

Determinación voltamperométrica de los orbitales frontera de complejos de Pd(II) para su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos.
Voltammetric determination of the frontier orbitals of Pd(II) complexes for their potential application in optoelectronic devices.

B. Lagunas-Simón ^{a,*}, V. Salazar-Pereda ^a, M. A. Veloz-Rodríguez ^b, O. J. Hernández-Ortiz ^{b, c}
M. Ortiz-Hernández ^a, M. A. Gómez-Bonilla ^a

^a Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

^b Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

^c Laboratorio de Química Supramolecular y Nanociencias de la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología del Instituto Politécnico Nacional, Av. Acueducto s/n Barrio la laguna Ticomán, Ciudad de México, 07340, México.

Resumen

Se reporta la determinación de los orbitales frontera (HOMO y LUMO) de un par de compuestos organometálicos (PdCl₂L y PdBr₂L). Este tipo de compuestos han cobrado gran interés por sus prometedoras propiedades y aplicación en optoelectrónica, ya que combinan las ventajas de los materiales orgánicos e inorgánicos, su potencial uso está determinado en gran parte por los valores de sus orbitales frontera. Entre los métodos utilizados para conocer esta información, se considera a la voltamperometría cíclica, la cual permite determinar de forma indirecta dichos niveles de energía mediante la determinación los potenciales del comienzo de los procesos de oxidación y reducción de las moléculas en estudio. Los complejos PdCl₂L y PdBr₂L fueron caracterizados por el método mencionado, con los datos obtenidos se procedió al cálculo de los orbitales frontera y el bandgap. De acuerdo con los resultados, los valores se encuentran dentro del rango reportado para semiconductores, indicando que los complejos son viables para ser empleados en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

Palabras Clave: Compuestos organometálicos, voltamperometría cíclica, dispositivos optoelectrónicos.

Abstract

The determination of the frontier orbitals (HOMO and LUMO) of a pair of organometallic compounds (PdCl₂L and PdBr₂L) is reported. This type of compounds have gained great interest due to their promising properties and application in optoelectronics, since they combine the advantages of organic and inorganic materials, their potential use is largely determined by the values of their frontier orbitals. Among the methods used to know this information, cyclic voltammetry is considered, which allows to determine indirectly these energy levels by determining the potentials of the beginning of the oxidation and reduction processes of the molecules under study. The PdCl₂L and PdBr₂L complexes were characterized by the mentioned method, and with the data obtained the frontier orbitals and bandgap were calculated. According to the results, the values are within the range reported for semiconductors, indicating that the complexes are viable to be used in the fabrication of optoelectronic devices.

Keywords: Organometallic compounds, cyclic voltammetry, optoelectronic devices.

1. Introducción

En años recientes la síntesis y estudio de compuestos organometálicos ha cobrado gran interés por sus prometedoras propiedades para ser empleados en optoelectrónica y fotónica

(Popczyk *et al.*, 2019; Shanmuga Sundar *et al.*, 2021). Los compuestos organometálicos combinan las ventajas de los materiales orgánicos e inorgánicos, destacando su procesamiento y resistencia ante irradiación láser (Sathiskumar y Balakrishnan, 2022). Los compuestos

*Autor para la correspondencia: la277800@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: la277800@uaeh.edu.mx (Beatriz Lagunas-Simón), salazar@uaeh.edu.mx (Verónica Salazar-Pereda), mveloz@uaeh.edu.mx (María Aurora Veloz-Rodríguez), javier_hernandez@uaeh.edu.mx (Oscar Javier Hernández-Ortiz), marianaorh@gmail.com (Mariana Ortiz-Hernández), go175823@uaeh.edu.mx (Manuel Alejandro Gómez-Bonilla).

organometálicos presentan transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y procesos de transferencia de carga intramolecular característicos de sistemas conjugados orgánicos (Jesuraj *et al.*, 2020), además de la transferencia de ligante a metal (LMCT), de metal a ligante (MLCT) y transiciones d-d (Popczyk *et al.*, 2019), estos procesos impactan de forma positiva en las propiedades ópticas de los materiales (Shanmuga Sundar *et al.*, 2021; Taboukhat *et al.*, 2020).

En los últimos años se ha incrementado el desarrollo de materiales para óptica no lineal (Taboukhat *et al.*, 2020) y para la fabricación de dispositivos como OLEDs (por sus siglas en inglés, Organic Light Emitting Diodes) y celdas solares (Liu *et al.*, 2020; Smolentsev *et al.*, 2020). Entre otras características que deben cumplir los materiales con potencial uso en optoelectrónica, destaca el rol de los orbitales frontera, que determinan la viabilidad de ser incluidos en la arquitectura de un dispositivo optoelectrónico (Zhou, 2018). Los niveles HOMO (por sus siglas en inglés, Highest Occupied Molecular Orbital), LUMO (por sus siglas en inglés, Lowest Unoccupied Molecular Orbital) y por lo tanto también el bandgap (banda prohibida), son parámetros clave que se identifican con la conductividad necesaria para su aplicación en: diodos, celdas solares, OLEDs, etc.

Se ha reportado el uso de materiales organometálicos para la fabricación de OLEDs como capa transportadora de huecos (Liu *et al.*, 2020) con un HOMO de -4.9 eV, cumpliendo que su valor debe ser mayor que el HOMO del material activo. Asimismo, se han empleado materiales organometálicos como aditivos en la capa principal de un OLED (Song *et al.*, 2019) con valores de HOMO y LUMO alrededor de -5.2 eV y -2.98 eV respectivamente, con bandgaps de 2.22 eV. En el caso de celdas solares de perovskita, se ha reportado el uso de materiales organometálicos en la capa transportadora de electrones aprovechando valores de LUMO relativamente bajos (menores a 5eV) (Wang *et al.*, 2021). También se han desarrollado polímeros de moléculas pequeñas con segmentos organometálicos de platino obteniendo valores de HOMO y LUMO de 5.4eV y 3.9eV respectivamente (Wong & Ho, 2010).

Los métodos electroquímicos son una herramienta poderosa para probar que existen reacciones que involucran transferencias de electrones. En química inorgánica, el cambio químico resultante suele ser la oxidación o reducción de un complejo metálico (Elgrishi, 2018). Dentro de los métodos utilizados para conocer esta información, se ha empleado la voltamperometría cíclica (VC), la cual proporciona los potenciales de oxidación y reducción de las moléculas en estudio, disueltas en disolventes de alta permitividad eléctrica o en contacto con ellos (Sworakowski, 2018).

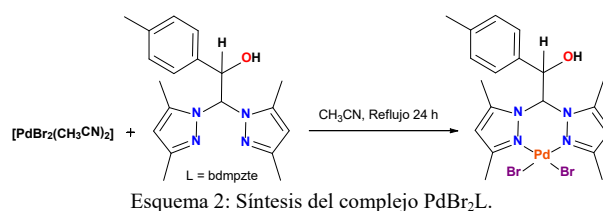
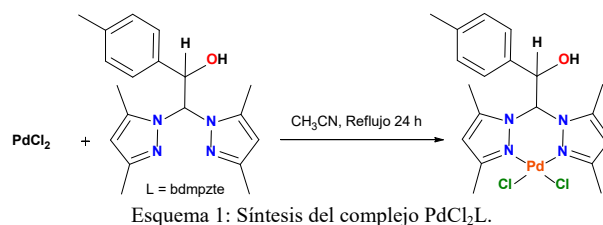
El paladio en complejos organometálicos puede aportar su capacidad para adsorber hidrógeno sobre la superficie y dentro de su red, lo que le otorga una importancia fundamental en muchos procesos industriales como catálisis, pilas de combustible, entre otros (Fuentes, A.F. *et al.* 2015). Entre los trabajos reportados, se encuentran los estudios electroquímicos por voltamperometría cíclica de Pd(II) con 5, 10, 15, 20-tetrakis(4-N,N-difenilaminofenil)porfirina; utilizando un electrodo de Pt en 1,2-dicloroetano con TBAPF₆ como

electrolito de soporte y un electrodo de referencia de alambre de plata. Las películas formadas fueron conductoras, estables, reproducibles y demostraron ser eficientes en la generación de efectos fotoeléctricos; reportando -3.33 eV como valor de HOMO (Gervaldo *et al.*, 2010).

En complejos con el ligante heteroescorpionato ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il) acético, no se observaron reacciones no deseadas, como la disociación del ligante, ni una menor estabilidad durante el proceso de oxidación/reducción. Por su parte, las medidas de VC mostraron un comportamiento redox irreversible para los complejos [Mn(bdmpza)₂]BF₄ y [Co(bdmpza)₂]BF₄ con potenciales de 340 mV y 782 mV, respectivamente. Estos valores están en el rango de varios electrolitos que contienen cobalto y que ya han sido probados en DSSCs (por sus siglas en inglés, Dye Sensitized Solar Cells) hasta ahora. Sin embargo, la escasa solubilidad en disolventes polares de los complejos les ha impedido la aplicación en DSSCs (Pflock, *et al.*, 2017).

2. Metodología

La síntesis del ligante heteroescorpionato (L) 2,2-bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-p-toliletanol (bdmpzte) y los complejos PdBr₂L y PdCl₂L (ver Esquema 1 y 2), se llevó a cabo de acuerdo a la metodología descrita en la bibliografía (González-Montiel *et al.*, 2021). Por lo que, se trabajó con complejos sólidos de color anaranjado, solubles en DMSO (Dimetilsulfóxido), DMF (Dimetilformamida) y CH₃CN (Acetonitrilo), teniendo así, una geometría piramidal cuadrada.



La caracterización por voltamperometría cíclica se realizó con un potenciostato/galvanostato (PAR) 263A, empleando una celda electroquímica de 3 electrodos, donde se usaron:

- Electrodo de trabajo: sustrato (A = 1 cm²) cubierto con una película de ITO (por sus siglas en inglés, Indium Tin Oxide)
- Electrodo de referencia: calomel (KCl 0.1M)
- Contraelectrodo: Grafito

El escaneo se realizó de -2 V a 2 V vs SCE (por sus siglas en inglés, Saturated Calomel Electrode) iniciando el barrido en dirección catódica, a una velocidad de 10 mV/s. El sistema electroquímico estuvo conformado por una solución

desoxigenada de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0.1 M (TBAPF₆) en acetonitrilo anhidro a temperatura ambiente y el complejo estudiado (PdCl₂L y PdBr₂L) disuelto en ella.

La estimación de los valores de los orbitales frontera se realizó a partir de los potenciales de oxidación y reducción, mismos que se pueden observar en el voltamperograma, estos potenciales hacen referencia al momento en el que se inicia la inyección de huecos o electrones al orbital HOMO y LUMO, respectivamente. Para la determinación de los valores de dichos orbitales se usaron las ecuaciones (1)–(3) (Cardona *et al.*, 2011).

$$HOMO = -(E_{onset\ ox} + 4.4) = eV \quad (1)$$

$$LUMO = -(E_{onset\ red} + 4.4) = eV \quad (2)$$

$$E_{bandgap} = LUMO - HOMO = eV \quad (3)$$

3. Resultados y discusiones

Los voltamperogramas cíclicos de los complejos PdCl₂L y PdBr₂L se presentan en las bs 1 y 2. Resaltando posteriormente los picos anódicos y catódicos, donde se lleva a cabo la oxidación y reducción respectivamente, ver figuras 3 y 4.

Del voltamperograma de PdCl₂L, ver Figura 3, se obtiene un potencial de oxidación de 1.83 V correlacionado con uno de reducción de -0.93 V; por lo que, usando las ecuaciones anteriormente mencionadas, se tienen los valores de -6.23 eV, -3.47 eV y 2.76 eV para HOMO, LUMO y bandgap, respectivamente. Mientras que en el voltamperograma de PdBr₂L, ver Figura 4, se muestra un potencial de oxidación de 1.62 V correlacionado con un potencial de reducción de -0.96 V, dando los valores de -6.02, -3.44 y 2.58 para HOMO, LUMO y bandgap, respectivamente. La información mencionada se recopiló en la Tabla 1, notándose que los datos de las bandas prohibidas son concordantes con las propiedades de los semiconductores, cuyos valores oscilan entre 2.3–4 eV (Kim *et al.*, 2020).

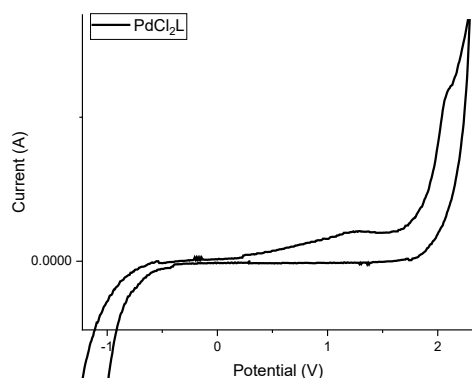


Figura 1: Voltamperograma cíclico del complejo PdCl₂L, de -2 a 2 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 10 mV/s, en solución TBAPF₆/CH₃CN 0.1 M, utilizando ITO como electrodo de trabajo y calomel como electrodo de referencia.

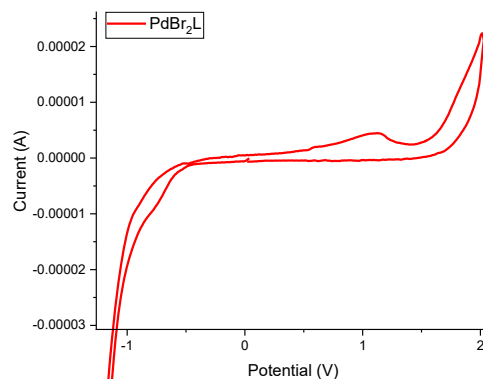


Figura 2: Voltamperograma cíclico del complejo PdBr₂L, de -2 a 2 V vs SCE, con una velocidad de barrido de 10 mV/s, en solución TBAPF₆/CH₃CN 0.1 M, utilizando ITO como electrodo de trabajo y calomel como electrodo de referencia.

En el caso de los materiales reportados en este trabajo, los valores de sus orbitales frontera pueden sugerir el potencial uso en la capa transportadora de electrones con un material activo afín, o evaluar su contribución en la capa activa mezclándolo con otro material activo con el fin de mejorar sus propiedades.

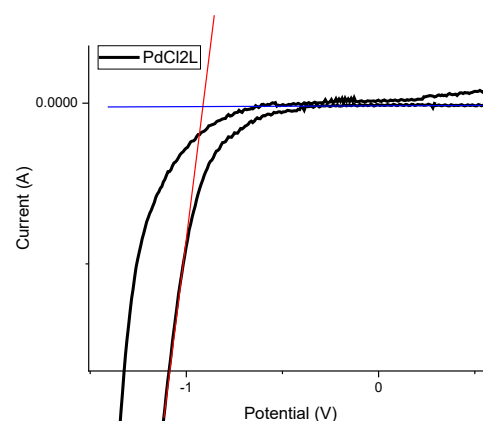
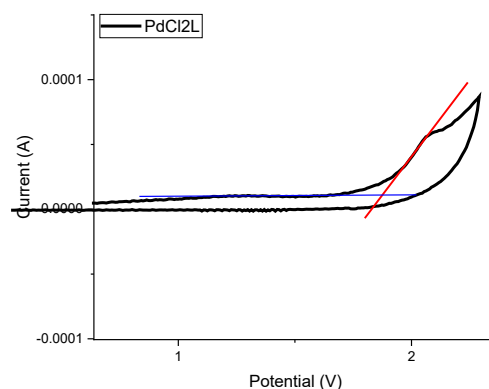


Figura 3. Voltamperograma cíclico de PdCl₂L, a) $E_{onset\ ox} = 1.87\text{ V}$ y b) $E_{onset\ red} = -0.91\text{ V}$.

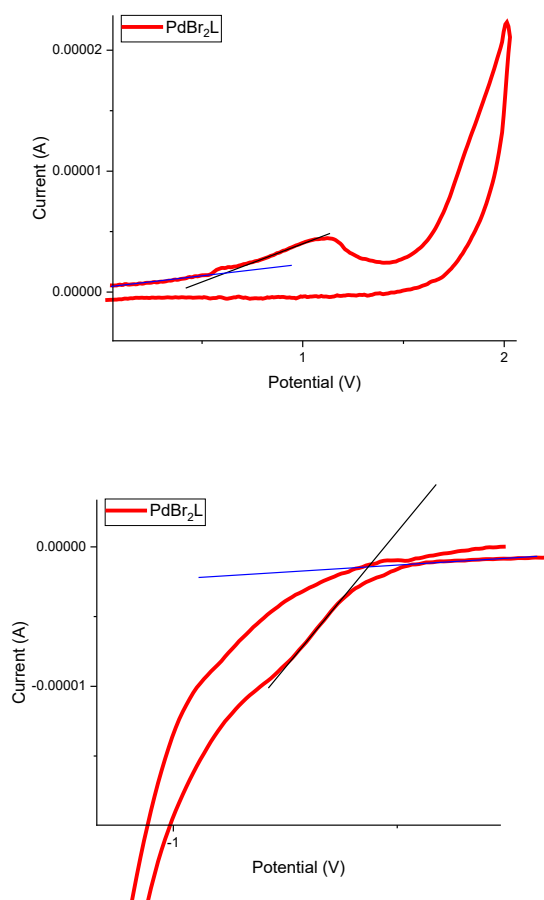


Figura 4. Voltamperograma cíclico de PdBr₂L, a) $E_{\text{onset ox}} = 1.56$ V y b) $E_{\text{onset red}} = -0.56$ V.

Tabla 1: Parámetros obtenidos de VC.

| | PdCl ₂ L | PdBr ₂ L |
|----------------------------|---------------------|---------------------|
| $E_{\text{onset red}}$ (V) | -0.91 | -0.56 |
| $E_{\text{onset ox}}$ (V) | 1.87 | 1.56 |
| HOMO (eV) | -6.27 | -5.96 |
| LUMO (eV) | -3.49 | -3.84 |
| Bandgap (eV) | 2.78 | 2.12 |

4. Conclusiones

El estudio voltamperométrico indica que los complejos de Pd (II), tienen un comportamiento como semiconductores, al tener valores de bandgap en 2.78 eV (PdCl₂L) y 2.12 eV (PdBr₂L). Los orbitales frontera HOMO (-6.27 eV y -5.96 eV) y LUMO (-3.49 eV y -3.84 eV) obtenidos demuestran que, son posibles candidatos para su uso en dispositivos optoelectrónicos, siendo a su vez una oportunidad de incluir el ligante heteroescorpionato en dicha aplicación. Por lo que, al ser candidatos para aplicaciones optoelectrónicas, se sugiere evaluar sus propiedades ópticas y no lineales para definir la aplicación más favorable de estos complejos.

Agradecimientos

A CONACYT por la beca otorgada para los estudios de Maestría (1096885).

A CONACYT-México (Cátedras-CONACyT-2016-222) y CONACYT (proyecto 0223800).

Referencias

- Cardona, C. M., Li, W., Kaifer, A. E., Stockdale, D., y Bazan, G. C. (2011). Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. *Advanced Materials*, 23(20), 2367–2371. DOI: 10.1002/adma.201004554
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., y Dempsey, Jillian L., (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95, 2, 197–206. DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361
- Fuentes, A. S., Filippin, A.F., Aguirre, M. del C. (2015). Pd Nucleation and Growth Mechanism Deposited on Different Substrates. *Procedia Materials Science*, 8, 541–550. DOI: 10.1016/j.mspro.2015.04.107
- Gervaldo, M., Funes, M., Durantini, J., Fernandez, L., Fungo, F. y Otero, L. (2010). Electrochemical polymerization of palladium (II) and free base 5,10,15,20-tetrakis(4-N,N-diphenylaminophenyl)porphyrins: Its applications as electrochromic and photoelectric materials. *Electrochimica Acta*, 55(6), 1948–1957. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.11.014
- González-Montiel, S., Sandoval-Chávez, C. I., Castillo-Moreno, M. A., Mendoza-Espinosa, D., Vásquez-Pérez, J. M., Cruz-Borbolla, J. y Salazar-Pereda, V., (2021). Coordination from heteroescorpionate ligand towards Pd(II) via Pd···Hδ–C(sp³) interaction: structural and catalytic studies. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 26, 2661–2668. DOI: 10.1002/ejic.202100351
- Jesuraj, P. J., Somasundaram, S., Kamaraj, E., Hafeez, H., Lee, C., Kim, D., Won, S. H., Shin, S. T., Song, M., Kim, C. S., Park, S. y Ryu, S. Y. (2020). Intramolecular charge transfer-based spirobifluorene-coupled heteroaromatic moieties as efficient hole transport layer and host in phosphorescent organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*, 85, 105825. DOI: 10.1016/j.orgel.2020.105825
- Kim, S., Lee, M., Hong, C., Yoon, Y., An, H., Youn, Y., Han, S., *et al.* (2020). A band-gap database for semiconducting inorganic materials calculated with hybrid functional. *Scientific Data*, 7(1). DOI: 10.1038/s41597-020-00723-8
- Liu, S., Wang, Y.-C., Chang, C.-M., Yasuda, T., Fukui, N., Maeda, H., Long, P., Nakazato, K., Jian, W.-B., Xie, W., Tsukagoshi, K. y Nishihara, H. (2020). Solution-processed organometallic quasi-two-dimensional nanosheets as a hole buffer layer for organic light-emitting devices. *Nanoscale*, 12(13), 6983–6990. DOI: 10.1039/D0NR00240B
- Pflock, S., Beyer, A., Müller, L. y Burzclaff, N. (2017). Homoleptic, di- and trivalent transition metal complexes with monoanionic N,N,O-heteroescorpionate ligands: Potential redox mediators for dye-sensitized solar cells? *Polyhedron*, 125, 34–43. DOI: 10.1016/j.poly.2016.08.011
- Popezyk, A., Aamoum, A., Migalska-Zalas, A., Płóciennik, P., Zawadzka, A., Mysliwiec, J. y Sahraoui, B. (2019). Selected organometallic compounds for third order nonlinear optical application. *Nanomaterials*, 9(2), 1–15. DOI: 10.3390/nano9020254
- Sathiskumar, S. y Balakrishnan, T. (2022). Laser damage threshold, antimicrobial efficacy and physicochemical properties of an organometallic L-proline lithium chloride monohydrate single crystal for NLO application and optoelectronic device fabrication. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(25), 20280–20292. DOI: 10.1007/s10854-022-08844-z
- Shanmuga Sundar, G. J., Ravi Kumar, S. M., Sagayaraj, P., Selvakumar, S., Shanthi, C., Sivaraj, S. y Gunaseelan, R. (2021). Structural, mechanical, thermal, electrical, second- and third-order nonlinear optical characteristics of MCBT NLO crystal for optoelectronics device and laser applications. *Bulletin of Materials Science*, 44(3). DOI: 10.1007/s12034-021-02491-6
- Smolentsev, G., Milne, C. J., Guda, A., Haldrup, K., Szlachetko, J., Vogt, M., *et al.* (2020). Taking a snapshot of the triplet excited state of an OLED organometallic luminophore using X-rays. *Nature Communications*, 11(1), 1–9. DOI: 10.1038/s41467-020-15998-z
- Song, W. L., Mao, H. T., Shan, G. G., Gao, Y., Cheng, G. y Su, Z. M. (2019). Organometallic Ir(III) Phosphors Decorated by Carbazole/Diphenylphosphoryl Units for Efficient Solution-Processable OLEDs with Low Efficiency Roll-Offs. *Inorganic Chemistry*, 58(20), 13807–13814. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b01601
- Sworakowski, J. (2018). How accurate are energies of HOMO and LUMO levels in small-molecule organic semiconductors determined from cyclic voltammetry or optical spectroscopy?. *Synthetic Metals*, 235, 125–130. DOI: 10.1016/j.synthmet.2017.11.013

- Taboukhat, S., Kichou, N., Fillaut, J. L., Alévêque, O., Waszkowska, K., Sahraoui, B., *et al.* (2020). Transition metals induce control of enhanced NLO properties of functionalized organometallic complexes under laser modulations. *Scientific Reports*, 10(1), 1–15. DOI: 10.1038/s41598-020-71769-2
- Wang, J., Li, J., Zhou, Y., Yu, C., Hua, Y., Yu, Y., Li, R., Lin, X., Chen, R., Wu, H., Xia, H., & Wang, H. L. (2021). Tuning an Electrode Work Function Using Organometallic Complexes in Inverted Perovskite Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 143(20), 7759–7768. DOI: 10.1021/jacs.1c02118
- Wong, W. Y., & Ho, C. L. (2010). Organometallic photovoltaics: A new and versatile approach for harvesting solar energy using conjugated polymetallaynes. *Accounts of Chemical Research*, 43(9), 1246–1256. DOI: 10.1021/ar1000378
- Zhou, H., Cui, X., Yuan, C., Cui, J., Shi, S. y Yin, J., (2018). Band-Gap Tuning of Organic–Inorganic Hybrid Palladium Perovskite Materials for a Near-Infrared Optoelectronics Response. *American Chemical Society Omega*, 3, 10, 13960–13966. DOI: 10.1021/acsomega.8b02012

Apéndice A.

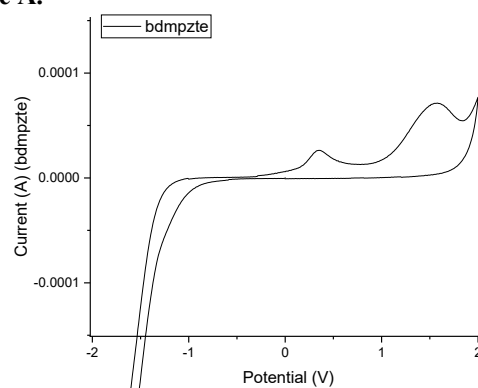


Figura 5. Voltamperograma cíclico de bdmptze.