

EMITIENDO LUZ DESDE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA

Este informe es un completo estudio comparativo de las propiedades electroquímicas y fotoluminiscentes de dos complejos de Ir(III), $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ y $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$, los que se utilizan para la fabricación de celdas electroquímicas emisoras de luz (LEC). En la fabricación de dispositivos LEC con complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$, la emisión de luz se obtuvo con un valor máximo de luminancia igual a 177 cdm^{-2} , mientras que en el caso del complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$ no se observó luminancia. Con el análisis cristalográfico es posible observar que el complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$ presenta más interacciones intermoleculares e intramoleculares en comparación con $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$, lo que podría favorecer los procesos de apagamiento, y por consiguiente el aumento de la desactivación no radiativa.

Keywords: Complexes; Electrochemical; Emission; Light-emitting electrochemical cells LECs; Luminance; Photoluminescent.

Complejos de Ir(III) ciclotmetalados han sido ampliamente estudiados debido a las propiedades fotoisicas interesantes y aplicaciones tecnológicas como en el tinte sensibilizadores de celdas solares (DSSCs), [1,2] dispositivos ópticos no lineales (NLO), [3] diodos orgánicos emisores de luz (OLED), [4,5] y celdas electroquímicas emisores de luz (LEC). [5-8]

Capsula:

Un complejo, es un compuesto en el que los átomos, moléculas o fragmentos de moléculas denominado ligandos, forman enlaces con un átomo metálico. También son denominados compuestos de coordinación.

En particular, los LEC se fabrican con una sola capa de un complejo iónico de metal de transición (iTMC), intercalada entre dos electrodos, que promueve la inyección electrónica, el transporte de carga y la emisión de luz. A diferencia de los OLED, que se basan en una arquitectura de múltiples capas que deben cumplir estas funciones. [9,10] Además, los dispositivos de LEC trabajan con cátodos estable al aire, por lo tanto, la encapsulación no es necesariamente rigurosa. [11-13] Complejos ciclotmetalados de Ir(III) son conocidos por experimentar fuertes procesos de acoplamiento spin-órbita que permiten poblar estados excitados tripletes de spin-prohibido, que se mezclan con otros estado $^1\text{MLCT}$ (transferencia de carga de metal a ligando), para la obtención de alto rendimiento cuántico de emisión. [5] Esta característica tiene una influencia importante en la alta estabilidad química y física de este

tipo de sistemas Ir-iTMCs, siendo considerados como excelentes candidatos para el desarrollo de tecnologías LEC. [5, 14, 15]

Por otro lado, la longitud de onda de emisión de los complejos catiónicos Ir(III) se ve afectada significativamente por la naturaleza del ligando orgánico. Los ligandos ciclotmetalados y ancilares en complejos del tipo $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$: ligando ciclotmetalado y $\text{N}^{\wedge}\text{N}$: 2,2'-bipiridina como ligando ancilar), actúan de forma independiente con el fin de lograr la emisión del color deseado. [4,5] En general, sustituyentes que remuevan electrones del ligando $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ disminuyen la densidad electrónica del metal, produciendo estabilización del HOMO (orbital molecular ocupado más alto). Este efecto se ha logrado, por ejemplo, mediante la incorporación de sustituyentes con átomos de flúor. [16, 17]

Alternativamente, el ligando $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ puede ser modificado con el fin de estabilizar o desestabilizar principalmente el LUMO (orbital molecular desocupado más bajo),

cambiando las distancias HOMO-LUMO y por lo tanto las energías de emisiones. [5]

En este trabajo se analizan dos isómeros de complejos ciclotmetalados de Ir(III) en términos de sus propiedades electroquímicas, fotoisica y comportamiento en dispositivos LEC.

Los complejos estudiados (véase la Figura 1) tienen la fórmula general $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$, donde F_2ppy : 2-(2,4-difluorofenil)piridina y $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ es [2,3-f]pirazino[1,10]fenantrolina (ppl) o bien [2,3-f]pirazino[4,7]fenantrolina (ppz). En combinación a los experimentos, cálculos teóricos se llevaron a cabo para entender la influencia de los ligandos ancilares en las propiedades electrónicas de los dos complejos de Ir(III). Se analizó la diferencia de energía y la influencia de la posición de nitrógenos en la estructura del ligando $\text{N}^{\wedge}\text{N}$. Además, se evaluó el rendimiento de estos complejos en los LEC, mostrando que el dispositivo basado en $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ presenta una considerable electroluminis-

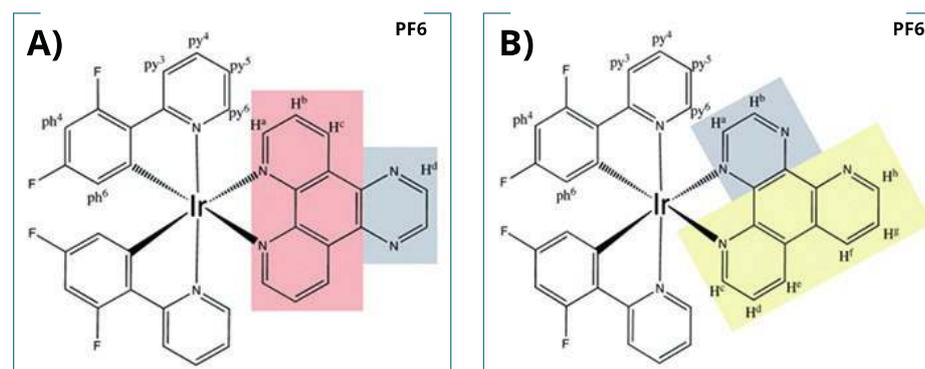


FIGURA 1 Estructuras químicas de los complejos Ir(III) estudiados. $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{PPL})][\text{PF}_6]$ (A) y $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{PPZ})][\text{PF}_6]$ (B). Zona roja: 1,10-fenantrolina. Zona amarilla: 4,7-fenantrolina y área azul: pirazina.

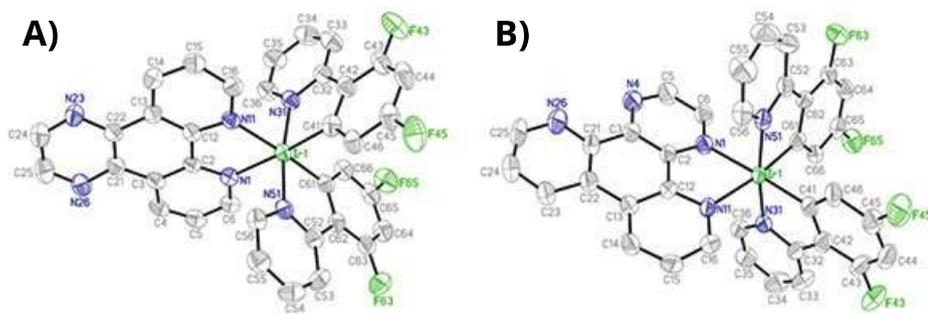


FIGURA 2

Estructuras de [Ir(F₂ppy)₂(ppl)](PF₆) (A) y [Ir(F₂ppy)₂(ppz)](PF₆) (B). Átomos de H se omitieron.

encia, mientras que para los dispositivos que utilizan la [Ir(F₂ppy)₂(ppz)](PF₆) no se observó emisión de luz. De acuerdo con los estudios experimentales y teóricos, el comportamiento diferente en el dispositivo de LEC se atribuye a un efecto sinérgico entre el carácter de aceptor de electrones del ligando ppz y el mayor número de interacciones moleculares observados por cristalografía de rayos X para el complejo con este ligando. Basado en los resultados experimentales, se permite proponer que el complejo [Ir(F₂ppy)₂(ppl)](PF₆) será un material luminiscente eficaz y prometedor para aplicaciones en iluminación artificial.

2. MATERIALES Y METODOS

Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno. El ligando 2-(2,4-difluorofenil)piridina está disponible comercialmente, distribuido por Sigma-Aldrich. Los ligandos ppl y ppz se sintetizaron según bibliografía.[18-21] El dímeros ciclometalado de Ir(III) cloro-puente [Ir(F₂ppy)₂(μ-Cl)]₂ se sintetizaron siguiendo la ruta sintética descrita en literatura.[22, 23]

2.1. Síntesis de complejos

[Ir(F₂ppy)₂(ppl)](PF₆). Un equivalente del precursor bimetálico de partida [Ir(F₂ppy)₂(μ-Cl)]₂ y 2,2 equivalentes del ligando ppl se disolvieron en 50 ml de MeOH/CH₂Cl₂ (3: 1). La mezcla se llevó a reflujo durante 4 horas en atmósfera de nitrógeno en oscuridad. A continuación, la solución se enfrió a temperatura ambiente y el volumen de la solución se redujo en vacío. A continuación, se añadieron 500 ml de agua y se filtró la mezcla, a la solución obtenida, se añadieron 2 equivalentes de KPF₆, la obteniendo un precipitado amarillo. Este sólido se filtró y se lavó con agua, y luego se purificó por cromatografía en columna sobre sílice, eluyendo con acetona y después etanol. El producto se recristalizó por difusión CH₂Cl₂ / éter dietílico. (Rendimiento de un 78%).

[Ir(F₂ppy)₂(ppz)](PF₆). Un equivalente del precursor bimetálico de partida [Ir(F₂ppy)₂(μ-Cl)]₂ se disolvió en una mezcla de MeOH/CH₂Cl₂ (1:3) y se añadió por goteo una solución de 3 equivalentes de ligando ppz disuelto en 50 ml de MeOH/CH₂Cl₂ (1: 1). La mezcla se calentó a reflujo durante 2 horas en atmósfera de nitrógeno y oscuridad. Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla se redujo a vacío y después se añadió 500 ml de agua. La mezcla se filtró y se añadieron 2,5 equivalentes de KPF₆ a la solución, obteniendo un precipitado amarillo. Este sólido se filtró y se lavó con agua, luego

se purificó por cromatografía en columna sobre alúmina, eluyendo con metanol. El producto se recristalizó por difusión CH₂Cl₂ / éter dietílico (Rendimiento de un 39%).

2.2. Cristalografía

Cristales individuales adecuados de los complejos [Ir(F₂ppy)₂(PPL)](PF₆) y [Ir(F₂ppy)₂(-ppz)](PF₆) se seleccionan por medio de un microscopio de polarización. [24] La estructura se resolvió por métodos (SHELXS) y (SHELXL-97).[25]

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Síntesis y caracterización

Los productos finales (Figura 1 y 2) se caracterizaron completamente mediante espectroscopía de FT-IR, análisis elemental, espectroscopia UV-vis, RMN mono y bi-dimensional. El complejo [Ir(F₂ppy)₂(ppz)](PF₆) se obtuvo en un rendimiento más bajo que el complejo análogo con el ligando de ppl. Este comportamiento se explica por la estructura del ligando ppz, que favorece la formación simultánea de complejos de mono y bi-metálicos. Por lo tanto, para obtener el complejo monometálico puro deseado que era necesario utilizar un procedimiento de columna de cromatografía rigurosa. Para ambos complejos, la caracterización por espectroscopia de infrarrojo muestra las bandas características del contraanión PF₆ alrededor de 843 y 557 cm⁻¹. La caracterización por espectroscopia ¹H-NMR muestra diferencias significativas entre los complejos [Ir(F₂ppy)₂(ppl)](PF₆) y [Ir(F₂ppy)₂(ppz)](PF₆). El complejo con ligando ppl presenta una alta simetría y un patrón de división simple, mientras que en el complejo con el ligando ppz, presenta una pérdida de la simetría

lo que se observa por el desdoblamiento de las señales de cada protón. En el caso del complejo [Ir(F₂ppy)₂(ppl)](PF₆), la señal de hidrógeno del anillo de pirazina aparece como un singlete a 9,36 ppm, mientras que para el complejo [Ir(F₂ppy)₂(ppz)](PF₆) dos señales en 9,41 y 8,68 ppm, se observaron. La asignación de estos protones requiere experimentos COSY y mostraron claramente la correlación con los protones acoplados. La caracterización por difracción de rayos X confirma la síntesis exitosa de los complejos, ver figura 2.

3.2 Caracterización cristalográfica

Las estructuras correspondientes se presentan en la Figura 2. Ambos complejos exhiben una geometría octaédrica ligeramente distorsionada alrededor del centro del iridio. En los ligandos quelantes F₂ppy, los anillos de piridina están en una disposición trans, similar a lo observado en los complejos heterolepticos similares Ir(III).[4,26-28] Los parámetros geométricos tales como las longitudes de los enlaces y los ángulos alrededor del átomo de Ir son similares al rango reportado para otros complejos análogos. [27,29-30]

La estructura cristalina de [Ir(F₂ppy)₂(ppl)](PF₆) se estabiliza mediante dos patrones de apilamiento: en forma de T y cara-cara.

En el caso del complejo [Ir(F₂ppy)₂(ppz)](PF₆)*, se encontró que la estructura cristalina se estabiliza mediante dos patrones fuertes de apilamiento: en forma de T y cara a cara. Demostrando distintos motivos de interacciones moleculares, donde el complejo con el ligando ppz consigue una estabilización de la estructura cristalina mediante una red de interacciones de hidrógeno y de apilamiento π-π entre anillos fenilos y pirazinas, como se muestra en la figura 3.

3.3 Propiedades electroquímicas

La Figura 4 muestra los voltamogramas cíclicos (CV) registrados para complejos [Ir(F₂ppy)₂(ppl)](PF₆) y [Ir(F₂ppy)₂(ppz)](PF₆) en solución de acetonitrilo usando Ag/AgCl como electrodo de referencia. La asignación de los procesos redox se llevó a cabo por comparación con los datos electroquímicos reportados para complejos similares Ir (III). [31-33] Los valores de los potenciales de oxidación/reducción se muestran en la Tabla.

Los voltamogramas cíclicos de los complejos muestran un perfil similar, donde es

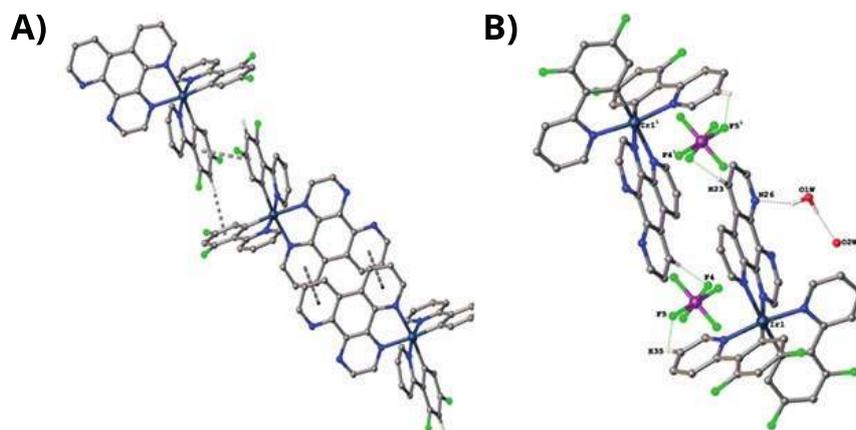


FIGURA 2

π-π Interacciones de apilamiento (A) y O-H...N, O-H...O y C-H...F interacciones de hidrógeno (B) de [Ir(F₂ppy)₂(ppz)]*. Los átomos de hidrógeno se omitieron.

Complex	E(Ir ^{4+/3+}) ^a /V	E(L/L') ^a /V	λ_{abs}/nm^b ($\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{em}/nm		Φ		τ/ns^b	kr(10 ⁵) ^d	k ^{nr} (10 ⁵) ^d
				Solución ^b	Film ^c	Solución ^b	Film ^c			
[Ir(F ₂ ppy) ₂ (ppl)] [PF ₆]	1.63	-1.22	358 (13235)	519	543	0.49	0.20	887	3.6	7.6
[Ir(F ₂ ppy) ₂ (ppz)] [PF ₆]	1.73	-0.93	360 (10112)	581	633	0.35	0.13	694	3.3	11.1

TABLA 1

Propiedades electroquímicas y fotofísicas de los complejos de Ir(III) ciclometalados. ^aMedición V.C, E(Ir^{4+/3+})=1/2(E_{pa} + E_{pc}); E(L/L')=E_{pc} de procesos de reducción; Acetonitrilo /TBAPF₆ 0,1 M, frente a Ag/AgCl. ^bAdquiridas en acetonitrilo a temperatura ambiente. ^cPelícula sólida fina con 4:1 compleje: BMIMPF₆. ^dCalculado a partir de datos de solución utilizando $kr = \Phi / \tau$ y $k_{nr} = 1 / \tau - kr$ [34,35].

posible observar un proceso redox cuasi-reversible a 1,63 y 1,73 V, para los complejos con el ligando ppl y ppz, respectivamente, que se pueden atribuir a la oxidación de metal Ir(IV)/Ir(III) con contribución de los orbitales π de los ligandos ciclometalados (C[^]N), como se ha descrito para este tipo de complejos.[5] De hecho, nuestros cálculos muestran que el HOMO de ambos complejos, están compuesto por orbitales "d" de Ir (36%) y " π " del F₂ppy (64%). Además, el proceso observado a potenciales negativos, a -1,22 y -0,93 V para los complejos de [Ir(F₂ppy)₂(ppl)] [PF₆]⁺ y [Ir(F₂ppy)₂(ppz)] [PF₆]⁺ respectivamente, puede ser asociado con la reducción de los ligandos N[^]N. [5] El LUMO se determinó teóricamente, determinando una deslocalización principalmente en el fragmento fenantrolínico con contribución del anillo pirazínico; En el caso de [Ir(F₂ppy)₂(ppz)]⁺, el LUMO se deslocaliza en una zona aromática (mezcla de regiones fenantrolínica y pirazínica) que contiene los tres átomos de N más estrechamente unidos al metal.

Obsérvese que los valores de los potenciales de oxidación para ambos complejos son muy similares debido a la misma naturaleza de las especies involucradas en este proceso. Sin embargo, el primer proceso de reducción para el complejo con el ligando ppz se observa a valores menos negativos en comparación con el complejo con ligando ppl, lo que sugiere que el comportamiento aceptor de electrones del ligando ppz provoca una estabilización del LUMO, lo que corrobora que el LUMO es usualmente localizado en el ligando ancilar neutro (N[^]N). Adicionalmente, la tendencia del gap HOMO-LUMO puede estimarse a partir del cálculo de la energía entre el potencial de oxidación y el potencial de reducción, obteniéndose 2,84 y 2,66 V para [Ir(F₂ppy)₂(ppl)] [PF₆]⁺ y [Ir(F₂ppy)₂(ppz)] [PF₆]⁺, respectivamente. Tanto la tendencia del gap HOMO-LUMO como la estabilización del LUMO en el complejo basado en ppz están en concordancia cualitativa con los cálculos realizados como se muestra en la Figura 5.

3.4 Propiedades fotofísicas

Es el patrón de absorción característico de los complejos estudiados en acetonitrilo se evidencia en la Figura 6A, y las asignaciones se realizaron a partir de cálculos TD-DFT. Se observa que no hay una diferencia significativa en los espectros UV-Vis de [Ir(F₂ppy)₂(ppl)] [PF₆]⁺ y [Ir(F₂ppy)₂(ppz)] [PF₆]⁺. Las bandas de absorción en la región ultravioleta entre 250 y 290 nm se atribuyen a transiciones spin permitida centrada en el ligando ancilar (LC) (π - π^*), ppl y ppz. Estas bandas aparecen teóricamente, con fuertes osciladores a 262

y 263 nm para el complejo [Ir(F₂ppy)₂(ppl)]⁺, y a 277 nm para [Ir(F₂ppy)₂(ppz)] [PF₆]⁺, encontrando un buen acuerdo con el espectro de absorción experimental.

Bandas débiles de absorción entre 350 y 410 nm, se asignan a una mezcla de ¹MLCT (transferencia de carga de metal a ligando) y ¹LLCT (transferencia de carga de ligando a ligando) similar a complejos de Ir(III), donde se involucran orbitales del Metal y F₂ppy hacia orbitales π^* de ppl o ppz (Figura 7); Específicamente, los estados excitados están involucrando orbitales frontera que van desde HOMO⁻⁵ hasta LUMO⁻³. En particular, estas bandas aparecen experimentalmente centradas a 358 y 360 nm, para los complejos con el ppl y el ligando ppz, respectivamente. En el caso del complejo [Ir(F₂ppy)₂(ppz)] [PF₆]⁺, se observa un desplazamiento ligeramente al rojo de esta banda en comparación con el espectro del complejo [Ir(F₂ppy)₂(ppl)] [PF₆]⁺, lo que puede estar relacionado con el carácter aceptor de electrones del ligando ppz en comparación con el ligando ppl, observado y discutido a partir de medidas electroquímicas. Además, los cálculos de TD-DFT muestran que existen transiciones

de ¹MLCT y ¹ILCT (transferencia de carga intraligando) en esta región del espectro UV-Vis, donde un electrón es promovido al ligando F₂ppy.

Por otra parte, en este tipo de complejos, también es posible observar bandas por encima de 450 nm debido a la población de spin-prohibida directa de los estados excitados triplete, que son habilitados por el alto acoplamiento de spin-órbita del metal de iridio. Las bandas no se observan claramente en los espectros de los complejos en estudio debido a los coeficientes de extinción molares bajos (véase la figura 6A). Además, el cálculo de TD-DFT muestra que las transiciones HOMO-LUMO no están permitidas en los presentes compuestos.

En la Figura 6B se muestran los espectros de emisión de los complejos registrados a temperatura ambiente a partir de la solución de acetonitrilo desaireado y excitados en la banda ¹MLCT. La banda de emisión del complejo [Ir(F₂ppy)₂(ppz)] [PF₆]⁺ se desplaza por 62 nm hacia menores energías en comparación con el complejo [Ir(F₂ppy)₂(ppl)] [PF₆]⁺ (ver Tabla 1). El complejo [Ir(F₂ppy)₂(ppl)] [PF₆]⁺ presenta un rendimiento cuántico de

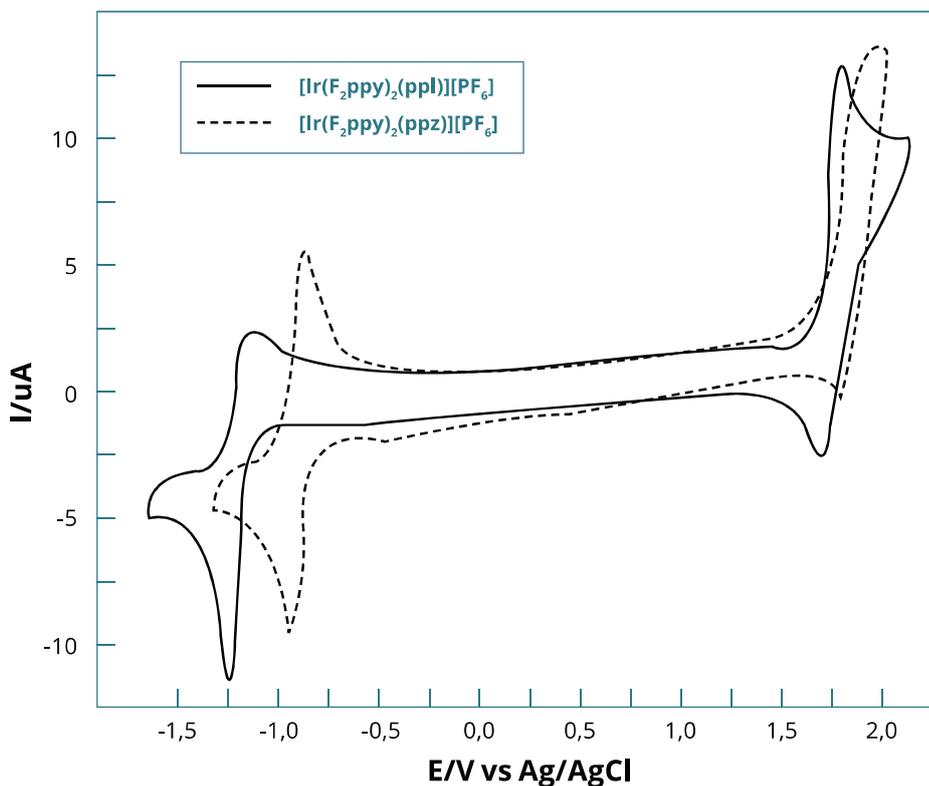


FIGURA 4

Perfiles voltamétricos registrados en solución de CH₃CN para complejos de [Ir(F₂ppy)₂(ppl)] [PF₆]⁺ (línea continua) y [Ir(F₂ppy)₂(ppz)] [PF₆]⁺ (línea de puntos) a 0,1 V s⁻¹.

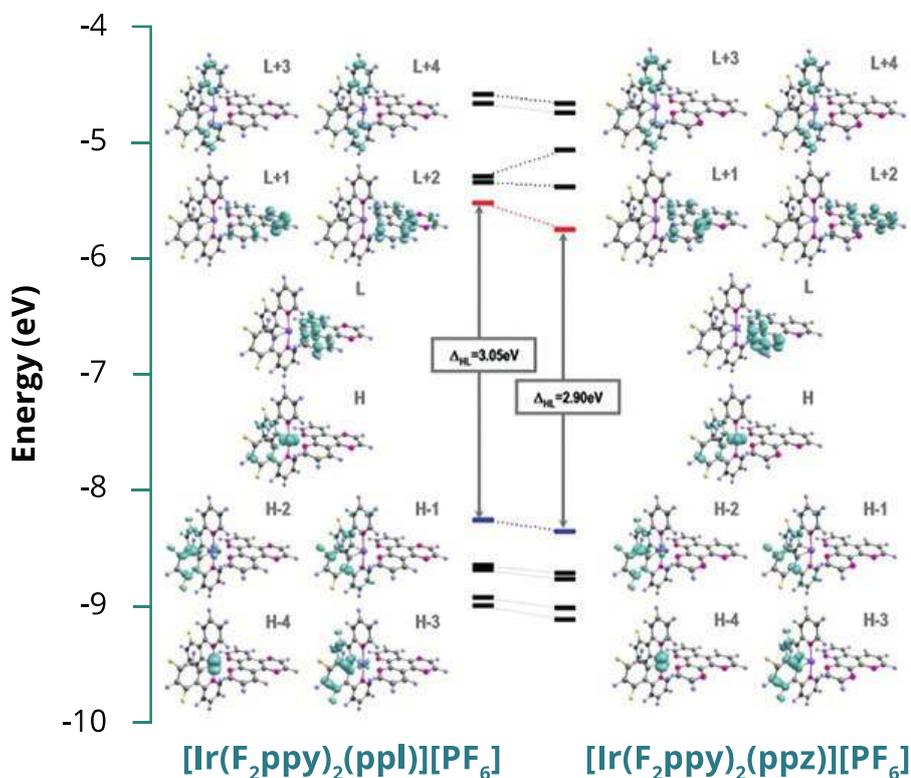


FIGURA 5

Densidades de los orbitales fronteras de Kohn-Sham de $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})]^+$ y $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})]^+$. H: HOMO; L: LUMO; ΔHL : H-L gap de energía.

fotoluminiscencia de 1,39 veces mayor que $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$, lo que evidentemente está asociado con la intensidad menor emisión observada de este último complejo. El comportamiento de estos complejos muestra la misma tendencia que los complejos análogos que contienen Ru(II) como metal de transición, por ejemplo, en caso de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]_2$ y $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]_2$ el complejos con el ligando ppz, la deslocalización de densidad electrónica desplazó la emisión a menores energías,[36] causando un incremento del valor de la constante knr (el knr de $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$ siendo 1,5 veces mayor que $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$). Este comportamiento se asocia con el valor más bajo registrado para el tiempo de vida del estado excitado del complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$ en comparación con el valor del complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$, lo que esta en acuerdo con la predicción de la energy

gap law.[37]

Los espectros de emisión de los complejos en película sólida delgada también se obtuvieron mediante revestimiento por centrifugación de una solución en acetonitrilo para cada complejo, la que se encontraba mezclada con el líquido iónico BMIM- PF_6 en una relación molar 4:1 (véase la Figura 6C). La inclusión de un líquido iónico permite obtener el rendimiento de emisión de los complejos en una situación similar a las configuraciones del dispositivo LEC. Básicamente, el líquido iónico se incorpora para disminuir el tiempo de activación de los dispositivos LEC, tal como se describe en la literatura. [38] En comparación con sus espectros de emisión en solución, los espectros de emisión de los complejos $\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ y $\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$ en películas sólidas finas, se desplazan hacia el rojo y muestran bandas anchas, como

se muestra en la Tabla 1, el rendimiento (Φ) en películas finas tienden a disminuir en comparación con el Φ en solución. Este comportamiento se relaciona con fuertes interacciones intermoleculares debido al estrecho empaquetamiento de las moléculas luminiscentes en las películas sólidas delgadas que promueven los procesos de auto-apagado.[39] El desplazamiento al rojo es muy pronunciado en el caso del complejo con el ligando ppz, una posible explicación a esta conducta podría ser el incremento de las interacciones inter e intramoleculares en este complejo, como se observó en la sección de rayos X.

La tendencia del más alto rendimiento Φ para el complejo $\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ está en línea con el rendimiento observado en la solución. El Φ inferior observado para $\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$ en el sólido es concordante con la menor energía del estado del triple del emisor (energy gap law). La descripción desarrollada para las propiedades fotofísicas de los complejos Ir(III) estudiados está en buen acuerdo con los datos de literatura de este tipo de complejos.[40].

Las energías de emisión se calcularon en fase gaseosa por TD-DFT estando en buena relación en comparación con las mediciones experimentales en estado sólido. En los estados T1 relajados, las energías de las emisiones fosforescentes de ambos complejos aparecen ~30 nm desplazadas hacia el rojo desde la primera excitación singlete-triplete. Las energías de emisión se estimaron en 2,23 eV y 2,05 eV para $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})]^+$ y $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})]^+$, respectivamente, las que están en de acuerdo con las mediciones obtenidas en estado sólido con valores de 2,28 y 2,05 eV, respectivamente. Además, la emisión a menor energía observadas para $\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})]^+$ con respecto a $\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})]^+$ sólo se debe a la naturaleza más estabilizada de los orbitales fronteras en el complejo basado en ppz. En resumen, los cálculos muestran que las emisiones de los complejos se producen sólo a partir del estado T1, a diferencia de los complejos Ir(III) reportados, donde la emisión ocurre por la mezcla de los cuatro primeros tripletes mas bajos, provocando la aparición de una emisión de rojo.[41] De esta forma se confirmó la mezcla de transiciones $^3\text{MLCT}$ y $^3\text{LLCT}$ para el estado T1 a partir de su distribución de densidad de

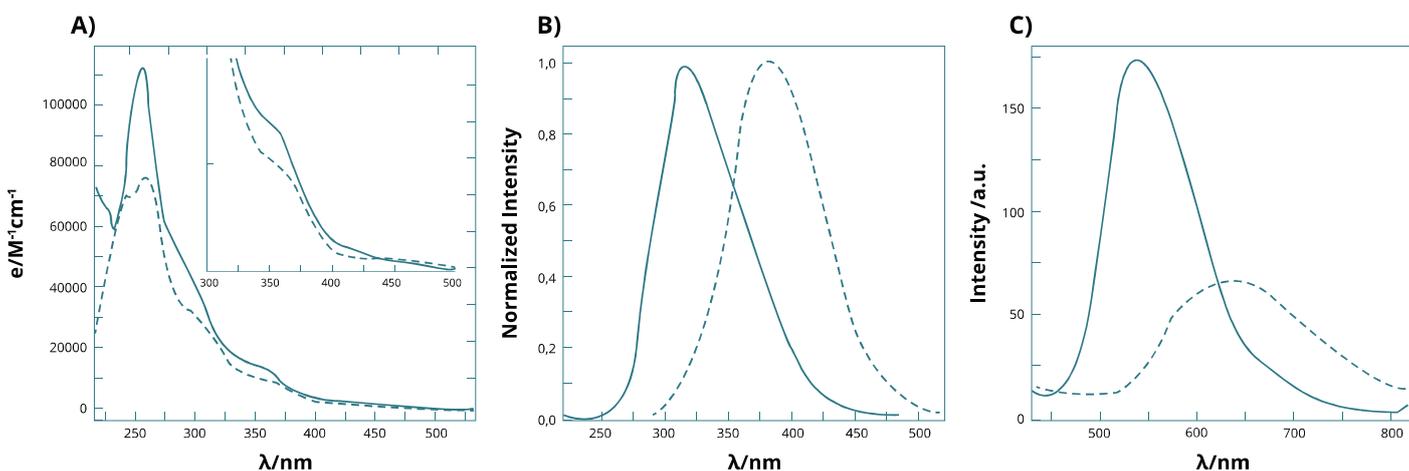


FIGURA 6

(A) Absorción (inserción: 300-500 nm) y (B) Espectro de emisión, en acetonitrilo a temperatura ambiente. (C) Espectro de emisión en películas finas que contienen 25% de BMIM PF_6 . $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ (línea continua) y $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$ (línea discontinua).

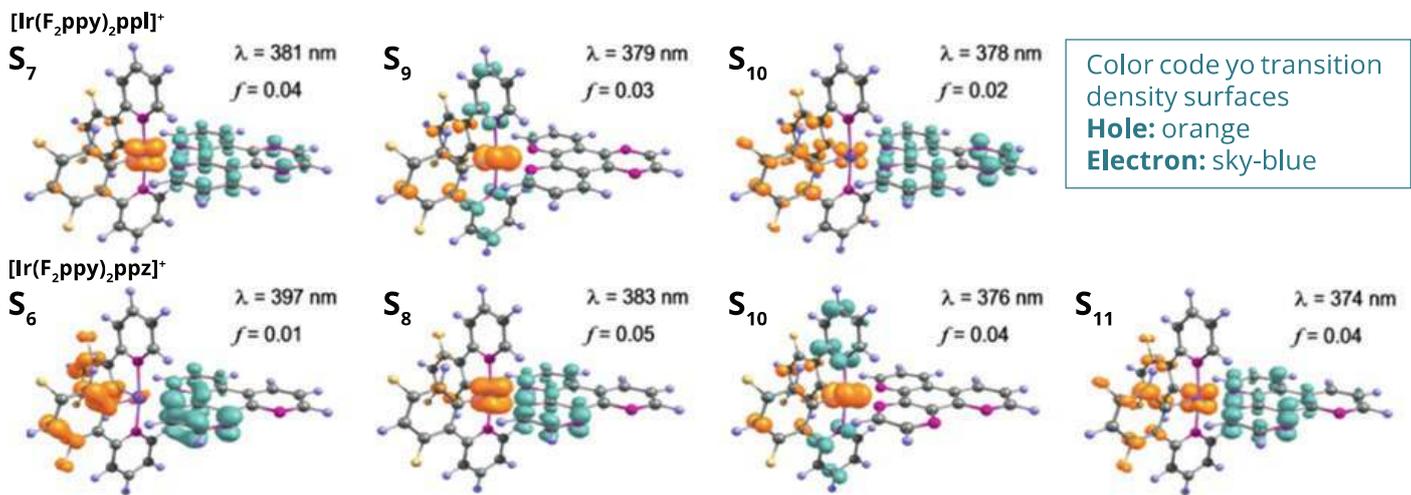


FIGURA 7

Densidad de superficies de la transición, representando las distribuciones electrón-hueco de las transiciones singlete permitido (Si) entre 360 y 400 nm de $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ y $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$. λ : longitud de onda; F: Fuerza del oscilador.

espín (Figura 8); Para $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})]^+$, las densidades de espín por fragmento fueron 0,52 (Ir), 0,40 (F_2ppy) y 1,08 (ppl); Mientras que para $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})]^+$ fueron 0,50 (Ir), 0,43 (F_2ppy) y 1,07 (ppz).

3.5 Propiedades Electroluminiscentes

Los dispositivos LEC se fabricaron mediante revestimiento por centrifugación de los complejos sobre una capa de inyección de agujeros adecuada, depositada previamente sobre un sustrato de vidrio cubierto con óxido de estaño indio (ITO). Antes de la deposición de la capa emisora, se depositó sobre el ánodo ITO, una capa de 100 nm de poli-(3,4-etilendioxitiofeno):poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) con la finalidad de aumentar el rendimiento y la reproducibilidad de trabajo de los dispositivos. La capa emisora de 80 nm se preparó disolviendo el complejo correspondiente en una solución líquida iónica hexafluorofosfato 1-butil-3-metilimidazolio (BMIM-PF₆) en una relación molar de 4 a 1 de acetonitrilo. El líquido iónico se utilizó para aumentar la conductividad iónica de la capa activa y para reducir el tiempo de activación de los dispositivos.[42] El cátodo de aluminio se fabricó mediante evaporación térmica bajo alto vacío, obteniendo una capa de 70 nm. Los LECs fueron operados bajo condiciones inertes aplicando métodos de corriente pulsada con una densidad de corriente media de 100 Am⁻² usando un ciclo de trabajo de 50% [43] y monitorizando simultáneamente

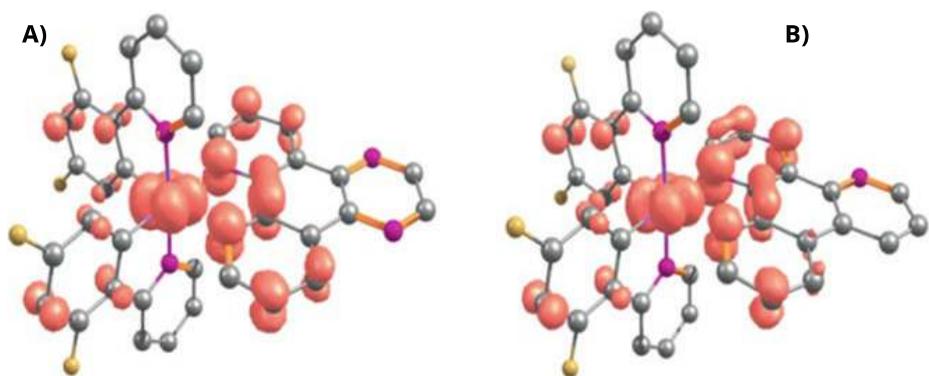


FIGURA 8

Isosuperficies de distribución de densidad de espín en el estado T1 relajado de $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})]^+$ (A) y $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})]^+$ (B). Los átomos de hidrógeno fueron omitidos.

el voltaje y la luminancia.

Para el dispositivo LEC, ITO/PEDOT:PSS/Ir:BMIM-PF₆(4:1)/Al, se observó la emisión de luz empleando complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$, ver figura 9. El LEC que emplea el complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$ prácticamente no mostró emisión de luz. Este comportamiento está de acuerdo con los estudios luminiscentes en solución y en la película sólida donde el bajo rendimiento cuántico para el complejo con el ligando ppz, indica que el carácter más atrayente de electrones del ligando ppz genera la estabilización del LUMO, lo que sumado al observado en la estructura cristalina, las interacciones inter e intramoleculares presentes en el complejo con el ligando ppz son mayores que las del complejo con ppl, favoreciendo por tanto, la desactivación no radiativa y causando un efecto negativo rendimiento y comportamiento general de un dispositivo LEC.

El LEC que emplea el complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ mostró un aumento rápido de la luminancia para el cual se alcanzó un máximo después de aproximadamente 1,6 minutos. Los valores de la eficiencia cuántica externa (EQE) para este LEC se muestran en la Tabla 2.

Los espectros electroluminiscentes LEC de $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$, exhiben electroluminiscencia verde con los máximos situados en aproximadamente 554 nm. Este espectro está desplazado al rojo con respecto a los espectros de emisión en película sólida delgada. Por lo tanto, este desplazamiento

en rojo está relacionado con un cambio en la composición de la película más que debido a la forma de excitación utilizada. Las coordenadas CIE (Comisión Internacional de Iluminación) determinadas a partir de espectros electroluminiscentes son (0.39, 0.56).

En comparación con complejos relacionados, [44] utilizando condiciones similares (complejo: líquido iónico, 4:1), los máximos de luminancia y los tiempos de activación del $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ reportados en este trabajo son mejores, mostrándose como una promesa como material luminiscente para posibles aplicaciones de LEC.

CONCLUSIONES

En este trabajo se evaluó el efecto de la posición de los nitrógenos fenantrolínicos en la estructura del ligando ancilar en dos complejos ciclotalados de Ir(III) isómeros entre sí. En particular, los complejos del tipo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$, donde N[^]N son ligandos [2,3-f] pirazino [1,10]-fenantrolina (ppl) y [2,3-f pirazino] [4,7] fenantrolina (ppz), se analizaron en términos de sus propiedades electroquímicas y fotofísicas en el marco de un completo análisis experimental y cálculos teóricos por DFT. Según los espectros de emisión, tanto en solución como en película sólida, se encontró que el complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$ tiene mayor rendimiento cuántico y mayor tiempo de vida del estado excitado comparado

t_{on}/h	0,03
Luminance/cdm ⁻²	177
$t_{1/2}/\text{h}$	0,22
Efficacy/cdA ⁻¹	1,57
Power efficiency/lmW ⁻¹	0,61
EQE	0,46

TABLA 2

Comportamiento en un dispositivo LEC del complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$.

con $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$. El comportamiento demostrado por este último complejo basado en ppz, se explica por el carácter aceptor de electrones de este ligando, provocando la estabilización del LUMO, promoviendo una disminución del gap HOMO-LUMO y favoreciendo la desactivación no-radiativa, lo que está en concordancia con la energy gap law. Además, ambos complejos se evaluaron para aplicaciones de LEC, obteniendo emisión de luz sólo en el caso de $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$. En el caso del complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppz})][\text{PF}_6]$, la ausencia de luminancia se atribuyó tanto a la estabilización LUMO como a interacciones intra e intermoleculares las que conducen a la desactivación no radiativa. En consecuencia, estos 2 efectos sinérgicos contribuyen a un pobre rendimiento de LEC.

El LEC con el complejo con ligando ppl destaca por un tiempo de encendido muy corto, lo cual es una característica importante a considerar al elegir un material luminiscente para la fabricación de LEC.

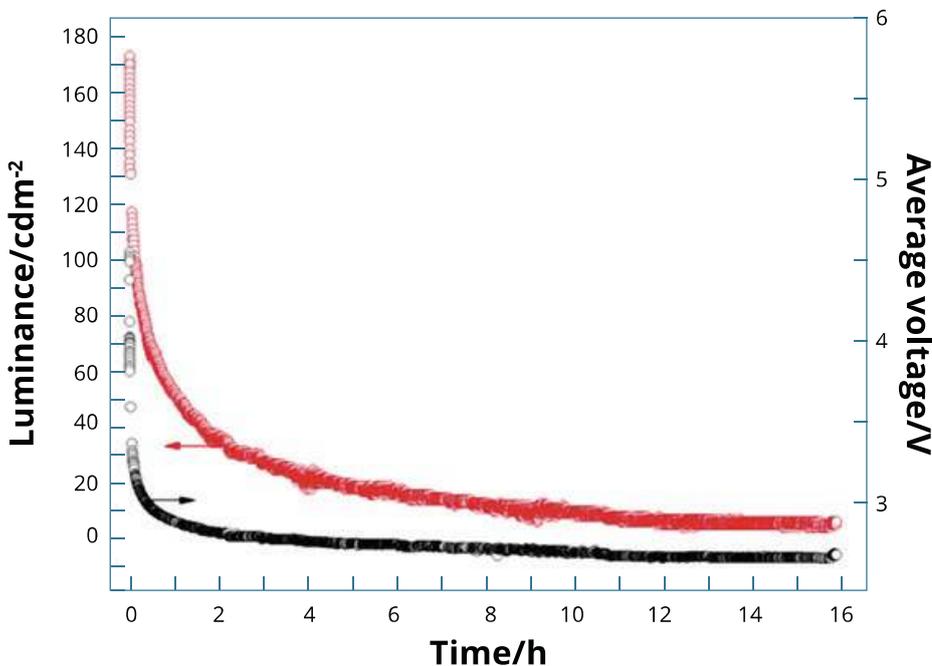


FIGURA 9

Luminancia (rojo) y voltaje promedio (negro) para la caracterización del dispositivo LEC con una densidad de corriente promedio de 100 Am^{-2} usando un ciclo de trabajo de 50%, [60] para el complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2(\text{ppl})][\text{PF}_6]$.

BIBLIOGRAFÍA

- Z. Ning, Q. Zhang, W. Wua, H. Tian, J. *Organomet. Chem.*, 2009, 694, 2705.
- E. Baranoff, J.-H. Yum, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, J. *Organomet. Chem.*, 2009, 694, 2661.
- A. Valore, A. Colombo, C. Dragonetti, S. Righetto, D. Roberto, R. Ugo, F. De Angelis, S. Fantacci, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 2414.
- S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H.-E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 4304.
- R. D. Costa, E. Ortí, H. J. Bolink, F. Monti, G. Accorsi, N. Armadori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 8178.
- M. S. Lowry, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.*, 2006, 12, 7970.
- L. He, J. Qiao, I. Duan, G. Dong, D. Zhang, L. Wang, Y. Qiu, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 2950.
- Y. You, Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 12438.
- J. D. Slinker, J. Rivnay, J. S. Moskowitz, J. B. Parker, S. Bernhard, H. D. Abruña, G. G. Malliaras, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 2976.
- T. Hu, L. He, L. Duan, Y. Qiu, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 4206.
- H. J. Bolink, L. Cappelli, E. Coronado, P. Gaviña, *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 5966.
- P. Matyba, K. Maturova, M. Kemerink, N. D. Robinson, L. Edman, *Nat. Mater.*, 2009, 8, 672.
- K. M. Maness, R. H. Terrill, T. J. Meyer, R. W. Murray, R. M. Wightman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 10609.
- Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A. J. Heeger, *Science*, 1995, 269, 1086.
- C. Ulbricht, B. Beyer, C. Friebe, A. Winter, U. S. Schubert, *Adv. Mater.*, 2009, 21, 4418.
- F. De Angelis, S. Fantacci, N. Evans, C. Klein, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, K. Kalyanasundaram, H. J. Bolink, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 5989.
- L. He, J. Qiao, I. Duan, G. Dong, D. Zhang, L. Wang, Y. Qiu, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 2950.

- J. G. Collins, A. D. Sleeman, J. R. Aldrich-Wright, I. Greguric, T. Hambley, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 3133.
- A. Francois, R. Diaz, A. Ramirez, B. Loeb, M. Barrera, I. Crivelli, *Polyhedron*, 2013, 52, 62.
- P. Schmidt, J. Druy, *Helv. Chim. Acta*, 1957, 42, 350.
- A. Abeywickrama, A. D. Baker, *J. Org. Chem.*, 2004, 69, 7741.
- M. Lowry, J. Goldsmith, J. D. Slinker, R. Rohl, R. Pasca, G. Malliaras, S. Bernhard, *Chem. Mater.*, 2005, 17, 5712.
- G. Ge, X. Yu, H. Guo, F. Wang, D. Zou, *Synth. Met.*, 2009, 159, 1178.
- Stoe & Cie (2001). X-Area and X-RED. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, 64, 112.
- E. Baranoff, I. Jung, R. Scopelliti, E. Solari, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Dalton Trans.*, 2011, 40, 6860.
- S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 1704.
- R. S. Vadavi, H. Kim, K. M. Lee, T. Kim, J. Lee, Y. S. Lee, M. H. Lee, *Organometallics*, 2012, 31, 31.
- R. M. Edkins, A. Wriglesworth, K. Fucke, S. L. Bettington, A. Beeby, *Dalton Trans.*, 2011, 40, 9672.
- E. Baranoff, B. F. E. Curchod, J. Frey, R. Scopelliti, F. Kessler, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 215.
- F. Neve, A. Crispini, S. Campagna, S. Serroni, *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 2250.
- Y. Ohsawa, S. Sprouse, K. A. King, M. K. DeArmond, K. W. Hanck, R. J. Watts, *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 1047.
- P. Didier, I. Ortman, A. Kirsch-De Mesmaeker, R. J. Watts, *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 5239.
- C. Bronner, M. Veiga, A. Guenet, L. De Cola, M. W. Hosseini, C. A. Strassert, S. A. Baudron, *Chem. Eur. J.*, 2012, 18, 4041.
- F. Kessler, R. D. Costa, D. Di Censo, R. Scopelliti, E. Ortí, H. J. Bolink, S. Meier, W. Sarfert, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, *Dalton Trans.*, 2012, 41, 180.

- M. Arias, J. Concepción, I. Crivelli, A. Delgadillo, R. Díaz, A. Francois, F. Gajardo, R. López, A. M. Leiva, B. Loeb, *Chem. Phys.*, 2006, 326, 54.
- G. F. Strouse, J. R. Schoonover, R. Duesing, S. Boyde, W. E. Jones, Jr., T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1995, 34, 413.
- R. D. Costa, A. Pertegás, E. Ortí, H. J. Bolink, *Chem. Mater.*, 2010, 22, 1288.
- L. He, L. Duan, J. Qiao, R. Wang, P. Wei, L. Wang, Y. Qiu, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18, 2123.
- S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani, *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*; Springer: 2007, p 117.
- H. Bolink, L. Cappelli, S. Cheylan, E. Coronado, R. D. Costa, N. Lardiés, M. K. Nazeeruddin, E. Ortí, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 5032.
- S. T. Parker, J. D. Slinker, M. S. Lowry, M. P. Cox, S. Bernhard, G. G. Malliaras, *Chem. Mater.*, 2005, 17, 3187.
- D. Tordera, S. Meier, M. Lenes, R. D. Costa, E. Ortí, W. Sarfert, H. J. Bolink, *Adv. Mater.*, 2012, 24, 897.
- R. D. Costa, E. Ortí, H. J. Bolink, S. Graber, S. Schaffner, M. Neuburger, C. E. Housecroft, E. C. Constable, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 3456.

AUTORES:

Iván González Pavez^{a, b}

^aUniversidad Central de Chile, Facultad de Ciencias de la Salud.

^bPontificia Universidad Católica.

Corresponding author:

ivan.gonzalez@ucentral.cl ✉

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por Proyectos FONDECYT N°1110991; FONDECYT N°3160285 y N°11130221, the Generalitat Valenciana (Prometeo/2012/053)(Prometeo/2012/053), proyectos USM N° 131439 y N°131319, Beca de doctorado de CONICYT y a la subvención ICM N° 120082. Los autores reconocen al Dr. Mauricio Isaacs, al Dr. Marco Soto-Arriaza y a Francisco Castillo de la Pontificia Universidad Católica de Chile por la ayuda en las mediciones y discusiones experimentales.

TEXTO ORIGINAL

Gonzalez, I., P. Dreyse, D. Cortes-Arriagada, M. Sundararajan, C. Morgado, I. Brito, C. Roldan-Carmona, H. J. Bolink and B. Loeb (2015). "A comparative study of Ir(III) complexes with pyrazino[2,3-f][1,10]phenanthroline and pyrazino[2,3-f][4,7]phenanthroline ligands in light-emitting electrochemical cells (LECs)." *Dalton Transactions* 44(33): 14771-14781.