

Photochimie/Photochemistry
(Chimie de coordination/Coordination Chemistry)

Mise en évidence de la localisation de charge dans un complexe bis-terpyridinique du ruthénium (II) à l'état excité

Edmond AMOUYAL, Mona MOUALLEM-BAHOUT et Gion CALZAFERRI

Résumé – Le spectre d'absorption de l'état excité de $[\text{Ru}(\text{Cl-tpy})_2]^{2+}$ [$\text{Cl-tpy} = 4'-(p\text{-chlorophényl})2,2':6',2''\text{-terpyridine}$] en solution dans l'éthanol a été déterminé par spectroscopie par éclair laser à température ambiante et est attribué à l'état triplet MLCT. La similitude de ce spectre, particulièrement dans le domaine 550-700 nm, avec celui de l'anion Cl-tpy^- du ligand libre préparé par voie chimique, prouve que l'électron excité est localisé sur l'un des deux ligands équivalents du complexe de ruthénium (II).

Evidence for charge localization in the excited state of a bis(terpyridyl) complex of ruthenium (II)

Abstract – The absorption spectrum of the excited state of $[\text{Ru}(\text{Cl-tpy})_2]^{2+}$ in ethanol [$\text{Cl-tpy} = 4'-(p\text{-chlorophényl})2,2':6',2''\text{-terpyridine}$] has been determined by laser flash spectroscopy at room temperature and assigned to the $^3\text{MLCT}$ triplet state. The similarity of this spectrum, particularly in the 550-700 nm range, with that of the anion Cl-tpy^- of the free ligand, chemically prepared, provides evidence that the excited electron is localized on one of the two equivalent ligands of the Ru(II) complex.

Abridged English Version – The problem of localization versus delocalization of the excitation energy in transition metal complexes is still a subject of controversy, even for $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, ($\text{bpy} = 2,2'\text{-bipyridine}$) the ruthenium complex most studied ([1]-[9]). In the localization case, the excited electron is localized on one bipyridine ligand, whereas in the delocalization case, the excitation is evenly distributed among three equivalent ligands. Recently, we have demonstrated that the visible bands of the excited state of a mixed ligand complex $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})]^{2+}$ ($\text{dppz} = \text{dipyrido } [3,2\text{-}a:2',3'\text{-}c] \text{ phénazine}$) correspond to that of the phenazine anion [9]. This result strongly suggests that the excited electron is localized on the phenazine part of the dipyrrophenazine ligand. In $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})]^{2+}$, the three ligands are not equivalent, dppz being a stronger electron acceptor ligand than bpy . When the ligands are equivalent, as in the case of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, it is not easy to demonstrate the localization of the excited electron or its delocalization. In the present work, we have determined by laser flash spectroscopy ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$) the excited state spectrum of another complex $[\text{Ru}(\text{Cl-tpy})_2]^{2+}$ [$\text{Cl-tpy} = 4'-(p\text{-chlorophényl})2,2':6',2''\text{-terpyridine}$] by paying particular attention to the visible part of the spectrum ([10], [11]).

The transient spectrum obtained immediately after laser excitation of $[\text{Ru}(\text{Cl-tpy})_2]^{2+}$ in ethanol is similar to that observed for various bipyridine complexes of Ru(II) ([7], [12]) for $\lambda < 550 \text{ nm}$. It presents a maximum at 380 nm and a negative band with a maximum at 490 nm corresponding to the depopulation of the ground state. Recently, the same type of spectrum was observed for $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+*}$ in water by picosecond spectroscopy [13]. Contrary to the latter compound, but similarly to $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})]^{2+*}$ [9], the spectrum of $[\text{Ru}(\text{Cl-tpy})_2]^{2+*}$ exhibits a new band above 550 nm which is shown in Figure (a). The new band presents a maximum at 600 nm with a shoulder at about 620 nm. The transient absorption decays at all wavelengths by a single first order process with a lifetime of 11 ns identical to the emission lifetime observed under the same conditions. The same state is

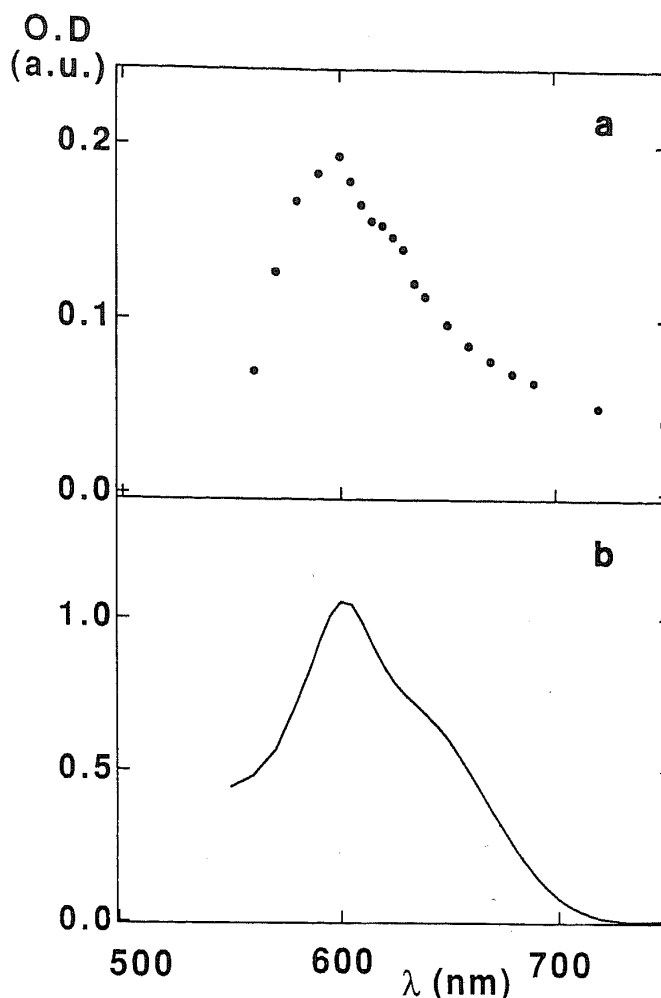
Note présentée par Henri KAGAN.

involved and by analogy with polypyridine complexes of Ru(II) ([7], [12], [13]) the transient spectrum can be ascribed to the MLCT triplet state. However, as for $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ([8], [9]) and $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})]^{2+}$ [9] the new band at 600 nm can suggest that an electron is localized on one ligand. To check this hypothesis, we have prepared the anion of the free ligand by chemical reduction of Cl-ptpy with solvated electrons produced through sodium dissolution in dry tetrahydrofuran under vacuum. The visible part of the observed spectrum of Cl-ptpy^- which is displayed on Figure (b) presents a band at 600 nm with a shoulder at about 640 nm. If the spectrum of the free ligand anion is compared to that of the excited state of the corresponding complex, an excellent fitting is obtained. Such a result provides the proof that the visible band at 600 nm of $[\text{Ru}(\text{Cl-ptpy})_2]^{2+*}$ can be assigned to a transition of Cl-ptpy^- ([13], [15]). In other words, in spite of the equivalence of the two ligands, the promoted electron is fully localized on only one ligand. The MLCT excited state can be described as $[(\text{Cl-ptpy})\text{Ru}(\text{III})(\text{Cl-ptpy}^-)]^{2+*}$ in which the symmetry is C_{2v} , instead of D_{2d} for the ground state [16].

In conclusion, the charge localization in the excited state of ruthenium(II) phenyl-terpyridine complexes connected with their axial symmetry make these complexes select components of supramolecular systems for long-range and directed intramolecular electron transfer in the excited state [17]. For similar reasons, these complexes are interesting candidates for photosensitization of semiconductors and modified electrodes [18].

Le problème de la localisation de l'énergie d'excitation ou de sa délocalisation dans les complexes de métaux de transition est encore un sujet controversé, même pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2, 2'-bipyridine), le complexe de ruthénium le plus étudié. Dans le cas de la localisation, celle-ci s'effectue sur un seul ligand bipyridinique, tandis que le cas de la délocalisation implique une répartition uniforme de l'excitation sur l'ensemble des trois ligands équivalents. Alors que l'argument de la délocalisation semble être favorisé par des études de luminescence polarisée circulairement par un champ magnétique [1], la localisation l'est par des études faisant appel à plusieurs techniques différentes : voltammétrie cyclique à basse température et RPE [2], polarisation de luminescence [3], dichroïsme circulaire transitoire [4], photosélection résolue en temps [5] et spectroscopie de résonance Raman résolue en temps [6]. Cependant, une technique telle que la spectroscopie par éclair laser est aussi une méthode très puissante pour l'élucidation structurale des états excités en solution. Utilisant cette technique, plusieurs auteurs ([7]-[9]) ont conclu que l'électron excité est probablement localisé sur un ligand bipyridinique, en comparant le spectre d'absorption transitoire de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ avec le spectre d'absorption de l'anion bipyridine. Récemment, nous avons montré que les bandes visibles de l'état excité d'un complexe à ligands mixtes $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})]^{2+}$ (dppz = dipyrido [3, 2-a : 2', 3'-c] phénazine) correspondent à celle de l'anion phénazine [9]. Ce résultat suggère fortement que l'électron excité est localisé sur la partie phénazine du ligand dipyridophénazine. Mais, dans $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})]^{2+}$, les trois ligands ne sont pas équivalents, dppz étant un ligand plus accepteur d'électron que bpy. Lorsque les ligands sont équivalents, comme dans le cas de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, il n'est pas facile de démontrer la localisation de l'électron excité ou sa délocalisation. Dans ce travail, nous avons déterminé par spectroscopie par éclair laser ($\lambda_{\text{exc}} = 308 \text{ nm}$) le spectre de l'état excité d'un autre complexe à ligands équivalents $[\text{Ru}(\text{Cl-ptpy})_2]^{2+}$ [Cl-ptpy = 4'-(p-chlorophényl) 2, 2' : 6', 2''-terpyridine] en attachant une attention particulière à la partie visible du spectre ([10], [11]).

- (a) Spectre d'absorption de l'état excité de $[\text{Ru}(\text{Cl-ptpy})_2]^{2+}$ dans l'éthanol, observé à la fin de l'impulsion laser de 308 nm. (b) Spectre d'absorption du radical anion du ligand Cl-ptpy^- dans le tétrahydrofurane.
- (a) *Excited state absorption spectrum of $[\text{Ru}(\text{Cl-ptpy})_2]^{2+}$ in ethanol observed at the end of a 308 nm laser pulse. (b) Absorption spectrum of the ligand radical anion Cl-ptpy^- in tetrahydrofuran.*



Le spectre d'absorption transitoire que nous avons observé immédiatement après l'excitation laser de $[\text{Ru}(\text{Cl-ptpy})_2]^{2+}$ dans l'éthanol est similaire à celui observé pour différents complexes bipyridiniques de Ru(II) ([7], [12]) pour $\lambda < 550$ nm. Ce spectre présente un maximum à 380 nm et une bande négative avec un maximum à 490 nm correspondant au dépeuplement de l'état fondamental. Récemment, le même type de spectre a été observé pour $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ (tpy = 2, 2':6', 2''-terpyridine) dans l'eau par spectroscopie laser picoseconde [13]. Contrairement à ce dernier composé, mais de façon similaire à $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})]^{2+}$ [9] le spectre de $[\text{Ru}(\text{Cl-ptpy})_2]^{2+}$ révèle la présence d'une nouvelle bande au-delà de 550 nm et qui est présentée sur la figure (a). Cette nouvelle bande présente un maximum à 600 nm avec un épaulement à environ 620 nm. L'absorption transitoire décroît à toutes les longueurs d'onde par un seul processus du premier ordre avec une durée de vie de 11 ns. Celle-ci est identique à la durée de vie d'émission observée dans les mêmes conditions. Par conséquent, l'absorption et l'émission transitoires sont dues au même état. Par analogie avec les complexes polypyridiniques de Ru(II) ([7], [12], [13]) nous attribuons le spectre transitoire à l'état triplet de transfert de charge $^3\text{MLCT}$. Par ailleurs, comme pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ([8], [9]) et $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})]^{2+}$ [9] la nouvelle bande à 600 nm peut suggérer qu'un électron est localisé sur un seul ligand. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons préparé le radical-anion du ligand libre par voie chimique. Le ligand Cl-ptpy est réduit sous vide par les électrons solvatés produits par la dissolution du sodium dans le tétrahydrofurane sec. La partie visible du spectre observé de Cl-ptpy^- (fig. b) présente une bande d'absorption à 600 nm avec un épaulement à environ 640 nm. Si on compare le spectre de l'anion du ligand à celui de

l'état excité du complexe correspondant (*fig.*), on observe une similitude presque parfaite, bien plus grande que dans le cas controversé de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Un tel résultat prouve sans ambiguïté que la bande visible à 600 nm de $[\text{Ru}(\text{Cl-ptpy})_2]^{2+}$ peut être attribuée à une transition de l'anion Cl-ptpy^- . En d'autres termes, l'électron excité réside sur un seul des deux ligands équivalents du complexe. La situation est moins claire dans le cas de $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$. En effet, comme pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, une absorption très faible sans structure a été observée au-delà de 550 nm [13]. Mais cette absorption ne peut pas être vraiment corrélée à la partie visible du spectre structuré de tpy^- [14]. Néanmoins, des résultats de polarisation d'émission semblent militer en faveur d'une localisation de l'électron sur un seul ligand dans l'état excité des complexes de Ru(II) contenant des ligands N-hétérocycliques tridentates tels que la terpyridine [15].

En conclusion, la similitude remarquable du spectre d'absorption de l'état excité de $[\text{Ru}(\text{Cl-ptpy})_2]^{2+}$ avec le spectre d'absorption de l'anion du ligand libre Cl-ptpy^- , constitue une preuve indéniable de la localisation de l'excitation. Dans les complexes terpyridiniques, les deux ligands sont dans des plans orthogonaux. Il en résulte une dégénérescence des orbitales π qui peut être levée par une perturbation dissymétrique même très faible, comme par exemple une fluctuation de la cage de solvant qui entoure le complexe [16]. La transition vers l'un des deux ligands est alors favorisée. En d'autres termes, malgré l'équivalence des deux ligands, l'électron promu est entièrement localisé sur un seul ligand. L'état excité MLCT peut être décrit par $[(\text{Cl-ptpy})\text{Ru}(\text{III})(\text{Cl-ptpy}^-)]^{2+}$ dont la symétrie est C_{2v} , alors que celle de l'état fondamental est D_{2d} [16]. La localisation de charge dans l'état excité des complexes phényl-terpyridiniques de Ru(II) associée à leur structure relativement rigide et leur symétrie axiale fait de ces complexes des éléments de choix pour la construction de systèmes supramoléculaires et pour des transferts d'électrons intramoléculaires dirigés à longue distance [17]. En outre, ces complexes sont des candidats intéressants pour la photosensibilisation de semi-conducteurs et d'électrodes modifiées [18].

Note remise le 9 juillet 1991, acceptée après révision le 3 octobre 1991.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. FERGUSON et E. R. KRAUSZ, *Chem. Phys. Letters*, 93, 1982, p. 21-25.
- [2] (a) Y. OHSAWA, M. K. DE ARMOND, K. W. HANK et D. E. MORRIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 1983, p. 6522-6524; (b) D. E. MORRIS, K. W. HANK et M. K. DE ARMOND, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 1983, p. 3032-3038.
- [3] (a) F. FELIX, J. FERGUSON, H. U. GÜDEL et A. LUDI, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 1980, p. 4096-4102; (b) I. FUJITA et H. KOBAYASHI, *Inorg. Chem.*, 12, 1973, p. 2758-2762.
- [4] J. S. GOLD, S. J. MILDER, J. W. LEWIS et D. S. KLIGER, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 1985, p. 8285-8286.
- [5] M. L. MYRICK, R. L. BLAKLEY et M. K. DE ARMOND, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 1987, p. 2841-2842.
- [6] (a) R. F. DALLINGER et W. H. WOODRUFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1979, p. 4391-4393; (b) P. J. CAROLL et L. E. BRUS, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 1987, p. 7613-7616.
- [7] C. CREUTZ, M. CHOU, T. L. NETZEL, M. OKUMURA et N. SUTIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 1980, p. 1309-1319.
- [8] P. S. BRATERMAN, A. HARRIMAN, G. A. HEATH et L. J. YELLOWLEES, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1983, p. 1801-1803.
- [9] E. AMOUYAL, A. HOMSI, J. C. CHAMBRON et J. P. SAUVAGE, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1990, p. 1841-1845.
- [10] Les descriptions détaillées de la technique laser et des synthèses du ligand et du complexe sont données respectivement dans les références [9] et [11].
- [11] W. SPAHNI et G. CALZAFERRI, *Helv. Chim. Acta*, 67, 1984, p. 450-454.

-
- [12] C. V. KUMAR, J. K. BARTON, I. R. GOULD, N. J. TURRO et J. VAN HOUTEN., *Inorg. Chem.*, 27, 1988, p. 648-651.
- [13] J. R. WINKLER, T. L. NETZEL, C. CREUTZ et N. SUTIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 1987, p. 2381-2392.
- [14] K. NAKAMURA, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 45, 1971, p. 1943.
- [15] P. S. BRATERMAN, *Chem. Phys. Letters*, 104, 1984, p. 405-406.
- [16] E. AMOUYAL, G. CALZAFERRI et M. MOUALLEM-BAHOUT, *J. Phys. Chem.* (sous presse).
- [17] (a) J. P. COLLIN, S. GUILLEREZ et J. P. SAUVAGE, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1989, p. 776-778; (b) E. AMOUYAL et M. MOUALLEM-BAHOUT, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (sous presse).
- [18] (a) G. CALZAFERRI, *Chimia*, 40, 1986, p. 74-93; (b) R. AMADELLI, R. ARGAZZI, C. A. BIGNOZZI et F. SCANDOLA, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1990, p. 7099-7103.

E. A. et M. M.-B. : *Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements, U.R.A. n° 75 du C.N.R.S., Université Paris-Sud, Bât n° 350, 91405 Orsay.*

G. C. : *Institute for Inorganic and Physical Chemistry, University of Bern, CH-3000 Bern 9, Suisse.*