukturen der *tpy* und *bqp-CO₂Et*- Liganden.

→ Stärkere Strukturänderungen bei elektronischer Anregung.

→ Stokes-Verschiebung ist größer → größerer Energieverlust.

Ergebnisse von DFT und TDDFT Berechnungen



- Geringe Unterschiede der Orbitalenergie in 0S_0 , 1S_0 and 1T_0 .
- Übergänge besitzen eindeutig MLCT Charakter.
- Kleine Stokes-Verschiebung aus Triplett Spektrum berechnet.
- Sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie.

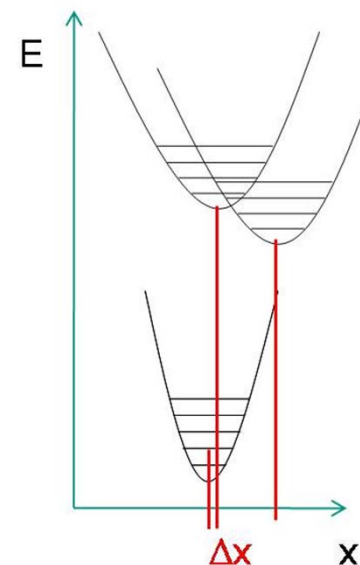
	TDDFT eV	Exp. eV
triplet vertical excitation	2.20	-
triplet vertical emission	1.92	2.04
$\Delta E_{\text{abs-em}}$ (Stokes)	0.54	0.34
singlet vertical excitation	2.46	2.38
singlet vertical emission	2.36	-

Theorie : Heike Fliegl, Karin Fink, Velimir Meded - INT Karlsruhe.

Franck-Condon Analyse & Resonanz-Raman

Complex	E_{00} / cm^{-1}	S_M	S_L	ν_M / cm^{-1}	ν_L / cm^{-1}	fwhm / cm^{-1}
$\text{Ru}(L_{ket})_2^{2+}$	16574	0.26	0.55	1407	591	642
$\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$ a)	16820	0.70	1.2	1250	350	575

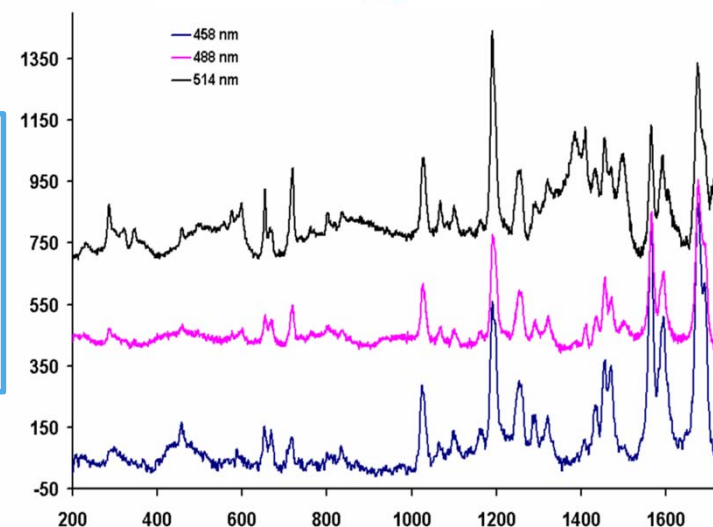
a) B. J. Coe et al. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3385



sehr kleine Huang-Rhys Faktoren zwischen 1T and 0S .

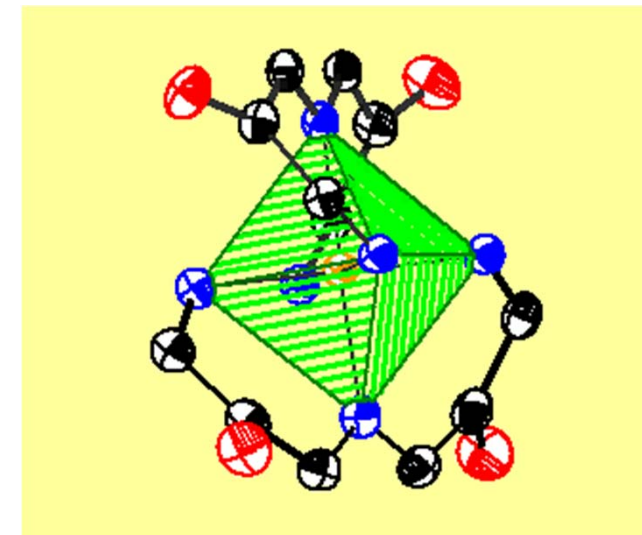
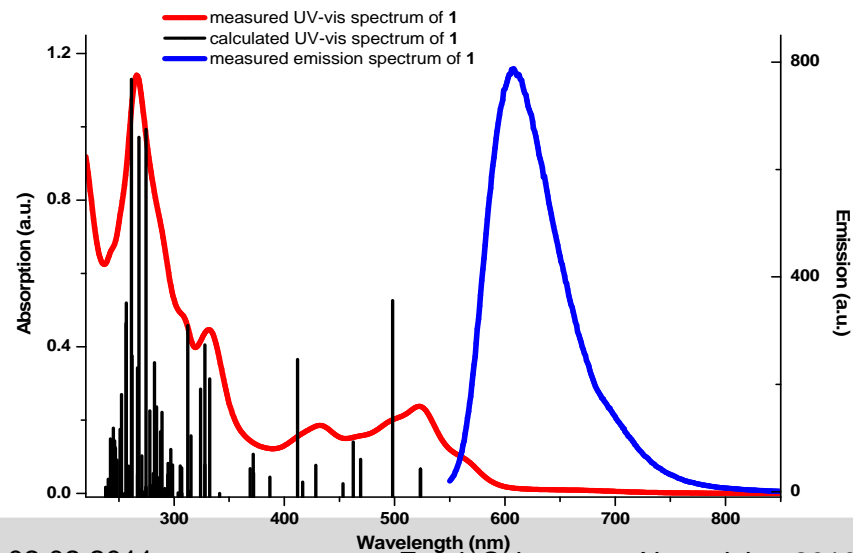
→ Sehr kleine strukturelle Änderungen durch Anregung.

→ Geringe Änderungen in Ru-N Dehnschwingungen.



Zusammenfassung

- Erweiterung des Ligandgerüsts führt zum „perfekten“ Oktaeder.
- Lange Lebenszeiten des angeregten Zustands in μs Bereich.
- Ungewöhnlich hohe Quantenausbeuten bei RT.
- Geringe Sauerstoffempfindlichkeit der Emission.



Dank

■ Karlsruhe :

- Mario Ruben
- Zhirong Qu
- Olaf Fuhr
- Velimir Meded

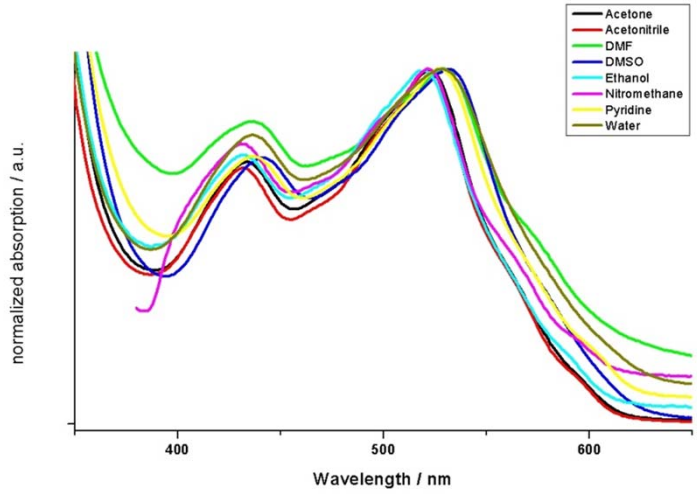
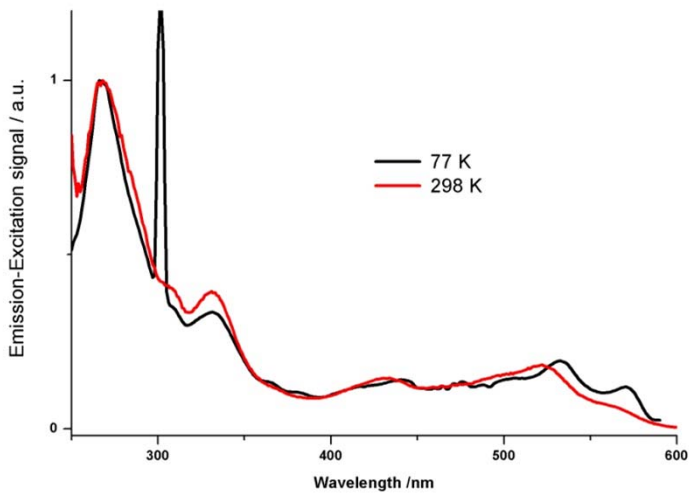
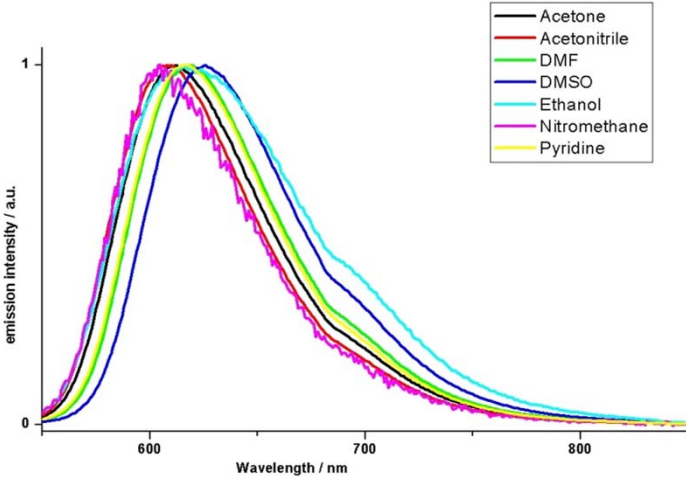
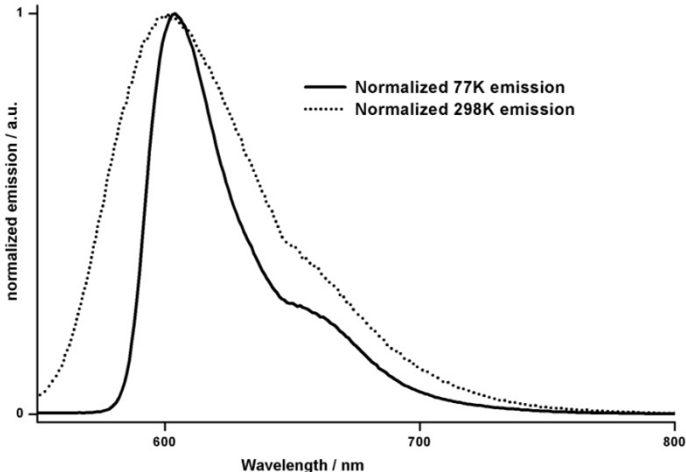
- Wim Klopper
- Heike Fliegl
- Karin Fink
- Oliver Hampe

■ Dublin

- Tia E. Keyes
- Stephen Finn

- <http://www.ruben-group.de>

Lösungsmiteleinfluss/ Temperaturabhängigkeit



Messung der Lebenszeit & FC-Berechnung

