



## Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi, caratterizzazione e proprietà  
fisiche di nuovi complessi dell'iridio(II)  
un approccio relazione struttura-proprietà  
per il design di diodi organici ad emissione  
di luce efficienti e ispirati

P. Manini, V. Criscuolo, C. T. Prontera, A. Pezzella





## Sommario

O svolta dal gruppo di ricerca della Dr Paola Manini Dipartimento di Scienze Chimiche  
 y -UnINA 7 @@ ' h ° k ö #  
 caratterizzazione strutturale e lo studio delle proprietà foto complessi di metalli di transizione  
 fosforescenti progettati prendendo ispirazione da prodotti naturali, in grado di poter essere u  
 nuovi materiali elettroluminescenti ispirati per dispositivi OLED (diodi organici ad emissione di luce)  
 ecocompatibili di nuova generazione  
 u esame delle  
 potenzialità dei nuovi materiali di sintesi nei dispositivi OLED, si inserisce in un progetto più ampio  
 riguarda la progettazione di finestre intelligenti (smart windows), una tecnologia all'avanguardia  
 fondamentale nella realizzazione di fabbricati ecofriendly in grado di abbattere i consumi energetici di  
 riscaldamento, aria condizionata ed illuminazione, e di migliorare l'isolamento termico della struttura.  
 Recentemente si sta pensando di inserire nei vetri intelligenti dei LED dispositivi da rendere tali  
 strutture dei veri e propri elementi polifunzionali. Per tali scopi necessario potersi avvalere di dispositivi  
 OLED che rispondano ai requisiti di efficienza e di durata.  
 ricerca del gruppo della Dott.ssa Paola Manini presso l'UnINA, che, con la sua esperienza nella sintesi di  
 nuovi materiali bio-elettronica, ha progettato, sintetizzato e  
 caratterizzato strutturalmente nuovi complessi con leganti bioispirati e ne ha studiato le  
 proprietà foto-fisiche sia in soluzione che in film sottili per valutarne le potenzialità come materiali  
 emettitori in dispositivi OLED.  
 I risultati ottenuti sono molto incoraggianti soprattutto se insieme a quelli riportati dal centro  
 ENEA di Portici relativi alle prestazioni dei dispositivi OLED ottenuti con i nuovi materiali di sintesi  
 dal DSC-UniNA.  
 In particolare: 1) le rese elevate sia dei ligandi sintetizzati prendendo spunto da un neurotrasmettitore  
 (5) al 70-80%  
 dei complessi caratterizzata da rese quantiche di fosforescenza elevate (fino al 70-80%) di  
 la natura dei gruppi funzionali presenti sugli stessi ligandi; 6)  
 ottenuti mediante spin coating dei complessi sintetizzati.



## 2 Descrizione delle attività svolte

### 2.1 Sintesi e caratterizzazione strutturale dei ligandi bio

h UniNA ha riguardato il design e l'assidi un set di ligandi bio eterociclica di potenziale interesse è stata selezionata la 6,7,4-diidroisochinolina facilmente ottenibile attraverso la reazione di Bischler-Napieralski a partire dal neurotrasmettitore catecolamminico dopamina (Figura 1). La reazione prevede due stadi, il primo in cui il dopamina protetto sui due gruppi ossidrilici con gruppi metilici (I); il secondo in cui ciclizza intramolecolarmente per effetto del POCl<sub>3</sub> il prodotto desiderato (II).

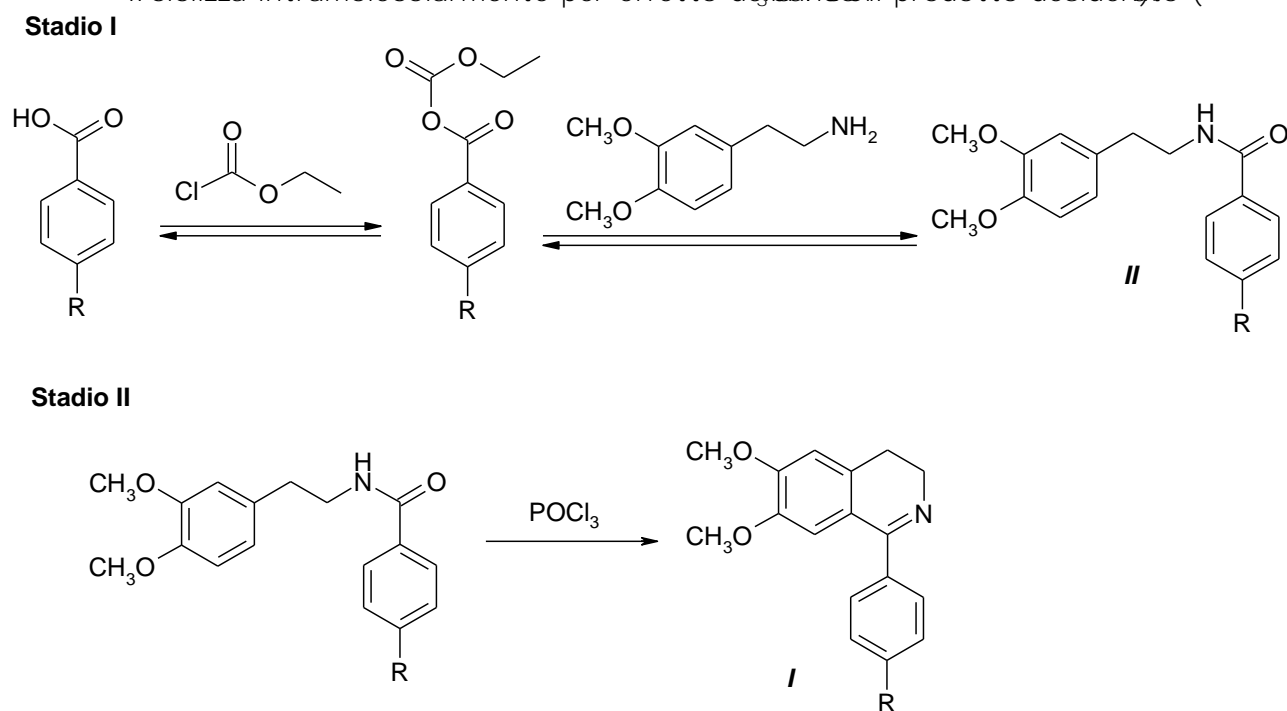
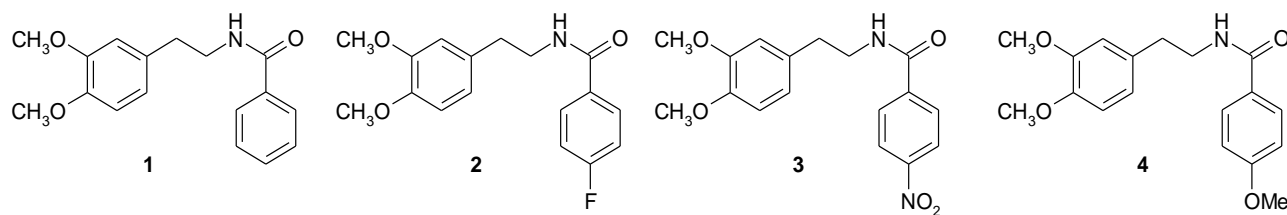


Figura 1 Reazione di Bischler-Napieralski per la sintesi di

Sulla base della reazione descritta in Figura 1, sono state sintetizzate le ammidi 1-4 a partire dalla O-dimetildopamina e dagli acidi benzoico, p-toluenico, m-toluenico e nitrobenzoico, rispettivamente, con rese del 98%, 91%, 85% e 85%. Dalle ammidi 4 sono state ottenute le corrispondenti 3,4-diidroisochinoline 5-8 con rese del 95%, 76%, 70% e 80%.





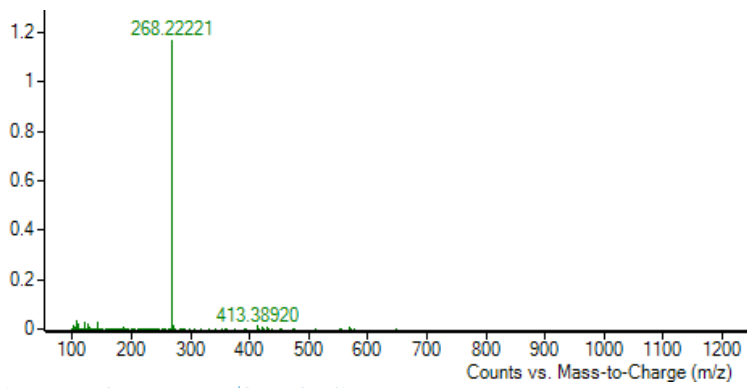


Figura4. Spettro ESIMS di 5.

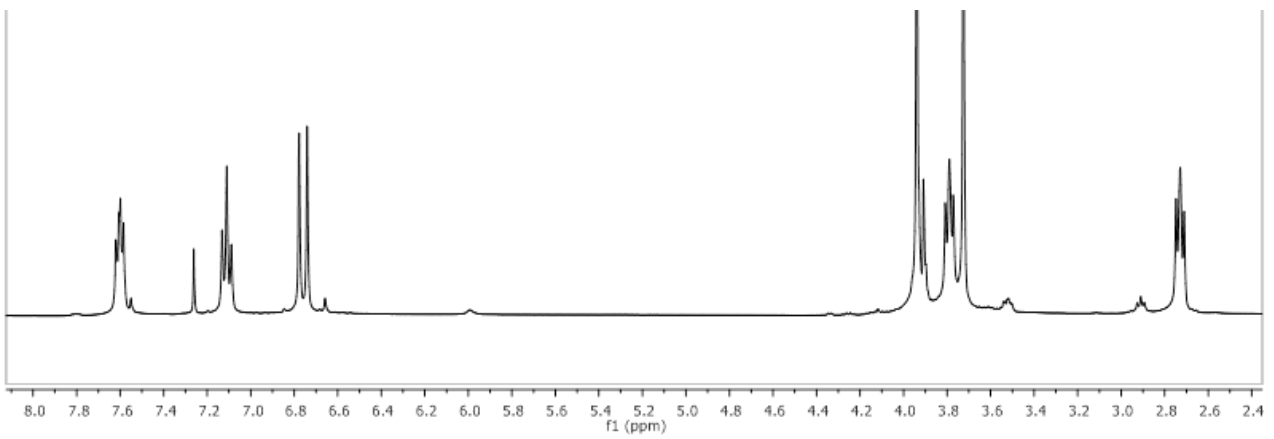


Figura5. Spettro <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) di 6.

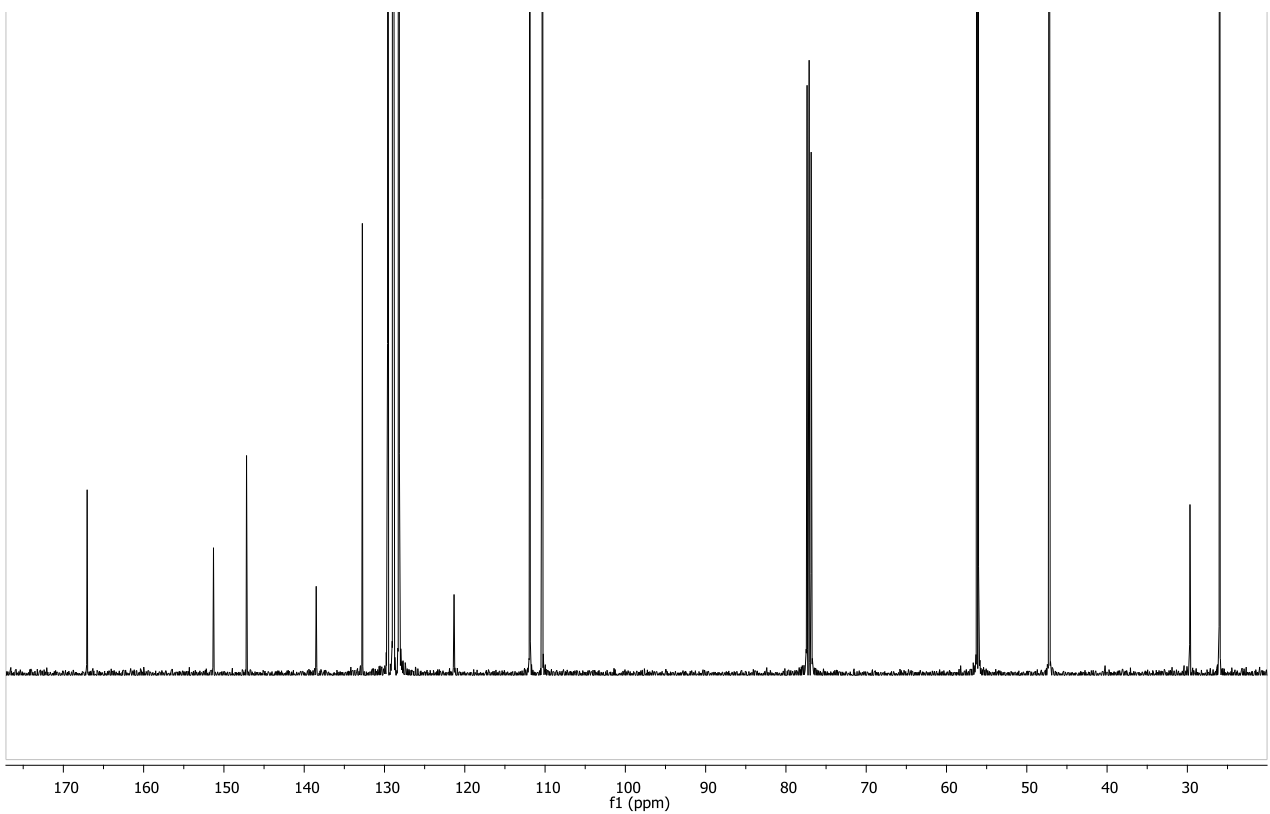


Figura6. Spettro <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) di 6.





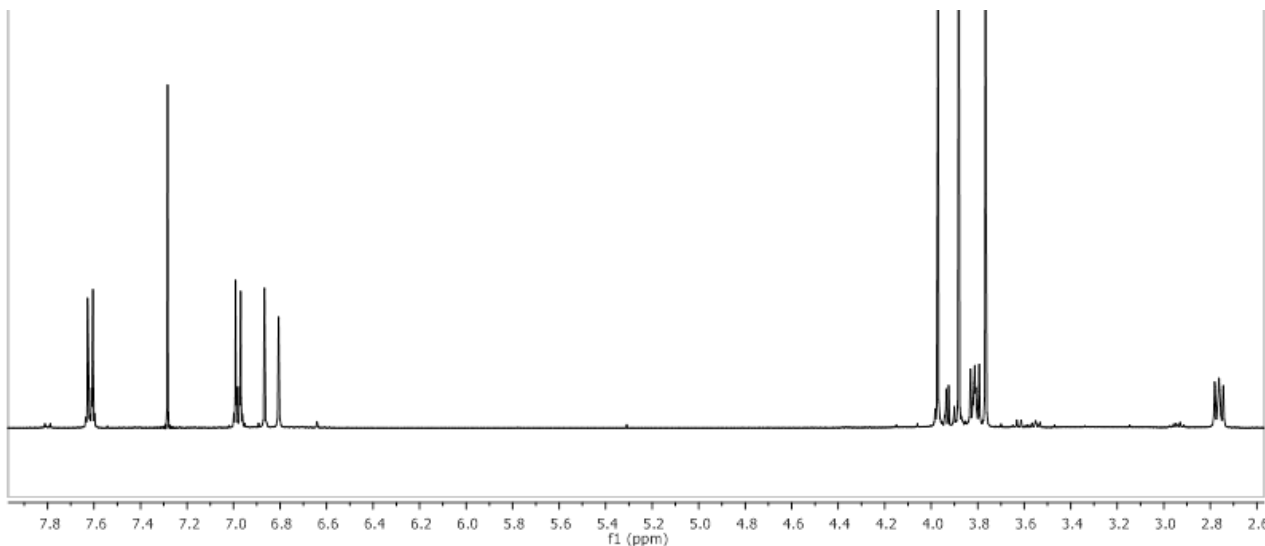


Figura10. Spettro  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) di 8.

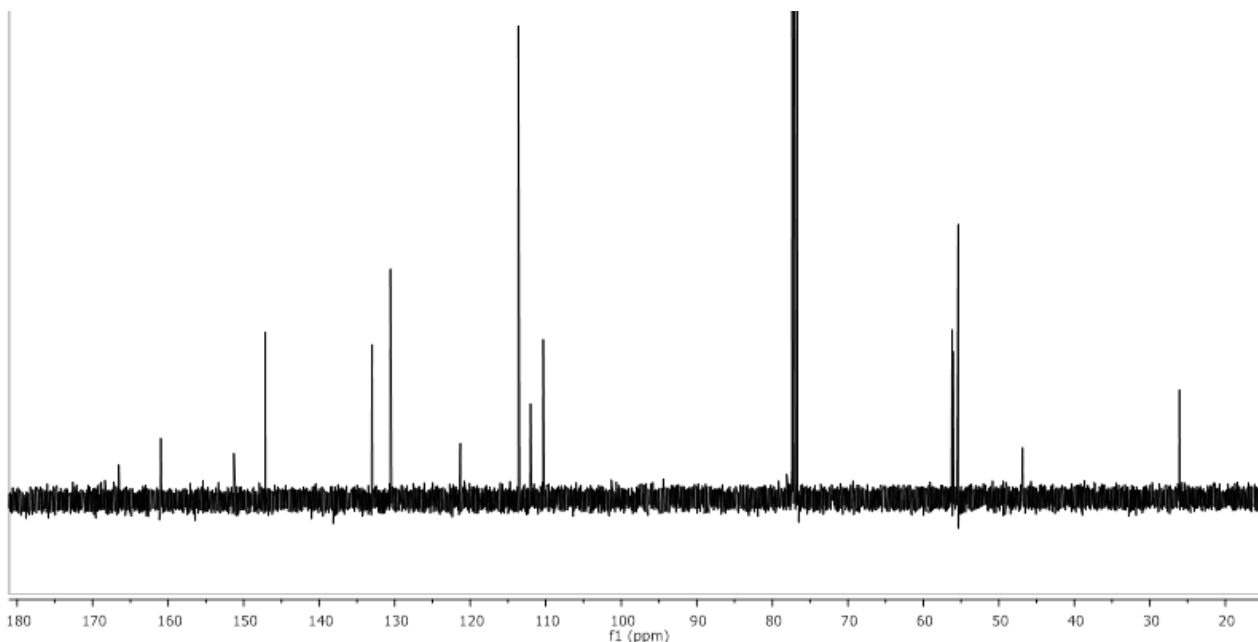


Figura11. Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) di 8.

## 2.2 o ispirati sintetizzati

Una volta ottenuti ligandi bioispirati, il passaggio successivo è stato quello di sintetizzare i relativi complessi iridici. È stata messa a punto una procedura che ha permesso di ottenere per la prima volta in un unico stadio e in rese soddisfacenti un set di tre complessi dalla formula generale  $\text{Ir}(\text{ppy})_n(\text{PhQ})_m$  (con ppy = 2-piridina e  $\text{PhQ} = 8$ -idroisochinolina) in cui n varia da 0 a 2 e m da 1 a 3 (Figura 2).

Tale procedura prevede inizialmente la formazione intermedia del complesso iridico  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  ottenuto per reazione del tricloruro di iridio con 2-piridina (Figura 13). Il complesso è stato quindi fatto reagire separatamente con ciascuno dei quattro ligandi bioispirati portando alla formazione di quattro set di tre complessi di iridio.



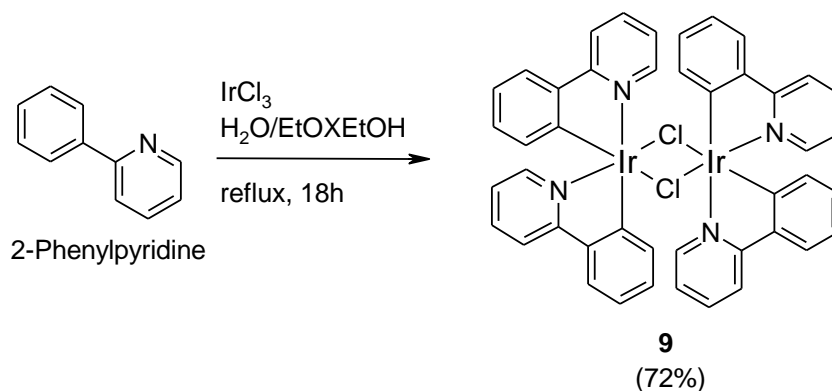


Figura13. o

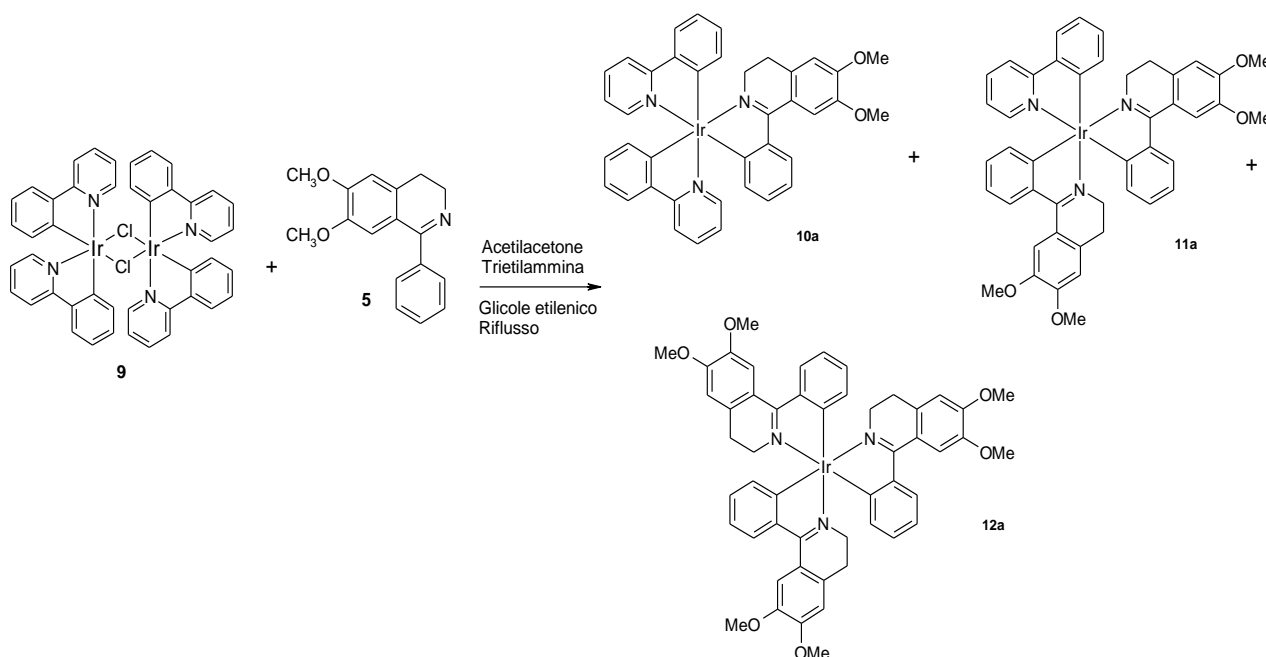


Figura14. Sintesi dei complessi bispirati 10a, 11a e 12a.

I complessi isolati sono stati quindi sottoposti a completa caratterizzazione spettroscopica mediante  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR e mediante spettrometria di massa registrata in modalità MS (Figure 5-31).

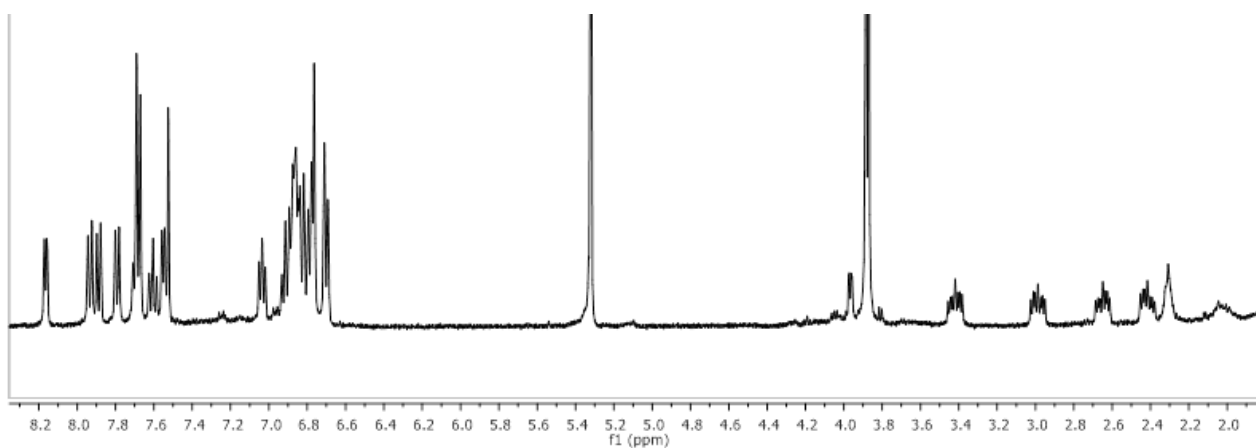


Figura15. Spettro  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) del complesso bispirato 10a.



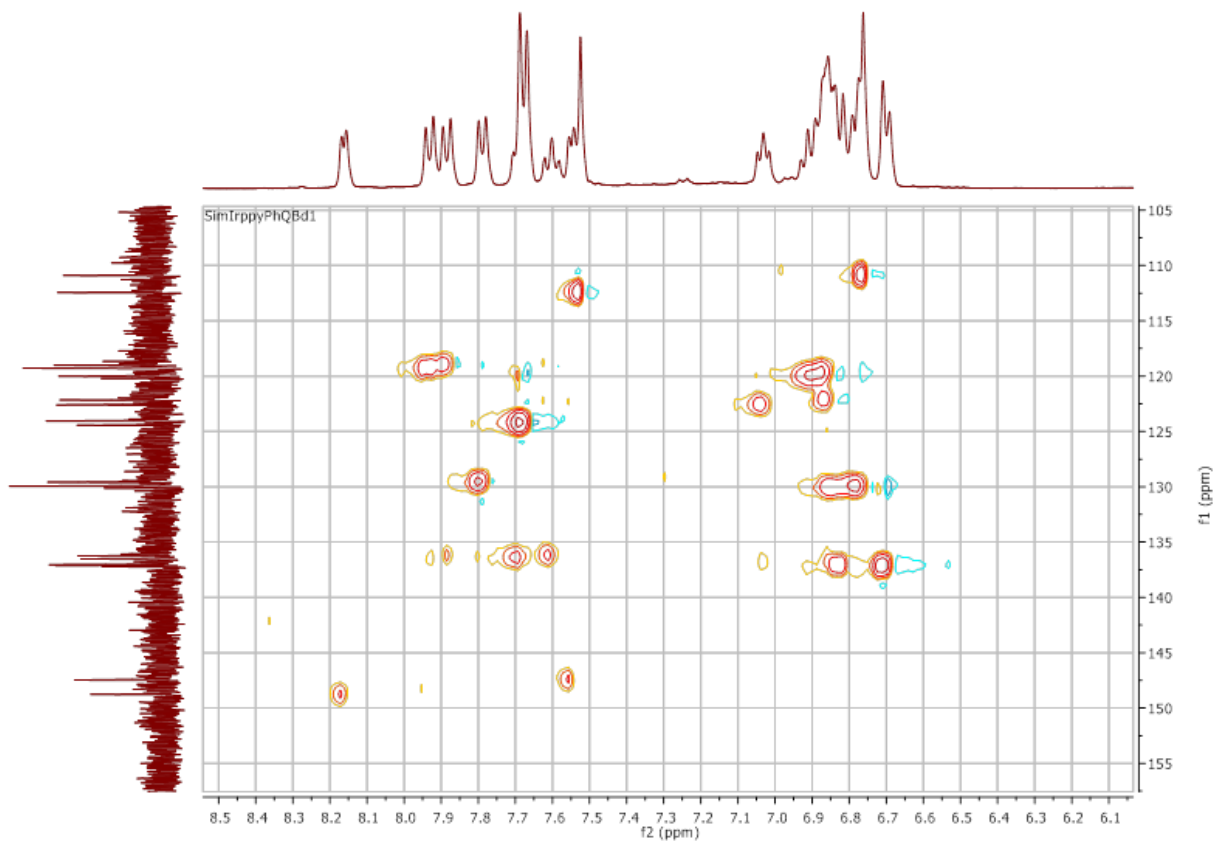


Figura18 Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HSQC (espansione  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) del complesso ispirato 10a.

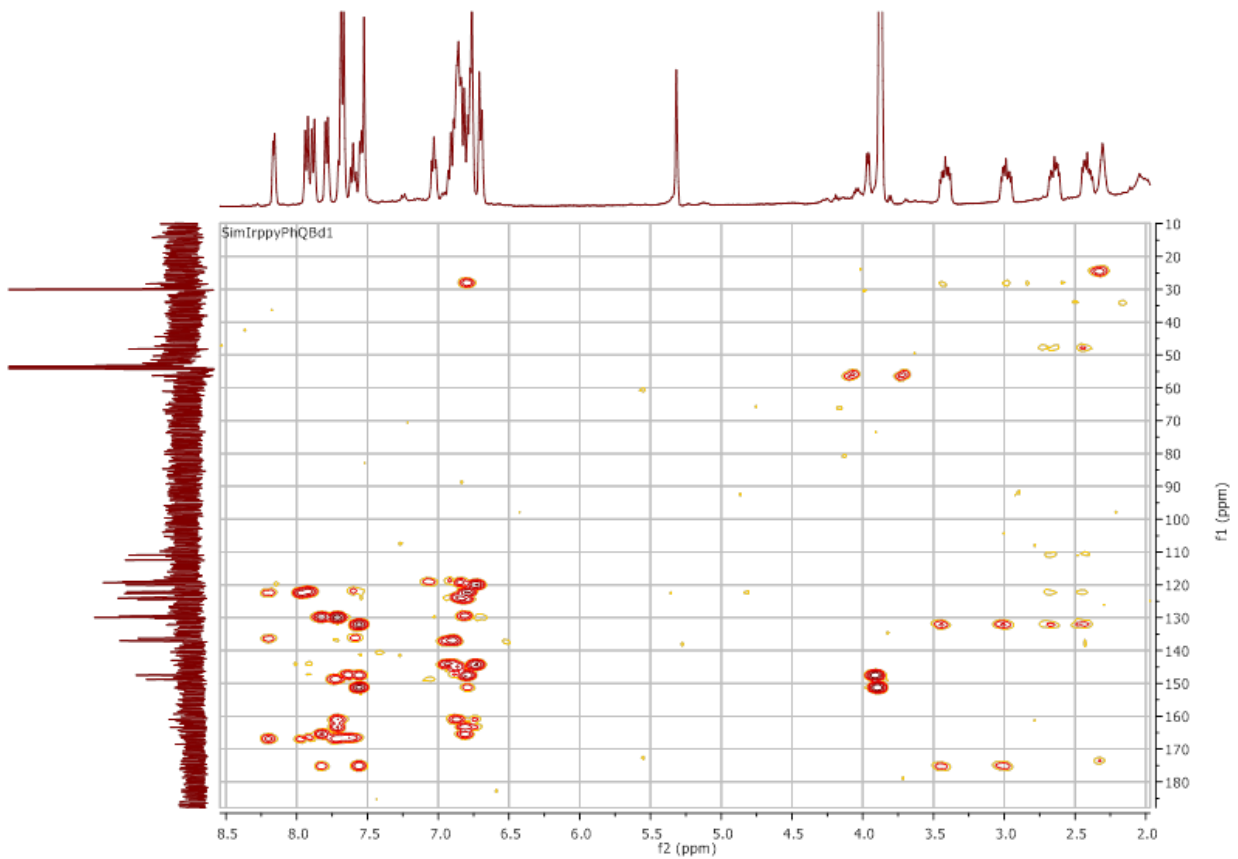


Figura19 Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\text{CD}_2$ ) del complesso ispirato 10a.



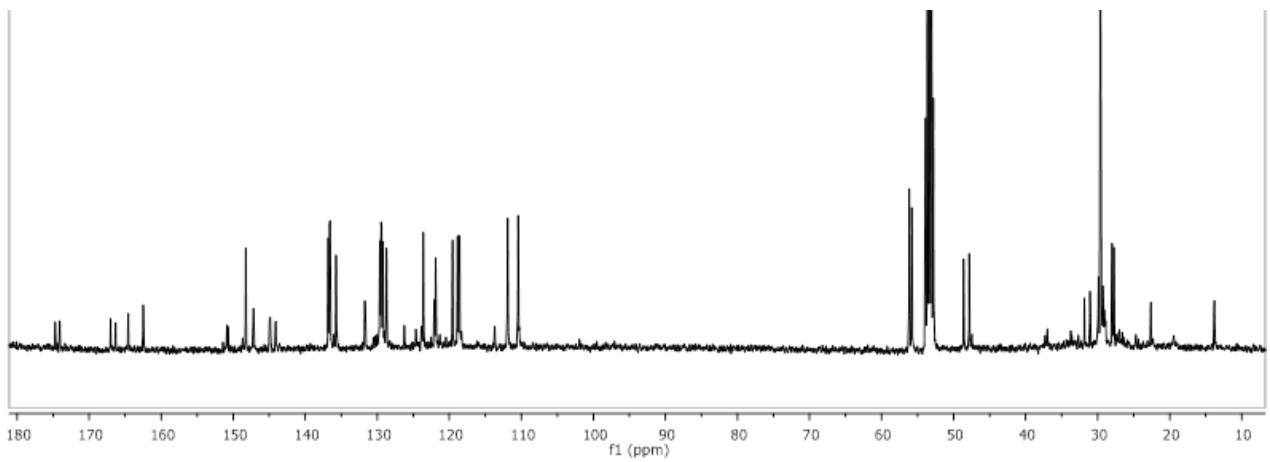


Figura 22 Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) del complesso bispirato 11a.

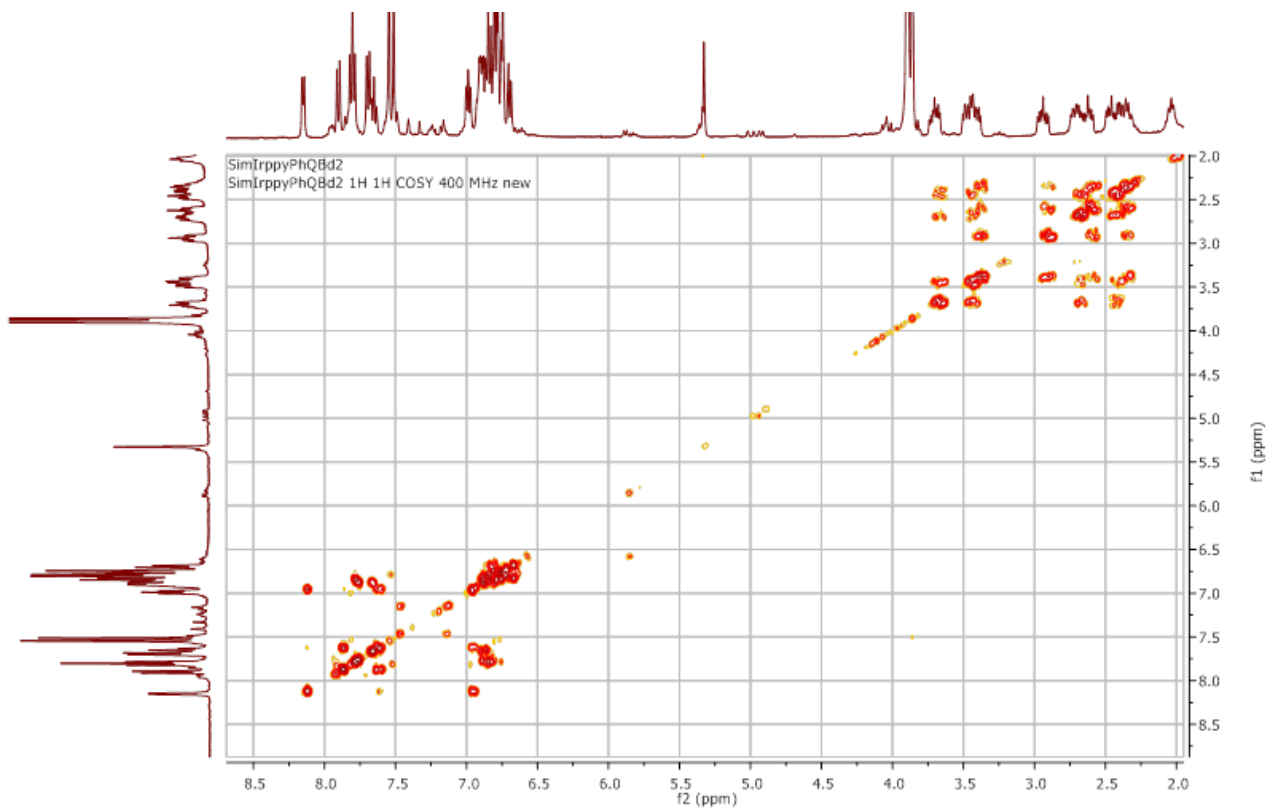


Figura 23 Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$  COSY ( $\text{CDCl}_3$ ) del complesso bispirato 11a.





















































































