

COMPLEJOS CICLOMETALADOS DE Ir (III) CON LIGANDOS VOLUMINOSOS APLICABLES EN DISPOSITIVOS LEC (LIGHT ELECTROCHEMICAL CELL)

Iván González
Doctor en Química

En este trabajo se realizó la síntesis y caracterización de nuevos complejos ciclotmetalados de Ir(III) denominados $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{L1}](\text{PF}_6)$ y $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{L2}](\text{PF}_6)$. Los espectros fotoluminiscentes en solución para ambos complejos se caracterizan por la máxima longitud de onda de emisión alrededor de 510 nm y elevados rendimientos cuánticos de emisión. En estado sólido, el espectro de emisión del complejo con L2 se caracteriza por una mayor intensidad de emisión que el complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{L1}](\text{PF}_6)$. Este comportamiento se explica debido al efecto de la estructura más voluminosa del ligando L2, que evita de manera más eficiente, en comparación con el complejo con L1, los procesos de auto-apagamiento en el empaquetamiento sólido. Para obtener una primera aproximación del comportamiento de estos complejos en las aplicaciones de LEC (*Light Emitting Electrochemical Cell*), se obtuvieron los espectros electroluminiscentes al aplicar 12 V. Ambos complejos muestran emisiones de color verde amarillo en aproximadamente 550 nm, con coordenadas CIE (0.41, 0.48) y (0.45, 0.48) para $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{L1}](\text{PF}_6)$ y $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{L2}](\text{PF}_6)$, respectivamente.

INTRODUCCIÓN

Los complejos de Ir(III) ciclotmetalados se han estudiado ampliamente debido a sus interesantes propiedades fotofísicas y aplicaciones tecnológicas como en celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC), [1-3] dispositivos ópticos no lineales (NLO), [1,4,5] dispositivos emisores de luz orgánicos (OLED), [6-8] y celdas electroquímicas emisoras de luz LEC (*Light Emitting Electrochemical Cell*). [9-12]

Los dispositivos LEC se fabrican con una sola capa de un complejo de metal de transición iónico (iTMC), intercalado entre dos electrodos, que promueve la inyección electrónica, el transporte de carga y la emisión de luz. En el caso de los dispositivos OLED, se requiere una arquitectura multicapa para cumplir estas funciones; por lo tanto, los LEC tienen un diseño más simple que los OLED, con una sola capa activa. Además, los dispositivos LEC funcionan con cátodos estables al aire, por lo que no son necesarios procesos rigurosos de encapsulación. [10, 13, 14]

Se sabe que los complejos de Ir(III) ciclotmetalados, descritos como $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^+$ ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$: ligando ciclotmetalado y $\text{N}^{\wedge}\text{N}$: ligando auxiliar), experimentan fuertes procesos de acoplamiento de espín-órbita que permiten poblar estados excitados de tripletes prohibido por espín, que se mezclan con el estado superior $^1\text{MLCT}$ (transferencia de carga de metal-ligando) y que dependiendo de los ligandos utilizados. También se pueden obtener transferencias de carga ligando a ligando (LLCT), obteniendo altos rendimientos cuánticos de emisión luminiscentes donde el triplete T1 emisor tiene generalmente un carácter mixto de $^3\text{MLCT}/^3\text{LLCT}$. De acuerdo con estas características, los Ir-iTMC se consideran excelentes candidatos para el desarrollo de tecnología LEC. [6, 14-17]

Según esta descripción, teniendo en cuenta en términos generales la composición de los orbitales, la longitud de onda de emisión de los complejos de Ir(III) catiónicos, debería poder modularse dependiendo de la naturaleza de los ligandos y de esta forma modular las propiedades electrónicas en los complejos y, por consiguiente, el comportamiento general del dispositivo LEC.

Por otro lado, una estrategia utilizada para mejorar el rendimiento cuántico fotoluminiscente de complejos de Ir(III), y en consecuencia la eficiencia cuando se usa en dispositivos LEC, es la presencia de sustituyentes voluminosos en los ligandos auxiliares $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ de manera de prevenir los procesos de auto-apagado, debido al incremento de la distancia entre las moléculas emisoras en estado sólido. [20,21]

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Con el propósito de mejorar las intensidades de emisión y, por lo tanto, el rendimiento cuántico de los complejos ciclotmetalados de Ir(III) en películas sólidas, dos nuevos complejos ciclotmetalados del tipo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{L1}](\text{PF}_6)$ y $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{L2}](\text{PF}_6)$ (ver figura 1) se sintetizaron y se estudiaron sus propiedades fotofísicas. F_2ppy es 2-(2,4-difluorofenil) piridina, L1 es 4,4'-difeniletil-2,2'-bipiridina y L2 es 4,4'-bis [2- [4- (1,1-dimetiletoxi) fenil] etil] -2,2'-bipiridina. Conjuntamente con los experimentos, se llevaron a cabo cálculos teóricos para comprender la influencia del ligando auxiliar en las propiedades electrónicas de estos complejos de Ir(III). Además, se analizaron los espectros de emisión de los complejos inmovilizados con poli(metilmacrilato) (PMMA), y también su comportamiento de emisión bajo un potencial aplicado. De esta manera se registraron los espectros electroluminiscentes, lo que permitió evaluar su potencial como materiales luminiscentes para dispositivos LEC. Los resultados muestran que ambos complejos presentan altas intensidades de emisión, lo que permite postular que son candidatos dignos para actuar como emisores eficientes en la fabricación de dispositivos LEC.

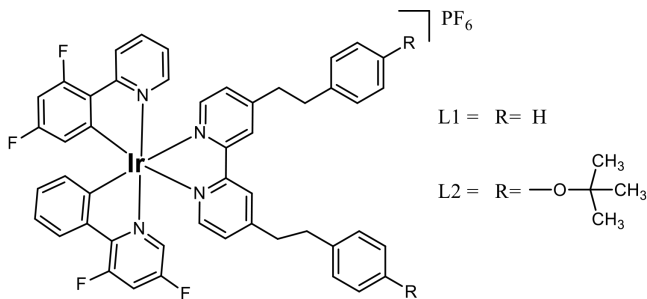


Figura 1

Esquema de complejos de Ir(III) estudiados.

Los ligandos L1 y L2 fueron sintetizados con rendimientos cercanos a los 70%. Los complejos $[Ir(F_2ppy)_2L1](PF_6)$ y $[Ir(F_2ppy)_2L2](PF_6)$ fueron sintetizados mediante reflujo del dímero precursor $[Ir(F_2ppy)_2(\mu-Cl)]_2$ y el respectivo ligando, y utilizando la sal KPF_6 . Los compuestos fueron completamente caracterizados mediante espectroscopía FT-IR, RMN, Masa de alta resolución, además de realizar estudios de los compuestos por voltamperometría cíclica y estudiar sus propiedades mediante modelamientos teóricos por DFT y TD-DFT.

Los espectros de absorción UV-visible de los ligandos L1 y L2 y los complejos $[Ir(F_2ppy)_2L1](PF_6)$ y $[Ir(F_2ppy)_2L2](PF_6)$ se muestran en la figura 2; todos los espectros fueron registrados en Acetonitrilo. En la tabla 1 se muestran los valores de absorción máxima y coeficiente de extinción molar, relacionados a la banda MLCT, además se incorporan los valores de obtenidos de la electroquímica y los datos extraídos de los estudios teóricos.

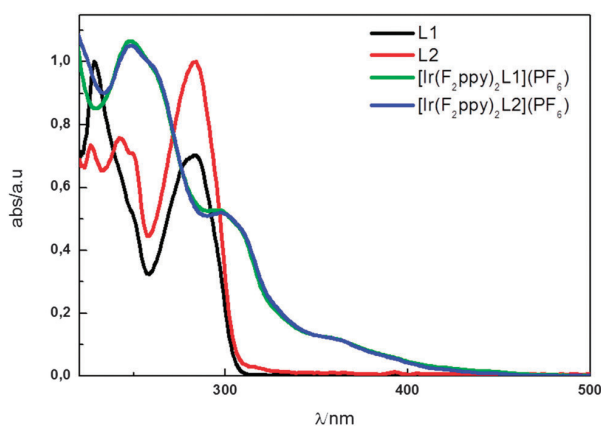


Figura 2

Espectros de absorción de ligandos y complejos en CH_3CN .

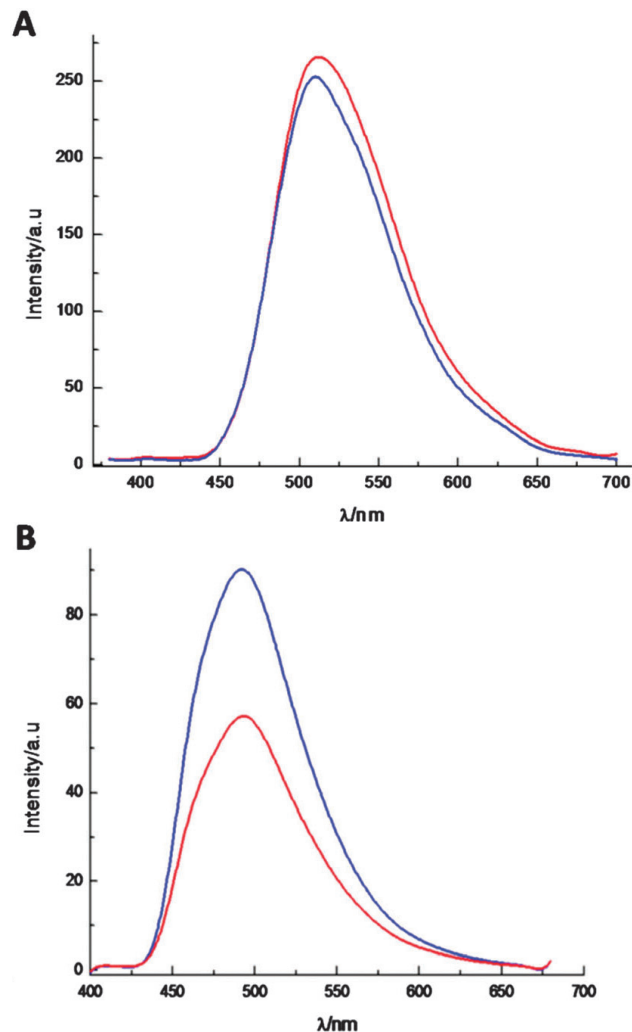


Figura 3

Espectros de emisión de los complejos $[Ir(F_2ppy)_2L1](PF_6)$, línea roja y $[Ir(F_2ppy)_2L2](PF_6)$, línea azul. A.) solución y B.) en film de 10% de complejo de Ir(III) y 90% PMMA.

Los espectros de emisión de los complejos fueron obtenidos en solución y también en películas sólidas delgadas preparadas con un 10% en peso del complejo en poli(metilmacrilato) PMMA (figura 3B), usando la técnica de recubrimiento por rotación. El polímero de PMMA se utilizó para mantener las moléculas inmobilizadas y separadas unas de otras. Los máximos de emisión de los complejos en película delgada son los mismos (495 nm), y se desplazan ligeramente a energías más altas debido a la influencia del medio ambiente (Tabla 1) en comparación con los espectros en solución con emisión máxima cercana a los 510 nm.

Tabla 1. Tabla de resumen de las caracterizaciones electrónicas y fotofísicas de los complejos en estudio.

	$E(Ir^{+4/+3})/V^a$	$E(red)/V^a$	ΔE_{red-ox}^b	ΔE_{HL}^c	λ_{abs}/nm ($\epsilon/M^{-1} cm^{-1}$) ^d	$\lambda_{em} solución$ /nm ^d	Φ_{em}^d	$\lambda_{em} solido /nm^f$
$[Ir(F_2ppy)_2L1](PF_6)$	1,81	-1,22	3,03	3,54	360 (4600)	511 (514) ^e	0,76	495
$[Ir(F_2ppy)_2L2](PF_6)$	1,86	-1,19	3,05	3,46	360 (4350)	509 (512) ^e	0,70	495

^a $E(Ir^{+4/+3})$ y $E(red) = 1/2 (E_{pa} + E_{pc})$; $CH_3CN/TBAPF_6$ 0.1 M, vs. Ag/AgCl.

^b ΔE_{red-ox} , datos experimentales de la VC.

^c ΔE_{HL} , H = HOMO y L = LUMO, datos de los cálculos teóricos.

^dEn solución de CH_3CN .

^eEnergías de emisión calculadas por B3LYP/6-31G(d,p)/LANL2DZ.

^fEmisión de los complejos en matriz de PMMA

La intensidad de emisión del complejo con L2 es mayor que el complejo con L1 probablemente debido a la presencia de sustituyentes voluminosos en el extremo de la cadena lateral del ligando de bipyridina. En particular, los grupos terc-butoxi actúan en la separación molecular, promoviendo intensidades de emisión más altas, debido a la disminución de los decaimientos no radiactivos por el proceso de auto apagado.

Según los antecedentes teórico y experimentales obtenidos, se puede afirmar que la emisión proviene de estados tripletes principalmente de las transferencias de cargas desde metal (Ir(III)) al ligando N^N y también desde transferencias de carga del ligando 2-(2,4-difluorofenil) piridina (C^N) a ligando N^N.

PROPIEDADES ELECTROLUMINISCENTES

En el presente trabajo se diseñó un dispositivo LEC piloto utilizando un vidrio conductor ITO, sobre el que se deposita por spin coating una solución de 20 mg/mL del complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{L1}]$ (PF_6) o $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{L2}](\text{PF}_6)$, una vez formadas las películas, se le adiciona una capa de cátodo de eutéctico GaIn. Luego de esto, el dispositivo queda listo para que se aplique un voltaje e ilumine. En este caso, a ambos complejos se operaron bajo 12 volt.

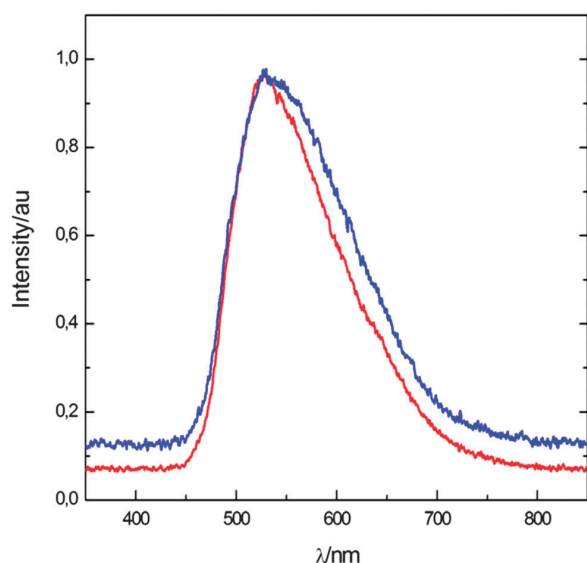


Figura 4

Espectros normalizados de electroluminancia LECs ITO/complejo Ir(III)/GaIn usando $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{L1}](\text{PF}_6)$ (línea roja) y $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{L2}](\text{PF}_6)$ (línea azul) aplicando 12 V.

La figura 4 muestra los espectros electroluminiscentes medidos para los LEC que emplean los complejos de Ir(III). Ambos dispositivos exhiben electroluminiscencia amarillo-verde con los máximos ubicados en aproximadamente 550 nm. Estos espectros están desplazados al rojo con respecto a los espectros de emisión en solución. Probablemente, este fuerte desplazamiento hacia el rojo está relacionado con un cambio en la composición de la película y no debido a la forma de excitación utilizada.

Las coordenadas CIE (Comisión Internacional de Iluminación) determinadas a partir de espectros electroluminiscentes son (0.41, 0.48) y (0.45, 0.48) para los complejos $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{L1}](\text{PF}_6)$ y $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{L2}](\text{PF}_6)$, respectivamente. Estos valores indican que los complejos son emisores en una energía similar, lo que corrobora que las cadenas en las posiciones 4 y 4' de los ligandos bpy no tienen un efecto electrónico.

CONCLUSIONES

En este trabajo, se sintetizaron dos nuevos complejos de Ir (III) ciclometalados y sus propiedades fotofísicas se analizaron mediante estudios experimentales y teóricos. Estos complejos tienen la fórmula general $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{L}](\text{PF}_6)$, donde L corresponde al ligando auxiliar que se caracteriza por la presencia de anillos fenilo (ligando L1) o ter-butoxi fenilo (ligando L2) como sustituyentes conectados por un puente saturado a la periferia del ligando bipyridina.

Los complejos estudiados muestran alto rendimiento cuántico en solución, alrededor del 70%; en el caso de la emisión determinada en estado sólido, se obtuvo una intensidad ligeramente mayor con el complejo $[\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{L2}](\text{PF}_6)$. Teniendo en cuenta que este último complejo tiene un incremento de volumen en el ligando auxiliar en comparación con el complejo con el ligando L1, postulamos que, en estado sólido, el efecto de un ligando más voluminoso es inhibir posibles procesos de auto-apagamiento que pueden tener lugar en el embalaje sólido por lo tanto, se pueden obtener mayores intensidades de emisión. Por voltametría cíclica, este hecho se corrobora ya que el proceso de oxidación tiene una contribución del ligando L2 ancilar. Aunque este comportamiento puede considerarse atractivo, se demostró que en ambos complejos hay un solo estado T1 de emisor, con las mismas contribuciones (3MLCT y 3LLCT),

Finalmente, los prototipos de dispositivos LEC se fabricaron con ambos complejos, observando en ambos casos la generación de luz estable, permitiendo caracterizar estos sistemas por espectros de electroluminiscencia y coordenadas CIE. Teniendo en cuenta los estudios desarrollados, es posible postular que los complejos sintetizados pueden actuar como materiales apropiados en dispositivos LEC.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue apoyado financieramente por FONDECYT, Chile, números de proyectos 11130221, 3140314, 1130072, 3160285 y 11180185, y por Proyecto USM PI_L_1817.

BIBLIOGRAFÍA

- S. Fantacci and F. De Angelis, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, 255, 2704-2726.
- E. Baranoff, J.-H. Yum, M. Graetzel and M. K. Nazeeruddin, *J. Organomet. Chem.*, 2009, 694, 2661-2670.
- C. Dragonetti, A. Valore, A. Colombo, S. Righetto and V. Trifiletti, *Inorg. Chim. Acta*, 2012, 388, 163-167.
- V. Aubert, L. Ordroneau, M. Escadeillas, J. G. Williams, A. Boucekine, E. Coulaud, C. Dragonetti, S. Righetto, D. Roberto and R. Ugo, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 5027-5038.
- I. González, D. Cortés-Arriagada, P. Dreyse, L. Sanhueza-Vega, I. Ledoux-Rak, D. Andrade, I. Brito, A. Toro-Labbé, M. Soto-Arriaza and S. Caramori, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, 29, 4946-4955.
- H. Yersin, *Highly efficient OLEDs with phosphorescent materials*, John Wiley & Sons, 2008.
- G. Meng, Z. Chen, H. Tang, Y. Liu, L. Wei and Z. Wang, *New J. Chem.*, 2015, 39, 9535-9542.
- J. Jayabharathi, V. Thanikachalam and R. Sathishkumar, *New J. Chem.*, 2015.
- J. D. Slinker, J. Rivnay, J. S. Moskowit, J. B. Parker, S. Bernhard, H. D. Abruna and G. G. Malliaras, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 2976-2988.
- R. D. Costa, E. Ortí, H. J. Bolink, F. Monti, G. Accorsi and N. Armadori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 8178-8211.
- I. González, P. Dreyse, D. Cortés-Arriagada, M. Sundararajan, C. Morgado, I. Brito, C. Roldán-Carmona, H. J. Bolink and B. Loeb, *Dalton Trans.*, 2015, 44, 14771-14781.
- P. Dreyse, B. Loeb, M. Barrera and I. Gonzalez, *J. Chil. Chem. Soc.*, 2014, 59, 2628-2631.
- H. J. Bolink, E. Coronado, R. D. Costa, P. Gavina, E. Ortí and S. Tatay, *Inorg. Chem.*, 2009, 48, 3907-3909.
- M. S. Lowry, J. I. Goldsmith, J. D. Slinker, R. Rohl, R. A. Pascal, G. G. Malliaras and S. Bernhard, *Chem. Mater.*, 2005, 17, 5712-5719.
- D. Han, F. Hao, J. Tian, C. Pang, J. Li, L. Zhao and G. Zhang, *J. Lumin.*, 2015, 159, 66-72.
- R. D. Costa, F. Monti, G. Accorsi, A. Barbieri, H. J. Bolink, E. Ortí and N. Armadori, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 7229-7238.
- D. Cortés-Arriagada, L. Sanhueza, I. González, P. Dreyse and A. Toro-Labbé, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 726-34.
- T. Sajoto, P. I. Djurovich, A. B. Tamayo, J. Oxgaard, W. A. Goddard III and M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 9813-9822.
- X. Li, B. Minaev, H. Ågren and H. Tian, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, 16, 2517-2524.
- S. Bernhard, J. A. Barron, P. L. Houston, H. D. Abruna, J. L. Ruglovsky, X. Gao and G. G. Malliaras, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 13624-13628.
- P. Dreyse, B. Loeb, M. Soto-Arriaza, D. Tordera, E. Ortí, J. J. Serrano-Pérez and H. J. Bolink, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 15502-15513.
- R. D. Costa, E. Ortí, H. J. Bolink, S. Graber, S. Schaffner, M. Neuburger, C. E. Housecroft and E. C. Constable, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 3456-3463.