



Ricerca di Sistema elettrico

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

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

SINTESI, CARATTERIZZAZIONE E PROPRIETÀ FOTO-FISICHE DI NUOVI COMPLESSI DELL'IRIDIO(III): UN APPROCCIO RELAZIONE STRUTTURA-PROPRIETÀ PER IL DESIGN DI DIODI ORGANICI AD EMISSIONE DI LUCE EFFICIENTI E BIO-ISPIRATI

P. Manini, V. Criscuolo, C. T. Prontera, A. Pezzella (Dip. Scienze Chimiche, Università Federico II di Napoli)

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

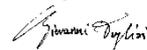
Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: "Efficienza energetica e risparmio di energia negli usi finali elettrici e interazione con altri vettori energetici"

Progetto: "Tecnologie per costruire gli edifici del futuro"

Obiettivo: "Soluzioni innovative per l'efficientamento degli edifici"

Responsabile del Progetto: Giovanni Puglisi, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Sintesi, caratterizzazione strutturale e proprietà foto-fisiche di complessi di metalli di transizione fosforescenti ispirati a prodotti naturali"*

Responsabile scientifico ENEA: Maria Grazia Maglione

Responsabile scientifico Dip. Scienze Chimiche Università degli Studi di Napoli Federico II: Paola Manini

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE DEI LIGANDI BIO-ISPIRATI.....	6
2.2 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE DEI COMPLESSI DELL'IRIDIO(III) CON I LIGANDI BIO-ISPIRATI SINTETIZZATI.....	10
2.2.1 <i>Sintesi e caratterizzazione strutturale dei complessi bio-ispirati 10a, 11a e 12a</i>	11
2.2.2 <i>Sintesi e caratterizzazione strutturale dei complessi bio-ispirati 10b, 11b e 12b</i>	21
2.2.3 <i>Sintesi e caratterizzazione strutturale dei complessi bio-ispirati 10c e 11c</i>	33
2.2.4 <i>Sintesi e caratterizzazione strutturale dei complessi bio-ispirati 10d, 11d e 12d</i>	35
2.3 ANALISI DELLE PROPRIETÀ FOTO-FISICHE DEI COMPLESSI BIO-ISPIRATI DELL'IRIDIO(III) SINTETIZZATI.....	37
2.4 DEPOSIZIONE E ANALISI MORFOLOGICA DI FILM SOTTILI DEI COMPLESSI BIO-ISPIRATI DELL'IRIDIO(III) SINTETIZZATI.....	41
3 CONCLUSIONI.....	52
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	53
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	53
6 CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO.....	54

Sommario

L'attività di ricerca svolta dal gruppo di ricerca della Dr Paola Manini del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli "Federico II" (DSC-UniNA) nell'ambito del PAR 2015 riguarda la sintesi, la caratterizzazione strutturale e lo studio delle proprietà foto-fisiche di complessi di metalli di transizione fosforescenti progettati prendendo ispirazione da prodotti naturali, in grado di poter essere utilizzati come nuovi materiali elettroluminescenti bio-ispirati per dispositivi OLED (diodi organici ad emissione di luce) eco-compatibili di nuova generazione.

Tale attività, in associazione con quella svolta dal centro ENEA di Portici e incentrata sull'esame delle potenzialità dei nuovi materiali di sintesi nei dispositivi OLED, si inserisce in un progetto più ampio che riguarda la progettazione di finestre intelligenti (smart windows), una tecnologia all'avanguardia, fondamentale nella realizzazione di fabbricati eco-friendly 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 dispositivi OLED in modo da rendere tali strutture dei veri e propri elementi polifunzionali. Per tali scopi è necessario potersi avvalere di dispositivi OLED che rispondano ai requisiti di eco- e bio-compatibilità. In questo contesto si inserisce l'attività di ricerca del gruppo della Dott.ssa Paola Manini presso il DSC-UniNA che, con la sua esperienza nella sintesi di nuovi materiali bio-ispirati per applicazioni nell'organo-elettronica, ha progettato, sintetizzato e caratterizzato strutturalmente nuovi complessi dell'iridio(III) con leganti bio-ispirati e ne ha studiato le proprietà foto-fisiche sia in soluzione che in film sottili per valutarne le potenzialità come materiale emettitore in dispositivi OLED.

I risultati ottenuti sono molto incoraggianti soprattutto se considerati insieme a quelli riportati dal centro ENEA di Portici relativi alle prestazioni dei dispositivi OLED ottenuti con i nuovi materiali di sintesi prodotti dal DSC-UniNA.

In particolare: 1) le rese elevate sia dei ligandi sintetizzati prendendo ispirazione dal neurotrasmettitore catecolaminico dopamina, sia dei relativi complessi dell'iridio(III); 2) la possibilità di ottenere i complessi su larga scala; 3) gli elevati coefficienti di estinzione molare esibiti dai complessi; 4) l'emissione nel rosso dei complessi caratterizzata da rese quantiche di fosforescenza elevate (fino allo 0.70 %); 5) la possibilità di modulare la lunghezza d'onda di emissione variando sia il rapporto tra i ligandi coinvolti nei complessi che la natura dei gruppi funzionali presenti sugli stessi ligandi; 6) l'elevata regolarità morfologica dei film ottenuti mediante spin coating dei complessi sintetizzati.

1 Introduzione

L'attività di ricerca svolta dal gruppo di ricerca della Dr Paola Manini del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli "Federico II" (DSC-UniNA) nell'ambito del PAR 2015 riguarda la sintesi, la caratterizzazione strutturale e lo studio delle proprietà foto-fisiche di complessi di metalli di transizione fosforescenti progettati prendendo ispirazione da prodotti naturali, in grado di poter essere utilizzati come nuovi materiali elettroluminescenti bio-ispirati per dispositivi OLED (diodi organici ad emissione di luce) eco-compatibili di nuova generazione.

Tale attività, in associazione con quella svolta dal centro ENEA di Portici e incentrata sull'esame delle potenzialità dei nuovi materiali di sintesi nei dispositivi OLED, si inserisce in un progetto più ampio che riguarda la progettazione di finestre intelligenti (smart windows), una tecnologia all'avanguardia, fondamentale nella realizzazione di fabbricati eco-friendly 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 dispositivi OLED in modo da rendere tali strutture dei veri e propri elementi polifunzionali. Per tali scopi è necessario potersi avvalere di dispositivi OLED che rispondano ai requisiti di eco- e bio-compatibilità. In questo contesto si inserisce l'attività di ricerca del gruppo della Dott.ssa Paola Manini presso il DSC-UniNA che, con la sua esperienza nella sintesi di nuovi materiali bio-ispirati per applicazioni nell'organo-elettronica, ha progettato, sintetizzato e caratterizzato strutturalmente nuovi complessi di metalli di transizione con leganti bio-ispirati e ne ha studiato le proprietà foto-fisiche sia in soluzione che in film sottili per valutarne le potenzialità come materiale emettitore in dispositivi OLED.

Nell'ultimo decennio i complessi dei metalli di transizione sono stati oggetto di nuovo interesse per le loro proprietà elettrochimiche e foto-fisiche che li rendono validi candidati come emettitori organici fosforescenti in dispositivi elettroluminescenti.¹ Particolare attenzione è stata rivolta ai complessi dell'iridio(III) perché: a) le proprietà foto-fisiche dei complessi possono essere modulate in maniera selettiva; b) posseggono stati redox accessibili e stabili; c) esibiscono una migliore stabilità rispetto agli altri complessi di metalli di transizione; d) esibiscono tempi di vita degli stati di tripletto più bassi; e) mostrano forti accoppiamenti spin-orbita che consentono efficienti "inter-system crossing" (ISC) tra gli stati di singoletto eccitato e gli stati di tripletto portando ad alte rese di fosforescenza. Nel complesso questi dati mettono in evidenza l'elevata efficienza degli dispositivi OLEDs realizzati con complessi dell'iridio proponendoli come valida alternativa ai più comuni emettitori di natura inorganica.

Sulla base di tali presupposti l'attività di ricerca di DSC-UniNA è stata basata su:

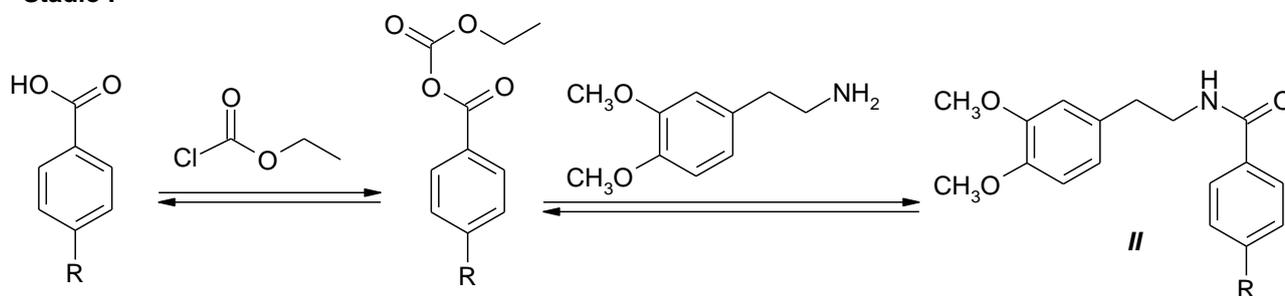
- Sintesi di un nuovo set di ligandi bio-ispirati a struttura 1-fenil-6,7-diidrossi-3,4-diidroisochinolinica (PhQR) variamente sostituiti sul sostituente fenilico con gruppi elettron-attrattori e elettron-donatori, ottenuti a partire dal neurotrasmettitore catecolamminico dopamina;
- Caratterizzazione strutturale e foto-fisica dei ligandi ottenuti;
- Sintesi dei complessi dell'iridio(III) a struttura $\text{Ir}(\text{ppy})_n(\text{PhQR})_m$ (ppy = 2-fenilpiridina; $n = 0, 1, 2$; $m = 1, 2, 3$) ottenuti impiegando come ligandi cicloallantanti le fenilisoquinoline (PhQR) precedentemente sintetizzate;
- Caratterizzazione strutturale e foto-fisica dei complessi ottenuti;
- Studio del ruolo dei sostituenti e della stechiometria dei complessi sulle proprietà di questi ultimi;
- Realizzazione e caratterizzazione morfologica dei film sottili dei complessi sintetizzati: un approccio preliminare verso la realizzazione di dispositivi OLEDs eco-compatibili con i nuovi materiali di sintesi.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sintesi e caratterizzazione strutturale dei ligandi bio-ispirati

Primo obiettivo dell'attività sperimentale del DSC-UniNA ha riguardato il design e la sintesi di un set di ligandi bio-ispirati da impiegare per la formazione dei complessi dell'iridio(III). Come piattaforma eterociclica di potenziale interesse è stata selezionata la 6,7-dimetossi-3,4-diidroisochinolina **I**, 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 derivato della dopamina protetto sui due gruppi ossidrilici con gruppi metilici viene trattato con l'etilcloroformiato e con un derivato dell'acido benzoico variamente sostituito sull'anello aromatico per formare l'ammide **II**; il secondo in cui l'ammide **II** ciclizza intramolecolarmente per effetto della POCl_3 dando il prodotto desiderato (**I**).²

Stadio I



Stadio II

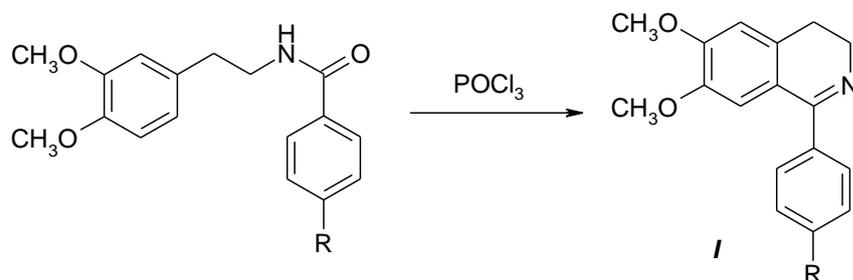
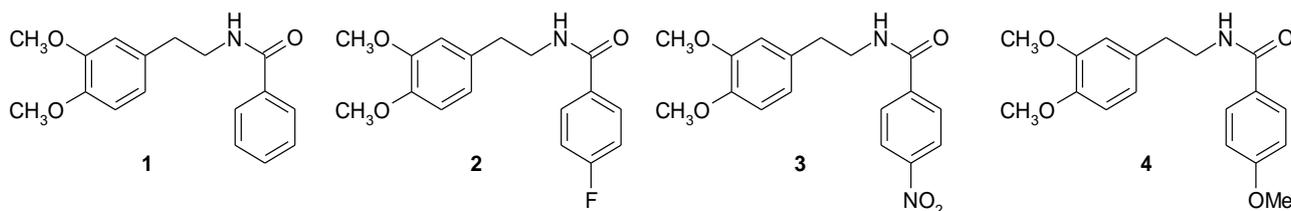
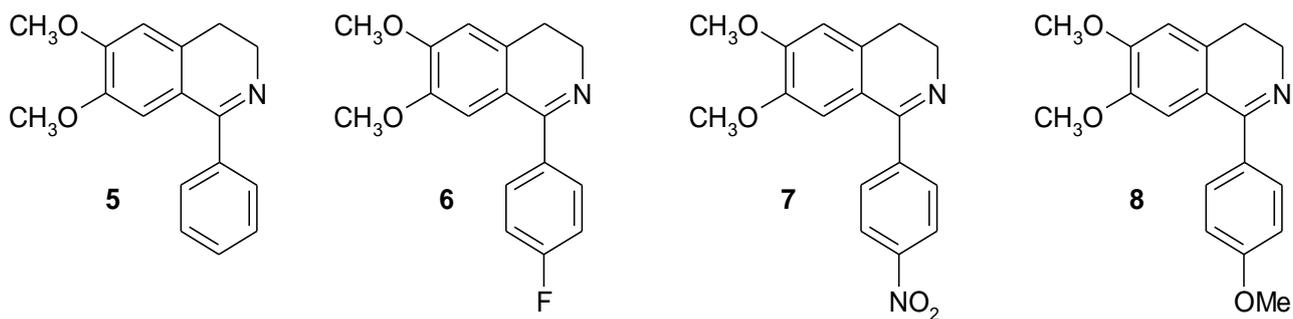


Figura 1. Reazione di Bischler-Napieralski per la sintesi di **I**.

Sulla base della reazione descritta in Figura 1, sono state sintetizzate le ammidi **1-4** a partire dalla *O,O*-dimetildopamina e dagli acidi benzoico, 4-fluorobenzoico, 4-nitrobenzoico e 4-metossibenzoico, rispettivamente, con rese del 98%, 91%, 94% e 85%. Dalle ammidi **1-4** sono state ottenute le corrispondenti 3,4-diidroisochinoline **5-8** con rese del 95%, 76%, 70% e 80%





I ligandi bio-ispirati sintetizzati sono stati quindi sottoposti a completa caratterizzazione spettroscopica mediante ^1H e ^{13}C NMR e spettrometria di massa registrata in modalità ESI⁺ - MS, qui di seguito riportate nelle Figure 2-11.

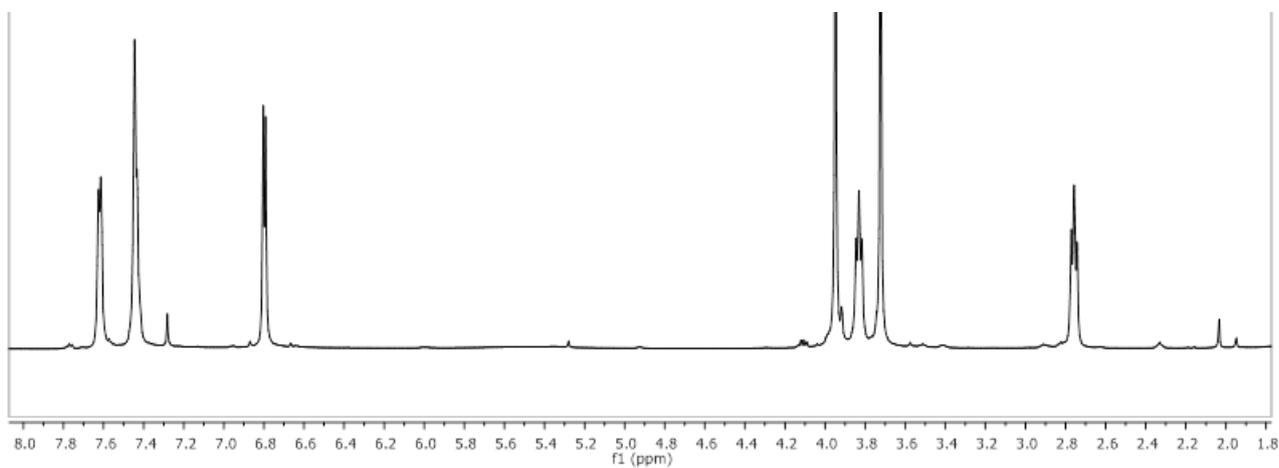


Figura 2. Spettro ^1H NMR (CDCl_3) di 5.

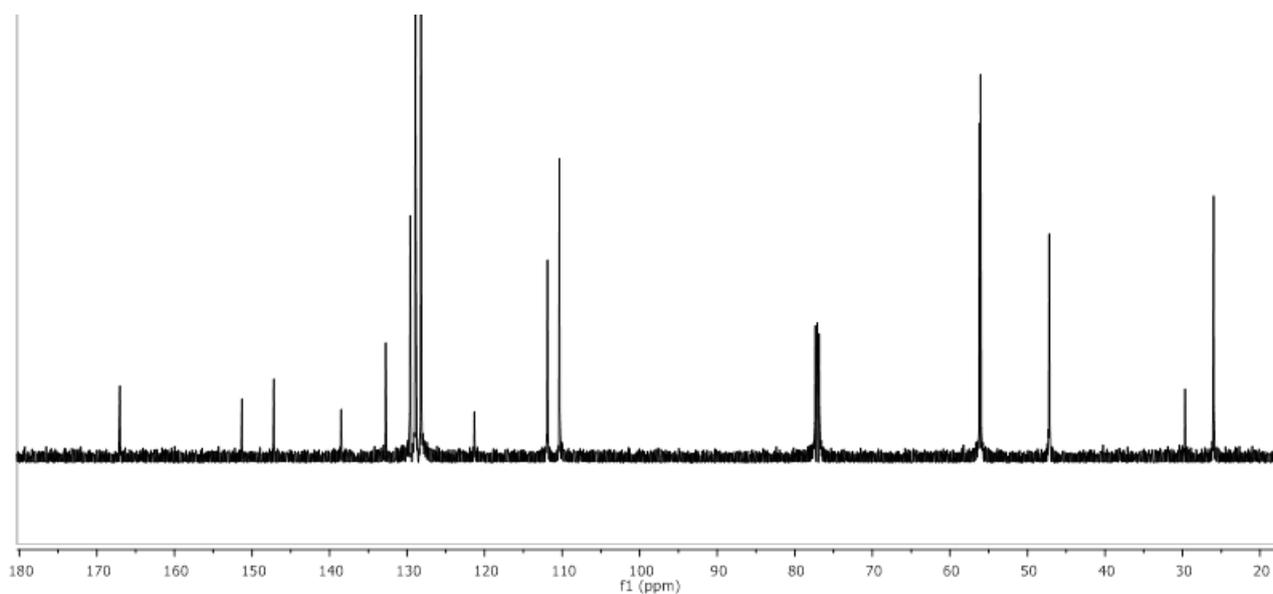


Figura 3. Spettro ^{13}C NMR (CDCl_3) di 5.

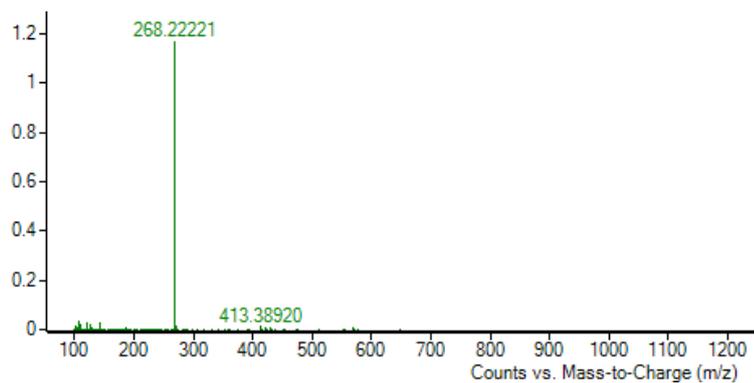


Figura 4. Spettro ESI⁺ - MS di 5.

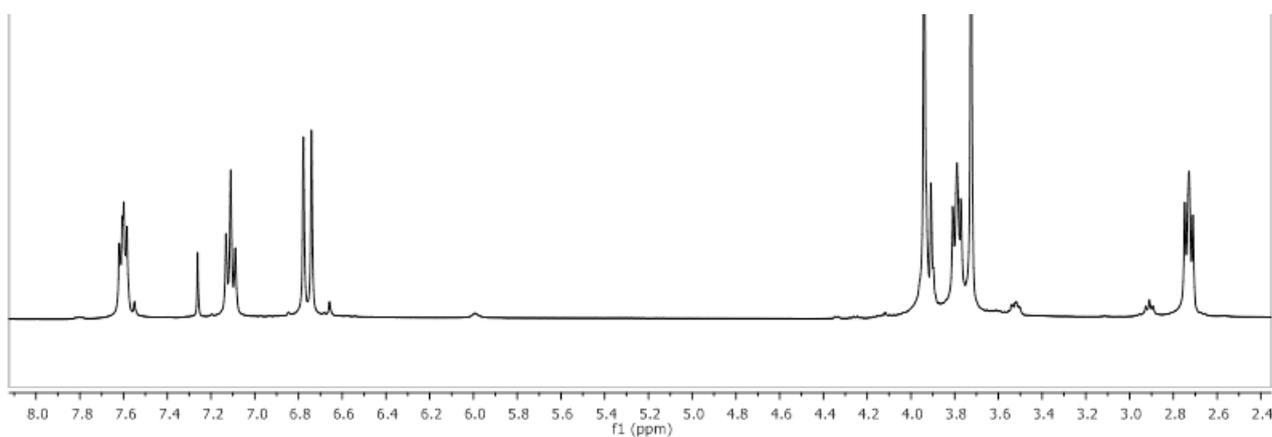


Figura 5. Spettro ¹H NMR (CDCl₃) di 6.

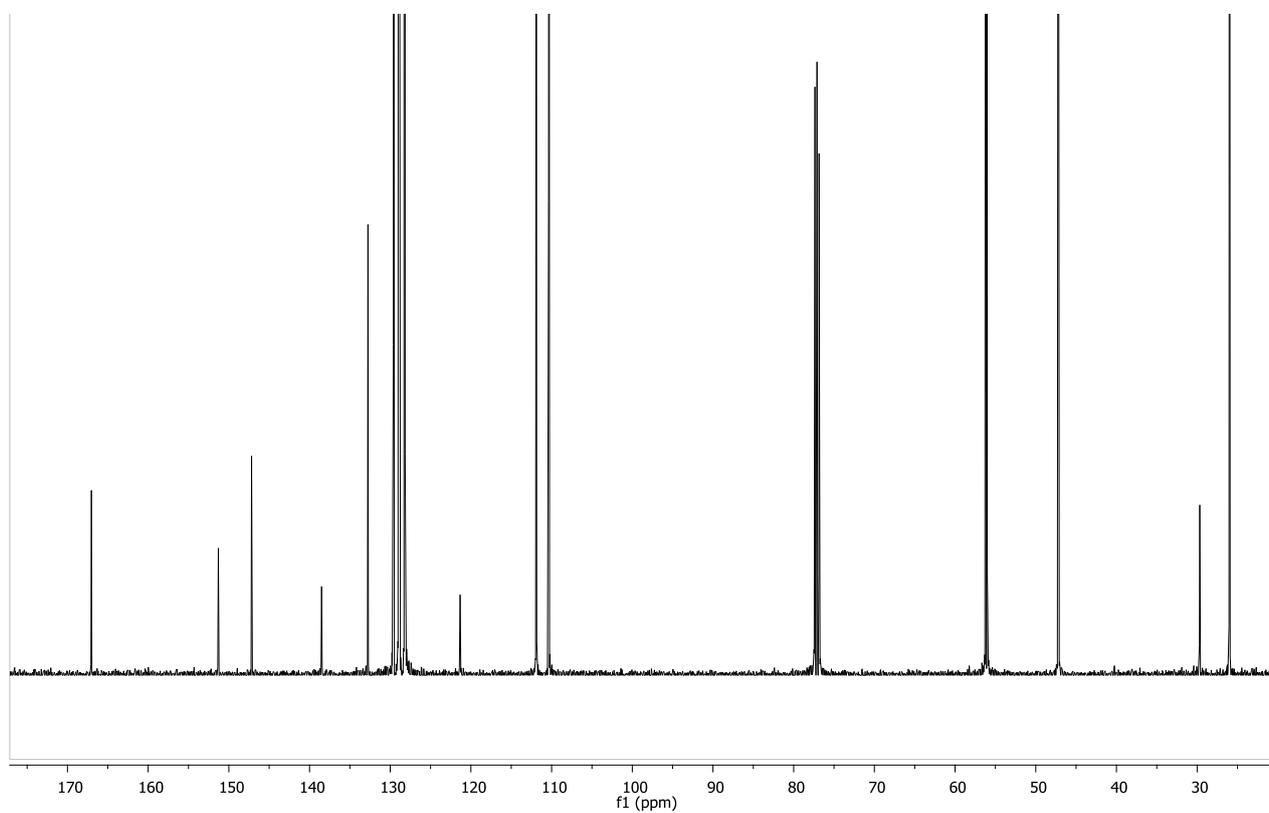


Figura 6. Spettro ¹³C NMR (CDCl₃) di 6.

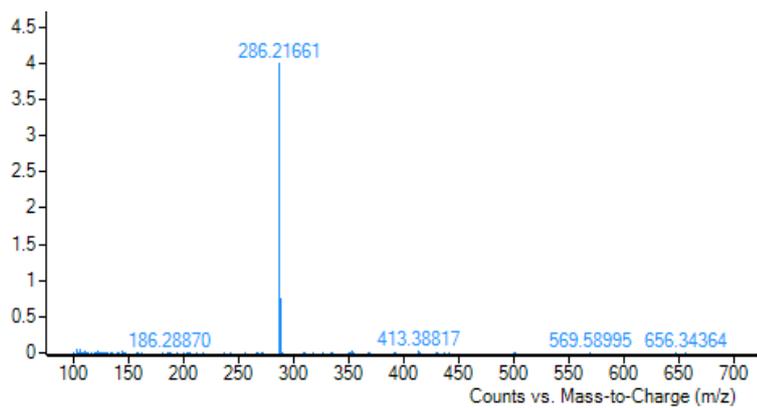


Figura 7. Spettro ESI⁺ - MS di 6.

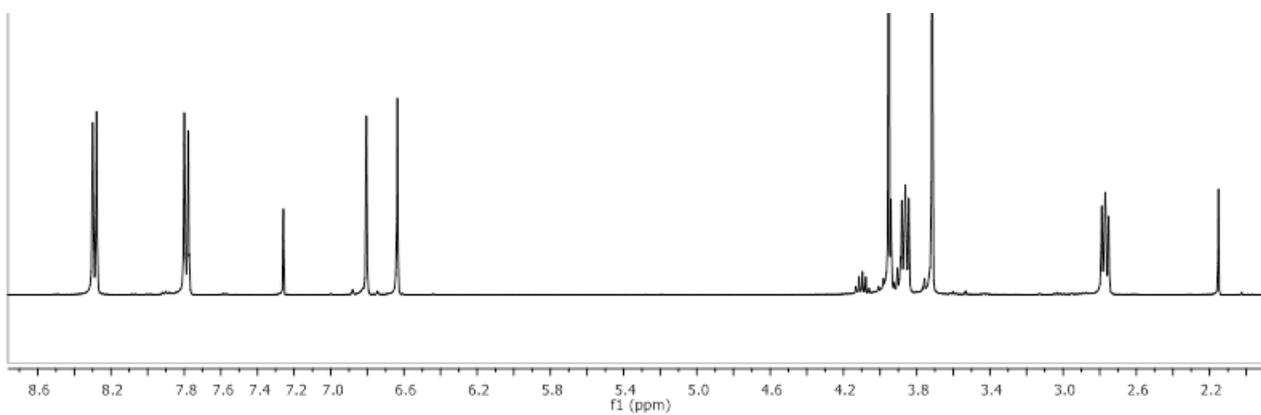


Figura 8. Spettro ¹H NMR (CDCl₃) di 7.

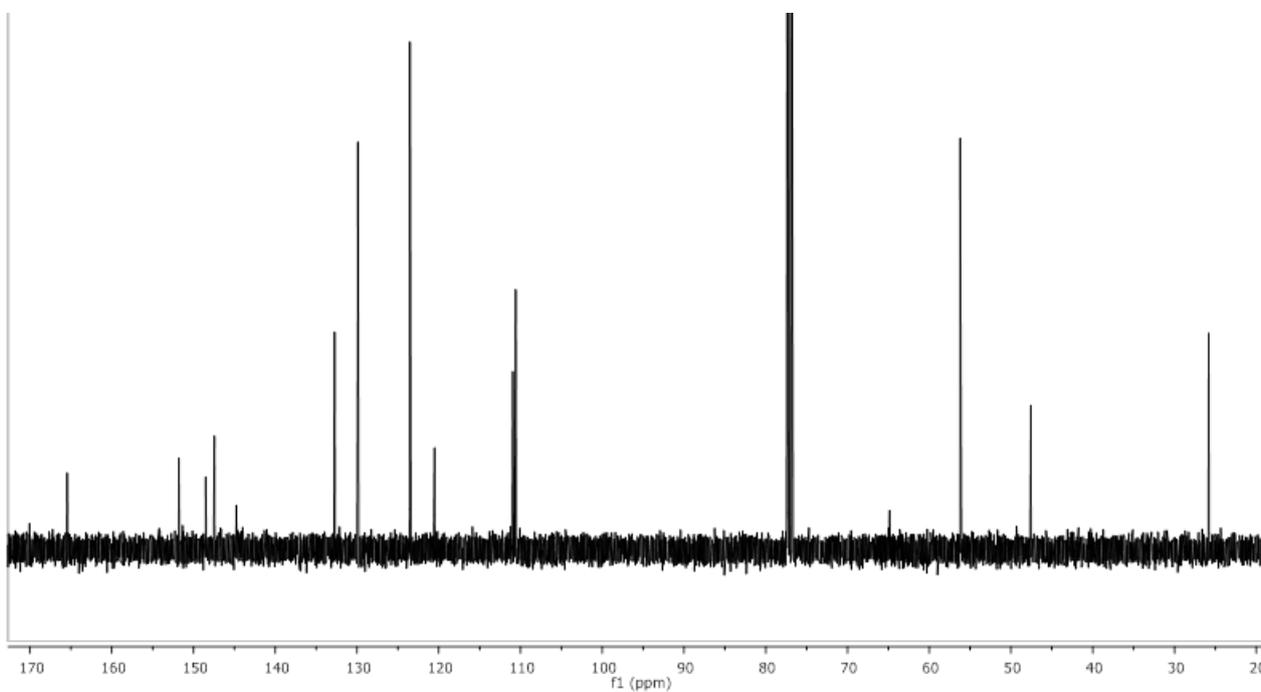


Figura 9. Spettro ¹³C NMR (CDCl₃) di 7.

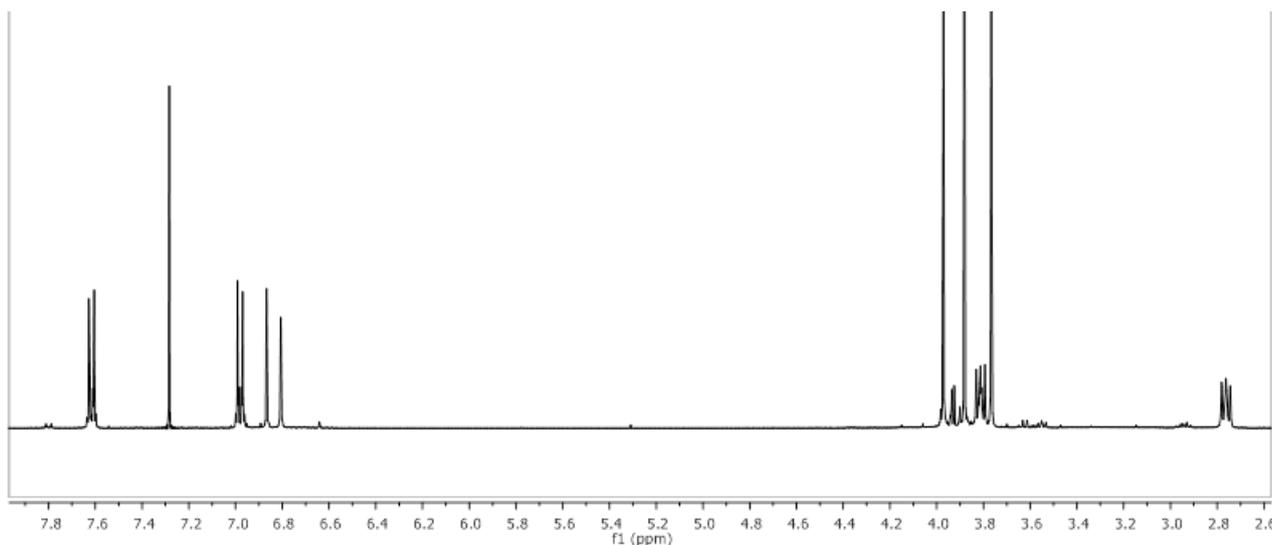


Figura 10. Spettro ^1H NMR (CDCl_3) di **8**.

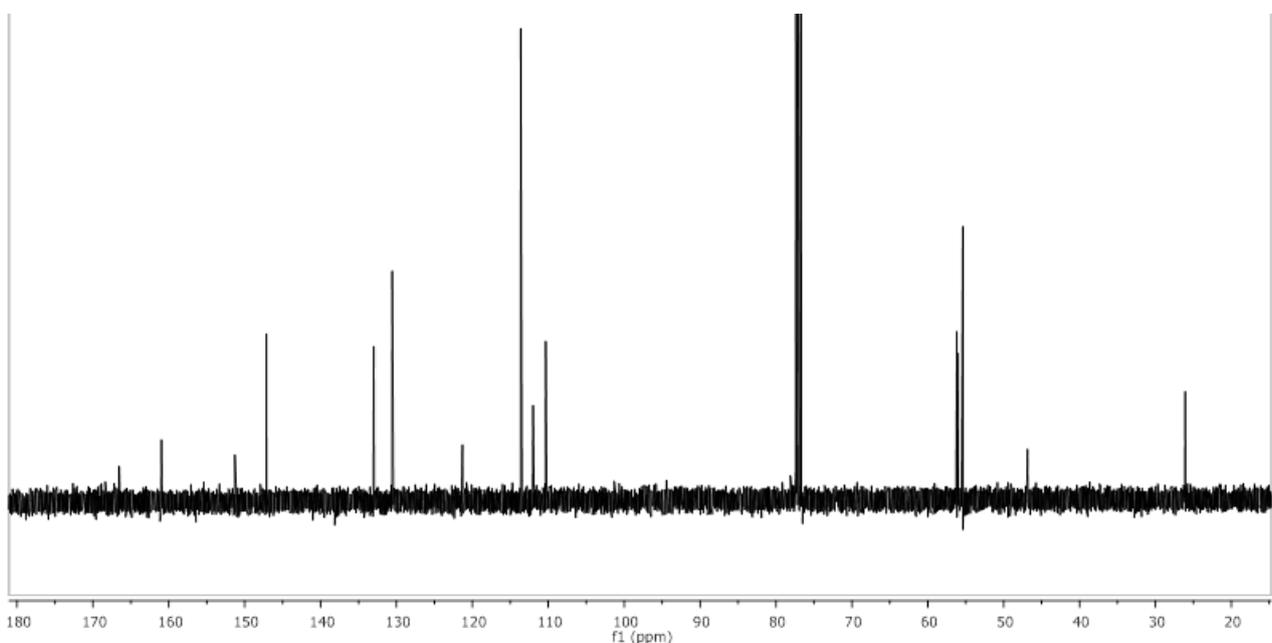


Figura 11. Spettro ^{13}C NMR (CDCl_3) di **8**.

2.2 Sintesi e caratterizzazione strutturale dei complessi dell'iridio(III) con i ligandi bio-ispirati sintetizzati

Una volta ottenuti i ligandi bio-ispirati, il passaggio successivo è stato quello di sintetizzare i relativi complessi dell'iridio(III). A tale scopo è stata messa a punto una procedura che ha permesso di ottenere per la prima volta in un unico stadio e con rese soddisfacenti un set di tre complessi dalla formula generale $\text{Ir}(\text{ppy})_n(\text{PhQ})_m$ (con ppy = 2-fenilpiridina e PhQ = 3,4-diidroisochinolina) in cui n varia da 0 a 2 e m da 1 a 3 (Figura 12).

Tale procedura prevede inizialmente la formazione intermedia del complesso a ponte dell'iridio **9** ottenuto per reazione del tricloruro di iridio con la 2-fenilpiridina (Figura 13). Il complesso **9** è stato quindi fatto reagire separatamente con ciascuno dei quattro ligandi bio-ispirati portando alla formazione dei quattro set di tre complessi dell'iridio(III).³

2.2.1 Sintesi e caratterizzazione strutturale dei complessi bio-ispirati **10a**, **11a** e **12a**

Per sintetizzare i complessi bio-ispirati **10a**, **11a** e **12a**, il complesso a ponte **9** è stato trattato con 2 equivalenti molarli di acetilacetone e di trietilammina e con un eccesso della 3,4-diidrofensilisoquinolina **5** in presenza di glicole etilenico (Figura 14). La reazione è stata condotta a refluxo per 48 ore sotto flusso di argon; successivamente è stata portata a temperatura ambiente, acidificata con acido cloridrico 1 M e centrifugata. Il precipitato così recuperato è stato ripreso in cloroformio e purificato mediante cromatografia liquida su gel di silice (eluente cicloesano/acetato di etile 7:3 v/v). In questo modo è stato possibile isolare i complessi **10a**, **11a** e **12a** in forma pura e con rese del 35%, 30% e 10%, rispettivamente.

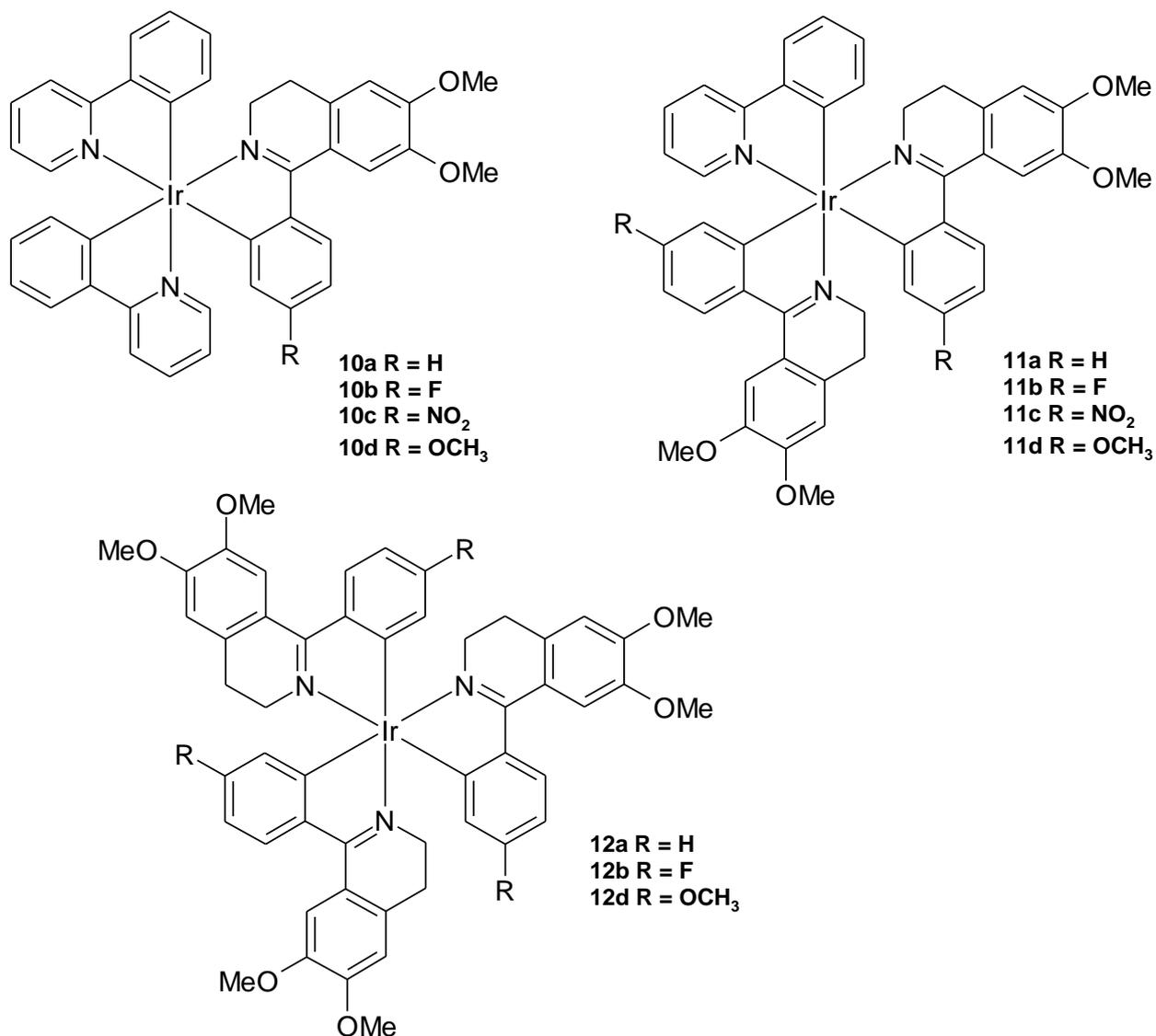


Figura 12. Formule generali delle tre tipologie di complessi dell'iridio(III) sintetizzate.

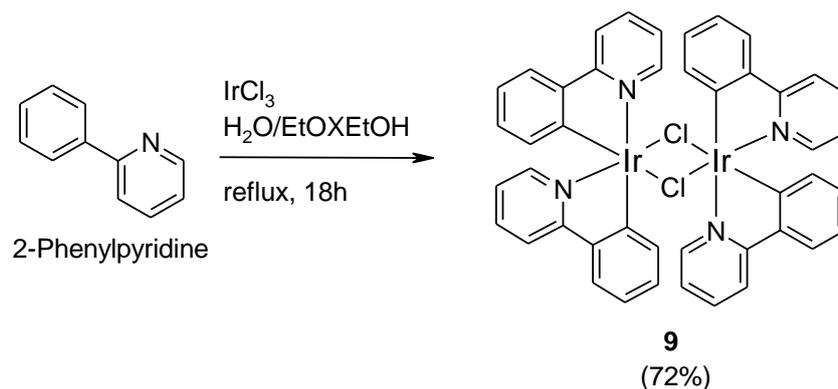


Figura 13. Sintesi del complesso a ponte dell'iridio **9**.

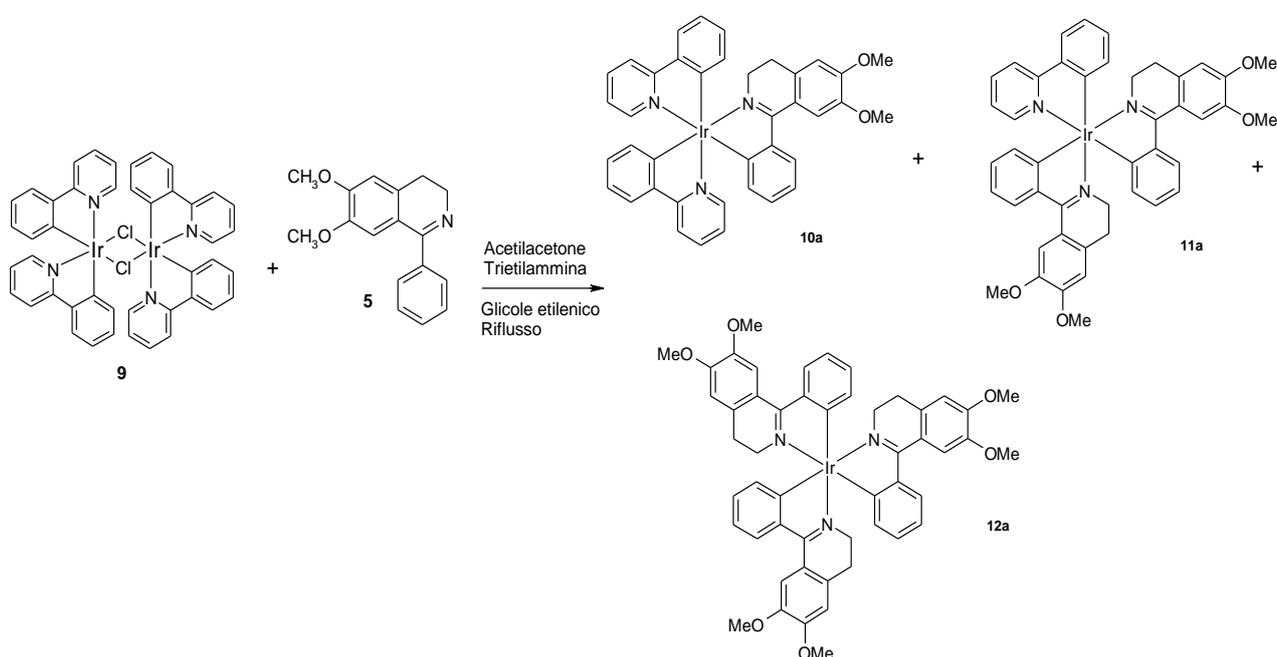


Figura 14. Sintesi dei complessi bio-ispirati **10a**, **11a** e **12a**.

I complessi isolati sono stati quindi sottoposti a completa caratterizzazione spettroscopica mediante ^1H e ^{13}C NMR e mediante spettrometria di massa registrata in modalità ESI^+ - MS (Figure 15-31).

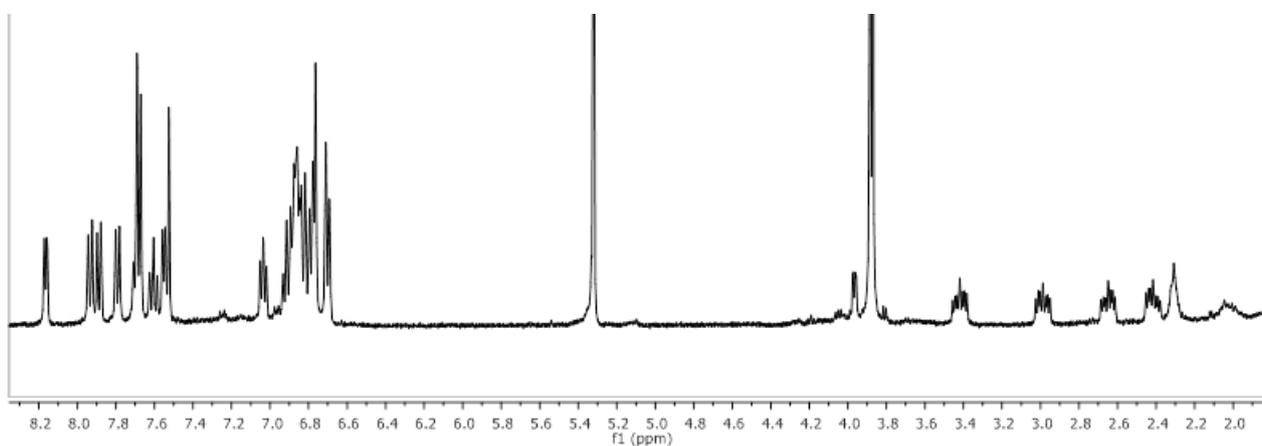


Figura 15. Spettro ^1H NMR (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato **10a**.

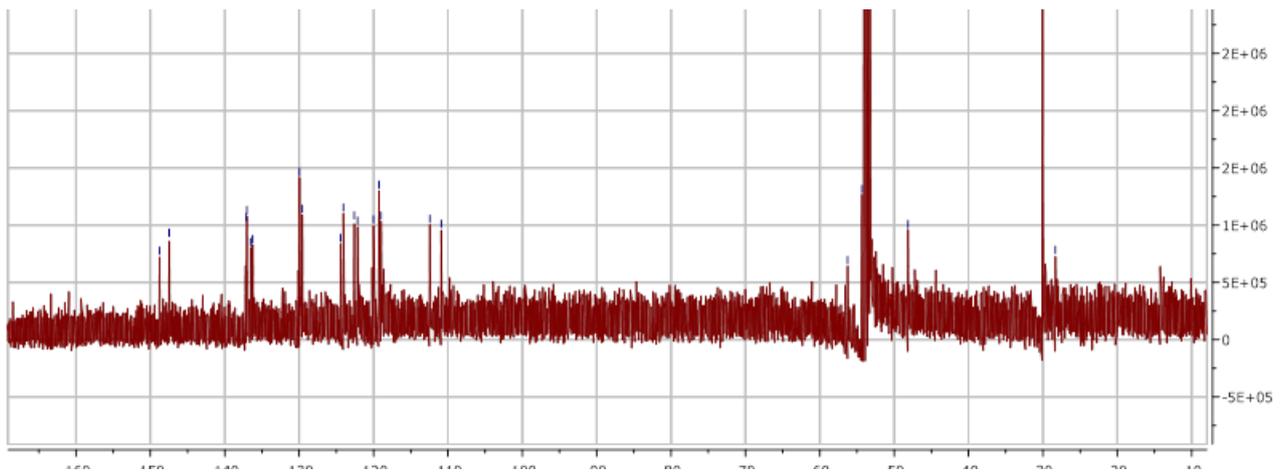


Figura 16. Spettro ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 10a.

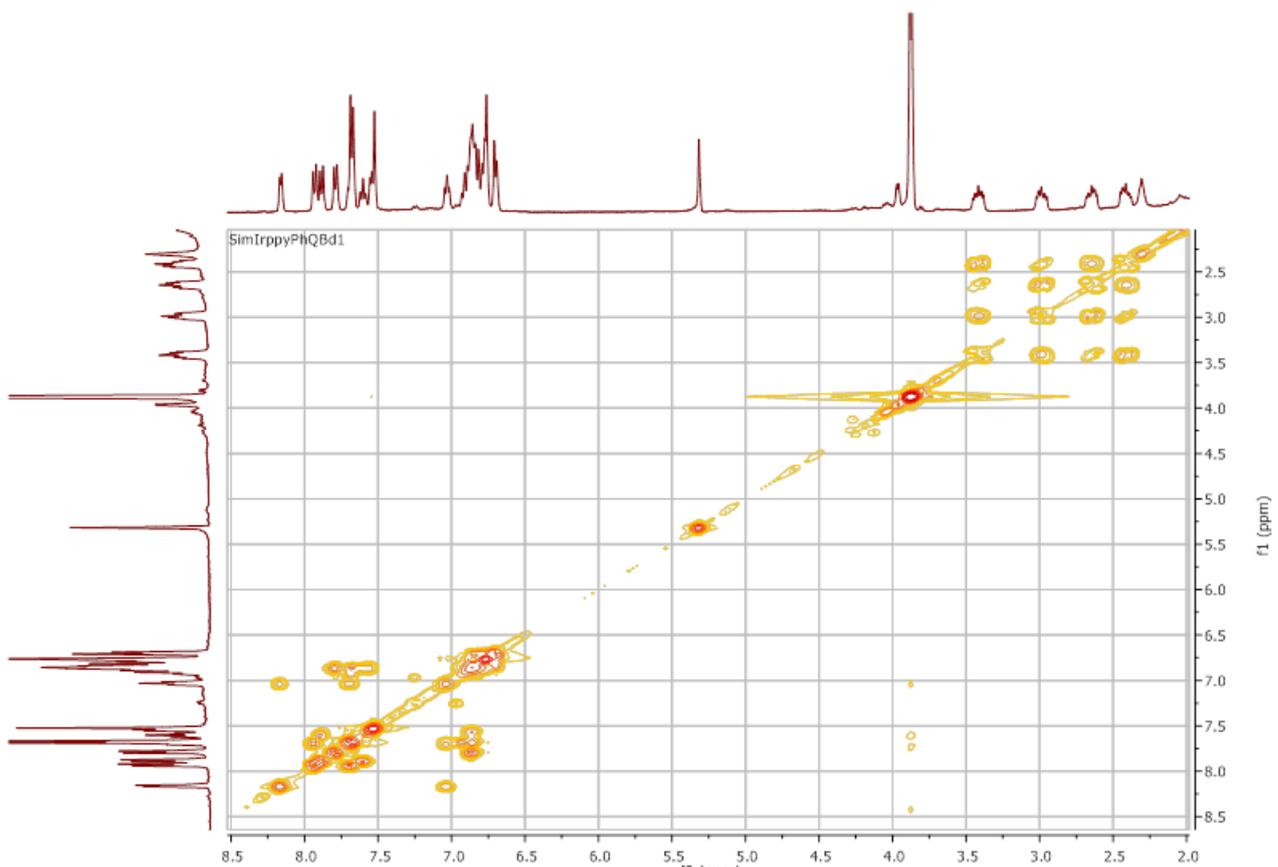


Figura 17. Spettro ^1H , ^1H COSY (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 10a.

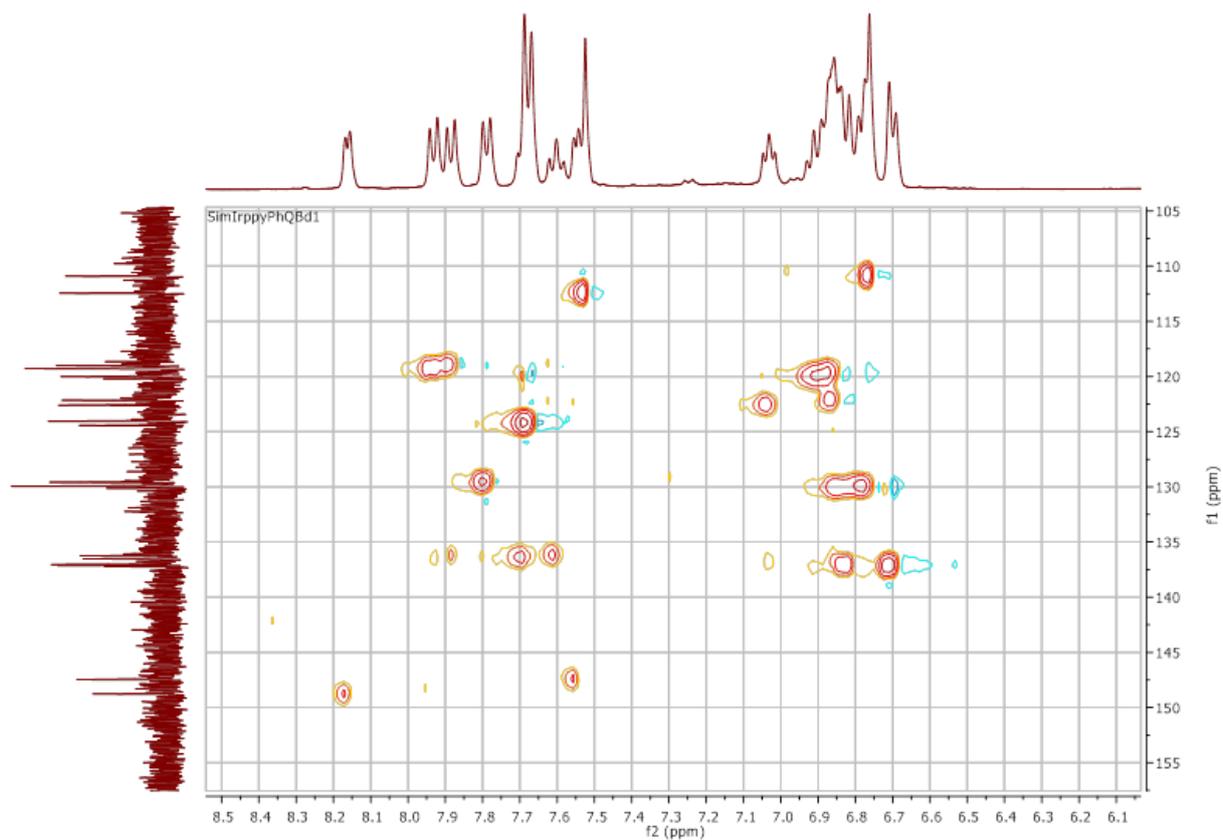


Figura 18. Spettro ^1H , ^{13}C HSQC (espansione, CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 10a.

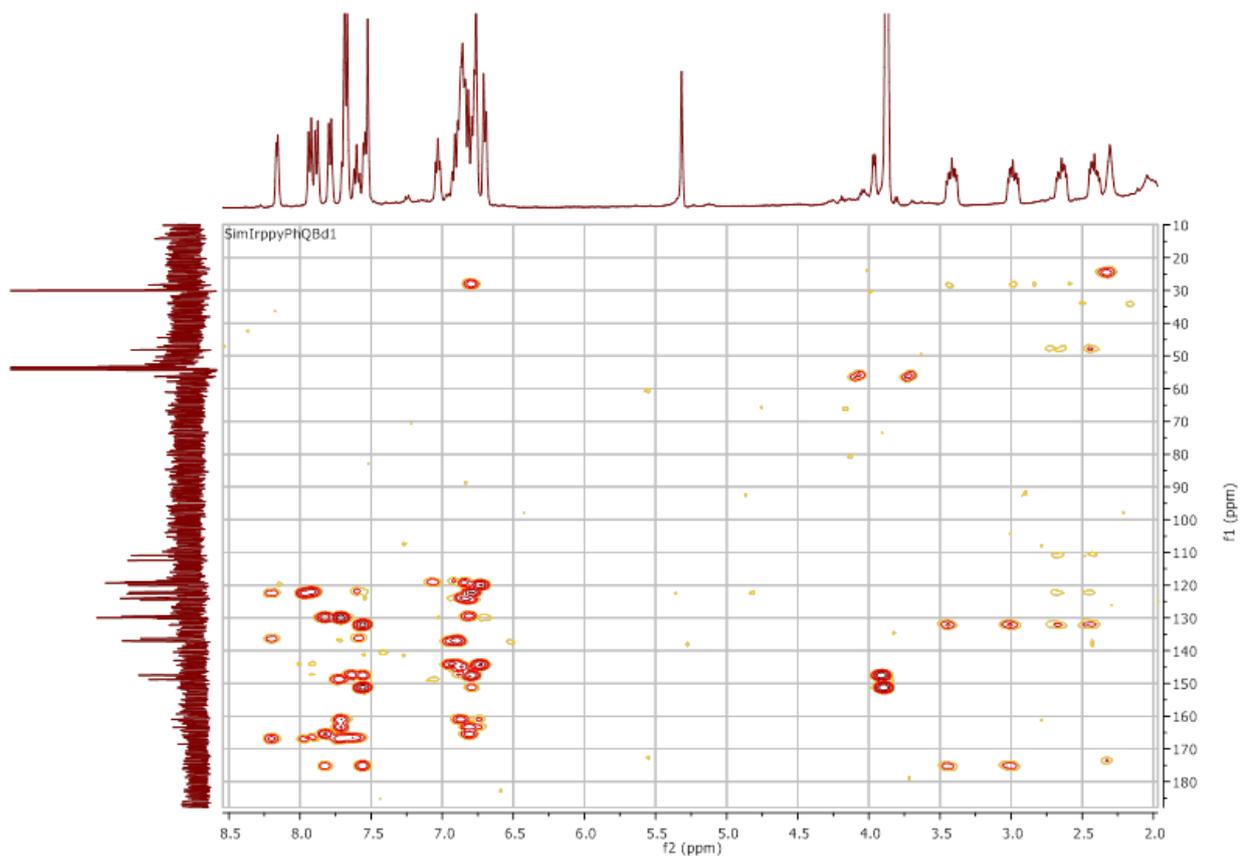


Figura 19. Spettro ^1H , ^{13}C HMBC (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 10a.

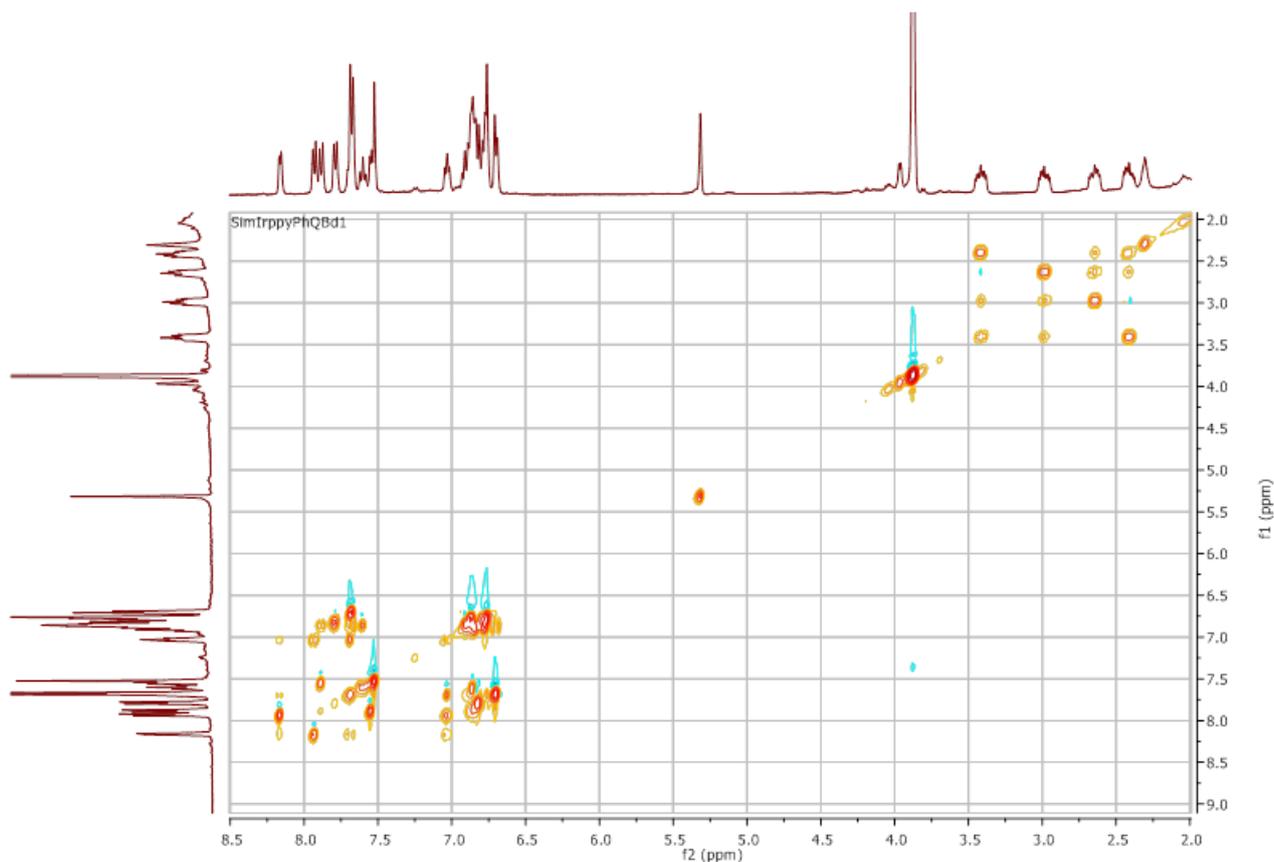


Figura 20. Spettro NOESY (CD₂Cl₂) del complesso bio-ispirato 10a.

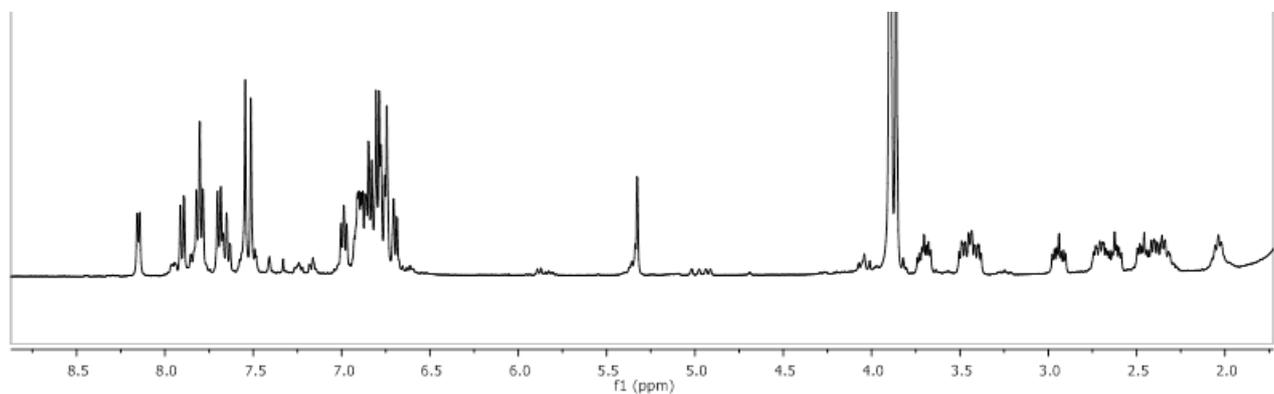


Figura 21. Spettro ¹H NMR (CD₂Cl₂) del complesso bio-ispirato 11a.

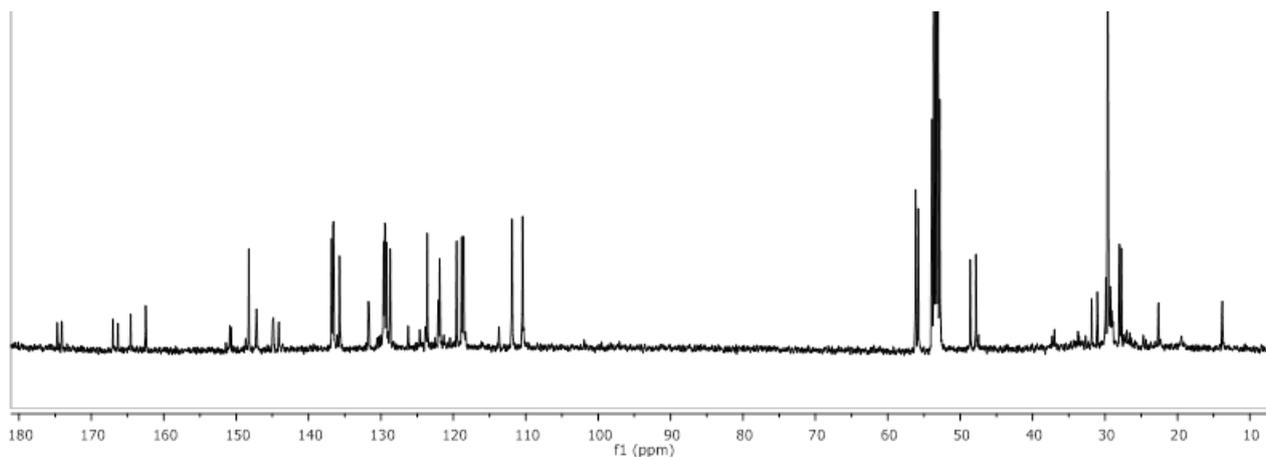


Figura 22. Spettro ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 11a.

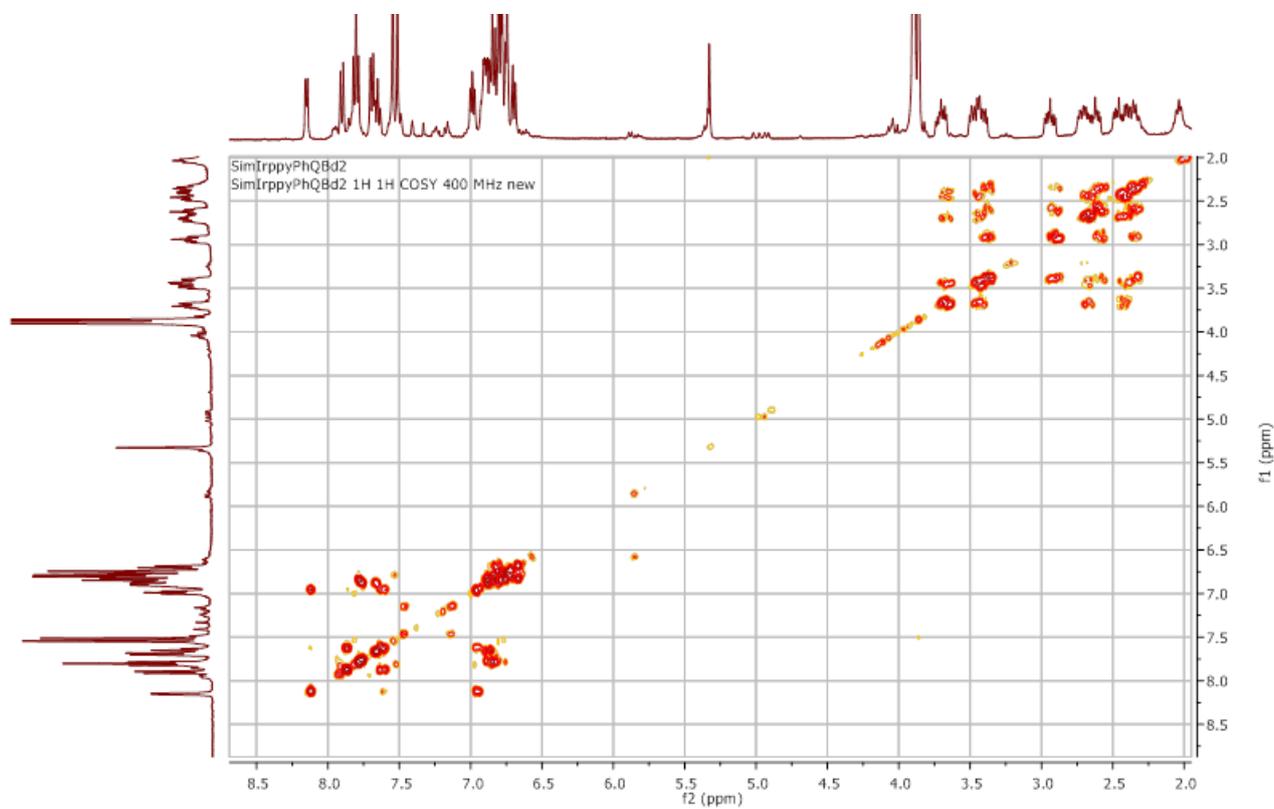


Figura 23. Spettro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 11a.

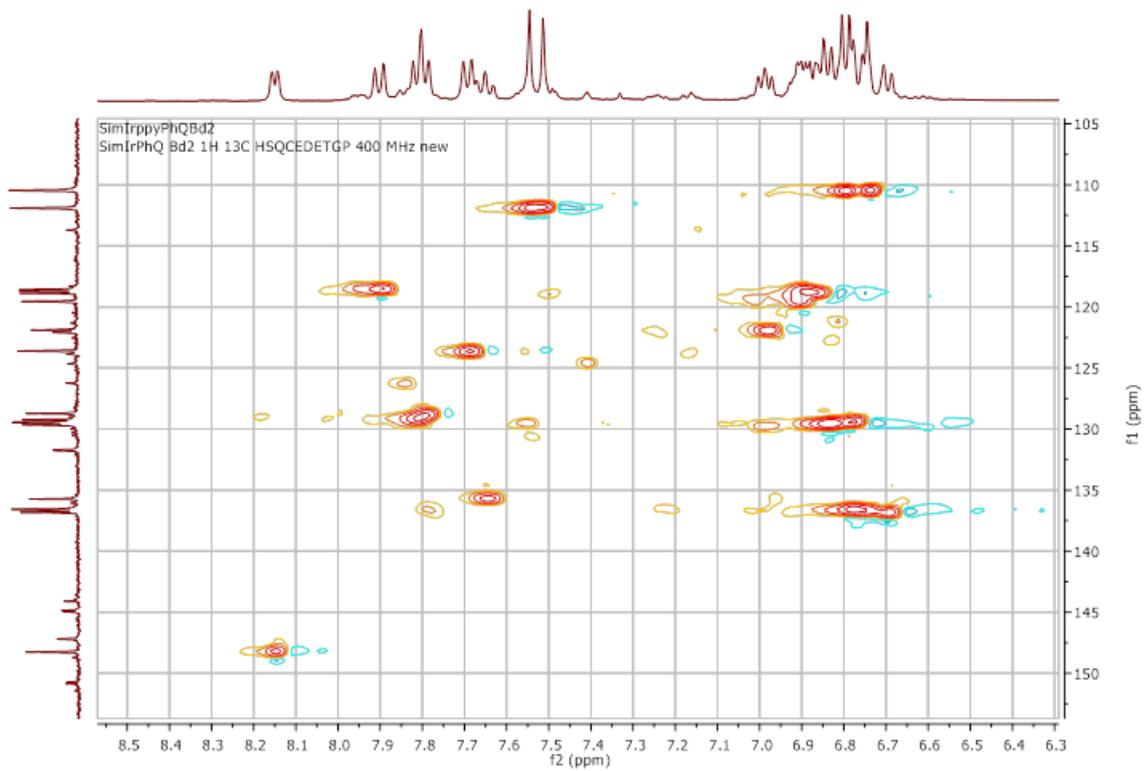


Figura 24. Spettro ^1H , ^{13}C HSQC (selezione, CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 11a.

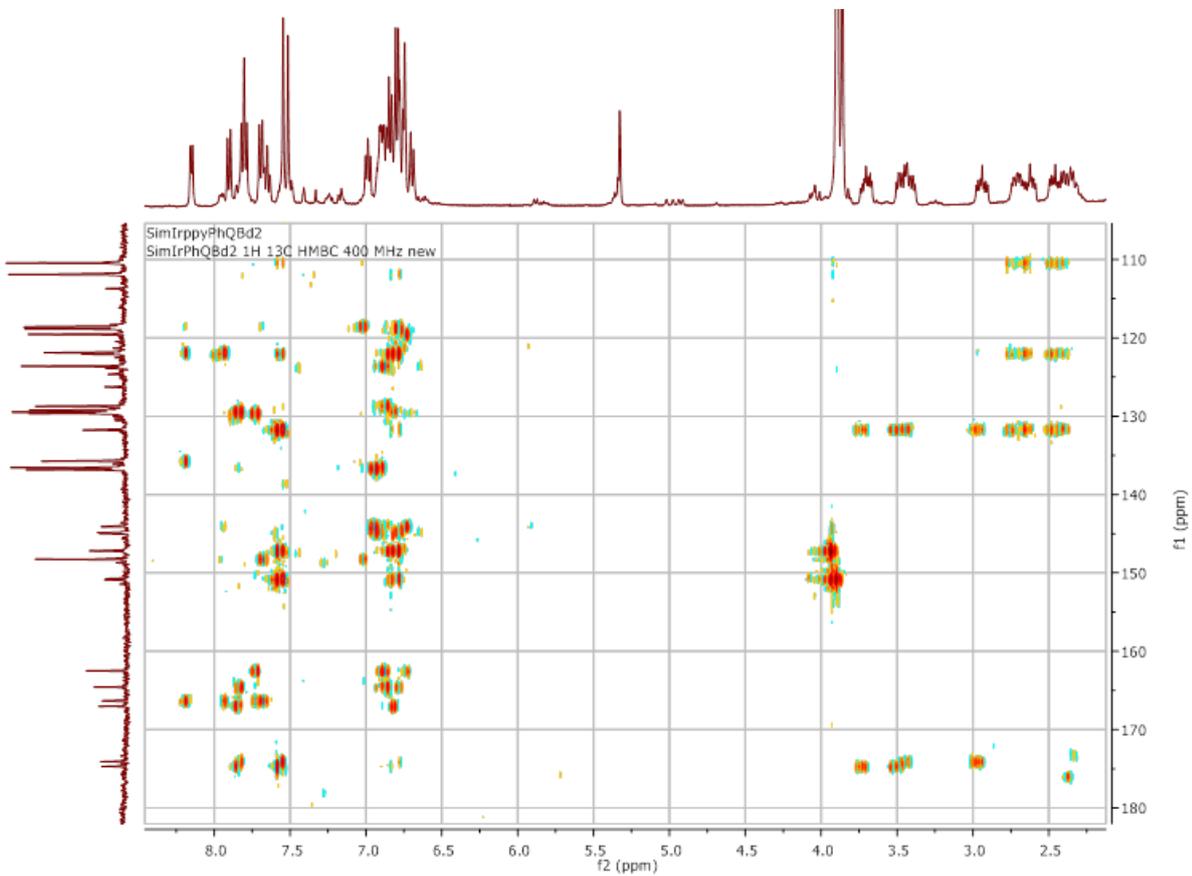


Figura 25. Spettro ^1H , ^{13}C HMBC (selezione, CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 11a.

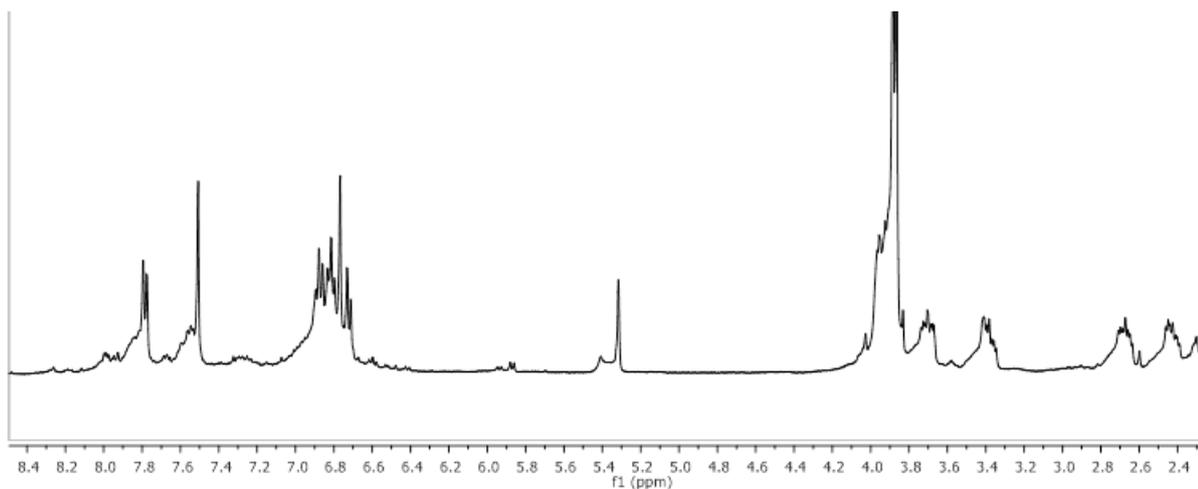


Figura 26. Spettro ^1H NMR (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 12a.

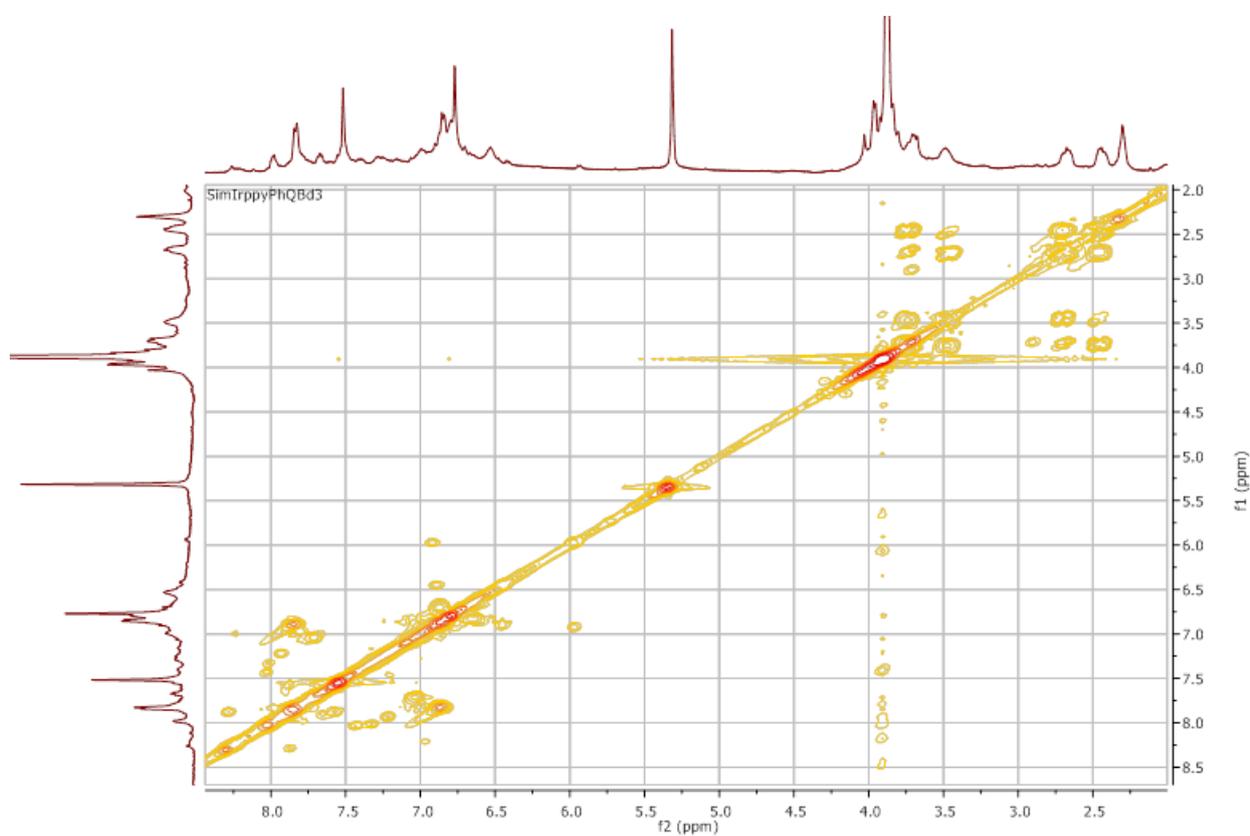


Figura 27. Spettro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 12a.

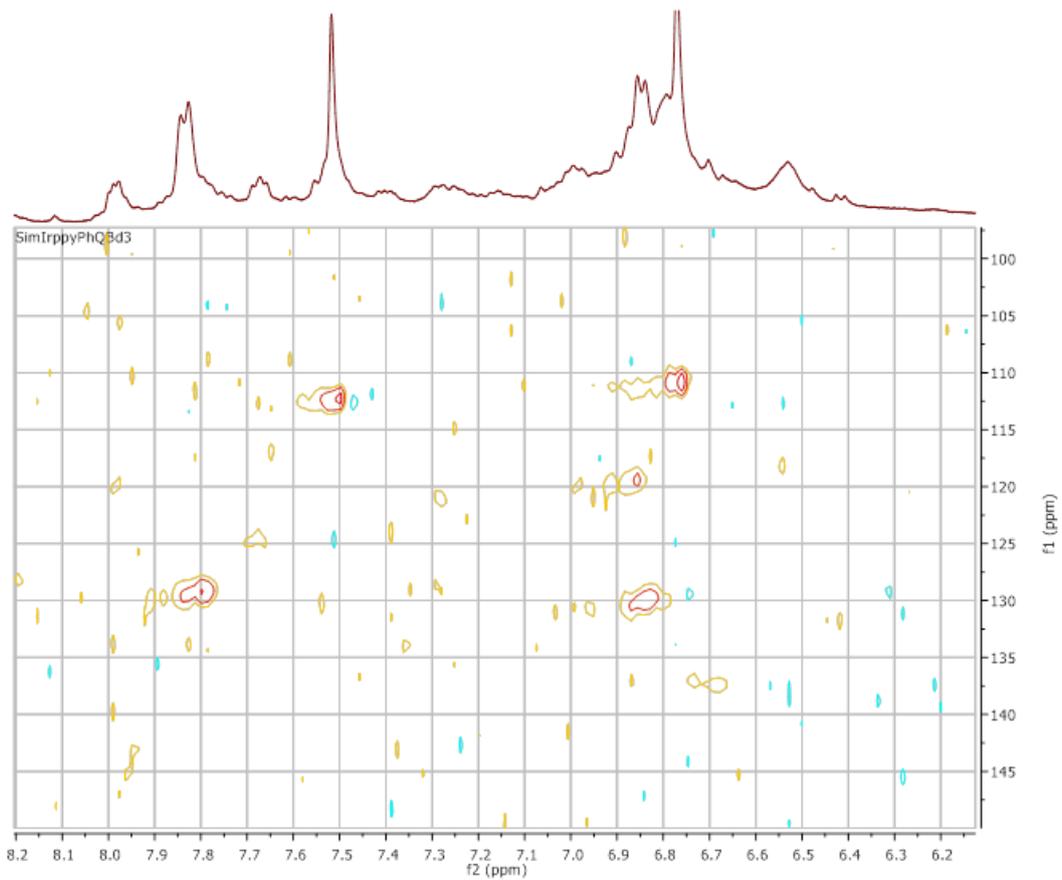


Figura 28. Spettro ^1H , ^{13}C HSQC (selezione, CD_2Cl_2) del complesso bio-irpirato 12a.

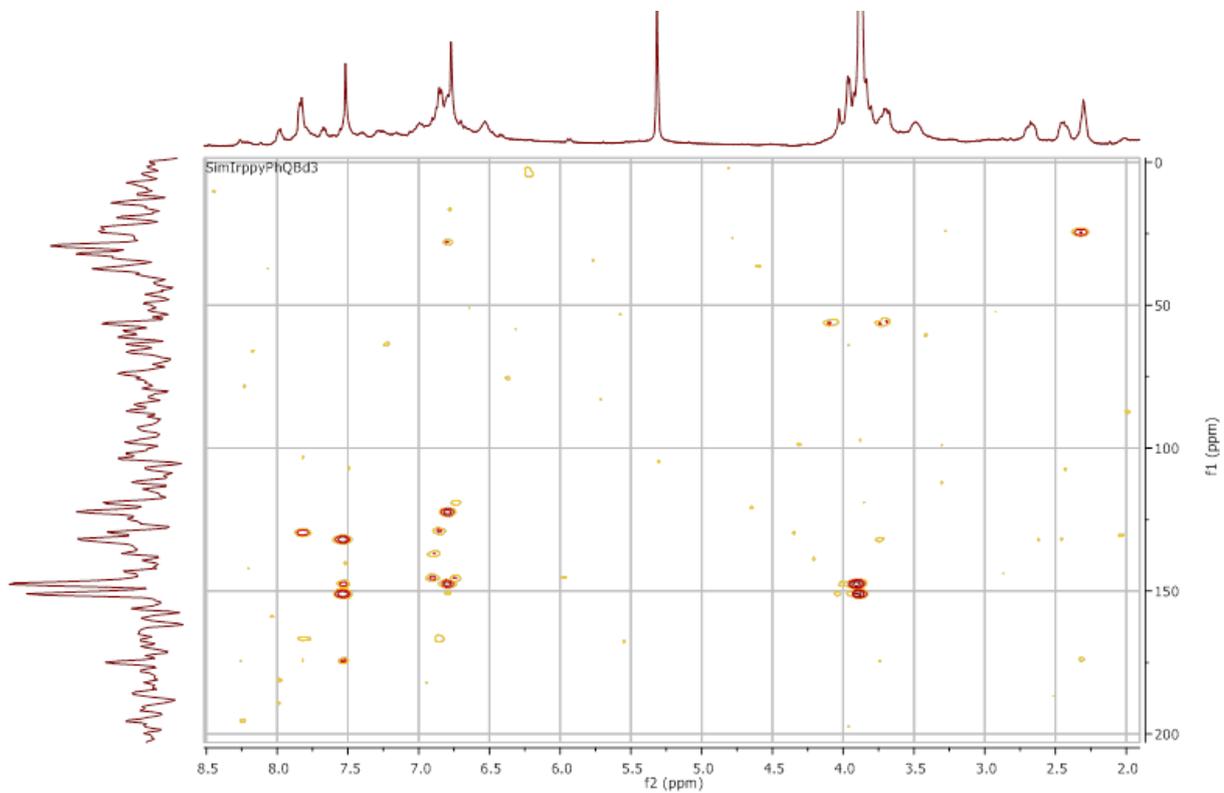


Figura 29. Spettro ^1H , ^{13}C HMBC (CD_2Cl_2) del complesso bio-irpirato 12a.

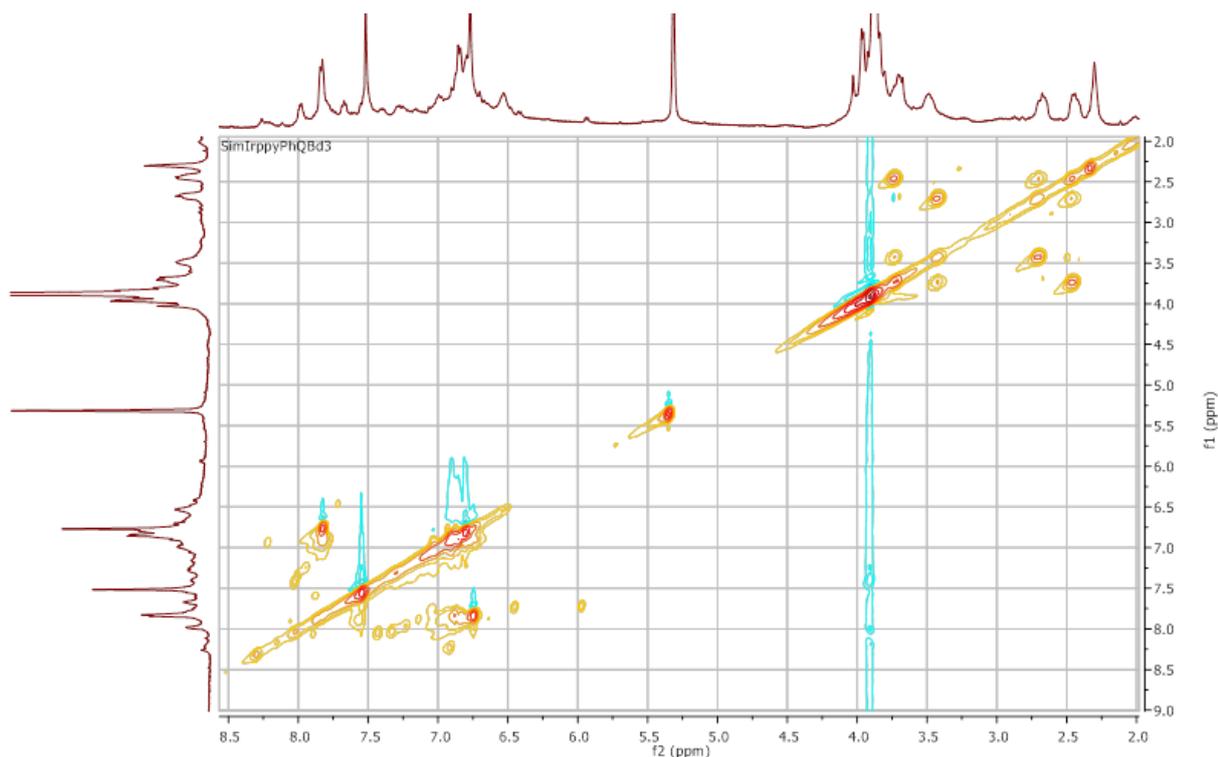


Figura 30. Spettro NOESY (CD₂Cl₂) del complesso bio-ispirato 12a.

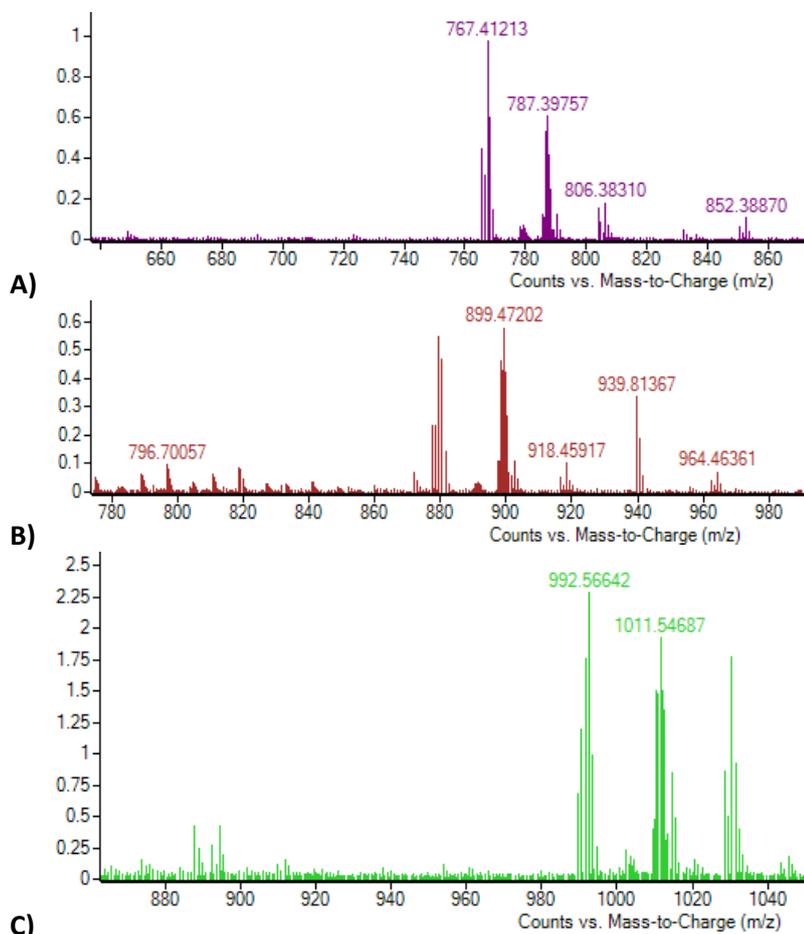


Figura 31. Spettri ESI⁺ - MS dei complessi bio-ispirati 10a (A), 11a (B) e 12a (C).

2.2.2 Sintesi e caratterizzazione strutturale dei complessi bio-ispirati **10b**, **11b** e **12b**

Per sintetizzare i complessi bio-ispirati **10b**, **11b** e **12b**, il complesso a ponte **9** è stato trattato con 2 equivalenti molar di acetilacetone e di trietilammina e con un eccesso della 3,4-diidrofenilisochinolina **6** in presenza di glicole etilenico (Figura 32). La reazione è stata condotta a riflusso per 48 ore sotto flusso di argon; successivamente è stata portata a temperatura ambiente, acidificata con acido cloridrico 1 M e centrifugata. Il precipitato così recuperato è stato ripreso in cloroformio e purificato mediante cromatografia liquida su gel di silice (eluente cloroformio/acetato di etile 6:4 v/v). In questo modo è stato possibile isolare i complessi **10b**, **11b** e **12b** in forma pura e con rese del 60%, 21% e 6%, rispettivamente.

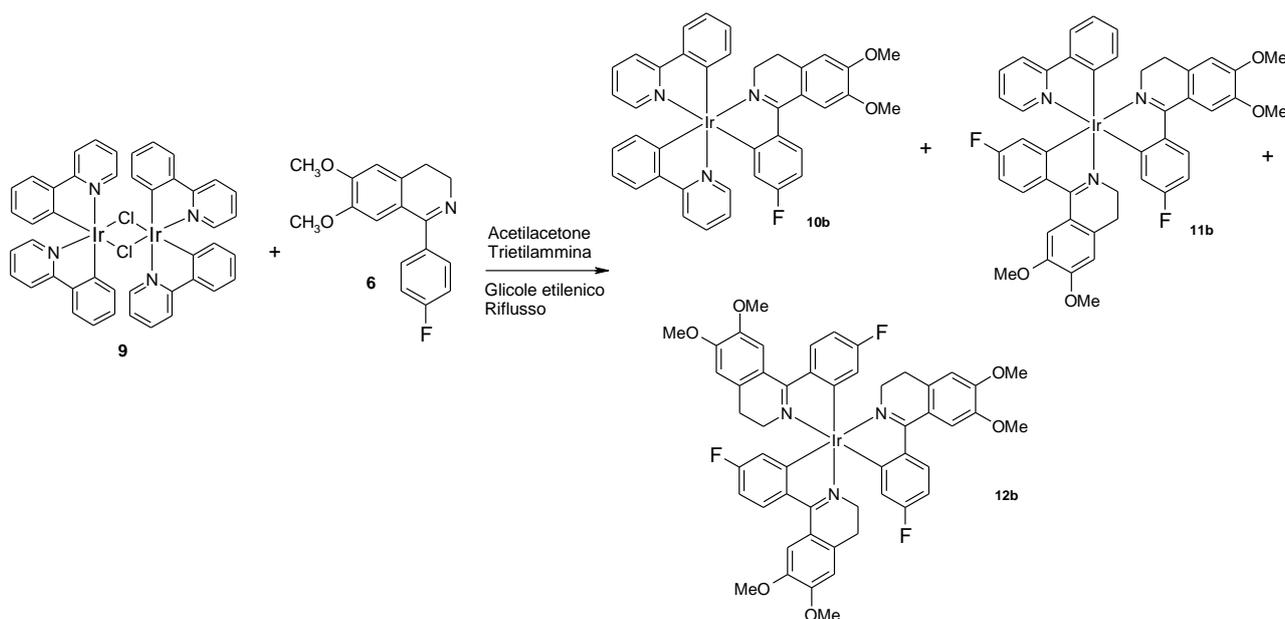


Figura 32. Sintesi dei complessi bio-ispirati 10b, 11b e 12b.

I complessi isolati sono stati quindi sottoposti a completa caratterizzazione spettroscopica mediante ^1H , ^{19}F e ^{13}C NMR e mediante spettrometria di massa registrata in modalità ESI^+ - MS (Figure 33-55).

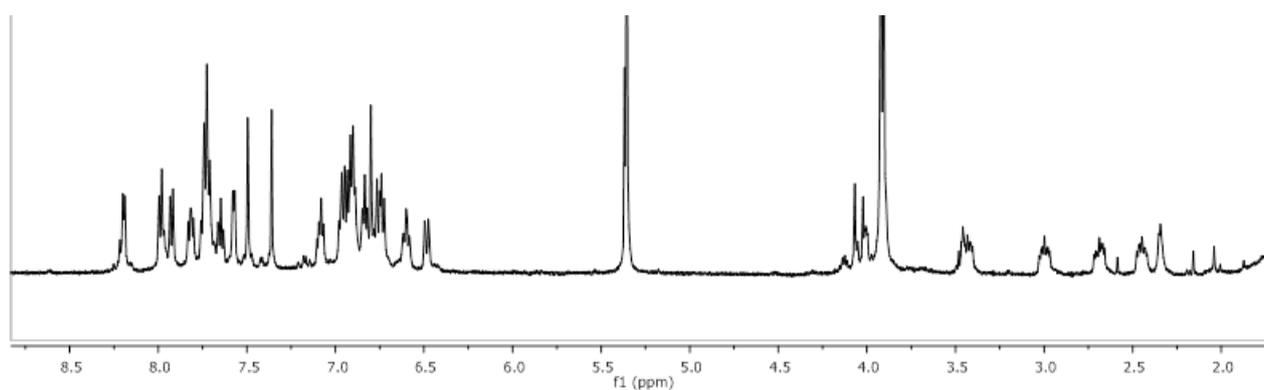


Figura 33. Spettro ^1H NMR (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 10b.

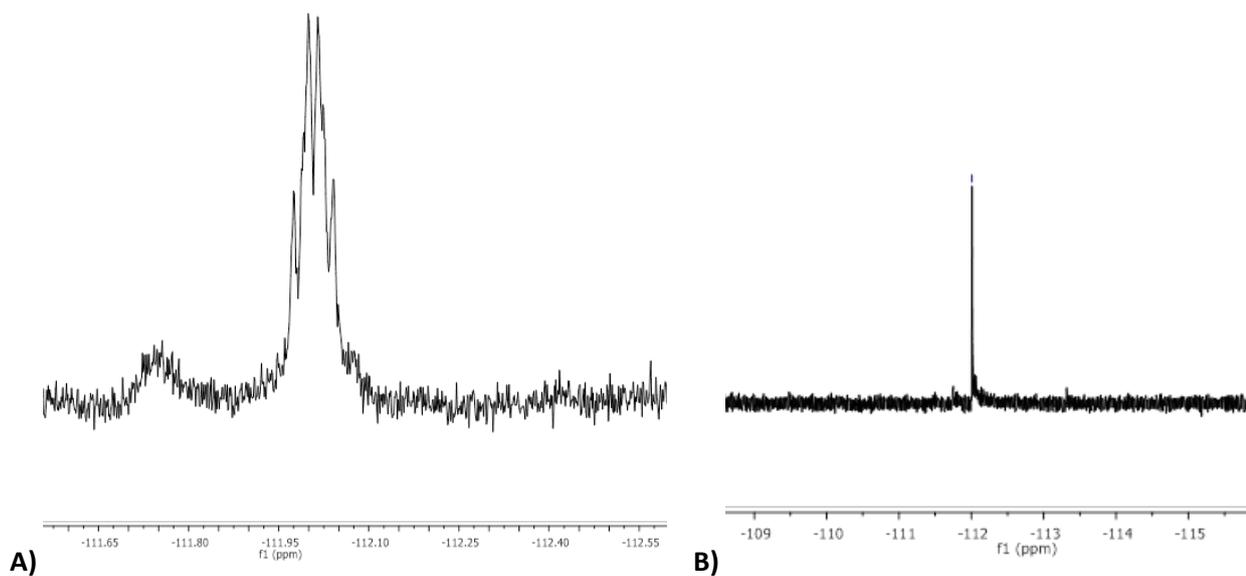


Figura 34. Spettro ^{19}F NMR (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 10b: disaccoppiato (A) e accoppiato con il protone (B).

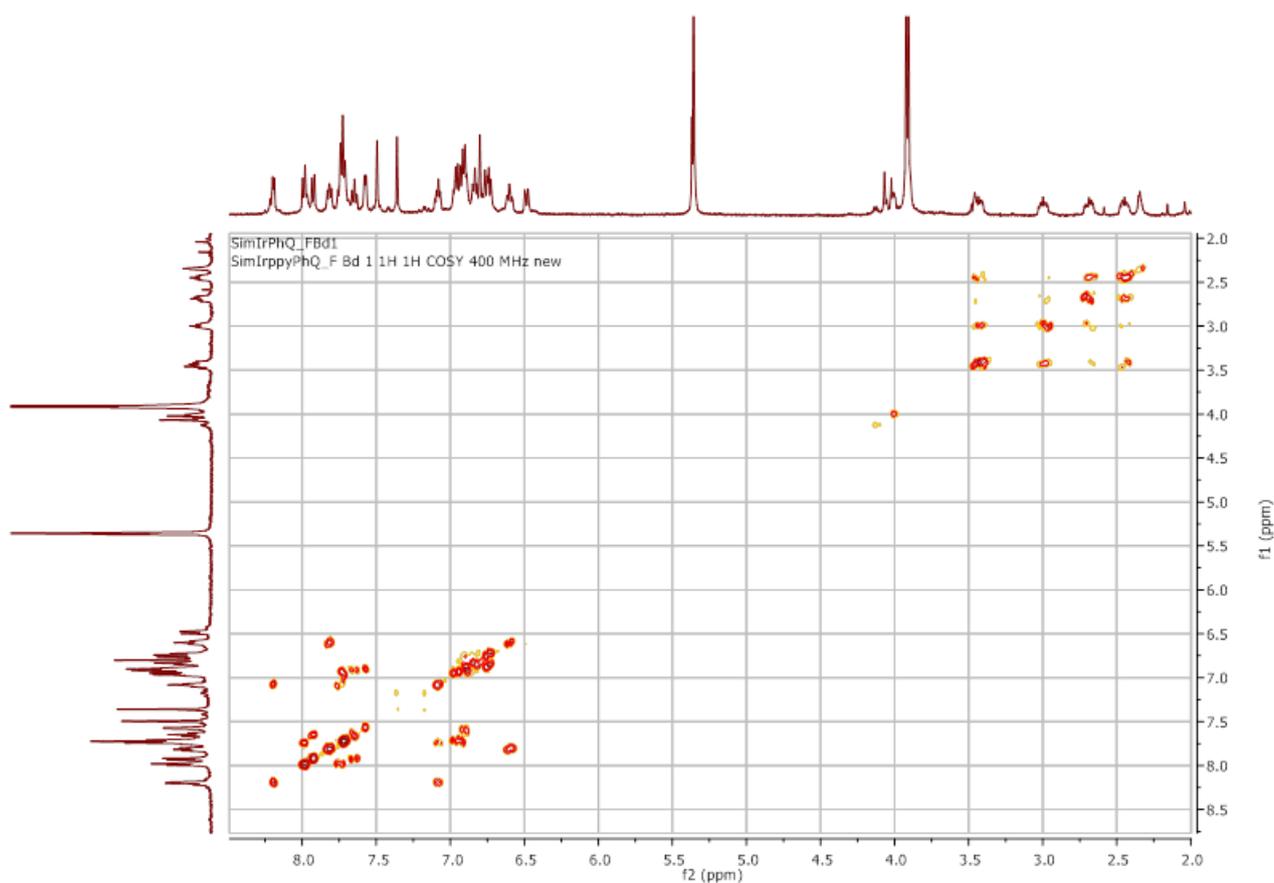


Figura 35. Spettro $^1\text{H},^1\text{H}$ COSY (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 10b.

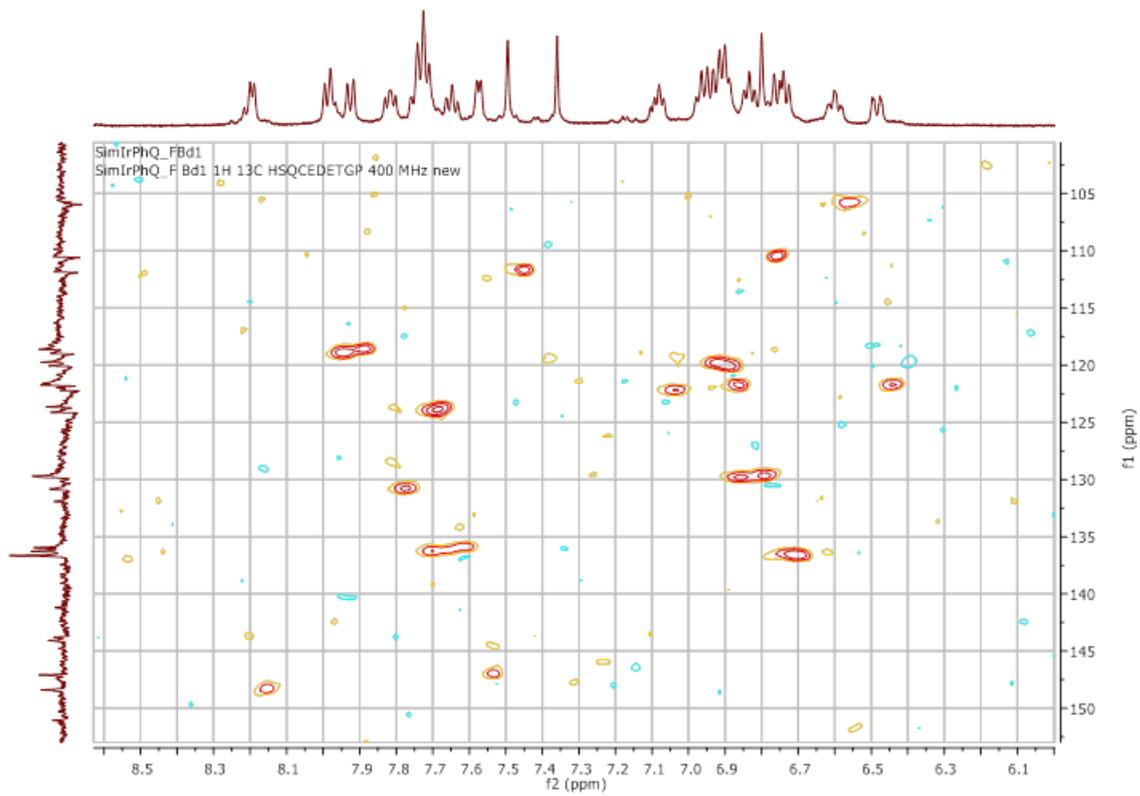


Figura 36. Spettro ^1H , ^{13}C HSQC (selezione, CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 10b.

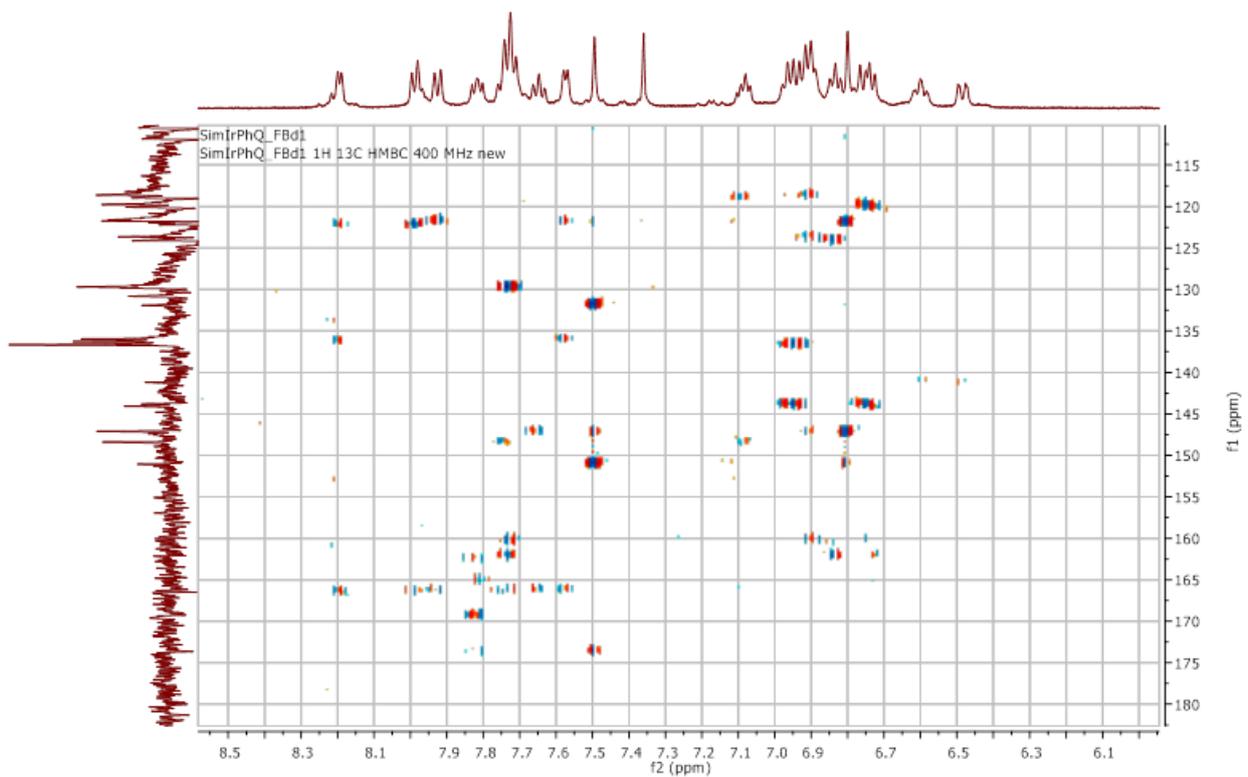


Figura 37. Spettro ^1H , ^{13}C HMBC (selezione, CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 10b.

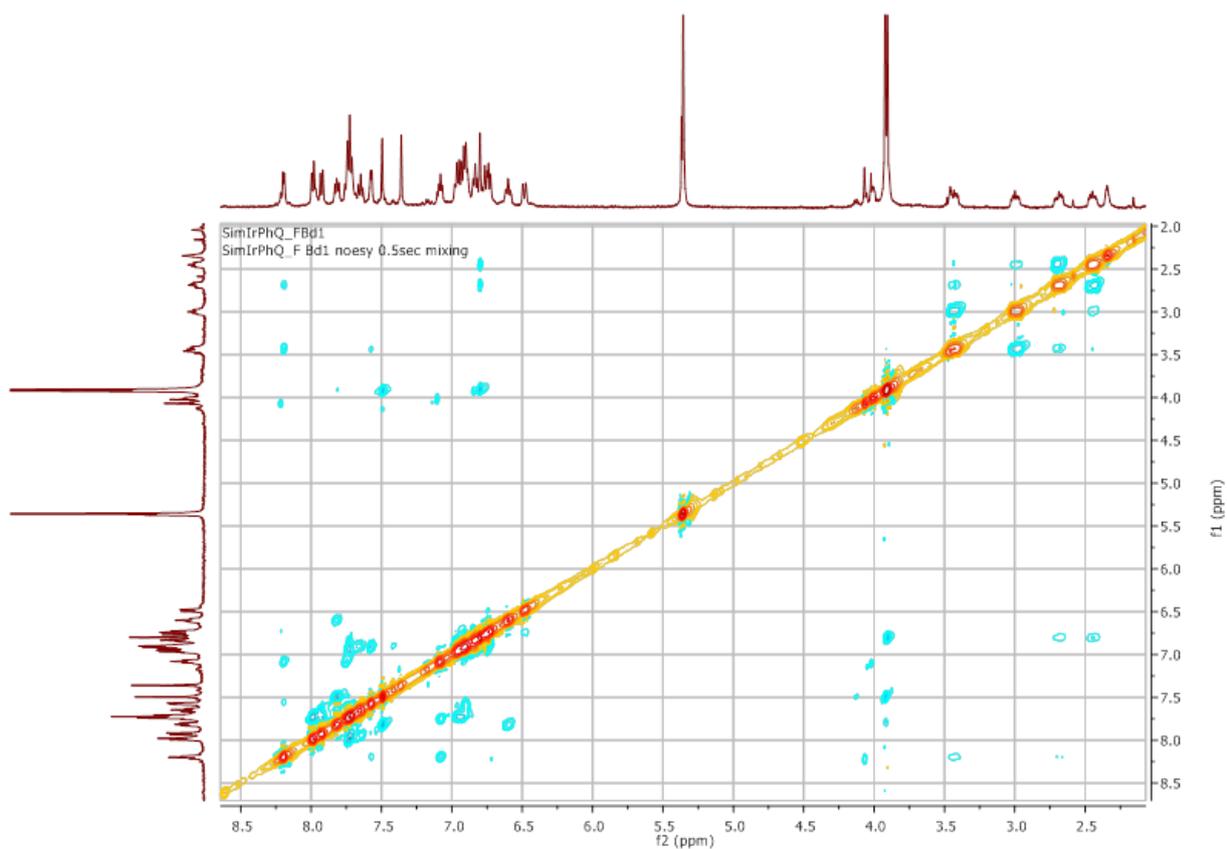


Figura 38. Spettro NOESY (CD₂Cl₂) del complesso bio-irspirato 10b.

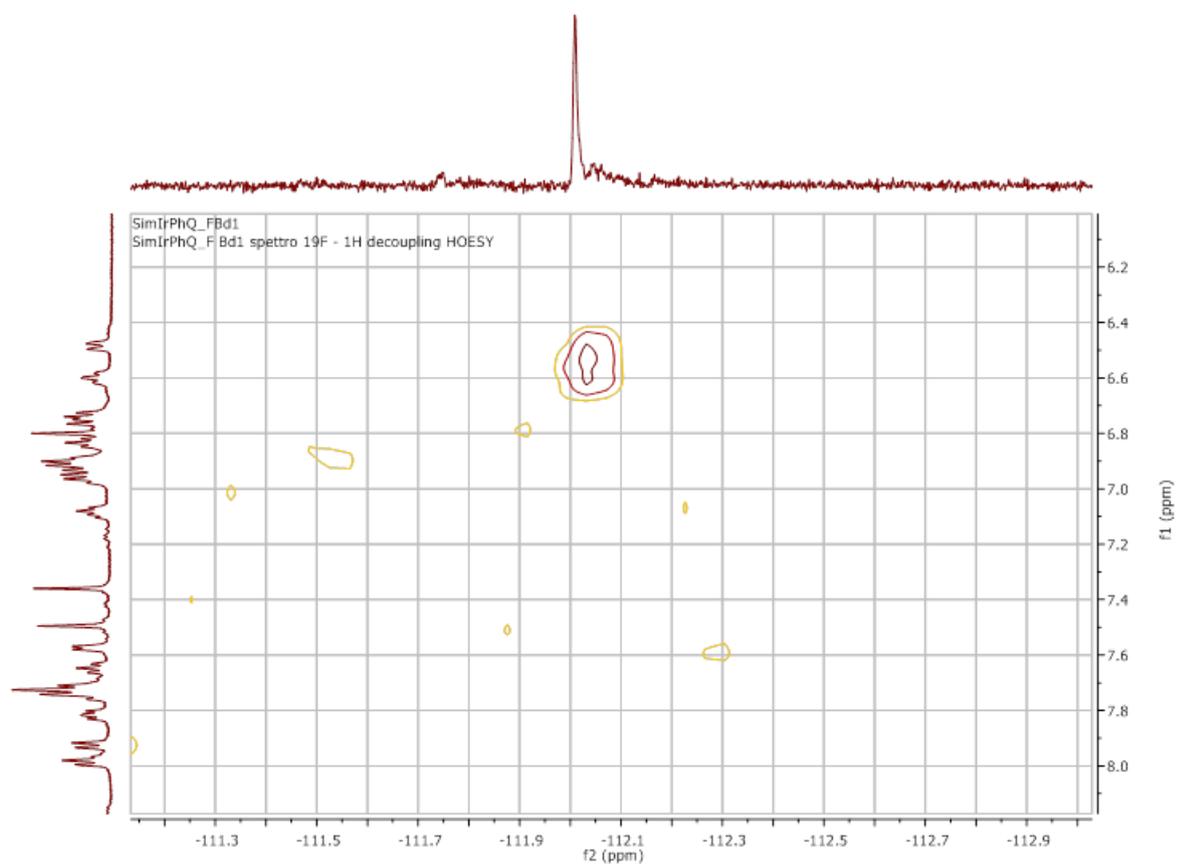


Figura 39. Spettro ¹H,¹⁹F HOESY (CD₂Cl₂) del complesso bio-irspirato 10b.

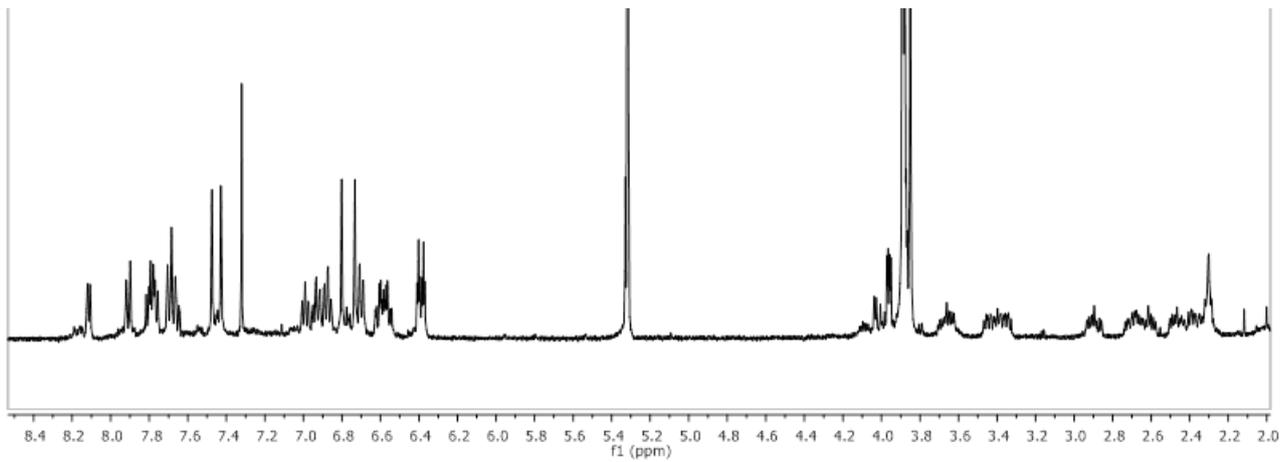
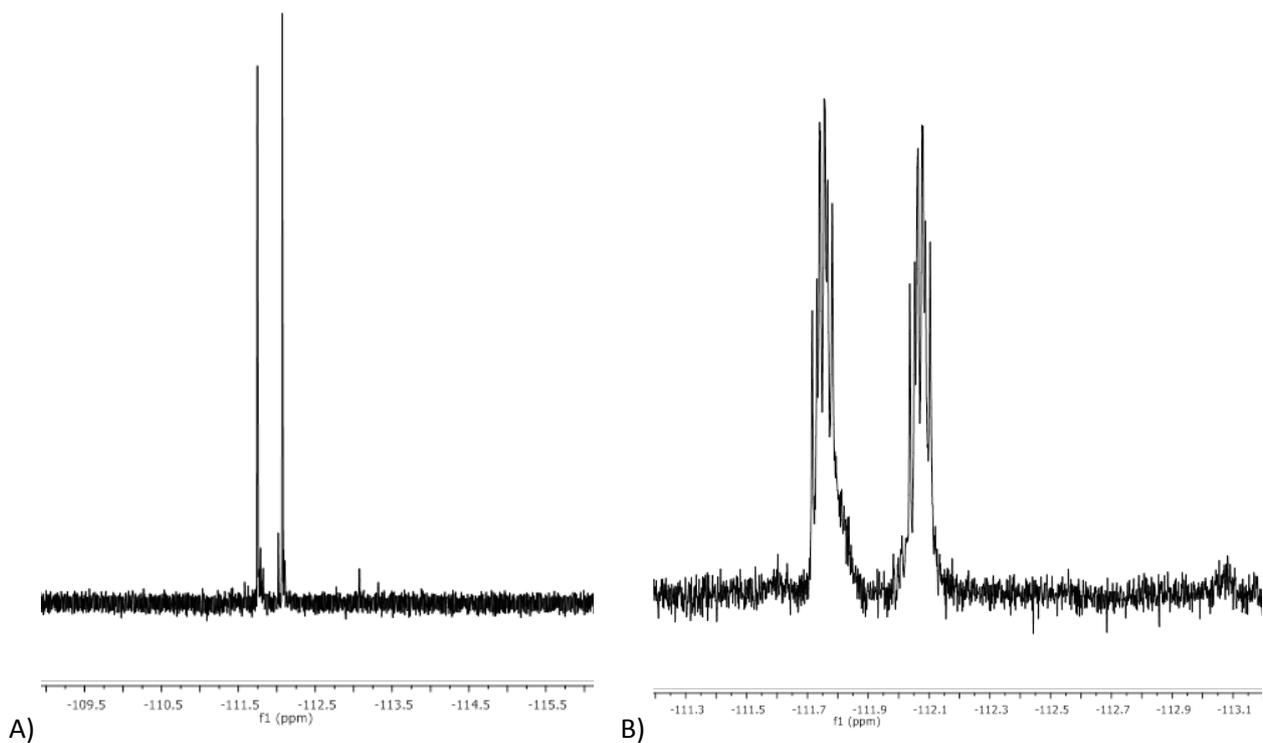


Figura 40. Spettro ^1H NMR (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 11b.



A) B)
Figura 41. Spettro ^{19}F NMR (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 11b: disaccoppiato (A) e accoppiato con il protone (B).

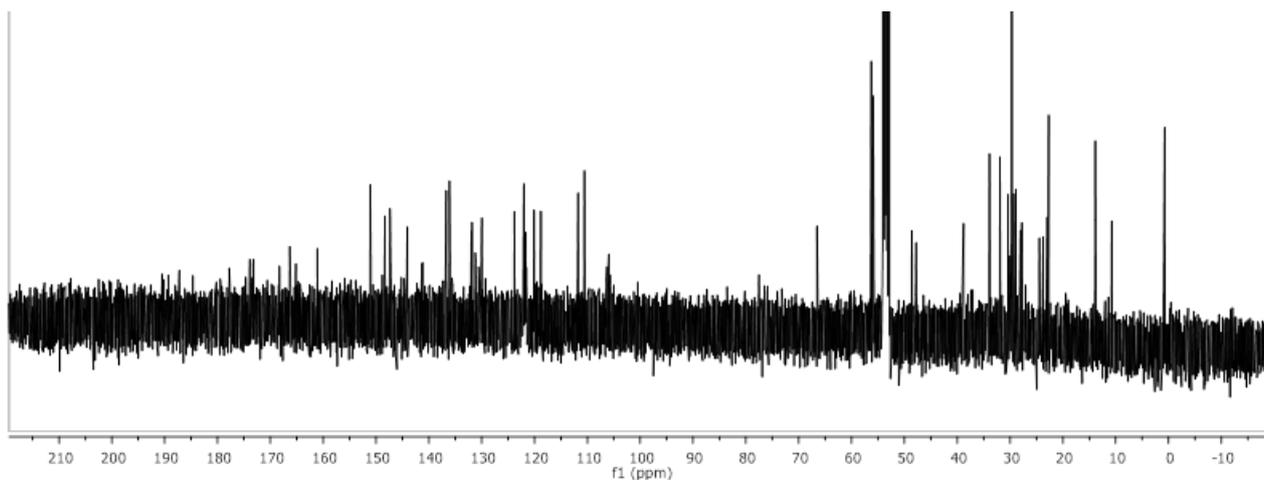


Figura 42. Spettro ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) del complesso bio-irpirato 11b.

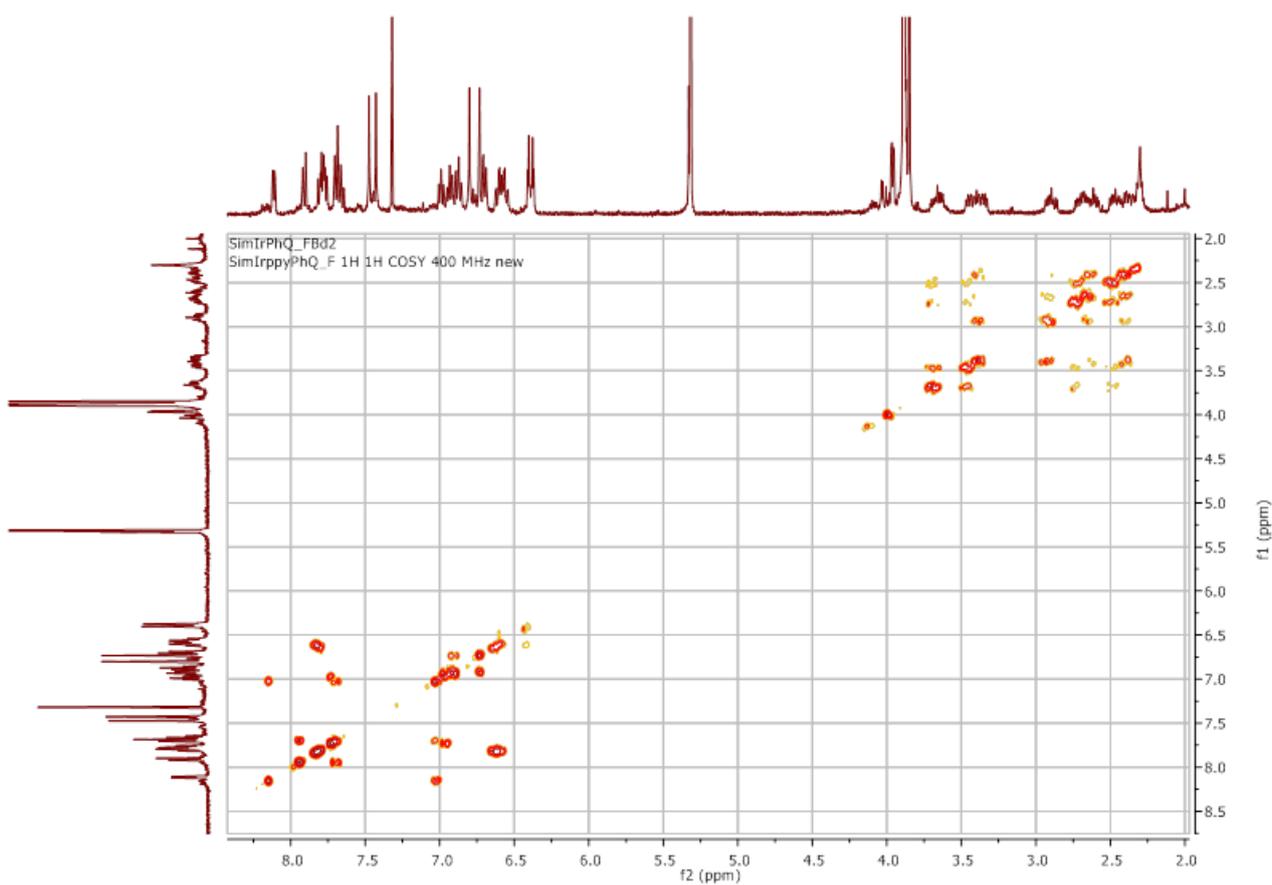


Figura 43. Spettro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY (CD_2Cl_2) del complesso bio-irpirato 11b.

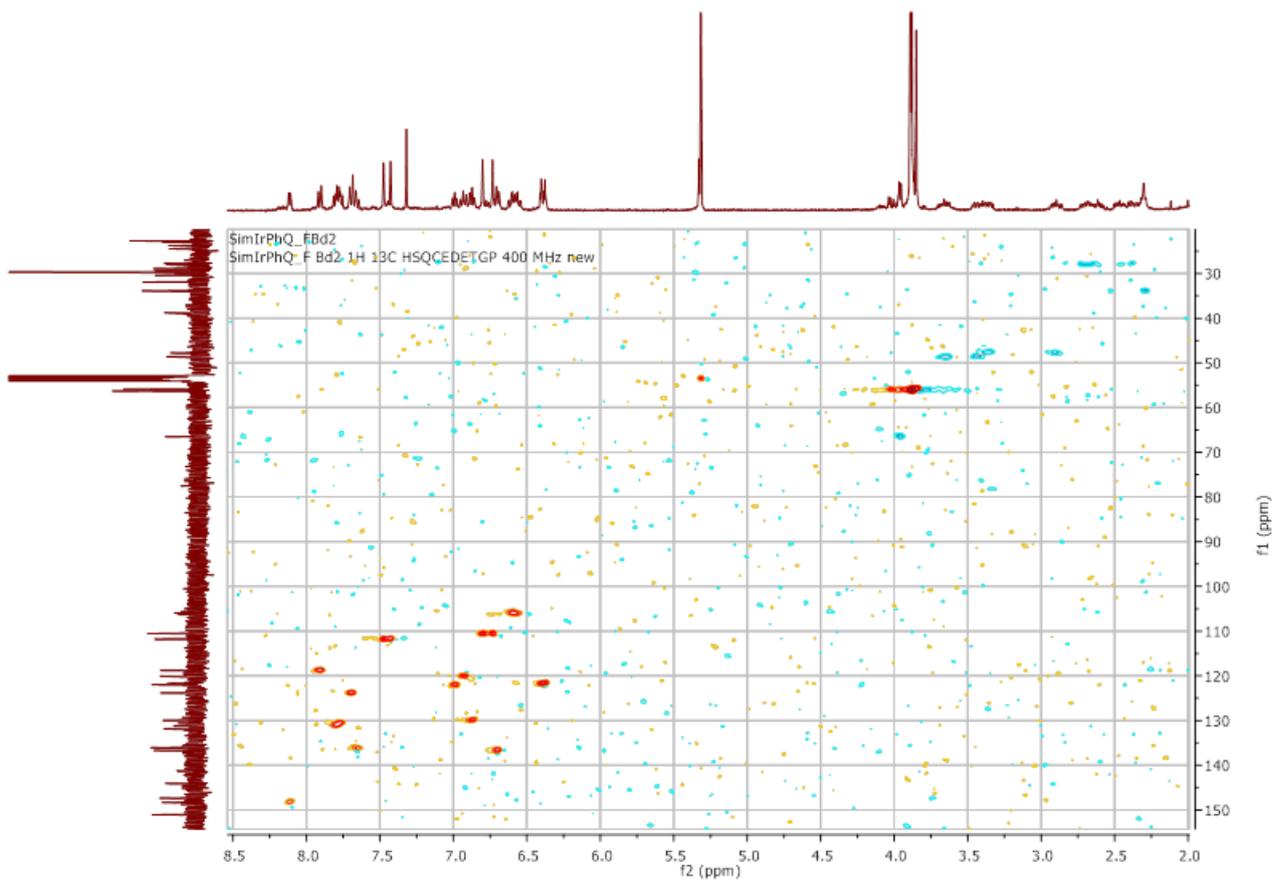


Figura 44. Spettro ^1H , ^{13}C HSQC (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 11b.

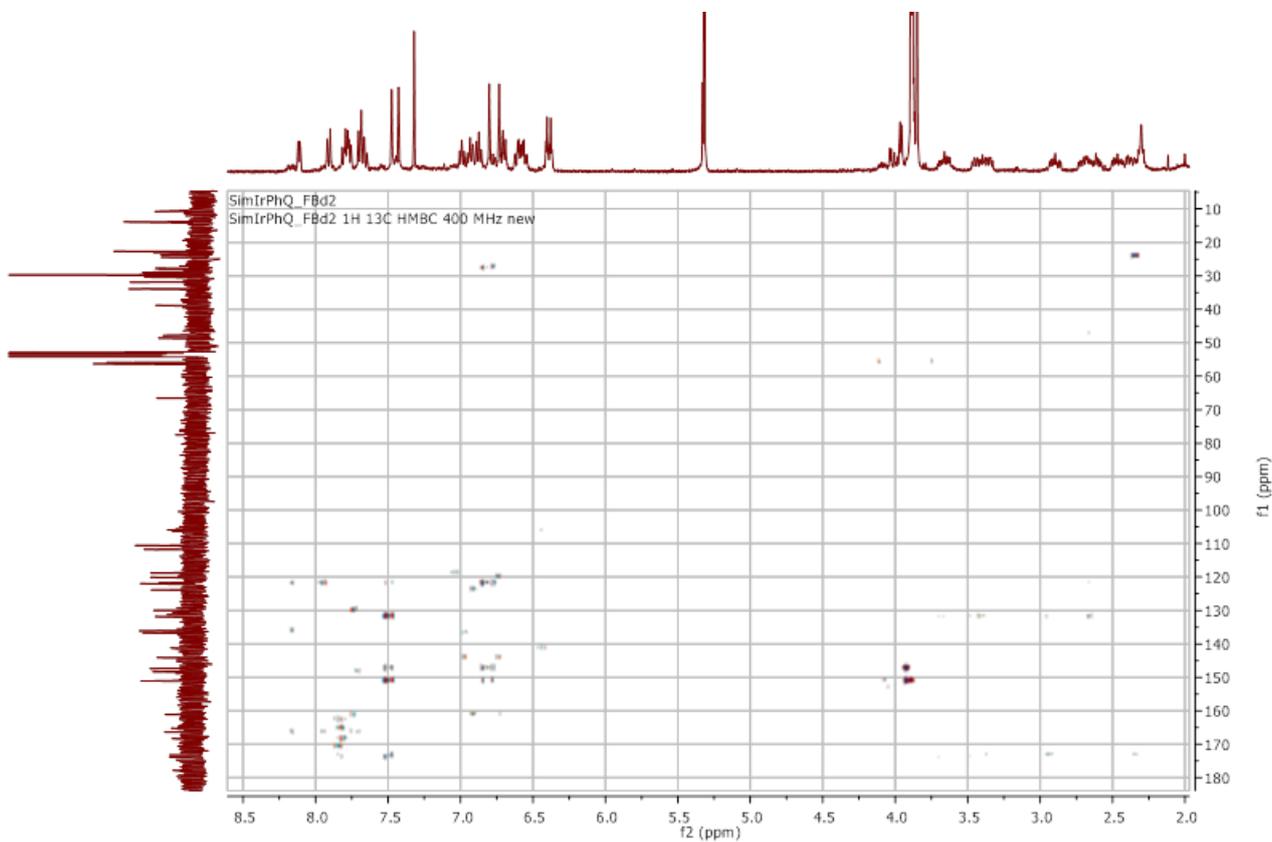


Figura 45. Spettro ^1H , ^{13}C HMBC (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 11b.

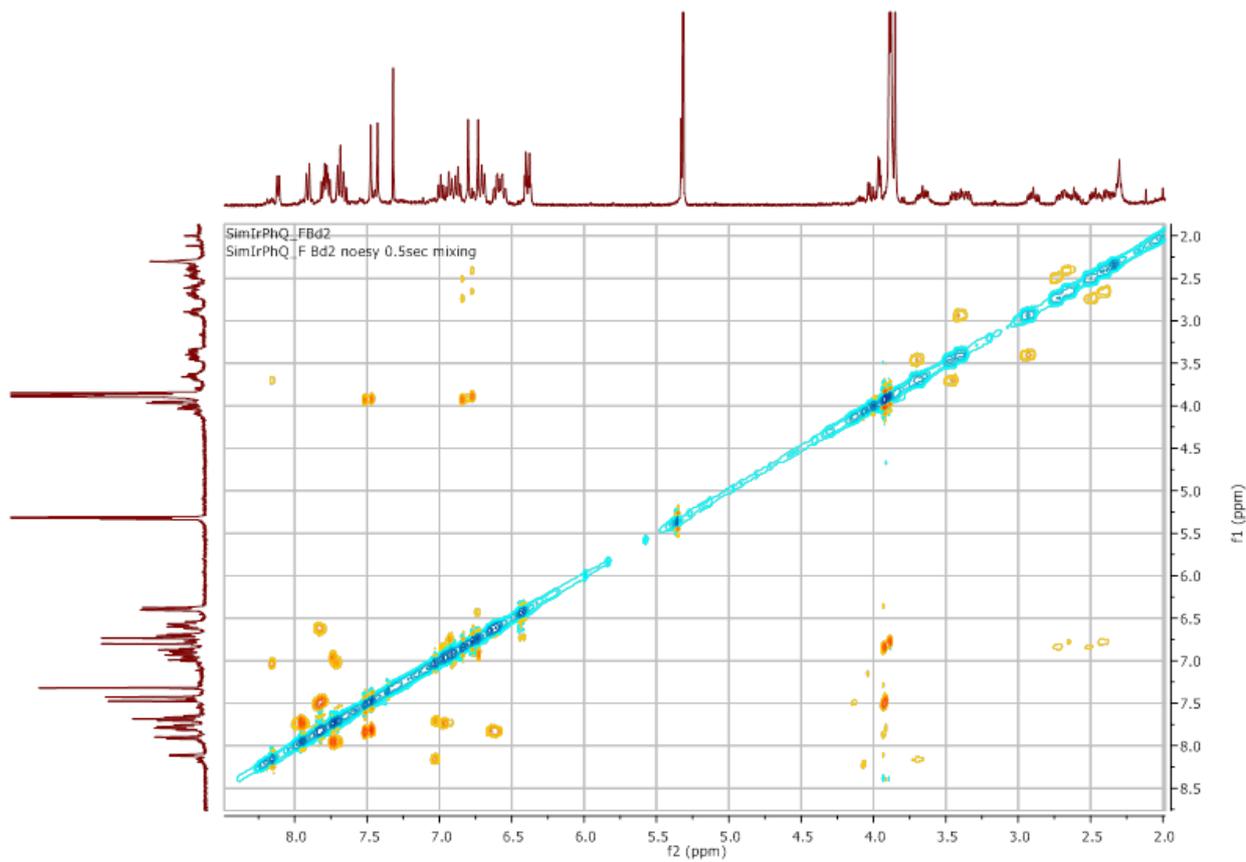


Figura 46. Spettro NOESY (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 11b.

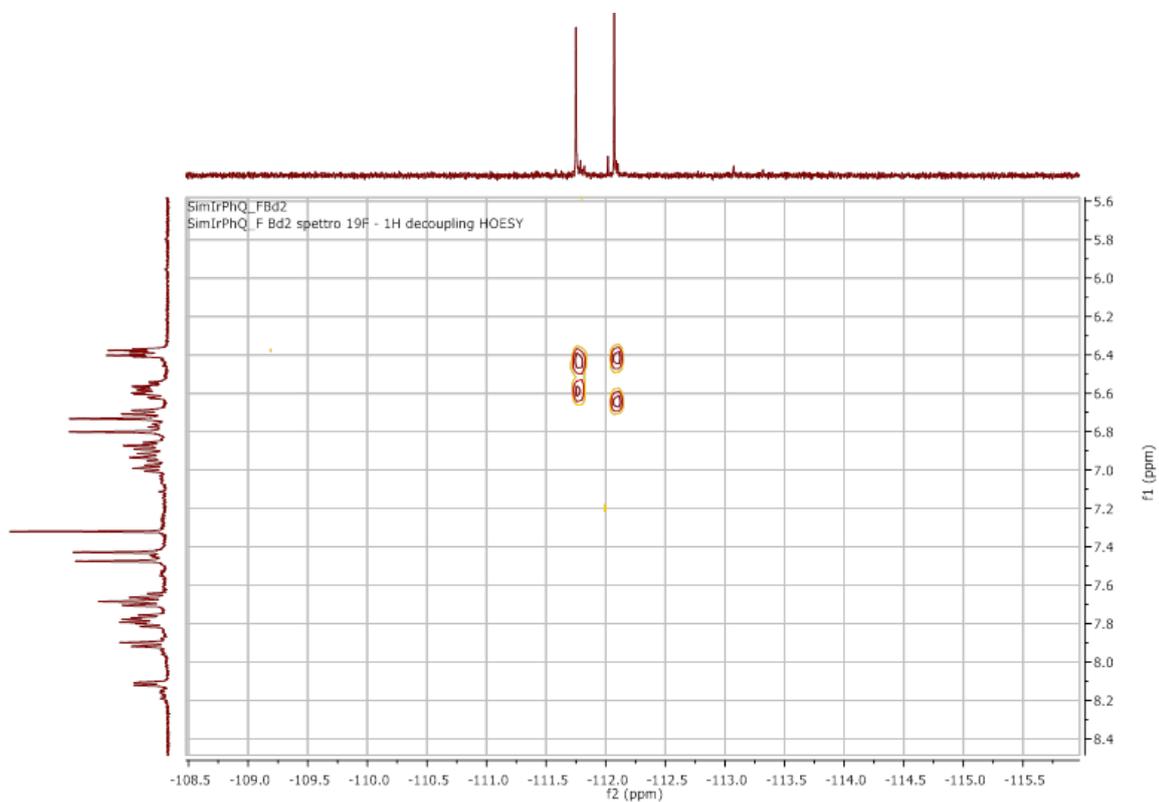


Figura 47. Spettro $^1H, ^{19}F$ HOESY (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 11b.

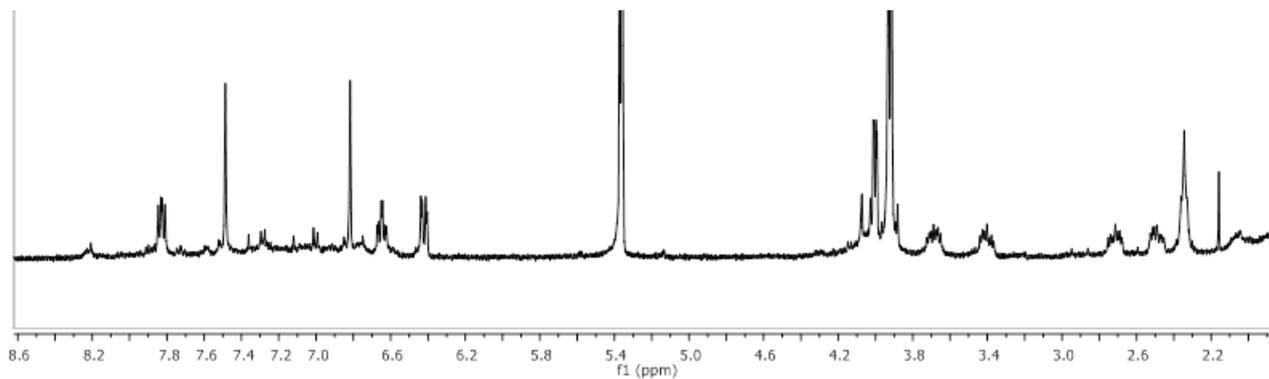
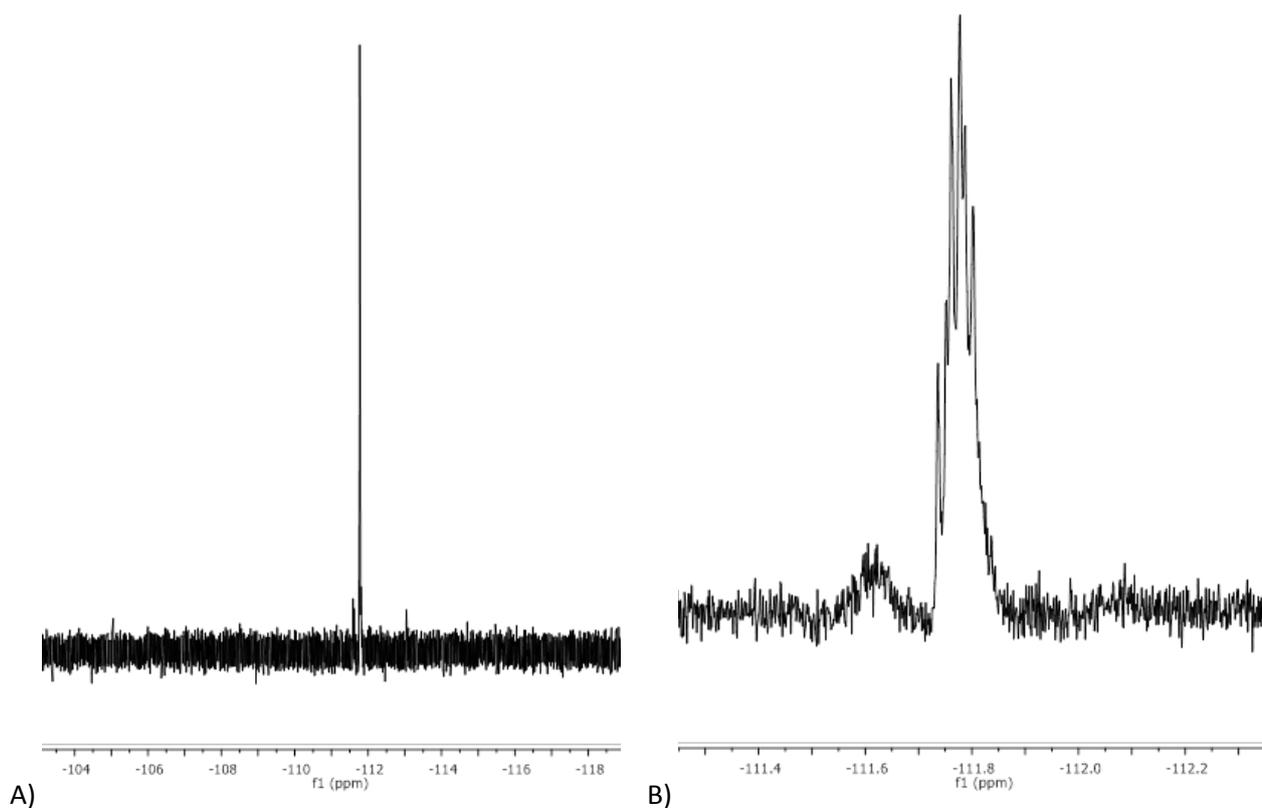


Figura 48. Spettro ^1H NMR (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 12b.



A)

B)

Figura 49. Spettro ^{19}F NMR (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 12b: disaccoppiato (A) e accoppiato con il protone (B).

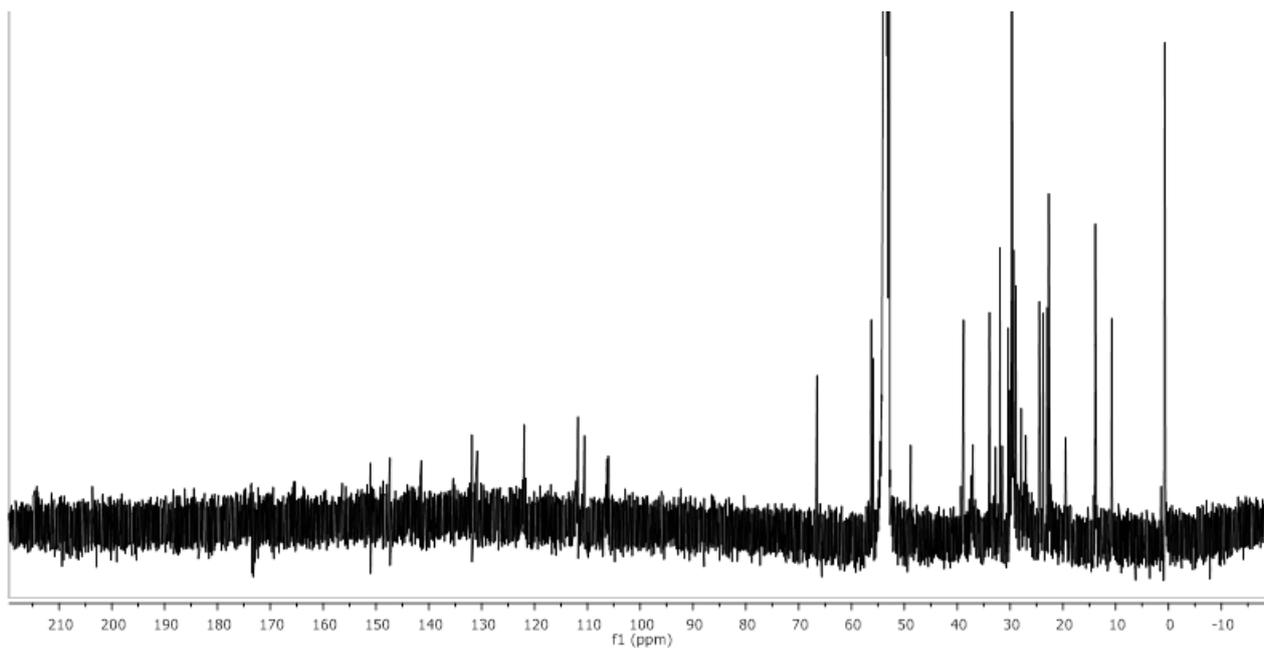


Figura 50. Spettro ^{13}C NMR (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 12b.

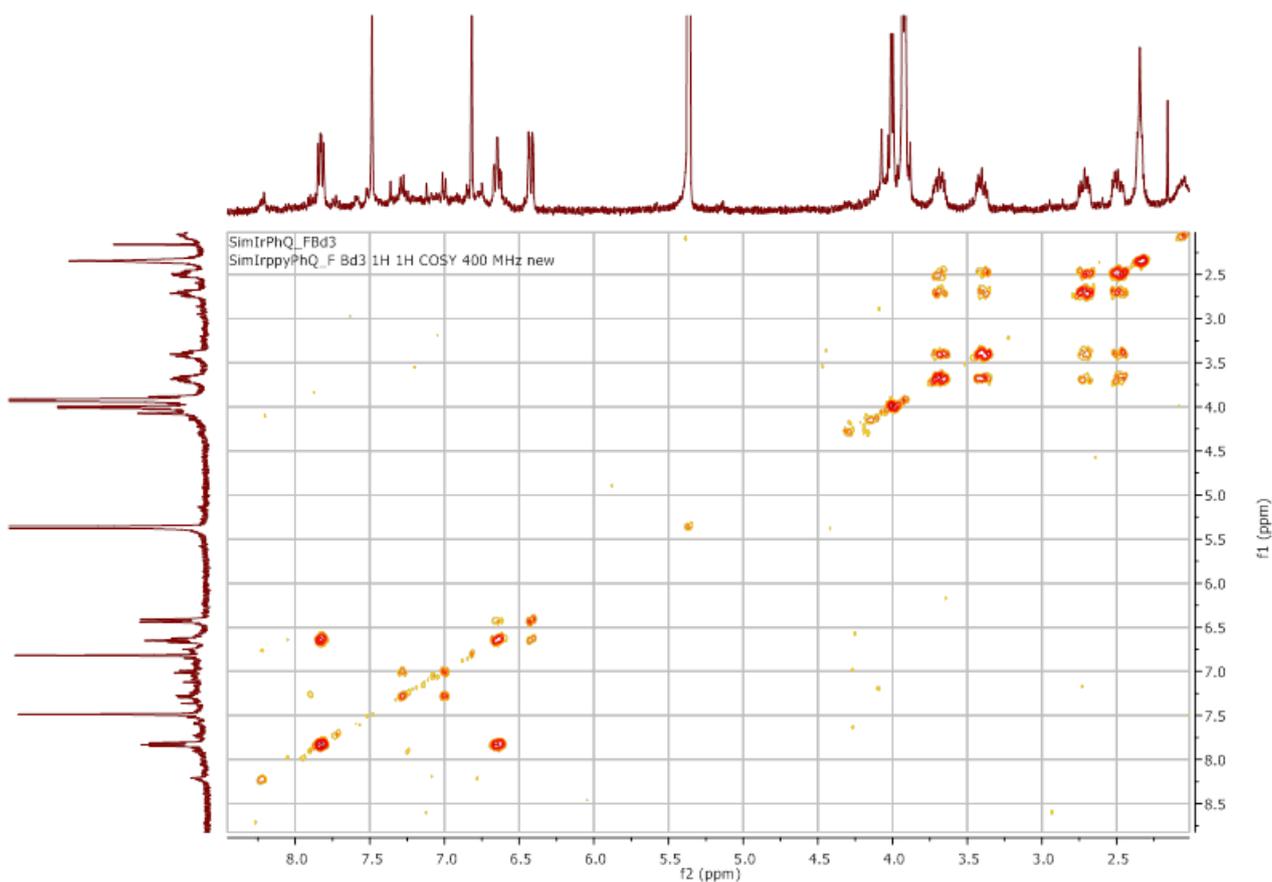


Figura 51. Spettro $^1\text{H},^1\text{H}$ COSY (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 12b.

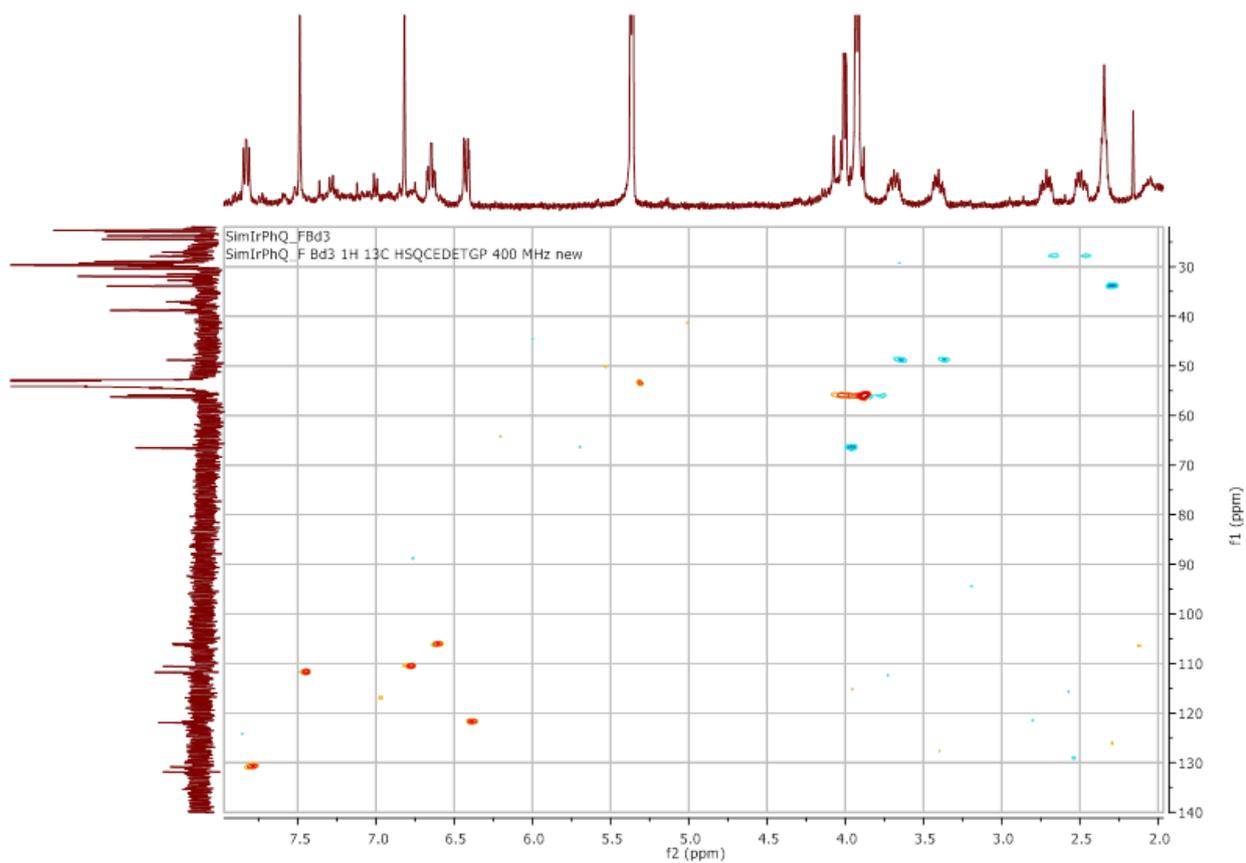


Figura 52. Spettro ^1H , ^{13}C HSQC (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 12b.

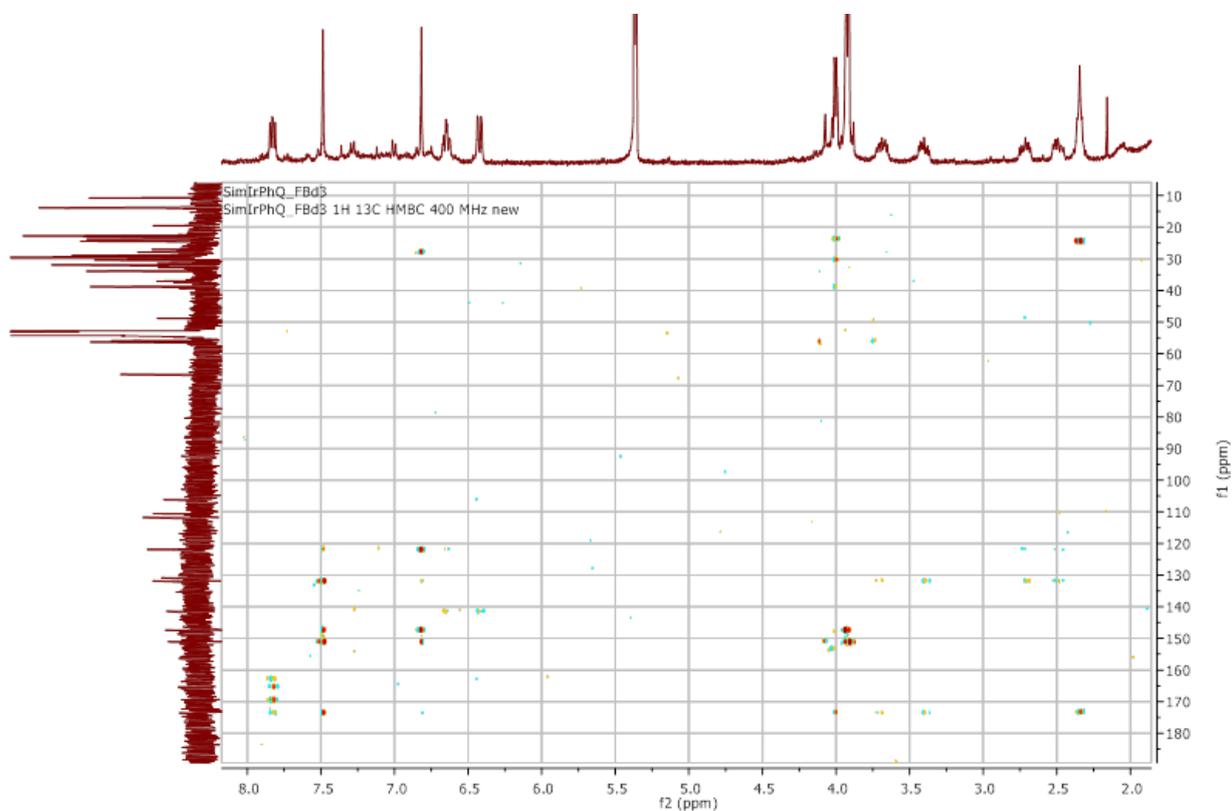


Figura 53. Spettro ^1H , ^{13}C HMBC (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 12b.

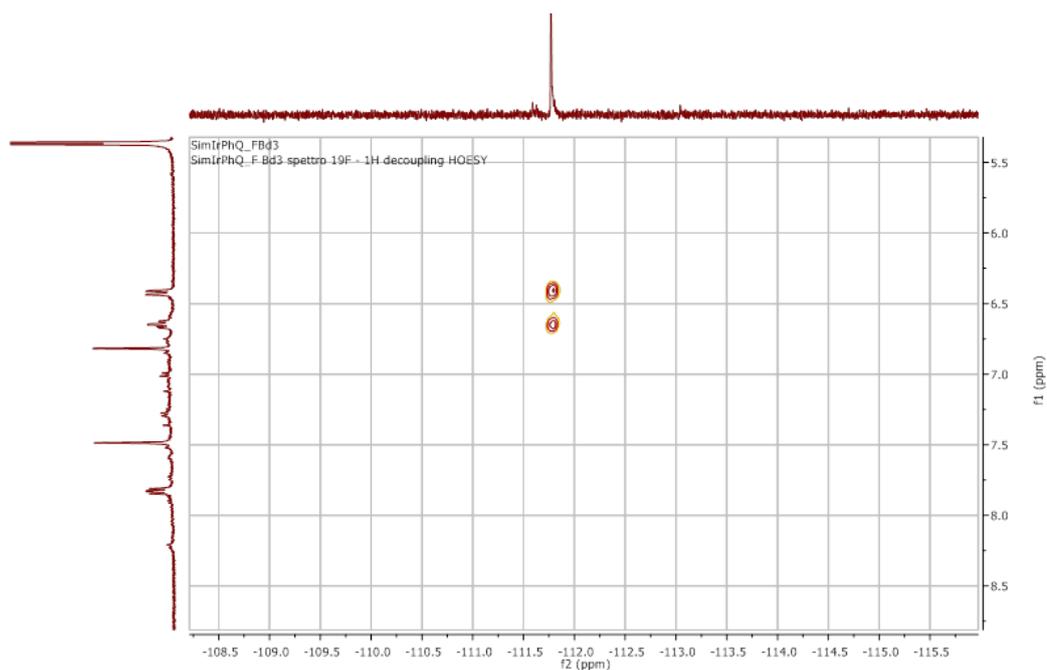


Figura 54. Spettro ^1H , ^{19}F HOESY (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 12b.

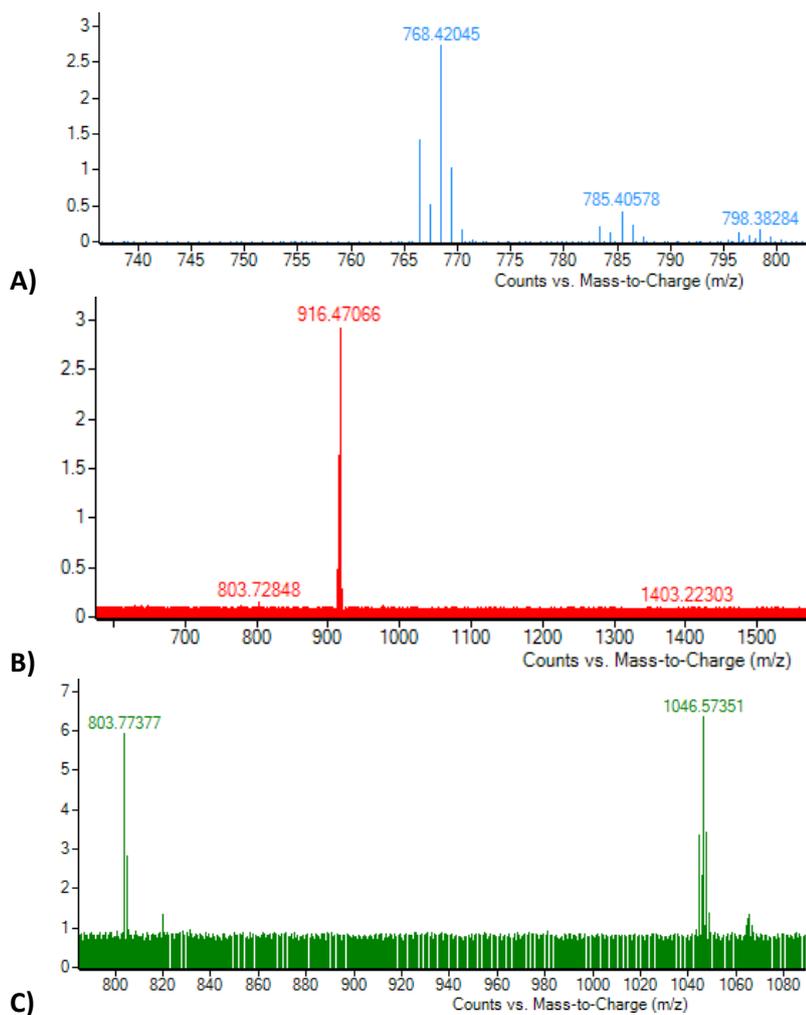


Figura 55. Spettri ESI^+ - MS dei complessi bio-ispirati 10b (A), 11b (B) e 12b (C).

2.2.3 Sintesi e caratterizzazione strutturale dei complessi bio-ispirati **10c** e **11c**

Per sintetizzare i complessi bio-ispirati **10c** e **11c**, il complesso a ponte **9** è stato trattato con 2 equivalenti molari di acetilacetone e di trietilammina e con un eccesso della 3,4-diidrofenoilisochinolina **7** in presenza di glicole etilenico (Figura 56). La reazione è stata condotta a riflusso per 48 ore sotto flusso di argon; successivamente è stata portata a temperatura ambiente, acidificata con acido cloridrico 1 M e centrifugata. Il precipitato così recuperato è stato ripreso in cloroformio e purificato mediante cromatografia liquida su gel di silice (eluente cicloesano/acetato di etile 1:1 v/v). In questo modo è stato possibile isolare i complessi **10c** e **11c** in forma pura e con rese del 20% e 15%, rispettivamente. Le scarse rese di isolamento dei complessi **10c** e **11c** e il mancato isolamento del complesso **12c** sono probabilmente attribuibili alla presenza del gruppo $-\text{NO}_2$ disattivante.

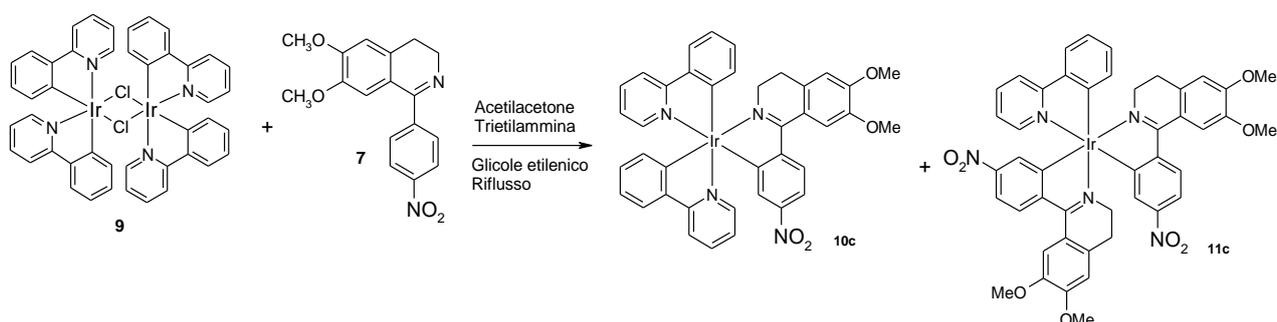


Figura 56. Sintesi dei complessi bio-ispirati 10c e 11c.

I complessi isolati sono stati quindi sottoposti a completa caratterizzazione spettroscopica mediante ^1H e ^{13}C NMR (Figure 57-61).

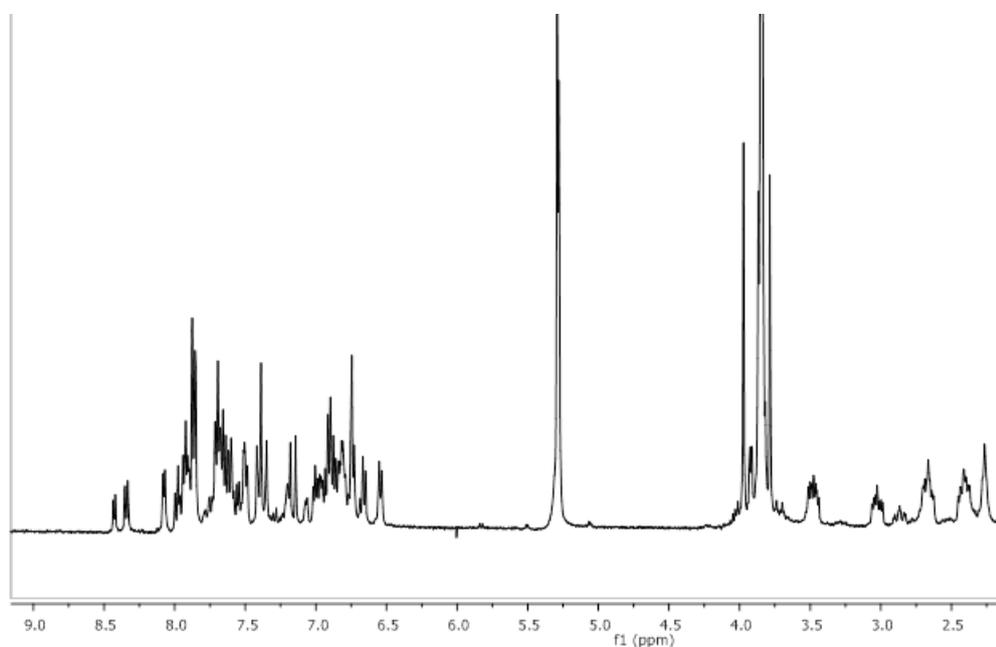


Figura 57. Spettro ^1H NMR (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 10c.

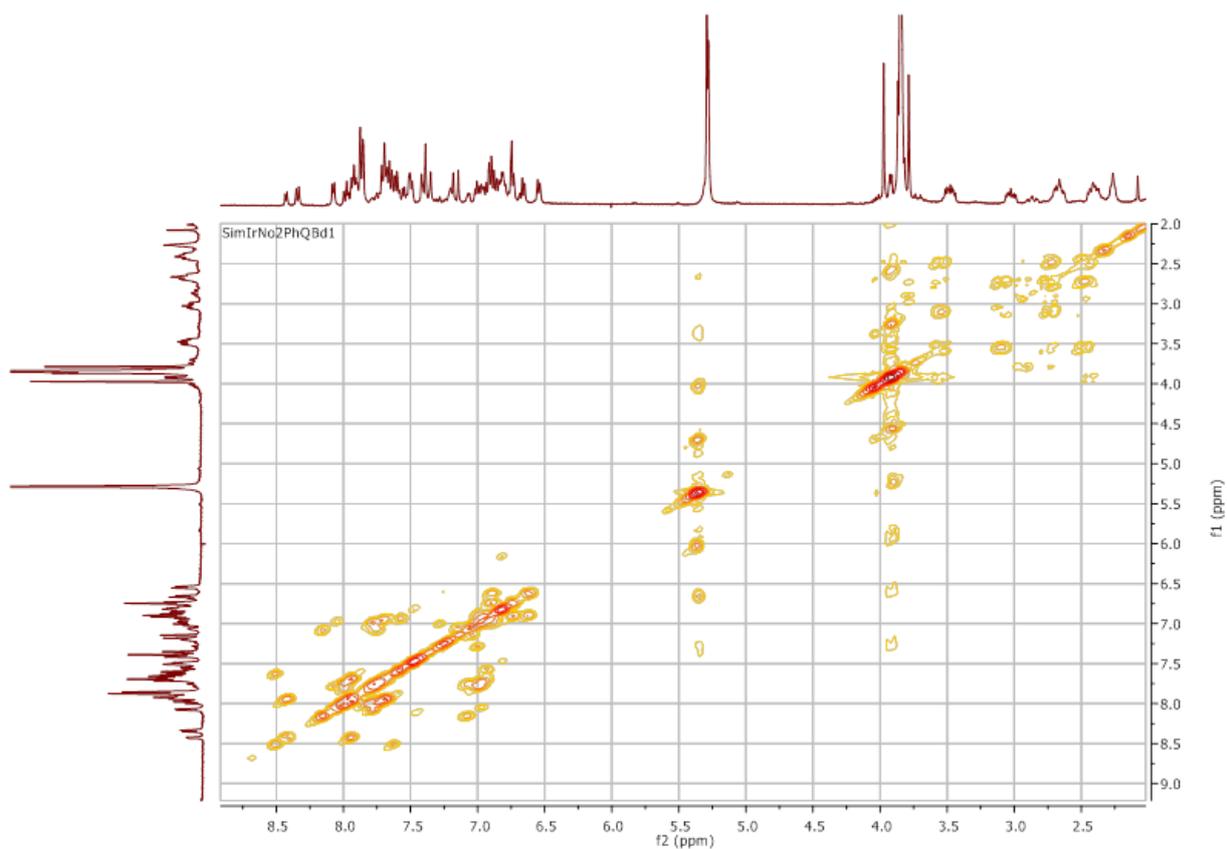


Figura 58. Spettro ^1H , ^1H COSY (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 10c.

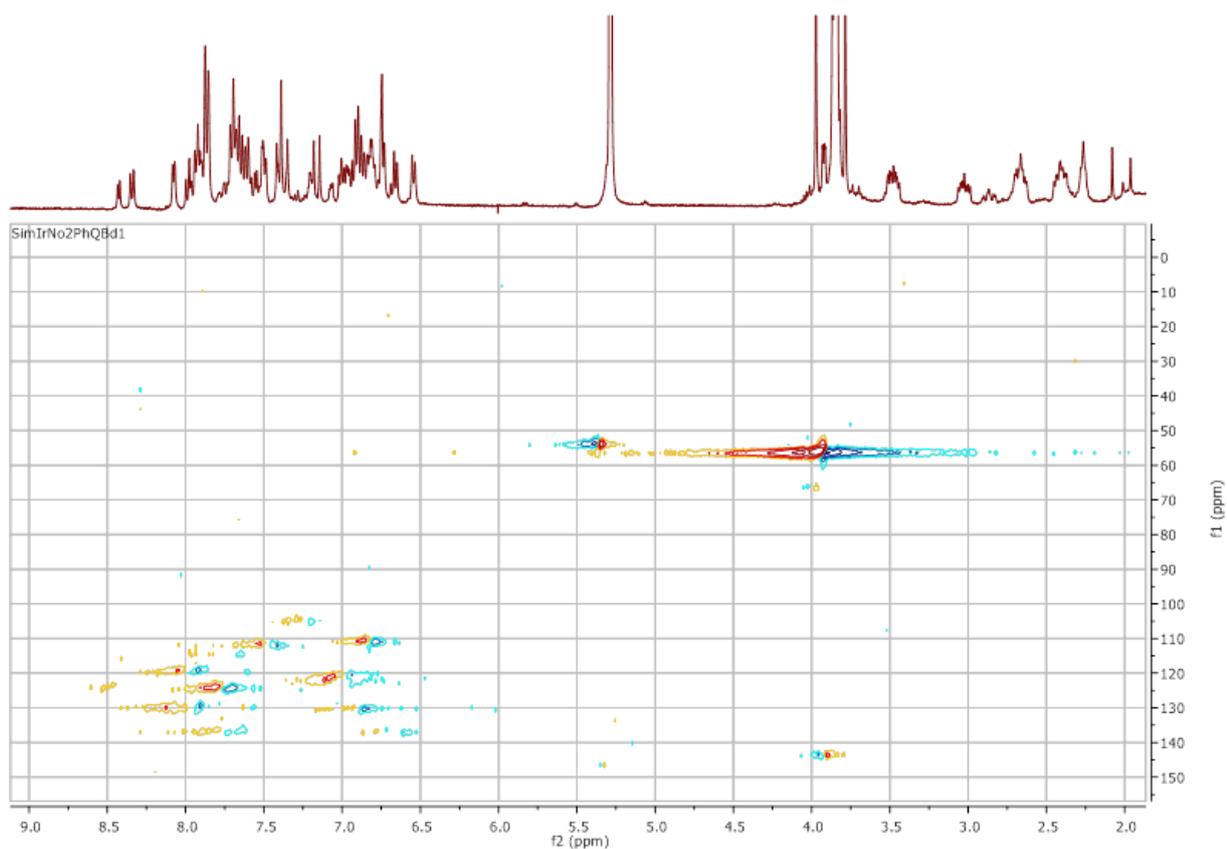


Figura 59. Spettro ^1H , ^{13}C HSQC (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 10c.

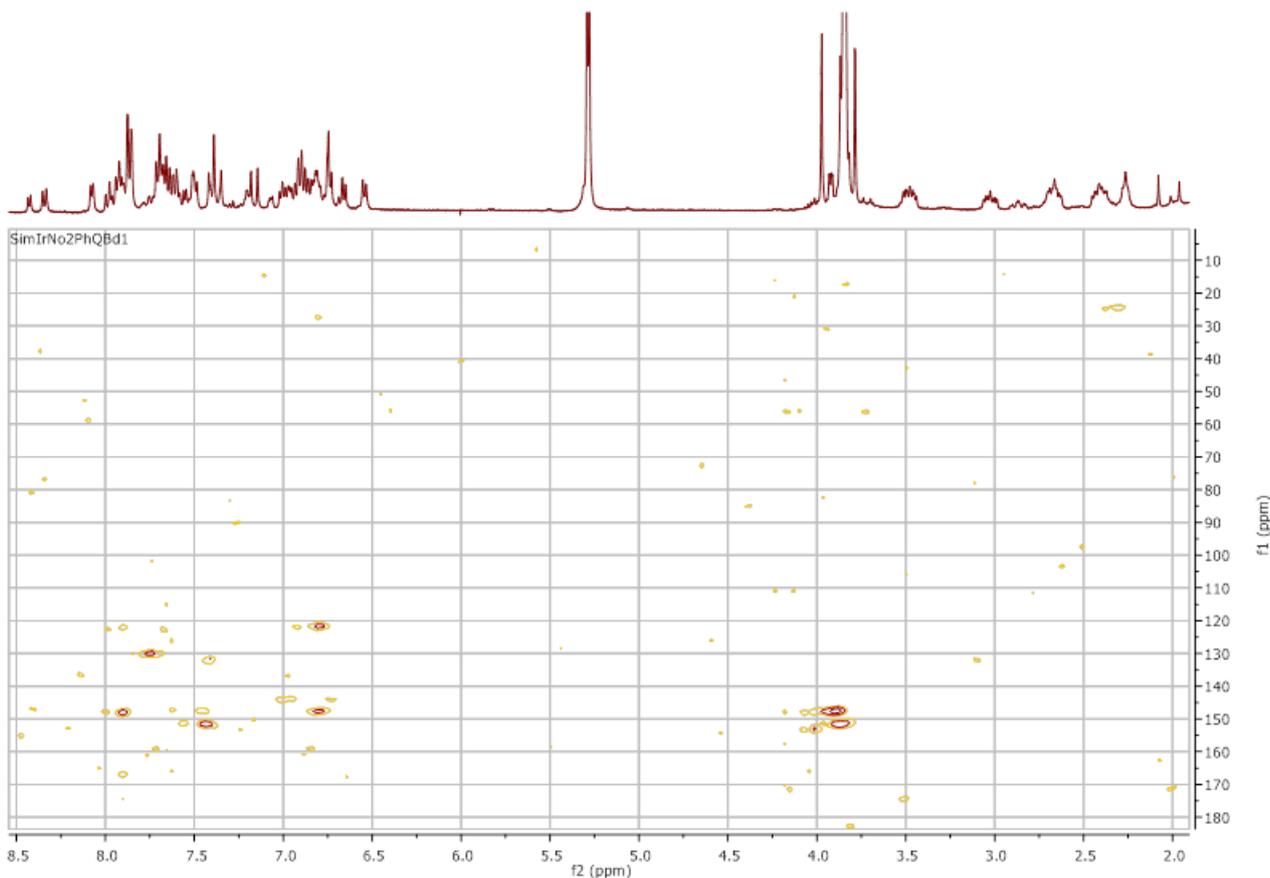


Figura 60. Spettro ^1H , ^{13}C HMBC (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato **10c**.

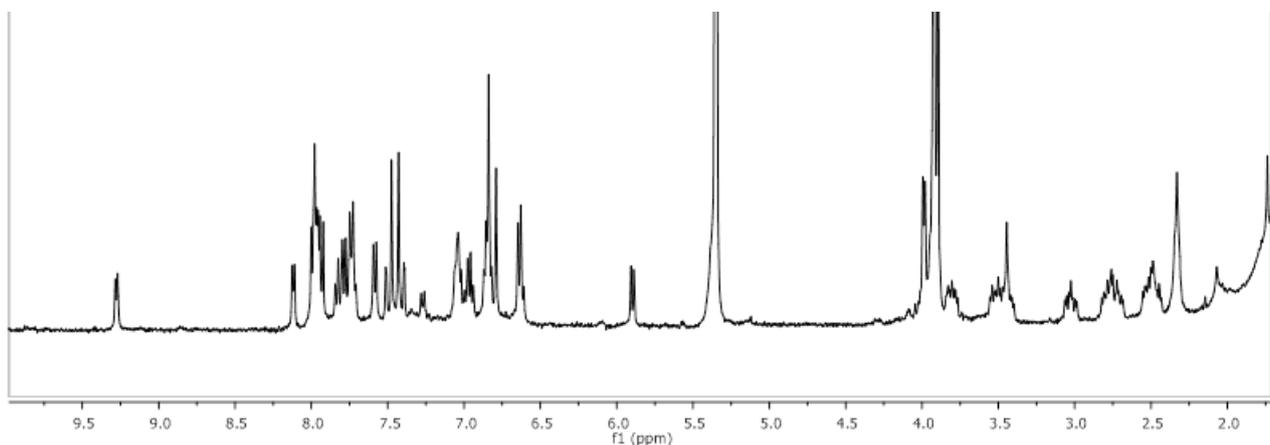


Figura 61. Spettro ^1H NMR (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato **11c**.

2.2.4 Sintesi e caratterizzazione strutturale dei complessi bio-ispirati **10d**, **11d** e **12d**

In questo paragrafo sono riportati i risultati preliminari di esperimenti attualmente ancora in corso e volti alla sintesi, isolamento e caratterizzazione strutturale dei complessi bio-ispirati **10d**, **11d** e **12d**. Anche in questo caso è stata seguita una procedura sintetica analoga a quelle riportate precedentemente. In breve, il complesso a ponte **9** è stato trattato con 2 equivalenti molarli di acetilacetone e di trietilammina e con un eccesso della 3,4-diidrofenilisoquinolina **8** in presenza di glicole etilenico (Figura 62). La reazione è stata condotta a refluxo per 48 ore sotto flusso di argon; successivamente è stata portata a temperatura ambiente, acidificata con acido cloridrico 1 M e centrifugata. Il precipitato così recuperato è stato ripreso in

cloroformio e purificato mediante cromatografia liquida su gel di silice (eluente cicloesano/acetato di etile 6:4 v/v). In questo modo è stato possibile isolare i complessi **10d**, **11d** e **12d** in forma pura. Le condizioni di reazione sono attualmente in via di ottimizzazione così come la stima delle rese di isolamento.

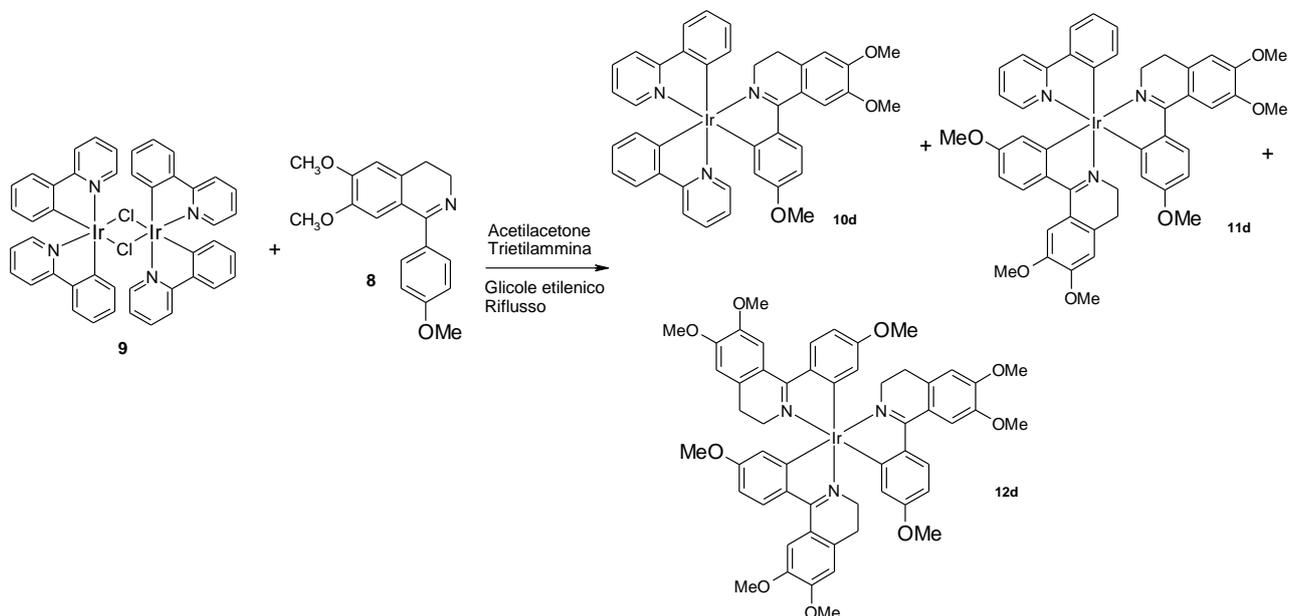


Figura 62. Sintesi dei complessi bio-irpirati 10d, 11d e 12d.

Dei complessi isolati è stata effettuata una caratterizzazione spettroscopica preliminare relativa solo agli spettri ^1H NMR (Figure 63-65). Attualmente si sta procedendo ad effettuare anche gli spettri bi-dimensionali e gli spettri di massa.

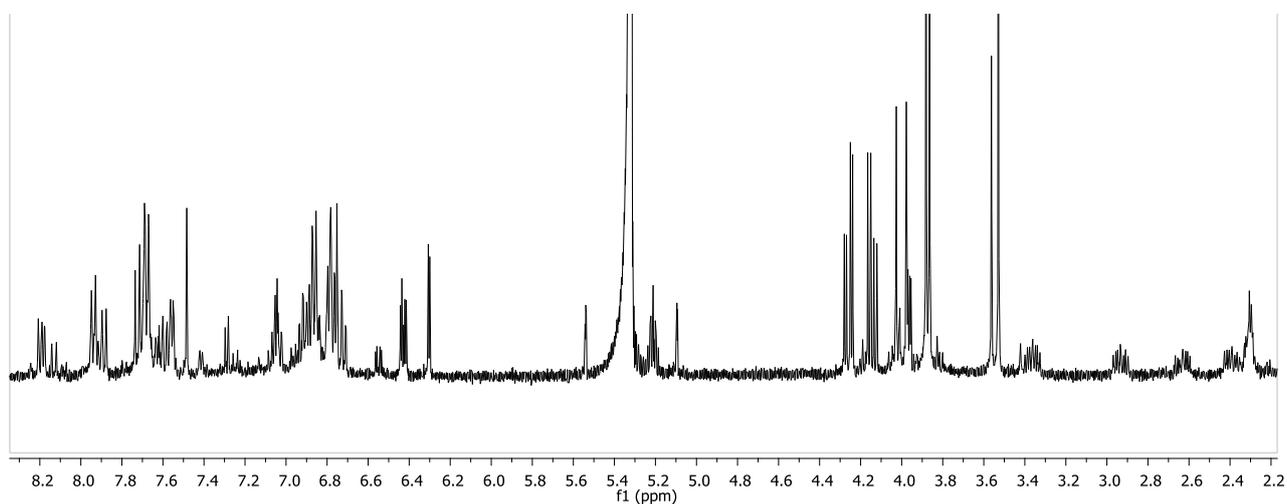


Figura 63. Spettro ^1H NMR (CD_2Cl_2) del complesso bio-irpirato 10d.

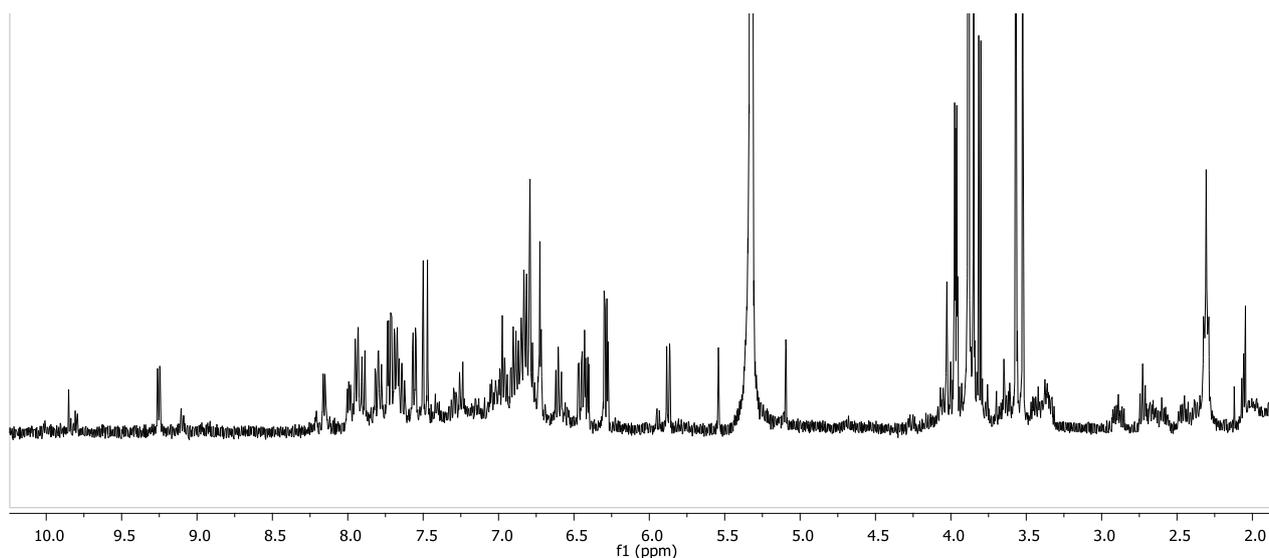


Figura 64. Spettro ^1H NMR (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 11d.

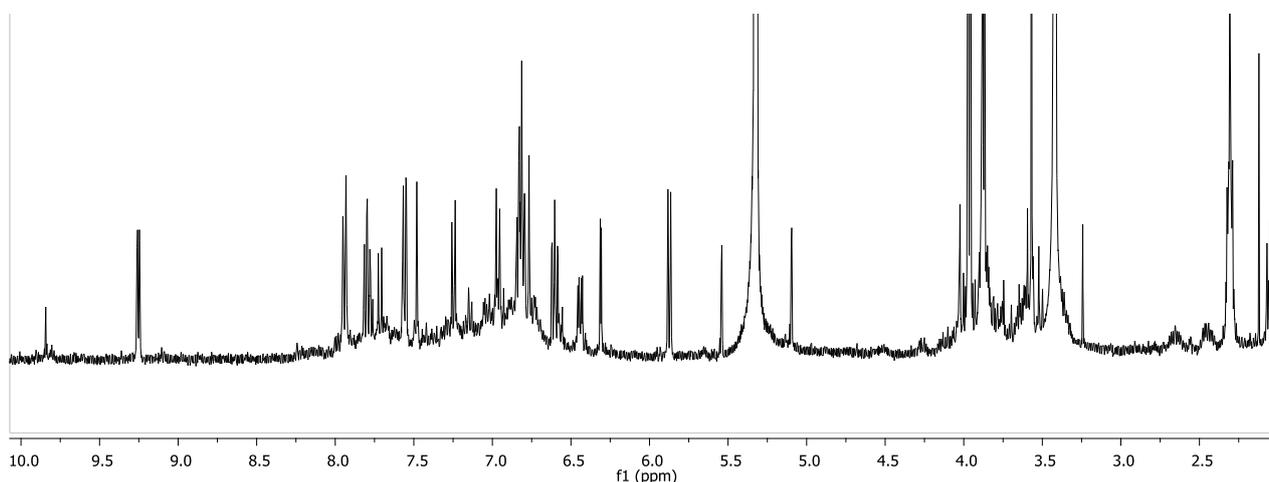


Figura 65. Spettro ^1H NMR (CD_2Cl_2) del complesso bio-ispirato 12d.

2.3 Analisi delle proprietà foto-fisiche dei complessi bio-ispirati dell'iridio(III) sintetizzati

Una volta ottimizzate le condizioni per la sintesi dei complessi bio-ispirati, è stata effettuata un'analisi comparativa delle loro proprietà foto-fisiche per stabilire: 1) le proprietà di assorbimento e di emissione dei complessi; 2) l'eventuale ruolo dell'ossigeno nel modulare l'emissione dei complessi; 3) il ruolo del diverso rapporto tra i ligandi ppy e PhQ nell'ambito di una stessa serie di complessi; 4) il ruolo svolto dalla diversa natura dei gruppi funzionali presenti sull'anello aromatico del ligando PhQ.

A tale scopo sono state preparate soluzioni diluite in diclorometano (concentrazione 1×10^{-6} M) di ciascun complesso bio-ispirato dell'iridio(III); le soluzioni sono state quindi sottoposte ad analisi UV-visibile e di emissione. I dati di tali analisi sono riportati nei grafici delle Figure 66-68 e sono riassunti nella Tabella 1.

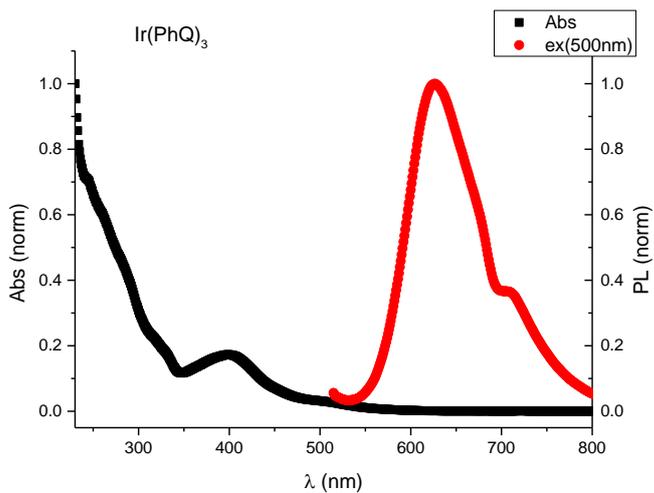
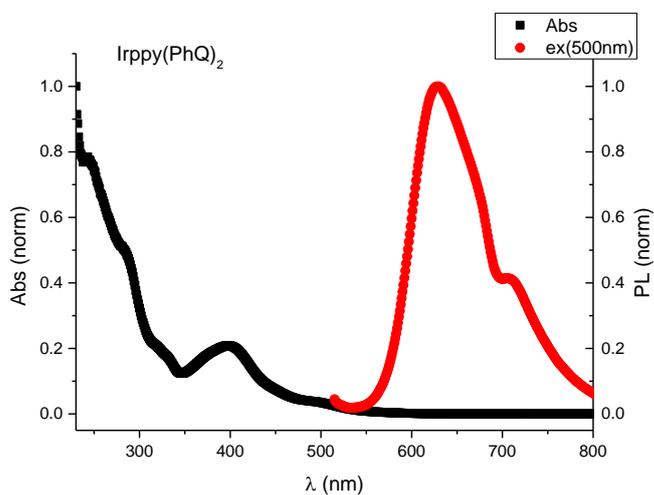
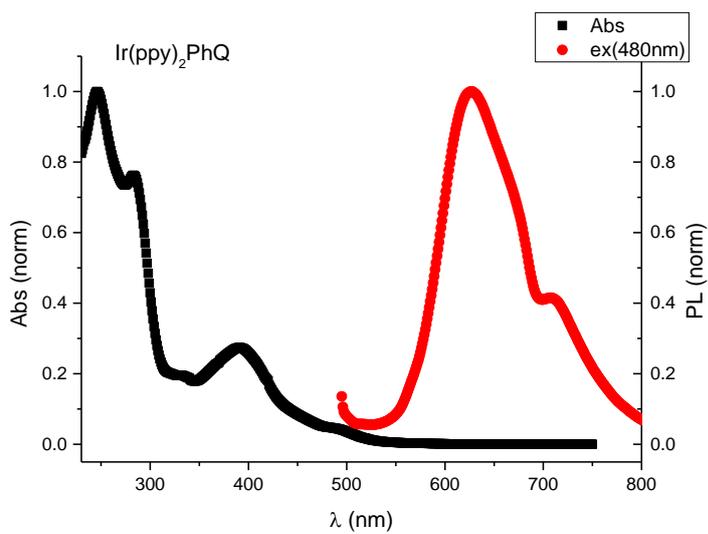
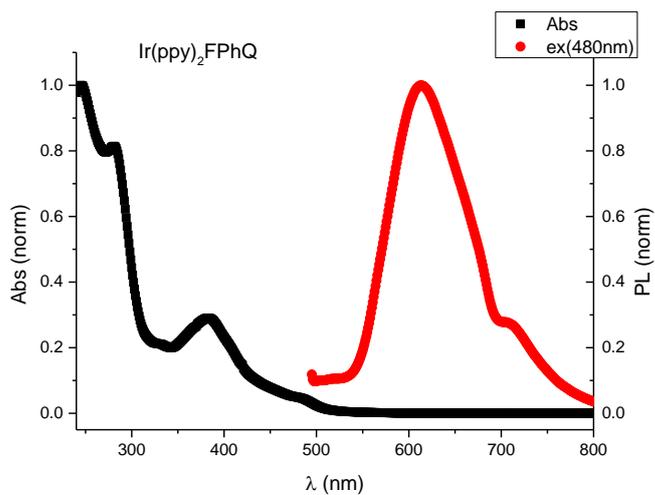
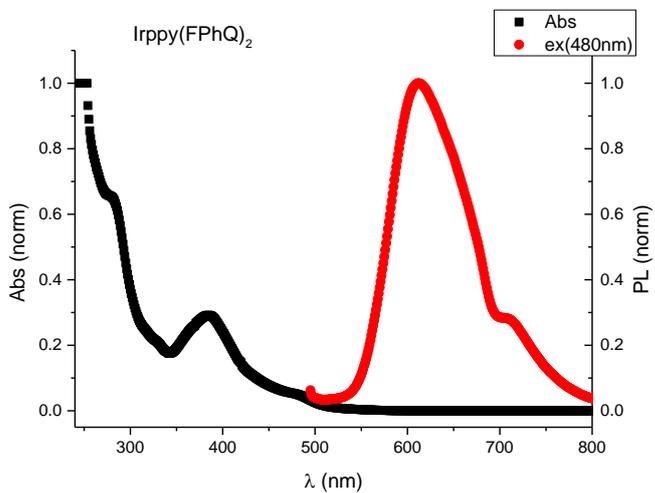


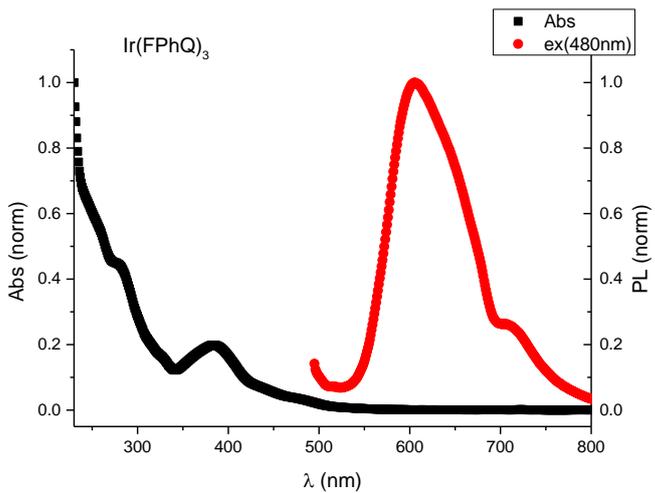
Figura 66. Spettri UV-visibile e di emissione dei complessi bio-ispirati 10a (A), 11a (B) e 12a (C) in soluzioni diluite di CH_2Cl_2 .



A)

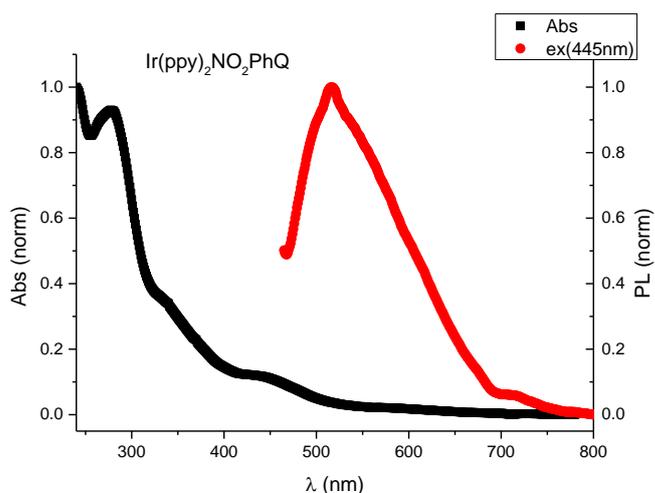


B)

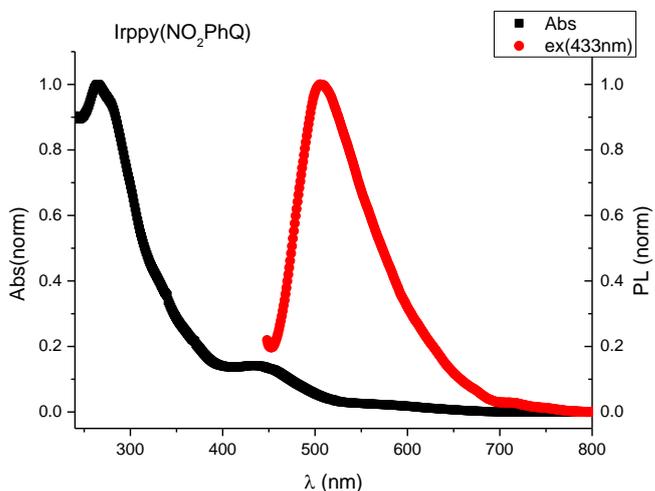


C)

Figura 67. Spettri UV-visibile e di emissione dei complessi bio-ispirati 10b (A), 11b (B) e 12b (C) in soluzioni diluite di CH₂Cl₂.



A)



B)

Figura 68. Spettri UV-visibile e di emissione dei complessi bio-ispirati 10c (A) e 11c (B) in soluzioni diluite di CH₂Cl₂.

Tabella 1. Dati foto-fisici dei complessi bio-ispirati 10a-c, 11a-c e 12a-b.

Composto	UV-vis λ_{\max} (log ϵ) ^a	PL λ_{em} (λ_{ecc}) ^a (nm)	Φ (λ_{em}) ^b	Φ (λ_{em}) ^c	E_g^{opt} (eV)
10a	283 (4.15), 332 (sh), 391 (3.73), 480 (sh)	626 (480)	0.41% (626)	0.34% (626)	2.31
11a	283 (4.58), 320 (sh), 400 (4.17), 500 (sh)	630 (500)	0.20% (630)	0.26% (630)	2.24
12a	280 (4.56), 330 (sh), 400 (4.10), 500 (sh)	627 (500)	0.27% (627)	0.28% (627)	2.18
10b	280 (4.40), 330 (sh), 382 (3.96), 480 (sh)	613 (480)	0.33% (613)	0.59% (613)	2.40
11b	280 (4.35), 325 (3.91), 385 (4.04), 480 (sh)	613 (480)	0.22% (613)	0.67% (613)	2.38
12b	275 (4.11), 325 (sh), 383 (3.73), 480 (sh)	605 (480)	0.24% (605)	0.36% (605)	2.34
10c	278 (4.17), 314 (3.85), 360 (3.62), 445 (3.26), 567 (sh)	627 (567)	0.19% (567)	0.38% (567)	1.80
11c	279 (4.22), 335 (3.84), 433 (3.41), 567 (2.64)	628 (567)	0.11% (567)	0.15% (567)	1.80

^a Determinato in soluzioni diluite in diclorometano (1×10^{-6} M); ^b determinato in relativo rispetto al solfato di chininio; ^c determinato in soluzioni di diclorometano deareate con argon.

Dall'analisi dei dati ottenuti si evince che: 1) i coefficienti di estinzione molare sono elevati; 2) le lunghezze d'onda dei massimi di assorbimento non subiscono significative variazioni al variare del rapporto tra i due ligandi ppy e PhQ; 3) a parità di composizione del complesso, il fluoro induce un debole effetto ipso cromatico sulla lunghezza d'onda del massimo di assorbimento (da 500 a 480 nm), mentre l'effetto è molto più marcato nel caso del sostituente $-\text{NO}_2$ (da 500 a 433 nm); 4) tutti i complessi emettono nella regione del rosso; 5) anche negli spettri di emissione le lunghezze d'onda dei massimi non variano al variare del rapporto tra i ligandi ppy e PhQ; 6) solo il gruppo fluoro porta ad uno spostamento a λ più basse dei massimi di emissione (da 626 a 613 nm); 7) nella maggior parte dei casi si riscontra l'effetto di quenching esercitato dall'ossigeno, con rese quantiche che in alcuni casi triplicano quando la misura viene effettuata su soluzioni deareate.

2.4 Deposizione e analisi morfologica di film sottili dei complessi bio-ispirati dell'iridio(III) sintetizzati

I dati ottenuti dalle analisi svolte per definire le proprietà foto-fisiche dei complessi bio-ispirati sintetizzati sono risultati particolarmente incoraggianti tanto da indurci a testare tali complessi in dispositivi OLED quali nuovi strati emettitori (vedi report attività ENEA C.R. Portici). Come in tutti i dispositivi OLED in cui vengono impiegati materiali fosforescenti come i complessi bio-ispirati sintetizzati, lo strato emettitore è costituito da una blend in cui è presente un materiale principale, tipicamente fluorescente, detto "host" e un materiale secondario, tipicamente fosforescente, detto "guest". Nel nostro caso, sulla base di dati di letteratura, è stato selezionato come "host" il 4,4'-bis(*N*-carbazolil)-1,1'-bifenile (CBP) addizionato in percentuali variabili (2, 6 e 12%) del complesso bio-ispirato dell'iridio(III) da noi sintetizzato in qualità di "guest". In particolare, l'attenzione è stata focalizzata sui complessi **10a-b**, **11a-b** e **12a-b**.

Prima di procedere alla fabbricazione del dispositivo OLED, è stato necessario mettere a punto le condizioni di deposizione di film sottili omogenei della blend. Come tecnica di deposizione è stata selezionata lo spin-coating, una delle tecniche largamente utilizzata per il *processing* da soluzione. Selezionando opportunamente la velocità di rotazione, il solvente e la concentrazione della soluzione da deporre, è possibile ottenere film omogenei necessari al buon funzionamento del dispositivo. Per ottimizzare i parametri di deposizione, esperimenti preliminari sono stati svolti su una soluzione della sola CBP supponendo che l'impiego di piccole percentuali di complesso in blend con la CBP non possa indurre significative variazioni sulle caratteristiche del layer depositato.

Nella Tabella 2 riportata di seguito sono riassunte le prove di deposizione effettuate per trovare le migliori condizioni di deposizione.

Tabella 2: Prove di deposizione di CBP in differenti condizioni

Campione	Concentrazione e Solvente	Programma di deposizione	Spessore (nm)	Sq (nm)
A	10 mg/mL clorobenzene	2000x1000x30	45	17
B	10 mg/mL clorobenzene	3000x500x30	40	13
C	10 mg/mL clorobenzene	4000x500x30	25	20
D	10 mg/mL clorobenzene/ CHCl_3 1/1 (v/v)	3000x500x30	80	40
E	10 mg/mL clorobenzene/ CHCl_3 1/1 (v/v)	4000x500x30	70	10
F	10 mg/mL clorobenzene/ CH_3CN 1/1 (v/v)	3000x500x30	55	10
G	10 mg/mL clorobenzene/ CH_3CN 1/1 (v/v)	4000x500x30	45	8

Sulla base di dati di letteratura in cui si riporta la realizzazione di dispositivi OLED utilizzando come strato emissivo una blend di CBP con complessi di iridio(III) analoghi, si è deciso di scegliere uno spessore dello strato attivo compreso tra i 30 e i 40 nm.

La scelta è pertanto ricaduta sul film realizzato da una soluzione 10 mg/mL di CBP in clorobenzene depositato attraverso tecnica di spin coating ad una velocità di 3000 rpm.

Di seguito è riportata la caratterizzazione morfologica realizzata con profilometro ottico del film di CBP ottenuto in tali condizioni (Figura 69).

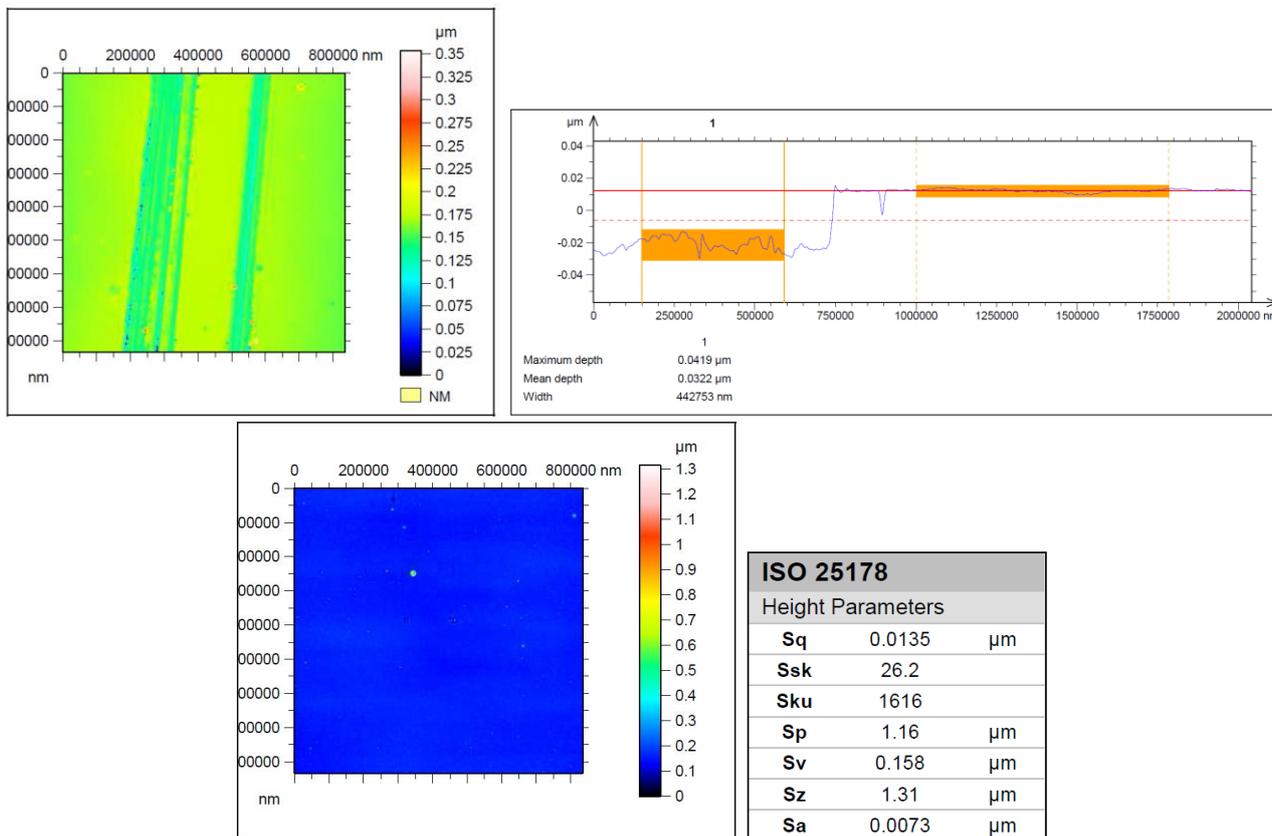


Figura 69: Caratterizzazione al profilometro ottico del film di CBP ottimizzato.

Successivamente, in fase di realizzazione dei dispositivi sono stati preparati dei layer delle blend su vetro/PEDOT:PSS, supporti forniti da ENEA C. R. Portici, per una caratterizzazione morfologica del layer attivo. Come già anticipato, sono stati selezionati come “guest” i complessi **10a-b**, **11a-b** e **12a-b** miscelati alla CBP nella misura del 2, 6 e 12%.

I film ottenuti sono risultati nella maggior parte dei casi di buona qualità per applicazioni in dispositivi OLED. Va però considerato che in alcune blend la variazione di spessore rispetto al film realizzato con sola CBP risulta considerevole ed in alcuni casi si ha anche un sostanziale aumento della rugosità del materiale.

Di seguito è riportata la caratterizzazione morfologica di ciascun layer (Figure 70-85) oltre che una tabella riassuntiva con le principali caratteristiche morfologiche dei film ottenuti (Tabella 3).

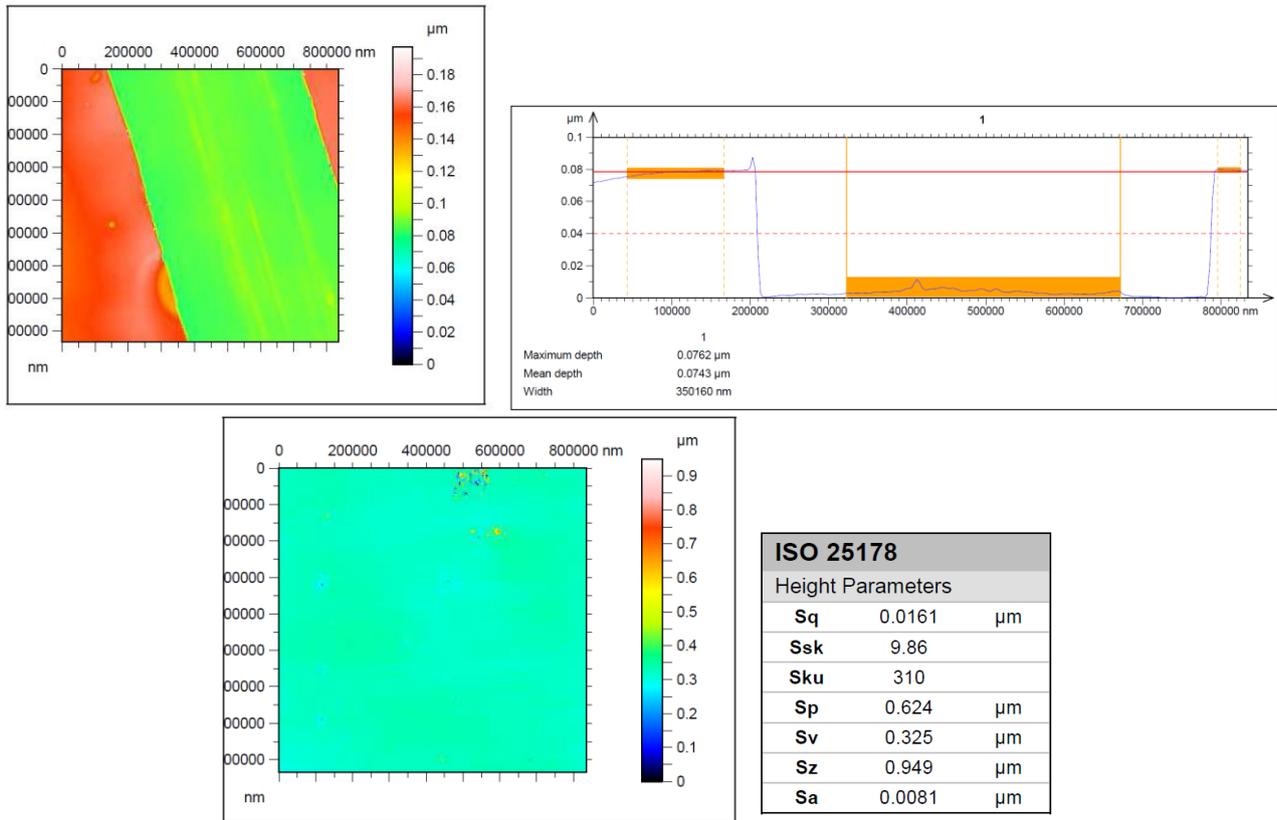


Figura 70: Caratterizzazione al profilometro ottico del film di PEDOT:PSS + blend al 12% di 10a.

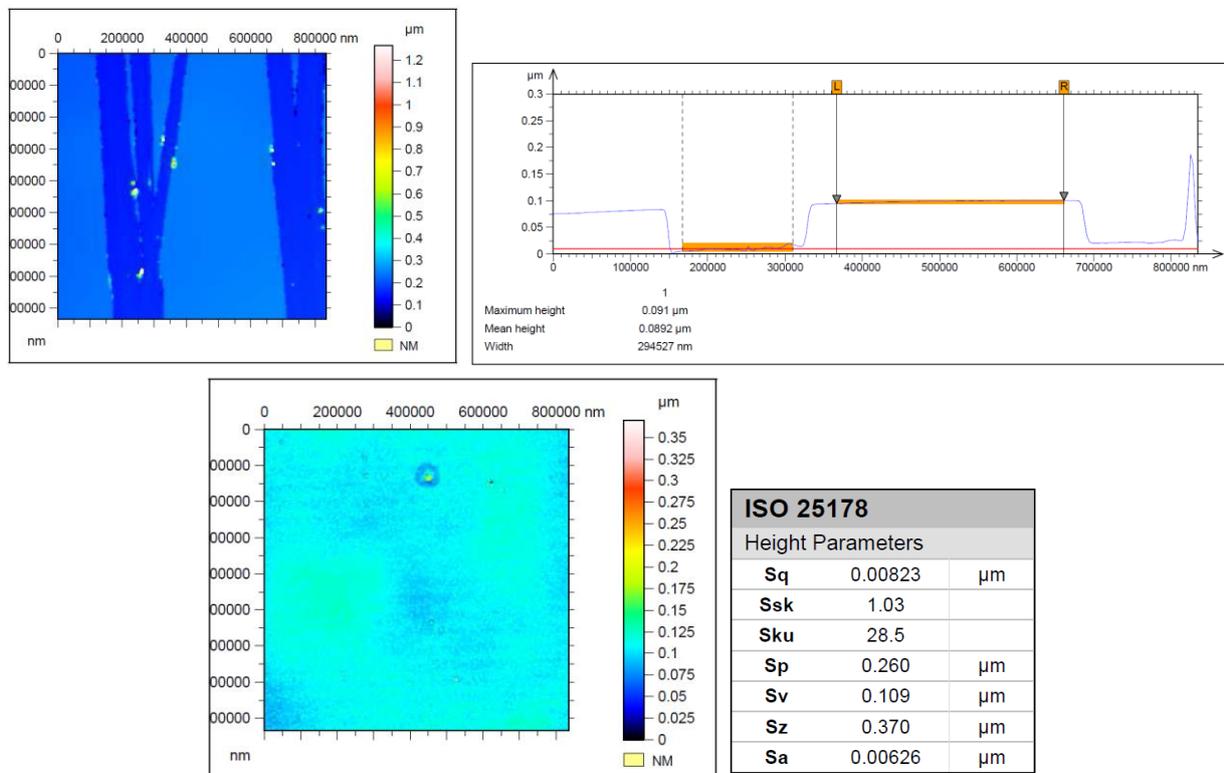


Figura 71: Caratterizzazione al profilometro ottico del film di PEDOT:PSS + blend al 6% di 10a.

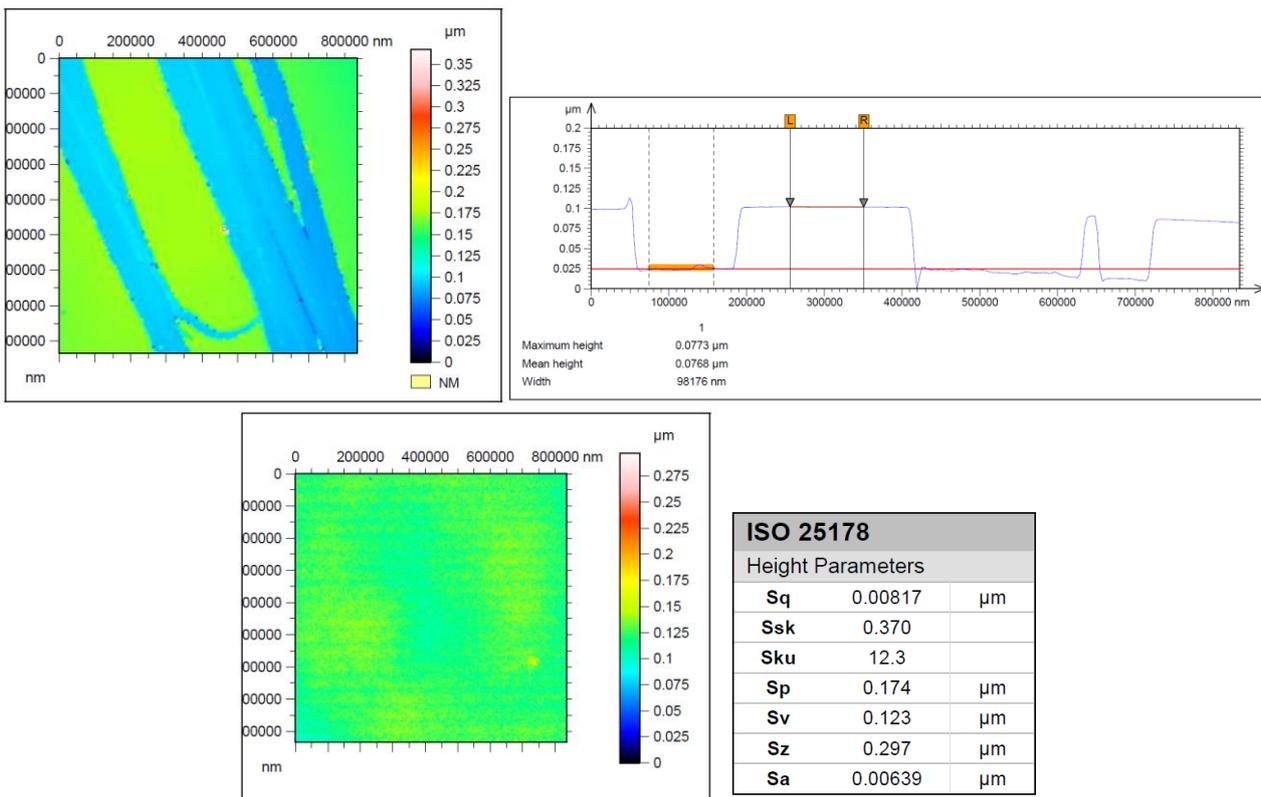


Figura 72: Caratterizzazione al profilometro ottico del film di PEDOT:PSS + blend al 2% di 10a.

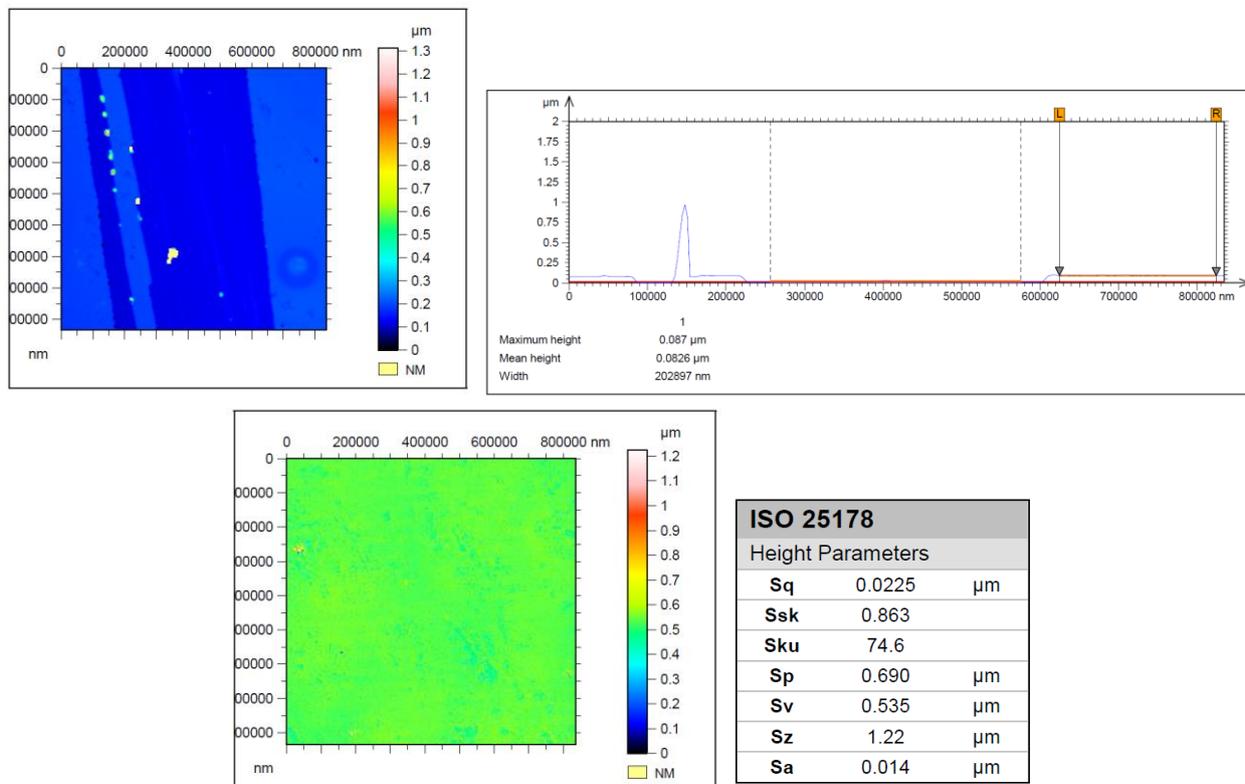


Figura 73: Caratterizzazione al profilometro ottico del film di PEDOT:PSS + blend al 6% di 11a.

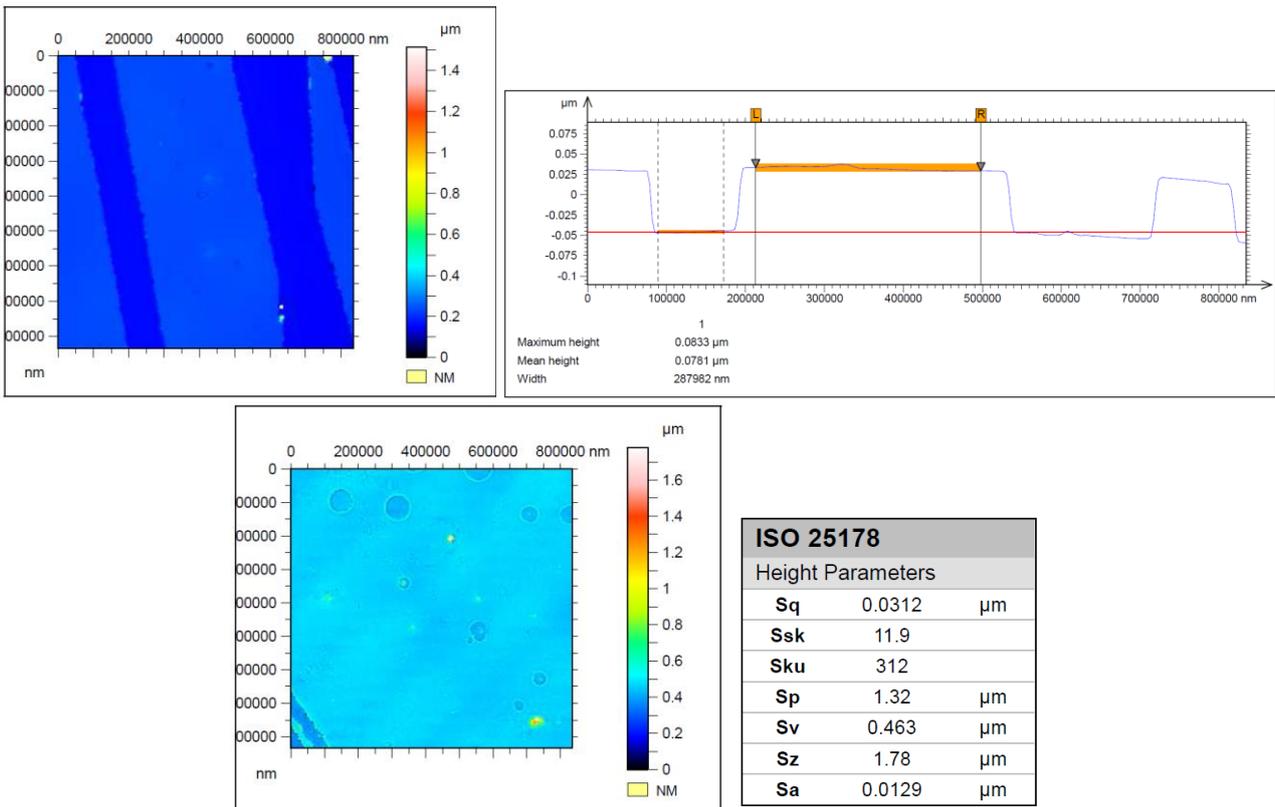


Figura 74: Caratterizzazione al profilometro ottico del film di PEDOT:PSS + blend al 2% di 11a.

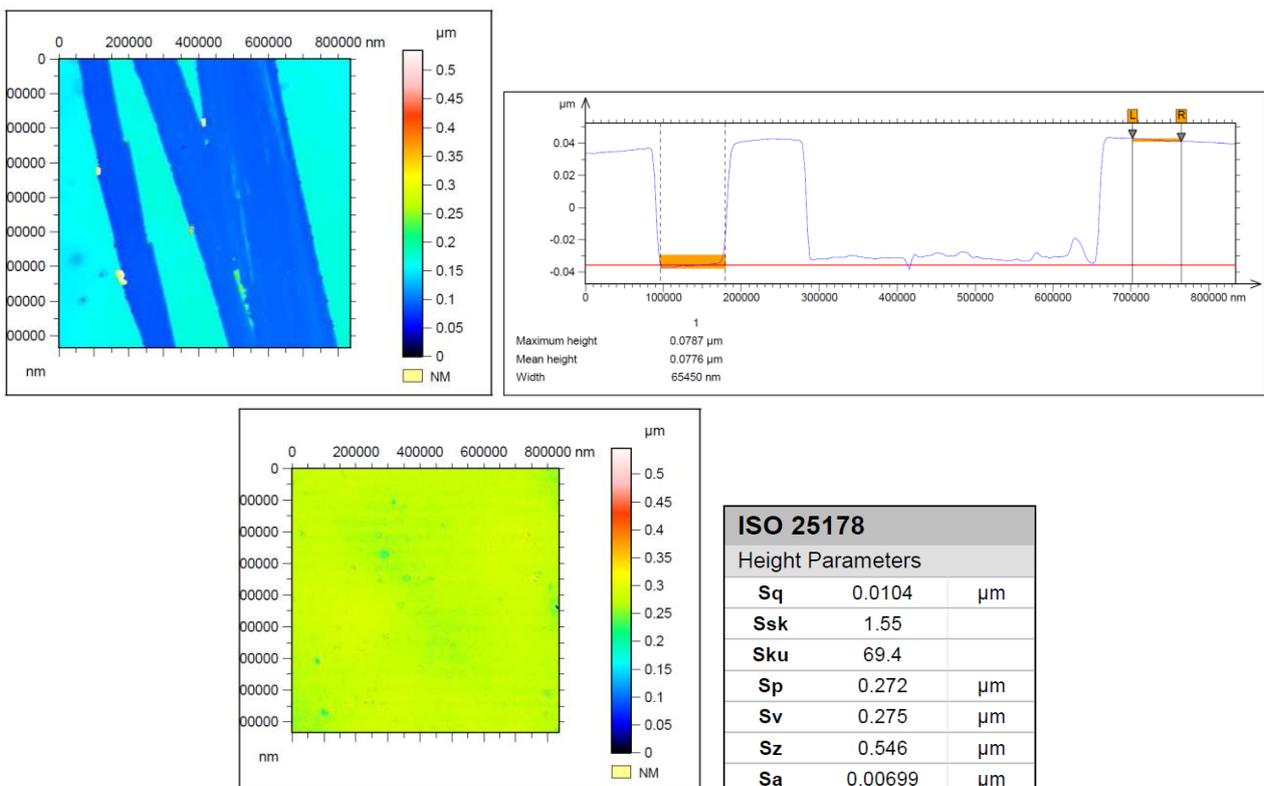


Figura 75: Caratterizzazione al profilometro ottico del film di PEDOT:PSS + blend al 12% di 12a.

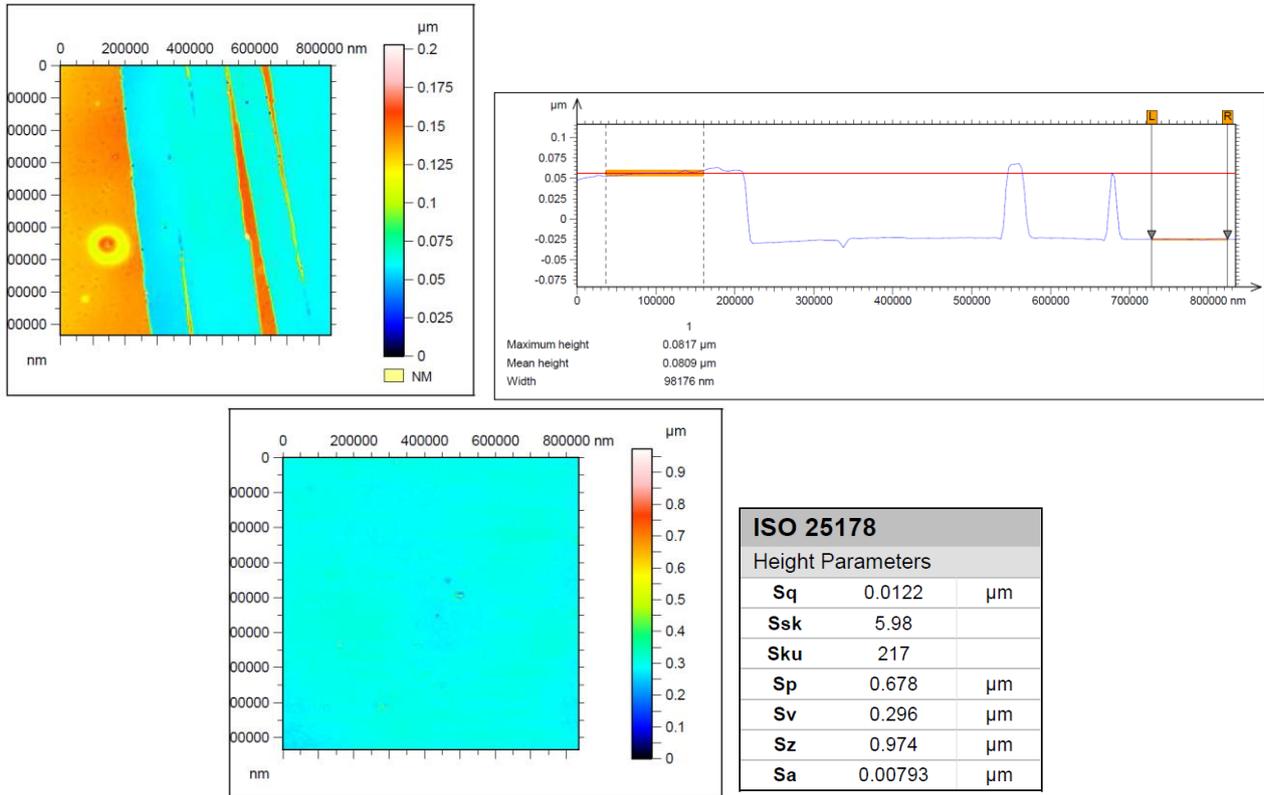


Figura 76: Caratterizzazione al profilometro ottico del film di PEDOT:PSS + blend al 6% di 12a.

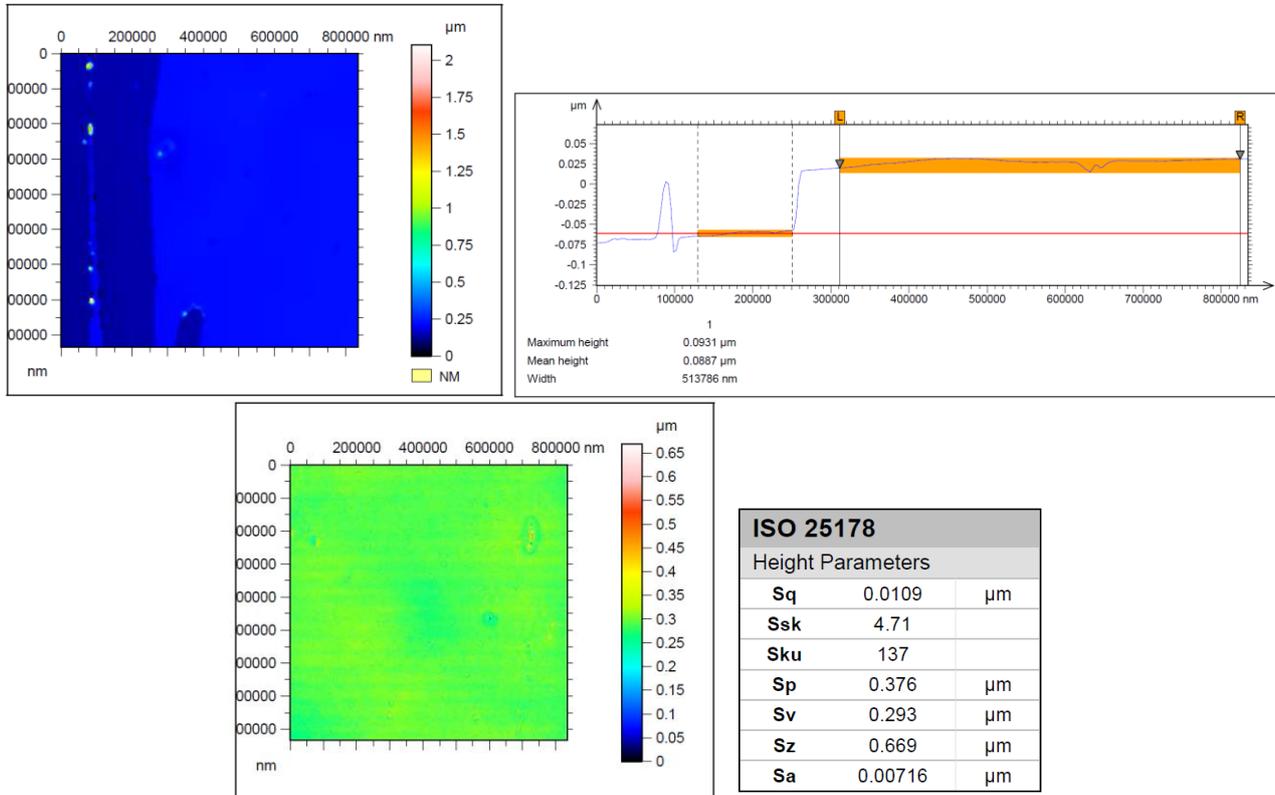


Figura 77: Caratterizzazione al profilometro ottico del film di PEDOT:PSS + blend al 2% di 12a.

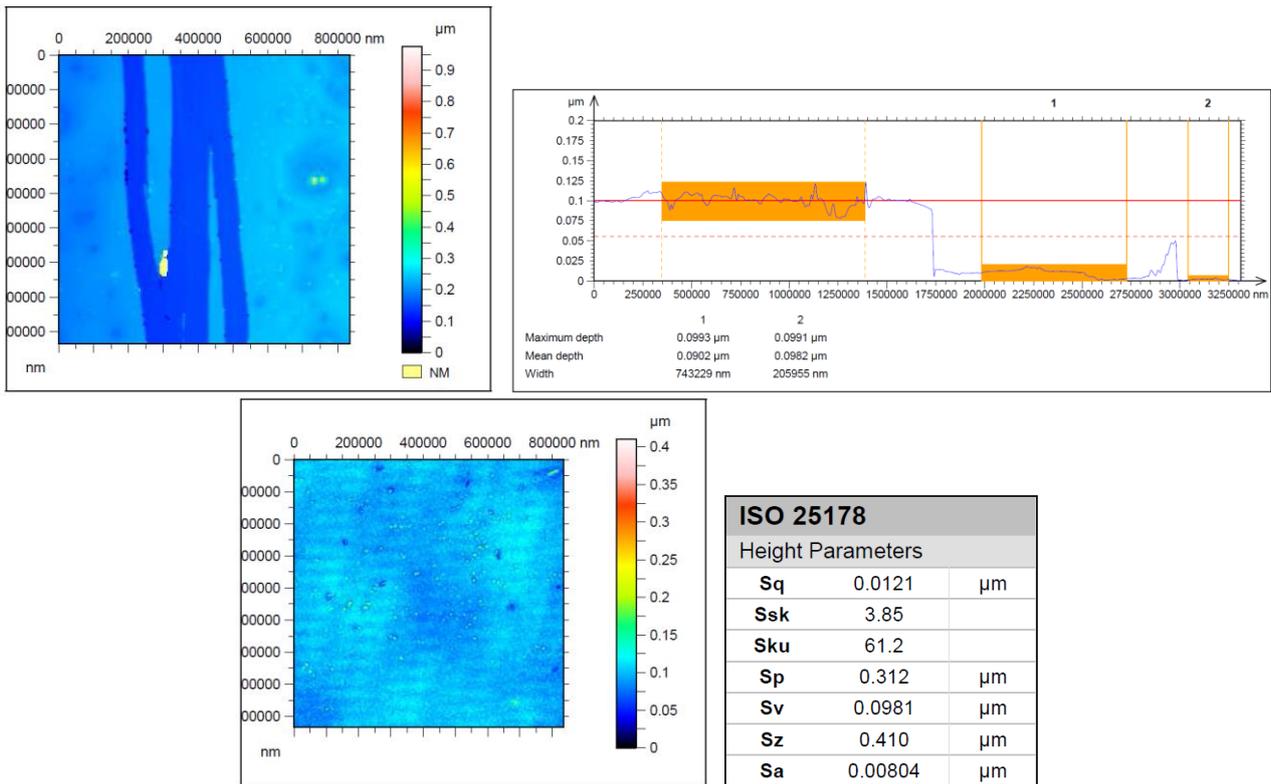


Figura 78: Caratterizzazione al profilometro ottico del film di PEDOT:PSS + blend al 12% di 10b.

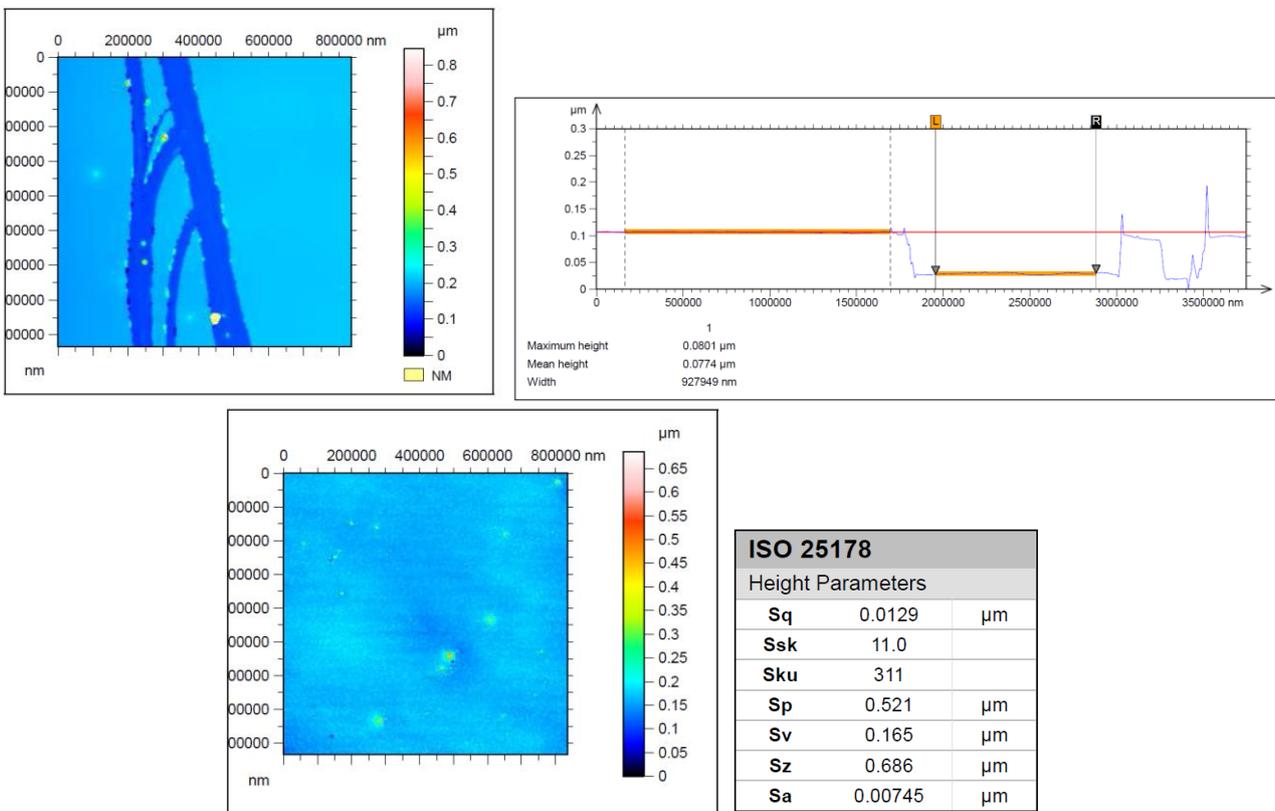


Figura 79: Caratterizzazione al profilometro ottico del film di PEDOT:PSS + blend al 6% di 10b.

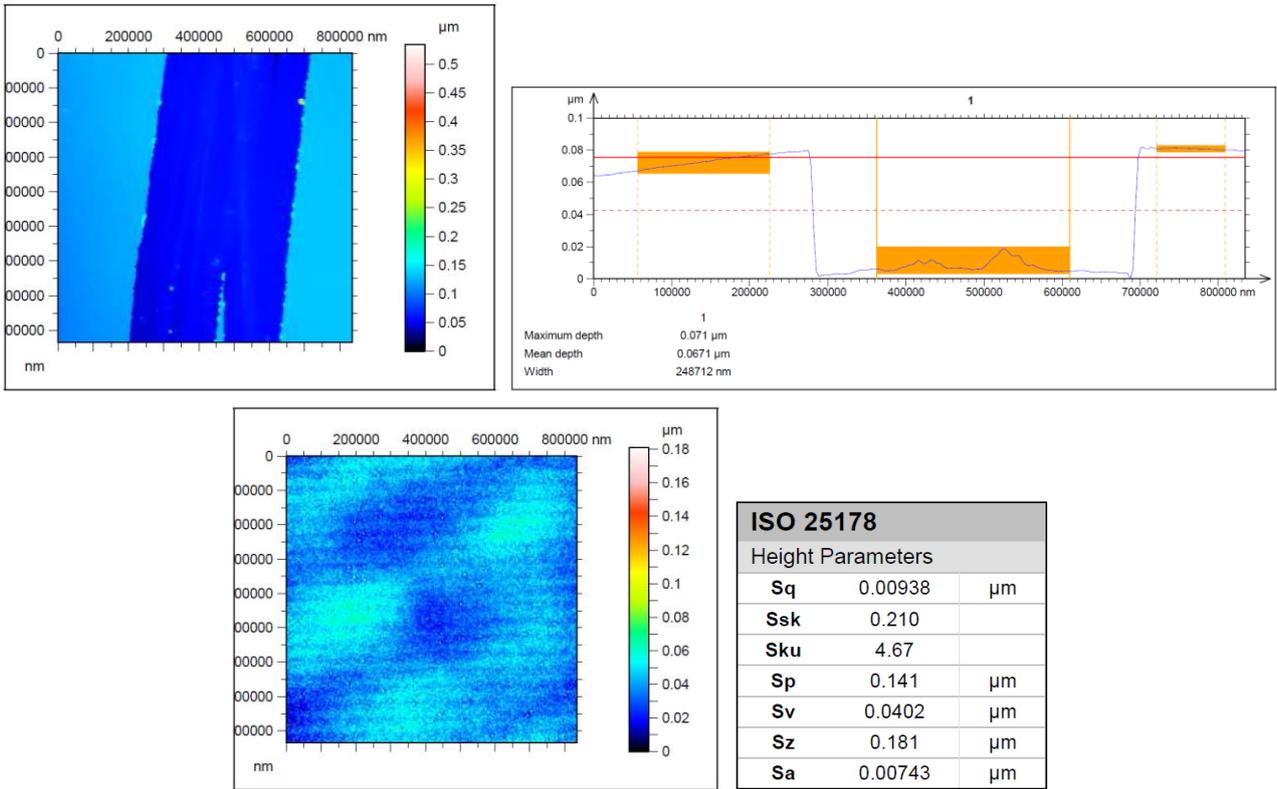


Figura 80: Caratterizzazione al profilometro ottico del film di PEDOT:PSS + blend al 2% di 10b.

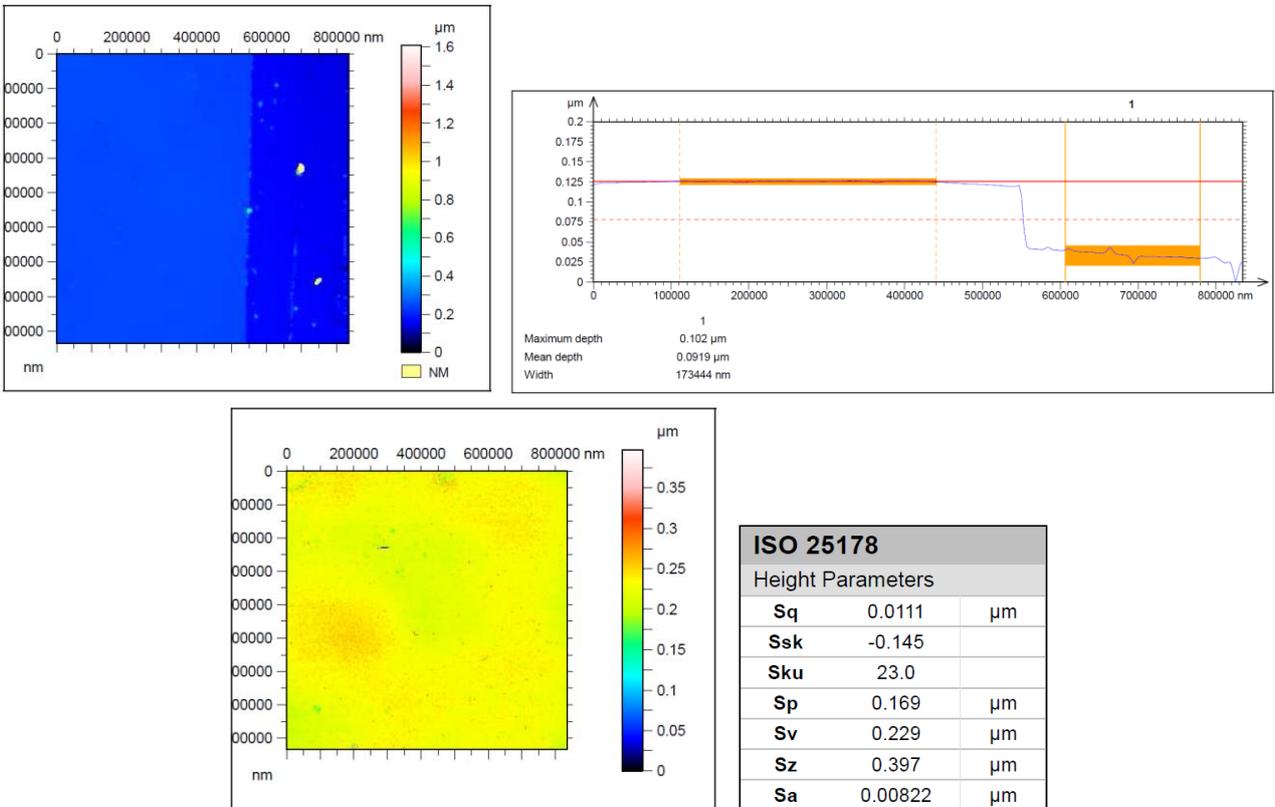


Figura 81: Caratterizzazione al profilometro ottico del film di PEDOT:PSS + blend al 6% di 11b.

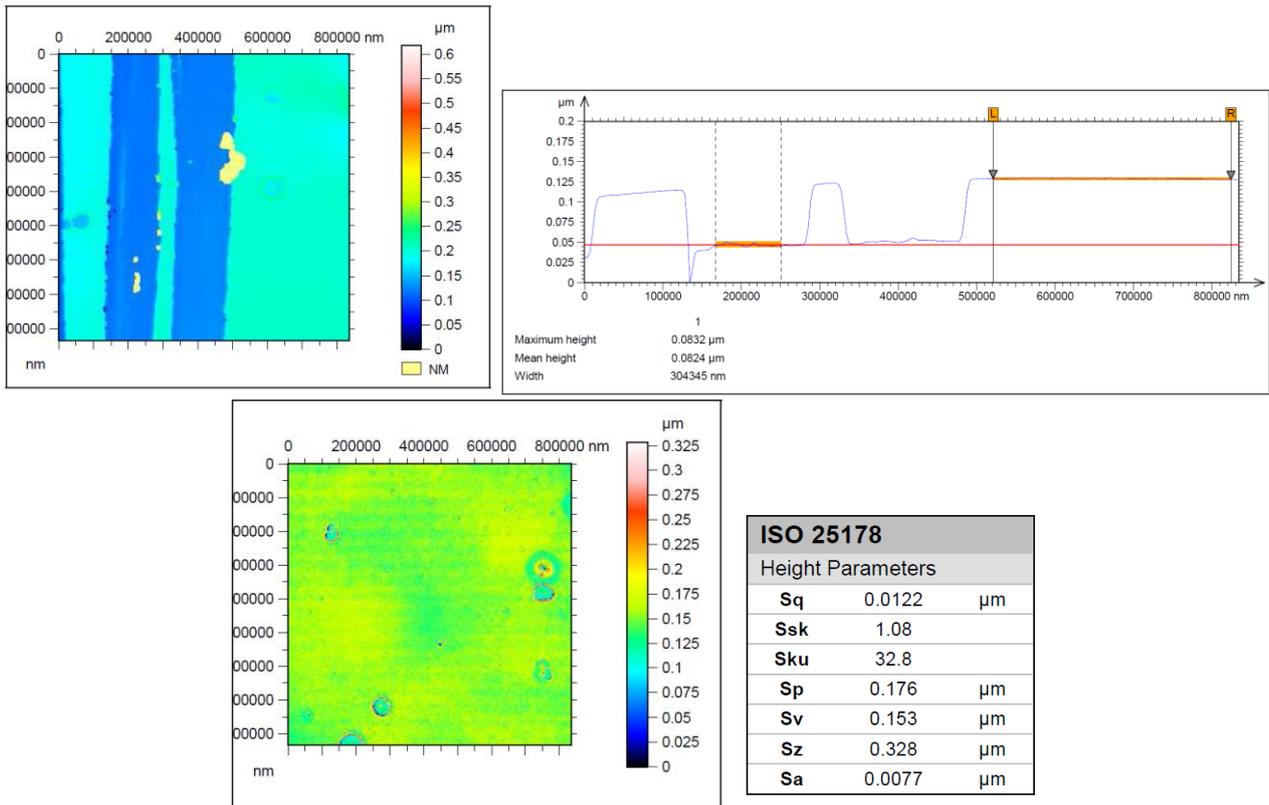


Figura 82: Caratterizzazione al profilometro ottico del film di PEDOT:PSS + blend al 2% di 11b.

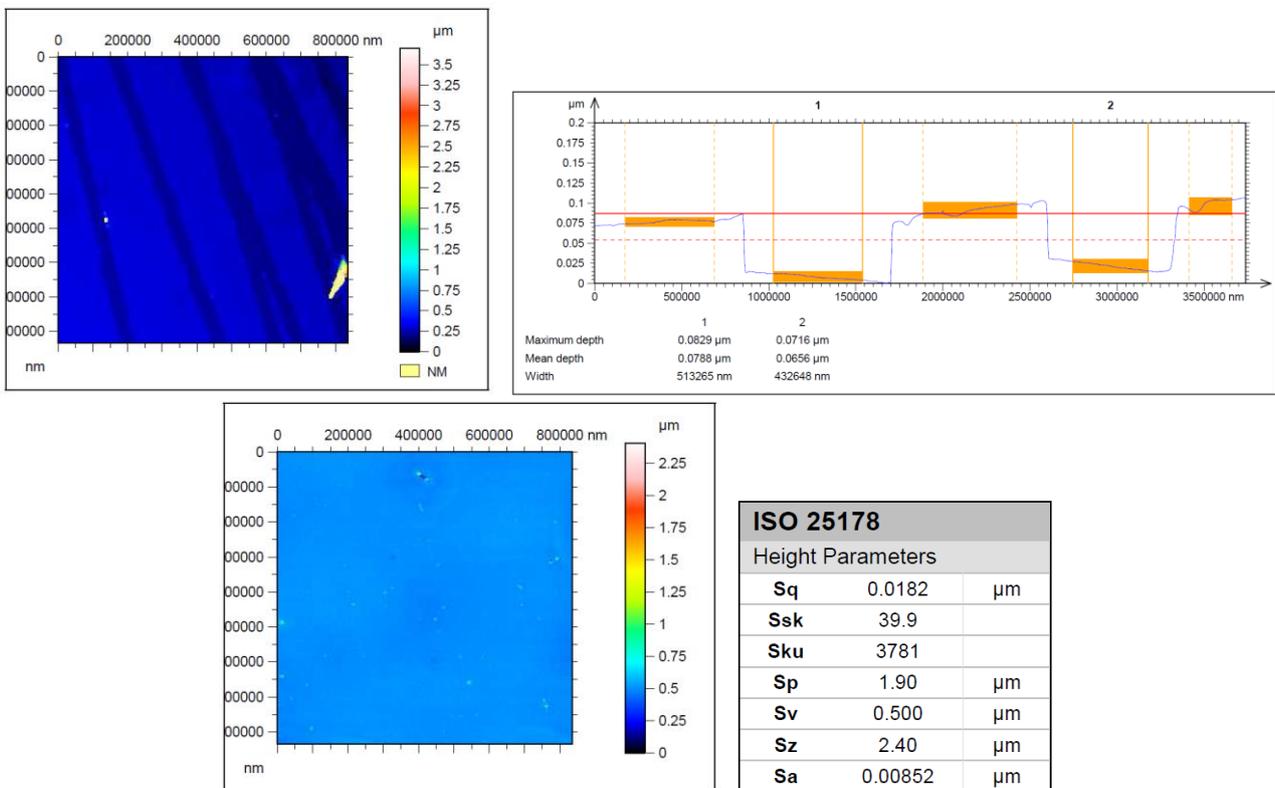


Figura 83: Caratterizzazione al profilometro ottico del film di PEDOT:PSS + blend al 12% di 12b.

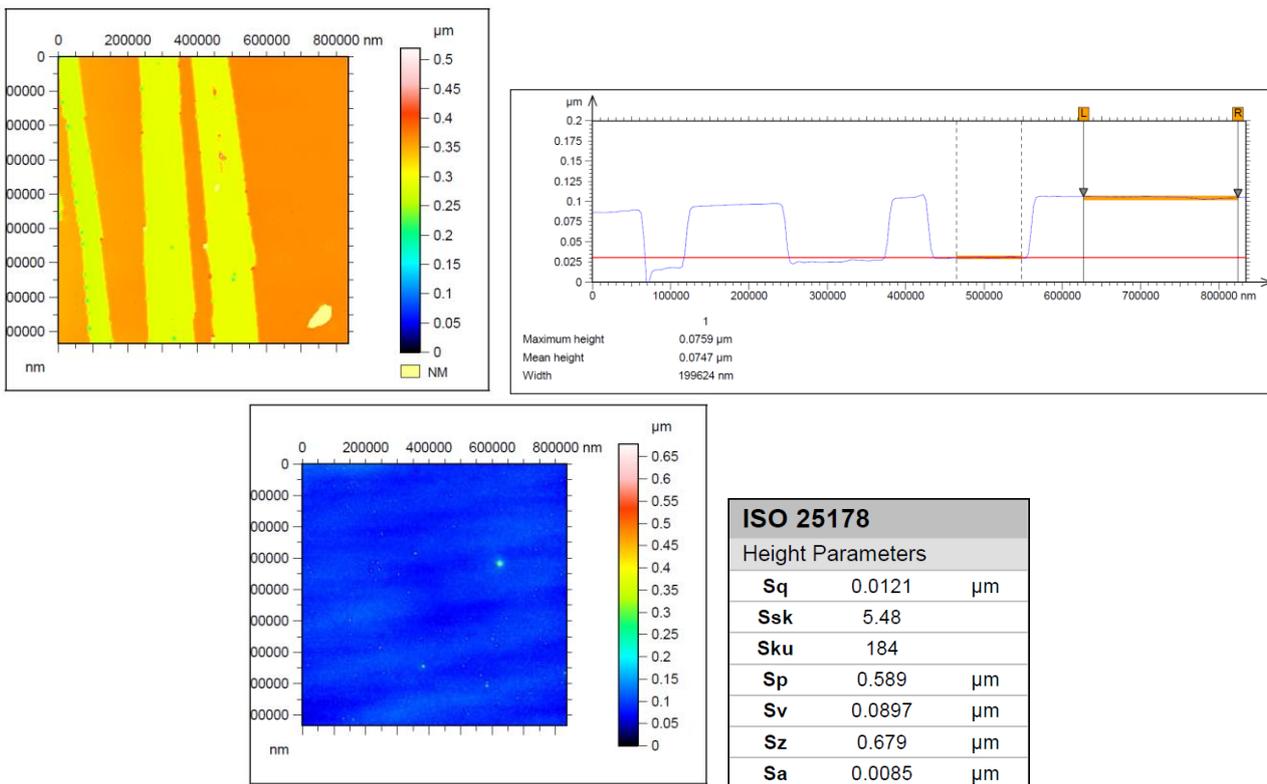


Figura 84: Caratterizzazione al profilometro ottico del film di PEDOT:PSS + blend al 6% di 12b.

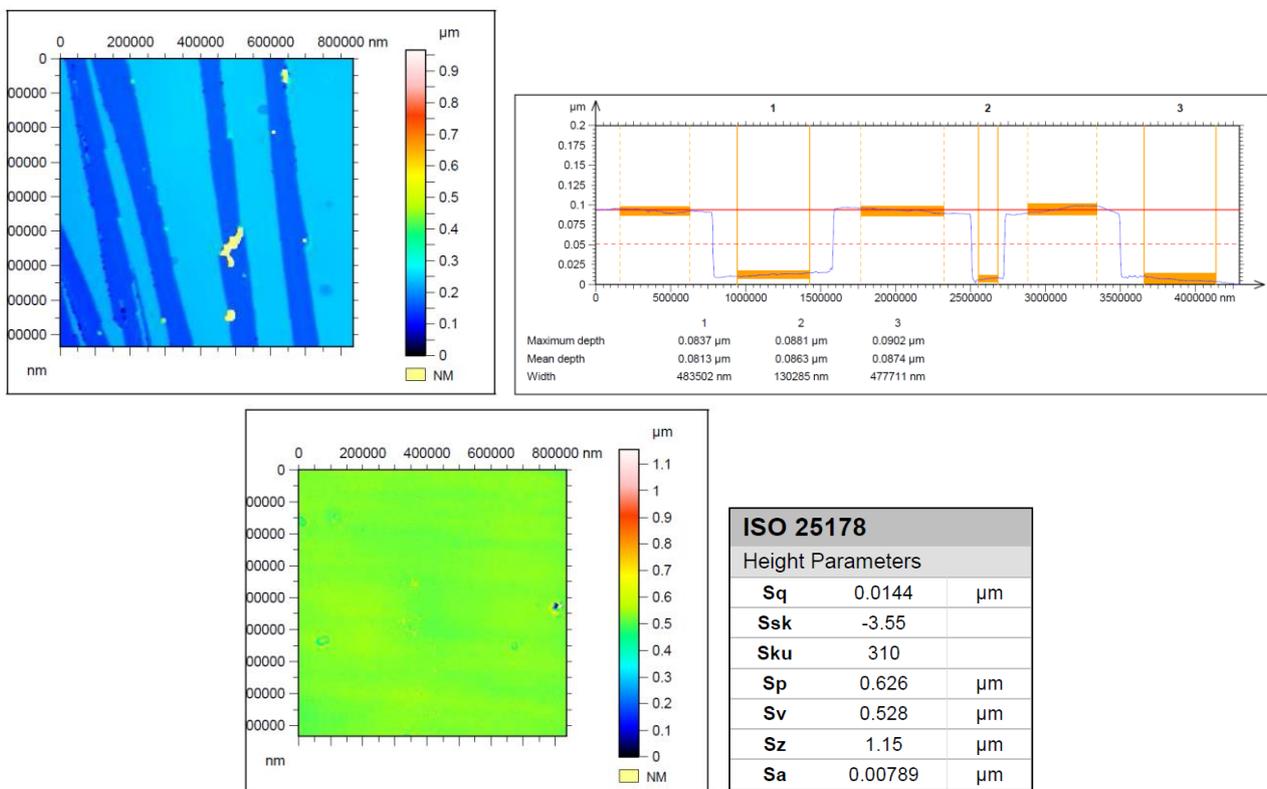


Figura 85: Caratterizzazione al profilometro ottico del film di PEDOT:PSS + blend al 2% di 12b.

Tabella 3: Analisi morfologica delle blend dei complessi bio-ispirati dell'iridio(III) in CBP.

Complesso (% nella blend)	Spessore (nm) PEDOT:PSS (40 nm) + Ir(III)/CBP	Sq (nm)
10a (2%)	77	8
10a (6%)	90	8
10a (12%)	76	16
11a (2%)	83	31
11a (6%)	87	22
12a (2%)	93	10
12a (6%)	82	12
12a (12%)	79	10
10b (2%)	70	9
10b (6%)	80	13
10b (12%)	100	12
11b (2%)	83	12
11b (6%)	100	11
12b (2%)	90	14
12b (6%)	76	12
12b (12%)	76	18

3 Conclusioni

In conclusione, l'attività di ricerca di DSC-UniNA ha permesso di sintetizzare un set di nuovi complessi dell'iridio(III) ottenuti con ligandi bio-ispirati dalle proprietà foto-fisiche molto interessanti per applicazioni in dispositivi OLED eco-compatibili di nuova generazione.

I risultati ottenuti vanno nella stessa direzione verso cui punta il progetto in cui tale attività si inserisce, ossia in generale verso la definizione di tecnologie innovative e sostenibili per la realizzazione di "edifici intelligenti", e nello specifico verso la scoperta di nuove tipologie di materiali "green" da poter utilizzare come emettitori per la realizzazione di dispositivi OLED bio- ed eco-compatibili da integrare nelle "finestre intelligenti".

Rispetto alle precedenti annualità, l'attività del DSC-UniNA è stata indirizzata dal proponente (ENEA C. R. Portici) verso il design, la sintesi e la caratterizzazione di materiali luminescenti bio-ispirati efficienti per applicazioni in dispositivi OLED. Questo ci ha spinti quindi a focalizzare l'attenzione non più sui materiali che emettono per fluorescenza (PAR 2012 e 2013) ma su quelli che emettono per fosforescenza, da qui l'interesse verso i complessi dei metalli di transizione; inoltre la necessità di integrare tali materiali in dispositivi OLED ci ha indirizzato verso la sintesi di complessi neutri e non più carichi (PAR 2014).

Le procedure sintetiche messe a punto hanno permesso di ottenere i complessi con rese elevate e anche su larga scala. L'analisi delle proprietà foto-fisiche mediante spettroscopia UV-visibile e di emissione ha mostrato che tutti i complessi sono caratterizzati da elevati valori dei coefficienti di estinzione molare ed emettono nella regione del rosso; inoltre ha permesso di mettere in evidenza come variazioni strutturali (i.e. natura dei sostituenti, tipologia di ligandi) possano influire sulla lunghezza d'onda e sulla resa quantica della radiazione emessa. Infine, studi condotti sul processing di tali complessi hanno messo in evidenza la possibilità di ottenere film sottili e omogenei mediante la tecnica dello spin coating.

Nel complesso i dati raccolti suggeriscono che i complessi bio-ispirati dell'iridio(III) ottenuti per sintesi possano essere dei validi candidati come materiali emettitori in dispositivi OLED eco-friendly.

4 Riferimenti bibliografici

1. E. Baranoff et al. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2009, 694, 2661–2670.
2. C. H. Yang, C. C. Tai and I. W. Sun, *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 947–950.
3. B. Liang, C. Jiang, Z. Chen, X. Zhang, H. Shi and Y. Cao, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 1281–1286.

5 Abbreviazioni ed acronimi

PhQ	1-fenil-6,7-dimetossi-3,4-diidroisochinolina
ESI-MS	electrospray ionization-mass spectrometry
NMR	nuclear magnetic resonance
COSY	correlation spectroscopy
HSQC	heteronuclear single quantum coherence spectroscopy
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation spectroscopy
NOESY	nuclear Overhauser effect spectroscopy
HOESY	heteronuclear nuclear Overhauser effect spectroscopy
OLED	organic light emitting diode
Ppy	2'-fenilpiridina
CBP	4,4'-bis(<i>N</i> -carbazolil)-1,1'-bifenile
PEDOT:PSS	poli(3,4-ethilenediossitiufene):polistirene solfonato

6 Curriculum scientifico del gruppo di lavoro

Il gruppo di ricerca che ha svolto la presente attività presso il DSC – UniNA è costituito dalla Dr Paola Manini, responsabile dell'attività di ricerca, dal Dr Alessandro Pezzella, dalla Dr Valeria Criscuolo e dalla Dr Carmela Tania Prontera.

La **Dr Paola Manini** ha conseguito la laurea in Chimica presso l'Università di Napoli Federico II nel 1997. Nel 2002 ha conseguito il dottorato di ricerca in Scienze Chimiche sempre presso la stessa Università discutendo una tesi sulla reattività di neurotrasmettitori monoamminici con aldeidi di rilevanza biologica. Dal 2002 al 2006 è risultata vincitrice di borse di studio da parte dell'Associazione Italiana per la Ricerca sull'Anemia di Fanconi (A.I.R.F.A.), del Ministero della Sanità e del Ministero dell'Università e della Ricerca, e di un assegno di ricerca presso il Dipartimento di Chimica Organica e Biochimica dell'Università di Napoli Federico II. Dal 2006 è ricercatrice confermata presso il Dipartimento di Scienze Chimiche (prima Dipartimento di Chimica Organica e Biochimica).

L'attività scientifica della Dr Manini è documentata da 51 pubblicazioni (H-index 18, 777 citazioni) comprendenti articoli originali su riviste internazionali, 5 review, tre capitoli di libro e due commenti, e da più di 50 comunicazioni a convegni sia nazionali che internazionali.

L'attività di ricerca del gruppo della Dr Manini può essere suddivisa secondo tre tematiche principali, una riguardante lo studio dei processi chimici a carico di molecole di interesse biologico che intervengono in condizioni di stress ossidativo, una riguardante lo sviluppo di procedure innovative per la sintesi di composti eterociclici di interesse nell'organo-elettronica, e un'altra riguardante il design, la sintesi e la caratterizzazione di nuovi materiali ispirati alle melanine di potenziale interesse nell'organo-elettronica.

Il Dr **Alessandro Pezzella** consegue il Ph.D. in Chimica nel 1997 sotto la direzione del Professor G. Prota all'Università di Napoli Federico II. Nel 1999 consegue la laurea in Farmacia e nel 2004 in Matematica. Dal 1999 è ricercatore presso il Dipartimento di Chimica Organica e Biochimica dell'Università di Napoli Federico II. La sua attività di ricerca verte sulla polimerizzazione dei diidrossindoli in relazione ai processi pigmentari dei mammiferi e sullo studio dei processi ossidativi associati a patologie neurodegenerative. Più di recente lavora alla ideazione e sviluppo di dispositivi optoelettronici "bioispirati". Nell'insieme di questi studi rientrano lo sviluppo di protocolli di coating, la prima deposizione di film eumelanici con tecnologia MAPLE e lo sviluppo di materiali ibridi organico inorganico basati su eumelanine e silicio poroso o biossido di titanio.

La sua attività di ricerca è raccolta in oltre 100 pubblicazioni (H index 28, >2000 citazioni) inclusi brevetti nazionali ed internazionali, articoli, reviews e capitoli di libri.

Le Dr **Valeria Criscuolo** e **Carmela Tania Prontera** sono entrambe laureate in scienze chimiche e svolgono attualmente il dottorato di ricerca in scienze chimiche presso il dipartimento di scienze chimiche dell'Università di Napoli Federico II sotto la supervisione della Dr Paola Manini. La loro attività di ricerca è inerente allo sviluppo di procedure sintetiche per la fabbricazione di dispositivi OLED eco- e bio-compatibili.