



Ricerca di Sistema elettrico

## Nuovi Complessi Luminescenti del Rutenio(II) Ispirati a Composti Naturali: Verso il Design di OLED Bianchi

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



Università degli Studi di  
Napoli Federico II

## NUOVI COMPLESSI LUMINESCENTI DEL RUTENIO(II) ISPIRATI A COMPOSTI NATURALI: VERSO IL DESIGN DI OLED BIANCHI

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

Settembre 2017

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

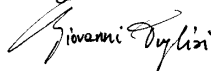
Piano Annuale di Realizzazione 2016

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

Progetto: D1 "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 "Nuovi Complessi Luminescenti del Rutenio(II) Ispirati a Composti Naturali: Verso il Design di OLED Bianchi"

Responsabile scientifico ENEA: Maria Grazia Maglione

Responsabile scientifico Dipartimento Scienze Chimiche – Università di Napoli Federico II: Paola Manini

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 SINTESI, CARATTERIZZAZIONE E PROPRIETÀ FOTO-FISICHE DEI COMPLESSI DELL'IRIDIO(III) CON LIGANDI ISPIRATI ALLA DOPAMMINA.....	5
2.2 SINTESI, CARATTERIZZAZIONE E PROPRIETÀ FOTO-FISICHE DEI COMPLESSI DELL'IRIDIO(III) E DEL RUTENIO(II) CON LIGANDI ISPIRATI ALLA DOPAMMINA.....	22
2.1 DEPOSIZIONE E ANALISI MORFOLOGICA DI FILM SOTTILI DEI COMPLESSI ISPIRATI ALLA DOPAMMINA.....	56
3 CONCLUSIONI.....	70
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	71
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	71

## Sommario

Nell'ambito del PAR 2016, l'attività di ricerca svolta dal DSC – UniNA è stata in parte rivolta al completamento delle attività intraprese nel corso del PAR 2015 aventi come oggetto lo studio della modulazione della lunghezza d'onda della radiazione emessa da complessi dell'iridio(III) attraverso modifiche chimiche degli stessi, ed in parte rivolta al design e sintesi di complessi innovativi del rutenio(II) con ligandi ispirati a composti naturali.

In entrambi i casi si è cercato di lavorare per ottenere un materiale bio-ispirato in grado di emettere luce bianca, una volta integrato nel dispositivo OLED e quindi nella smart window.

Sulla scorta di quanto già messo a punto nell'attività della precedente annualità, i ligandi a struttura 1-fenil-6,7-dimetossi-3,4-diidroisochinolinica opportunamente funzionalizzati ed i relativi complessi dell'iridio(III) sono stati sintetizzati in buone rese e su larga scala e caratterizzati strutturalmente mediante risonanza magnetica nucleare (NMR) mono- e bi-dimensionale e otticamente mediante spettroscopia UV-visibile e di emissione. In particolare, dall'indagine comparativa degli spettri di assorbimento e di emissione registrati in soluzione è emerso che: a) il rapporto relativo tra le due tipologie di ligandi non influisce sulla posizione dei massimi di assorbimento e di emissione; b) che la natura del sostituente induce spostamenti significativi sia dei massimi di assorbimento che di emissione. In particolare, rispetto al complesso in cui  $X = H$  ( $\lambda_{\text{abs}} = 500$  nm;  $\lambda_{\text{em}} = 627$  nm), l'inserimento del gruppo  $-OCH_3$  induce uno spostamento a lunghezze d'onda più basse ( $\lambda_{\text{abs}} = 490$  nm;  $\lambda_{\text{em}} = 617$  nm), mentre il gruppo  $-CN$  induce l'effetto opposto, con i massimi di assorbimento e di emissione shiftati batocromicamente ( $\lambda_{\text{abs}} = 540$  nm;  $\lambda_{\text{em}} = 656$  nm).

Completato lo studio sui leganti C^N a struttura 1-fenil-3,4-diidroisochinolinica, sono state esplorate le potenzialità dei legandi N^O a struttura 1-carbossi-(3,4-diidro)isochinolinica, sempre ispirati alla dopamina. È stata messa a punto una procedura sintetica che ha permesso di ottenere i legandi in buona resa; questa tipologia di ligandi è stata quindi testata sia nella formazione di complessi neutri dell'iridio(III), sia nella formazione di complessi ionici del rutenio(II).

I complessi sintetizzati sono stati quindi sottoposti a completa caratterizzazione strutturale mediante analisi NMR e ne sono state studiate le loro proprietà ottiche mediante spettroscopia di assorbimento e di emissione. Da quest'indagine comparativa è emerso che: a) come atteso, il profilo degli spettri di assorbimento dei complessi dell'iridio(III) e del rutenio(II) sono marcatamente diversi, con massimi che nel primo caso raggiungono i 480 nm e che nel secondo caso si estendono fino ai 600 nm; b) la differente delocalizzazione degli elettroni  $\pi$  sullo scheletro eterociclico induce un cambiamento dei profili di assorbimento e di emissione dei relativi complessi, che risulta molto più marcato nel caso del rutenio rispetto all'iridio.

Nel complesso, tutti i complessi sintetizzati mostrano proprietà opto-elettroniche di rilevante interesse e se ne suggerisce l'impiego come materiali elettroluminescenti in dispositivi OLED per testarne le potenzialità.

## 1 Introduzione

Nell'ambito della ricerca sugli edifici intelligenti, particolare attenzione è stata rivolta alla progettazione e sviluppo delle così dette "Finestre intelligenti - Smart Windows", ossia una categoria di vetri (vetri smart) o altri materiali trasparenti le cui proprietà di trasmissione della luce cambiano in seguito all'applicazione di tensione elettrica (elettrocromismo), luce (fotocromismo) o calore (termocromismo), od all'uso di particelle sospese, cristalli liquidi, ecc.. Una tematica avveniristica, ma sempre più vicina nel tempo, è relativa alle smart windows realizzate con la tecnologia OLED (Organic Light Emitting Diode), cioè sorgenti luminose che impiegano materiali organici attraversati da corrente elettrica per generare luce.

In tale contesto si inserisce l'attività di ricerca svolta dal gruppo della Dott.ssa Paola Manini del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II (DSC – UniNA) che è rivolta alla sintesi e alla caratterizzazione delle proprietà foto-fisiche di materiali fosforescenti ispirati a sostanze di origine naturale, da impiegare per la realizzazione di dispositivi OLED altamente emissivi e a ridotto impatto ambientale. In particolare, l'attività dell'annualità 2016/2017 qui riportata è stata incentrata sullo studio dei fattori chimici sui quali agire per modulare la lunghezza d'onda della radiazione emessa dal materiale elettroluminescente e sulla progettazione e sintesi di nuovi materiali che emettono nel bianco.

L'attività di ricerca di DSC-UniNA può essere così riassunta:

- Sintesi di ligandi bio-ispirati a struttura 1-fenil-6,7-dimetossi-3,4-diidroisochinolinica (PhQR) ottenuti a partire dal neurotrasmettitore catecolamminico dopamina, sostituiti sull'anello benzenico con gruppi -OMe e -CN;
- 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 ciclometallanti le fenilisochinoline (PhQR) precedentemente sintetizzate;
- Caratterizzazione strutturale e foto-fisica dei complessi ottenuti;
- Sintesi di ligandi bio-ispirati a struttura 1-carbossi-6,7-dimetossi-3,4-diidroisochinolinica (CHQ) e 1-carbossi-6,7-dimetossiisochinolinica (CQ) ottenuti a partire dal neurotrasmettitore catecolamminico dopamina;
- Caratterizzazione strutturale e foto-fisica dei ligandi ottenuti;
- Sintesi dei complessi dell'iridio(III) e del rutenio(II) ottenuti impiegando come ligandi ciclometallanti le carbossiisochinoline (CHQ/CQ) precedentemente sintetizzate;
- Caratterizzazione strutturale e foto-fisica dei complessi ottenuti;
- Studio del ruolo svolto dal metallo di transizione e dalla tipologia di leganti sulla modulazione delle proprietà foto-fisiche dei complessi ottenuti.
- 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

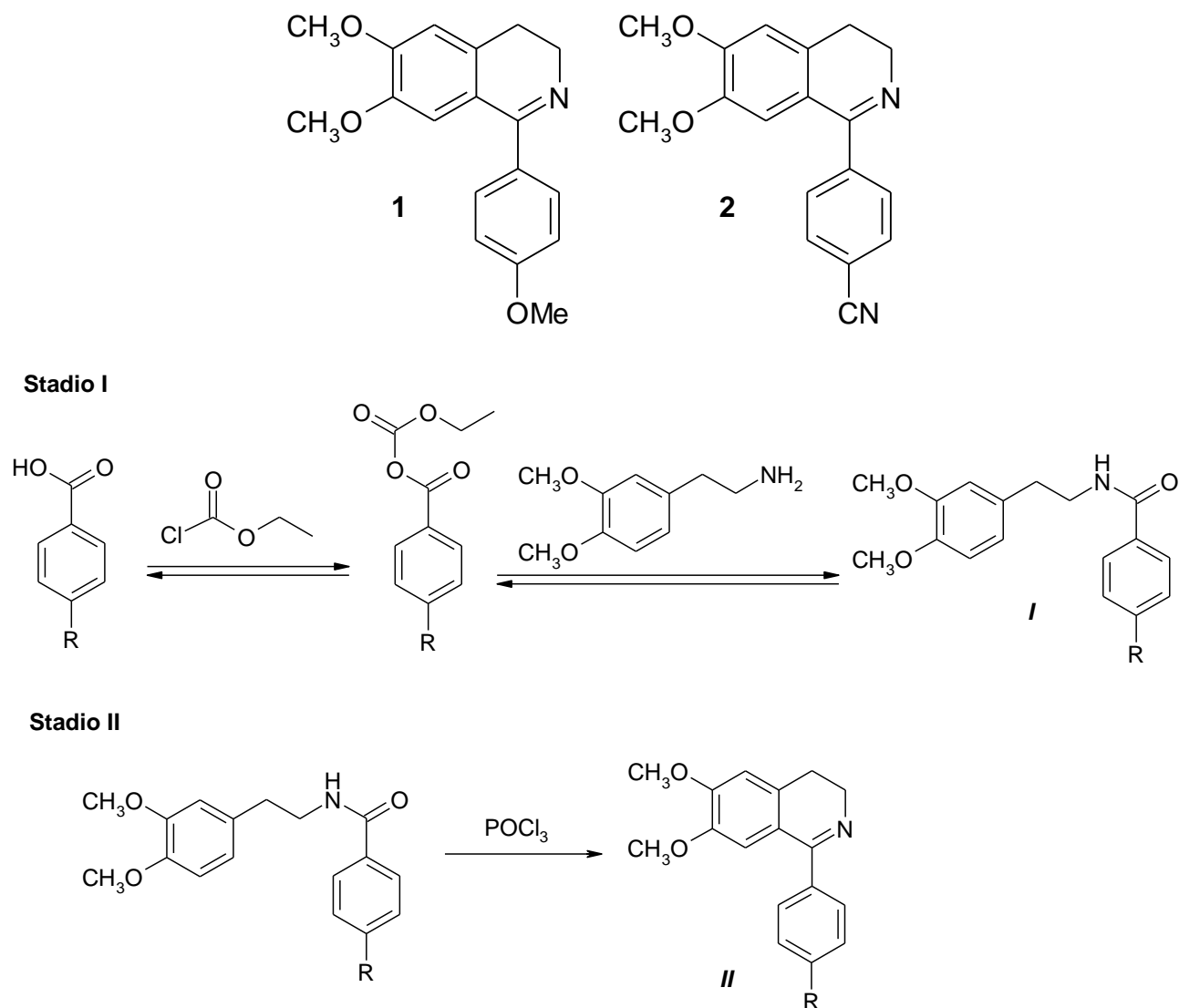
### 2.1 Sintesi, caratterizzazione e proprietà foto-fisiche dei complessi dell'iridio(III) con ligandi ispirati alla dopamina

L'attività di ricerca descritta nel capitolo 2.1 è stata svolta a completamento di quella effettuata nella precedente annualità (PAR 2015/2016) e riguardante la sintesi di complessi dell'iridio(III) con ligandi C<sup>n</sup> ispirati alla dopamina a struttura 1-fenil-3,4-diidroisochinolinica e allo studio dei fattori chimici che possono modularne le proprietà foto-fisiche.

#### 2.1.1 Sintesi e caratterizzazione strutturale dei ligandi ispirati alla dopamina

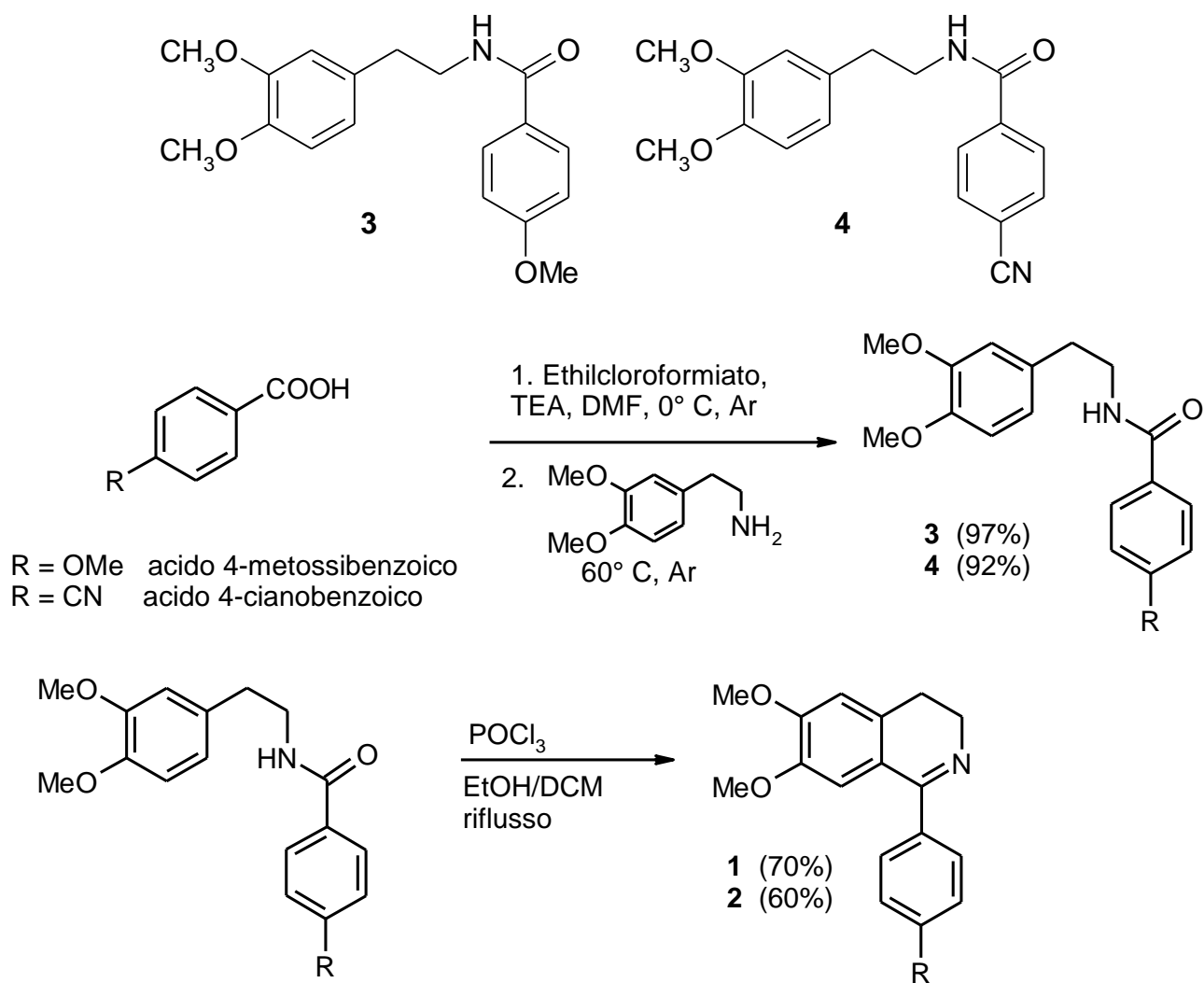
A completamento della studio già avviato nella precedente annualità, sono stati sintetizzati i ligandi a struttura 1-fenil-6,7-dimetossi-3,4-diidroisochinolinica **1** e **2**, funzionalizzati sull'anello benzenico con un

gruppo -OMe o -CN, rispettivamente. La sintesi 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 *I*; il secondo in cui l'ammide *I* ciclizza intramolecolarmente per effetto della POCl<sub>3</sub> dando il prodotto desiderato *II* secondo il meccanismo della reazione di Bischler Napieralski (Figura 1).



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

Sulla base della reazione descritta in Figura 1, sono state sintetizzate le ammidi **3** e **4** a partire dalla *O,O*-dimetildopamina e dagli acidi 4-metossibenzoico e 4-cianobenzoico, rispettivamente, con rese del 97% e 92%. Dalle ammidi **3** e **4** sono state ottenute le corrispondenti 3,4-diidroisochinoline **1** e **2** con rese del 70% e 66% (Figure 2).



**Figura 2. Sintesi dei ligandi 1 e 2.**

I ligandi bio-ispirati sintetizzati sono stati quindi sottoposti a completa caratterizzazione spettroscopica mediante  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR (Figure 3-6).

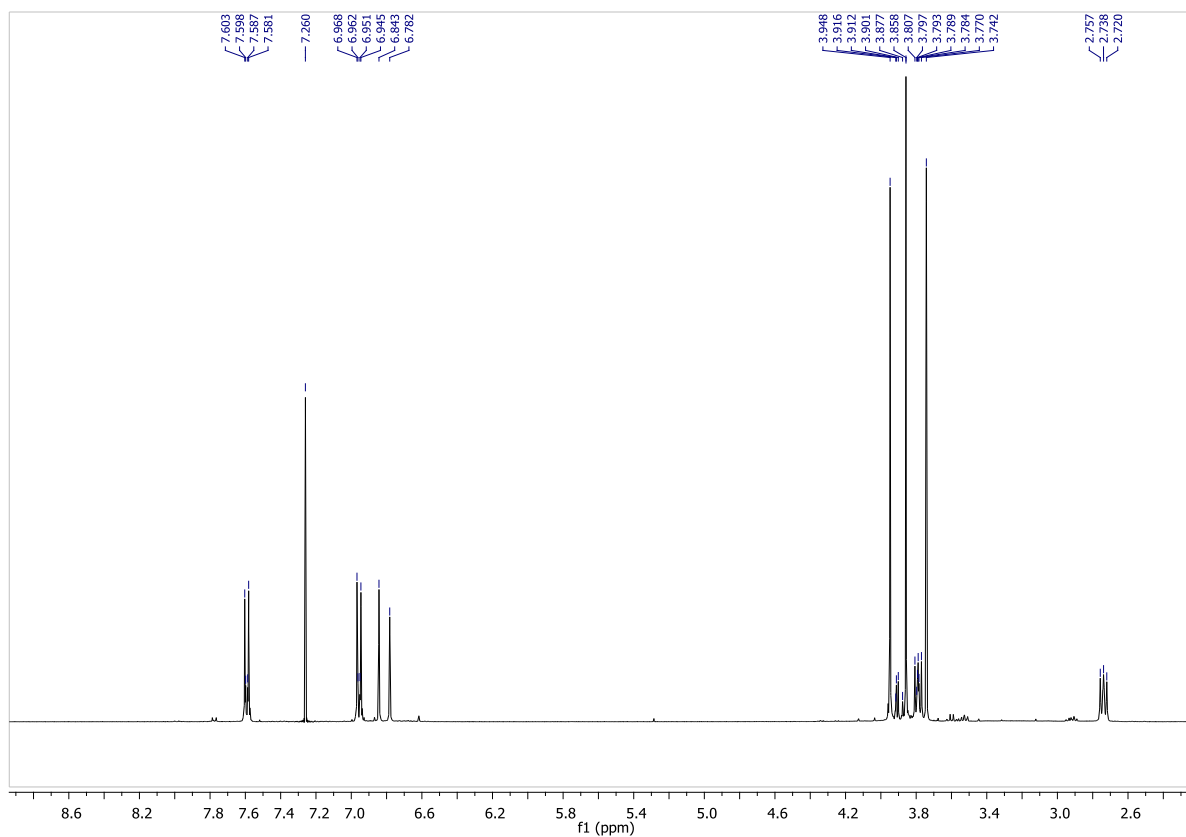


Figura 3. Spettro  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) di 1.

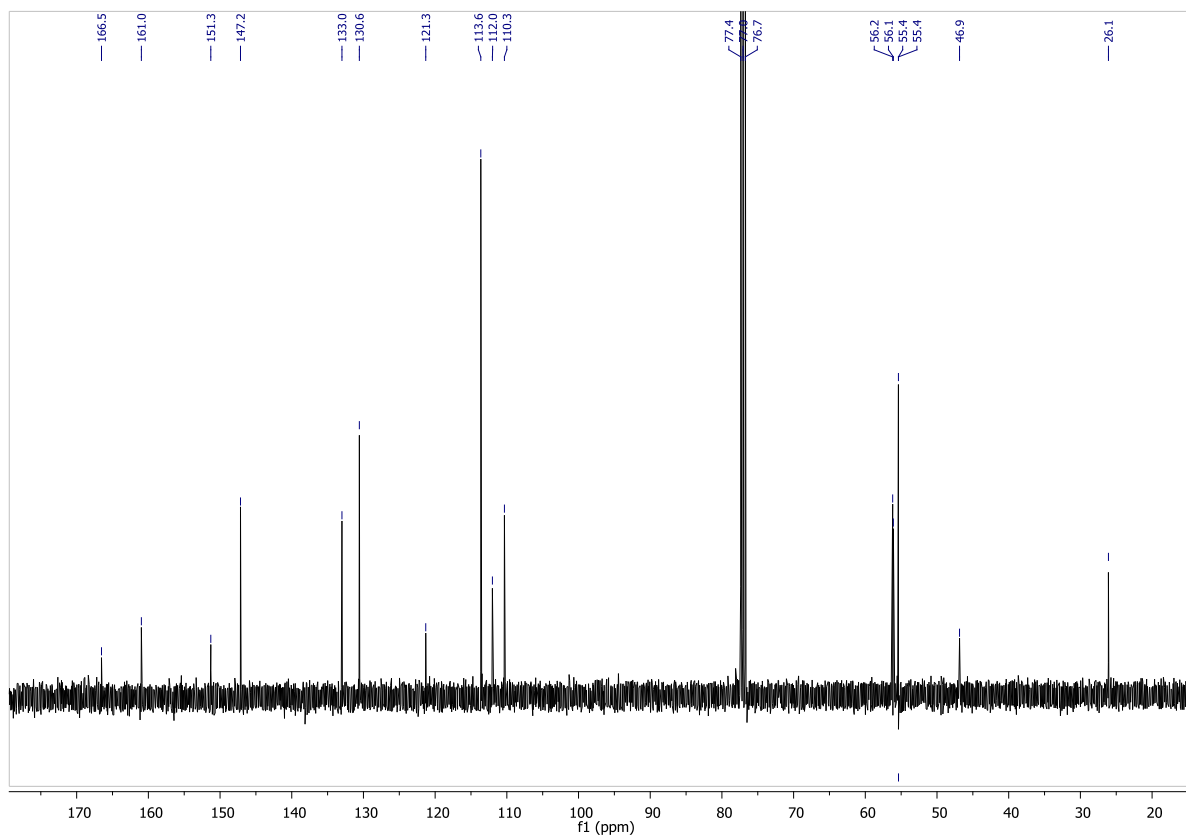


Figura 4. Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) di 1.



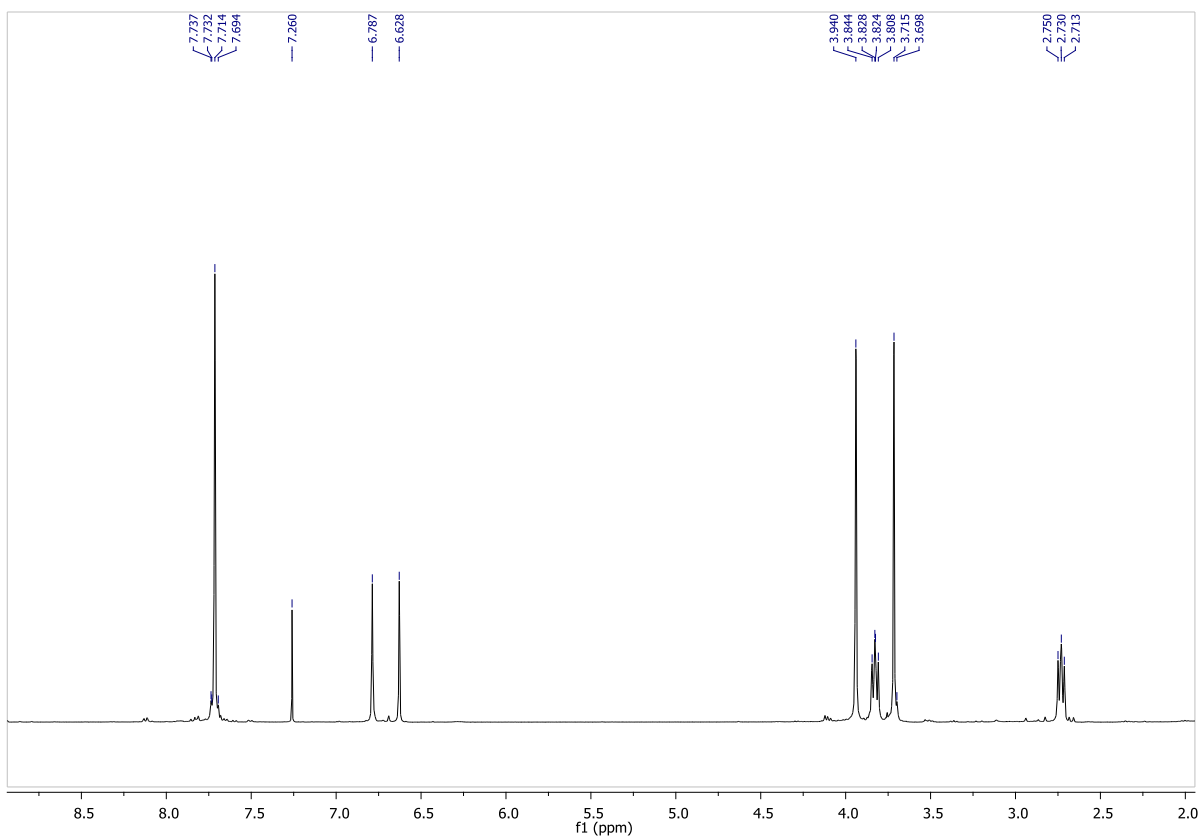


Figura 5. Spettro  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) di 2.

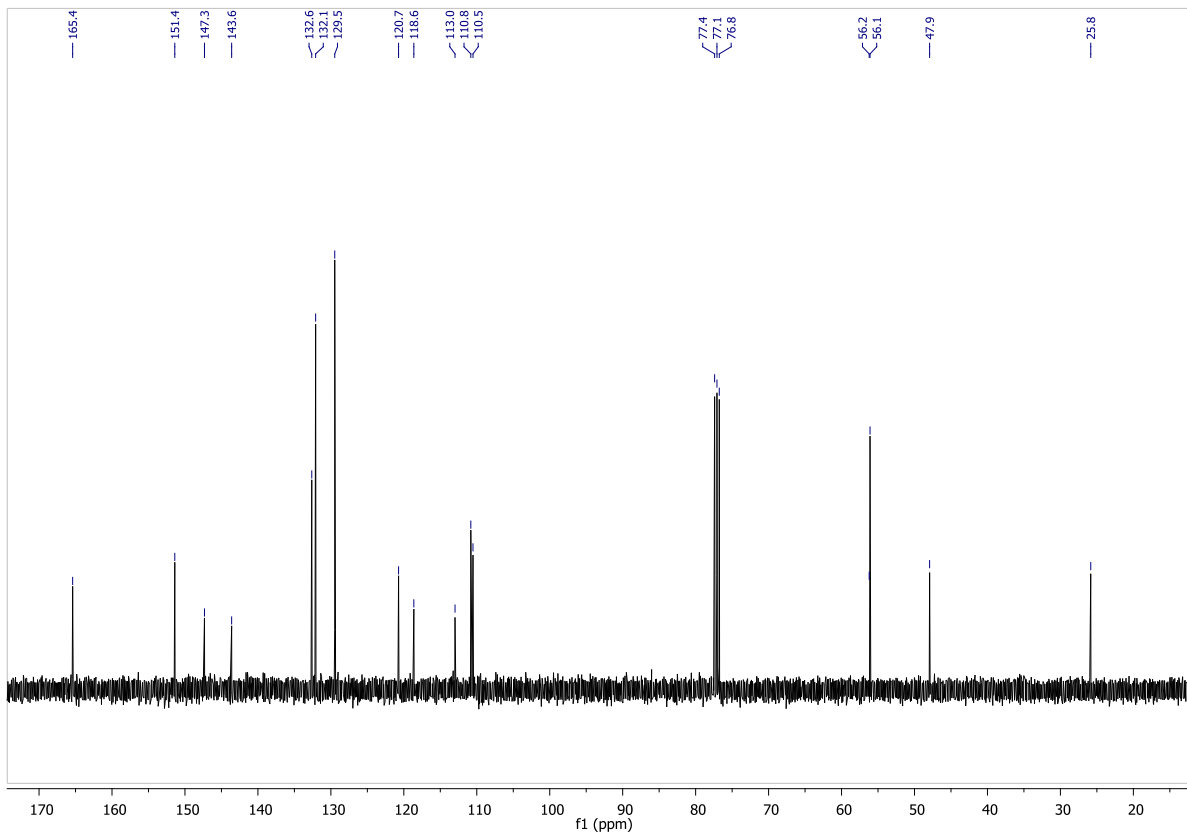


Figura 6. Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) di 2.

### 2.1.2 Sintesi e caratterizzazione strutturale dei complessi dell'iridio(III) con i ligandi ispirati la dopamina 1 e 2

Una volta ottenuti i ligandi bio-ispirati **1** e **2**, 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 Ir(ppy)*n*(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 7).

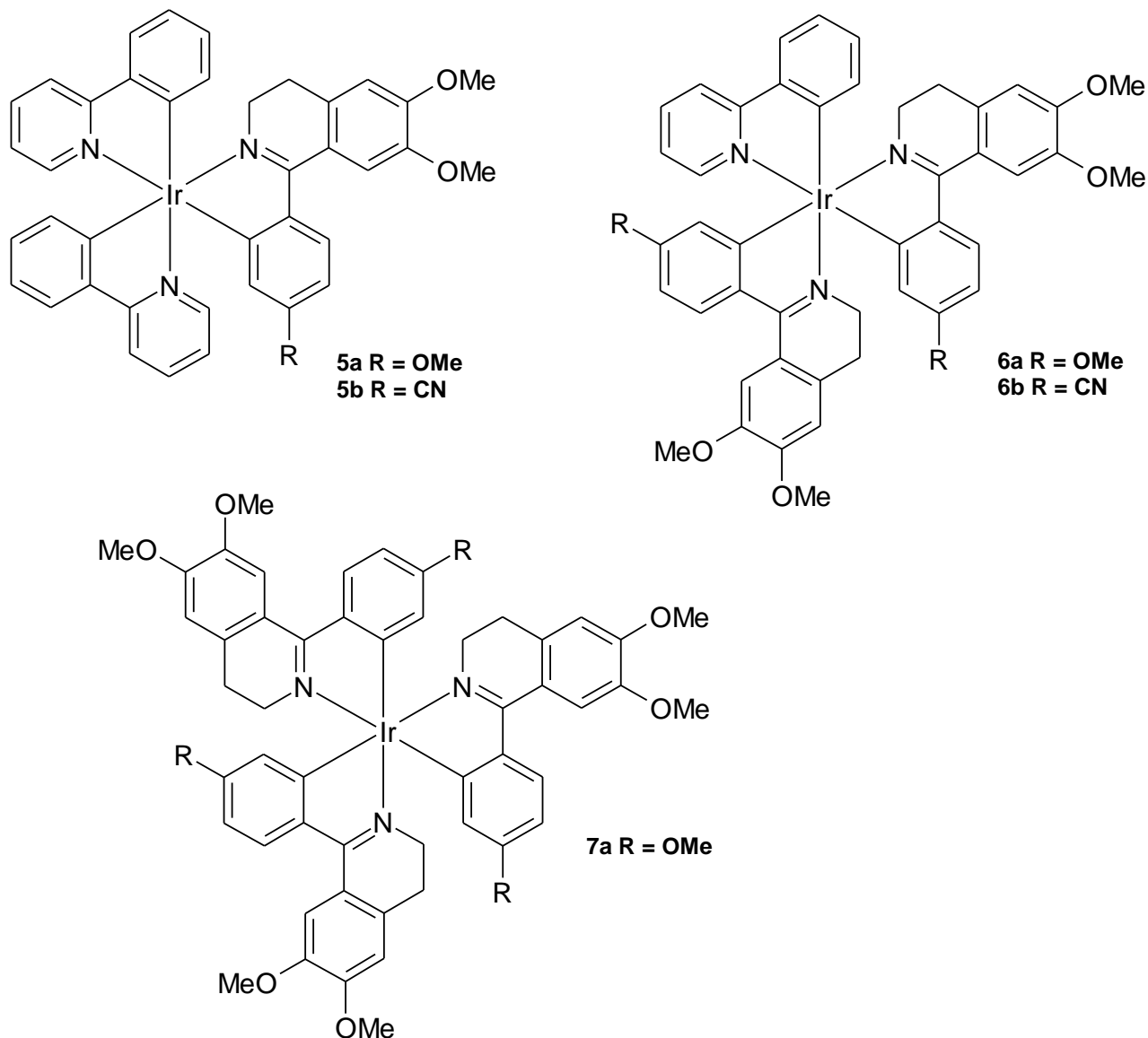
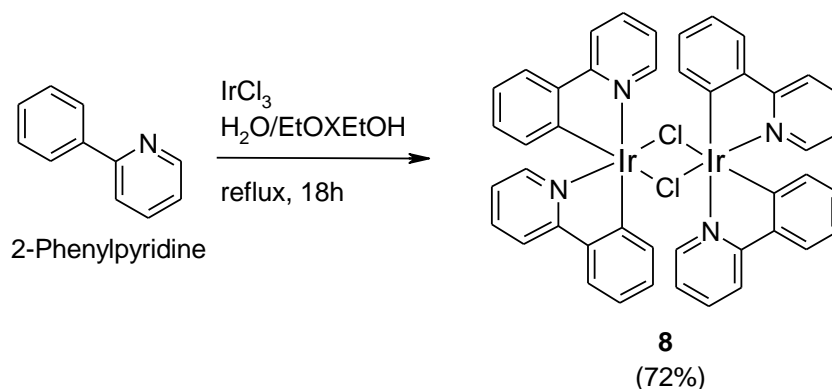


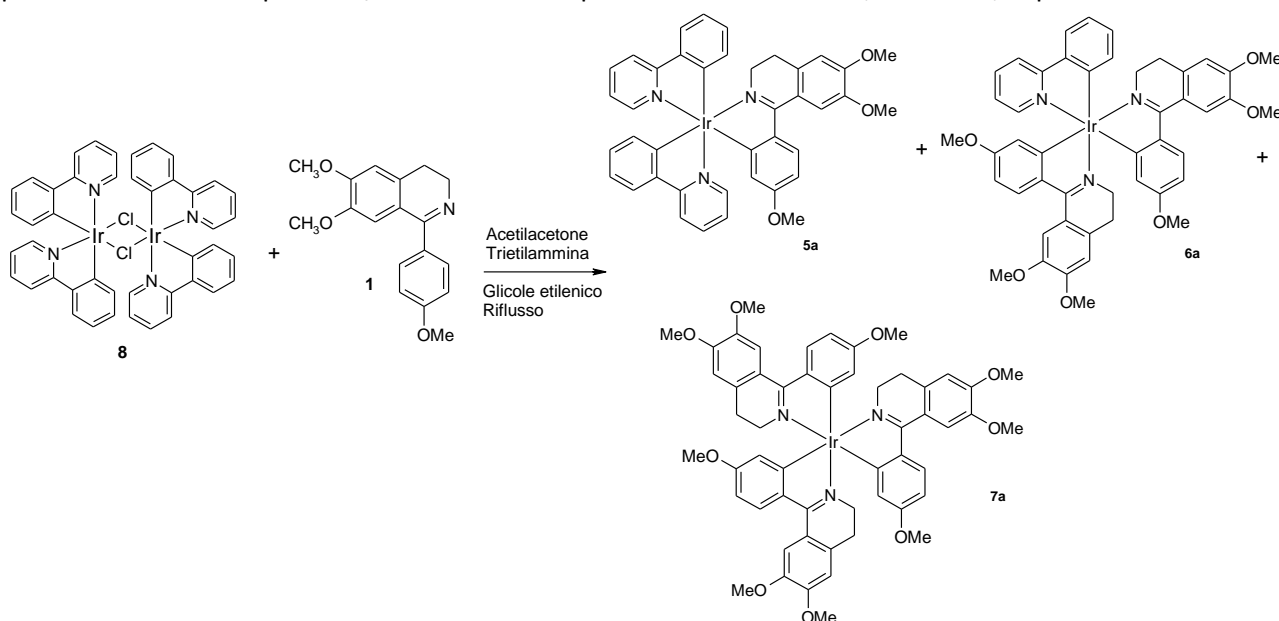
Figura 7. Formule generali delle tre tipologie di complessi dell'iridio(III) sintetizzate.

Tale procedura prevede inizialmente la formazione intermedia del complesso a ponte dell'iridio **8** ottenuto per reazione del tricloruro di iridio con la 2-fenilpiridina (Figura 8). Il complesso **8** è stato quindi fatto reagire separatamente con ciascuno dei due ligandi bio-ispirati portando alla formazione dei due set di tre complessi dell'iridio(III).



**Figura 8. Sintesi del complesso a ponte dell'iridio 8.**

Per sintetizzare i complessi bio-ispirati **5a**, **6a** e **7a**, il complesso a ponte **9** è stato trattato con 2 equivalenti molari di acetilacetone e di trietilammina e con un eccesso della 3,4-diidrofenilisochinolina **1** in presenza di glicole etilenico (Figura 9). 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 4:6 v/v). In questo modo è stato possibile isolare i complessi **5a**, **6a** e **7a** in forma pura e con rese del 16%, 11% e 6%, rispettivamente.



**Figura 9. Sintesi dei complessi bio-ispirati 5a, 6a e 7a.**

I complessi isolati sono stati quindi sottoposti a completa caratterizzazione spettroscopica mediante spettroscopia NMR mono- e bi-dimensionale (Figure 10-15).

Per sintetizzare i complessi bio-ispirati **5b** e **7b**, il complesso a ponte **8** è stato trattato con 2 equivalenti molari di acetilacetone e di trietilammina e con un eccesso della 3,4-diidrofenilisochinolina **2** in presenza di glicole etilenico (Figura 16). 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/diclorometano/acetato di etile 1.5:1.5:7 v/v). In questo modo è stato possibile isolare i complessi **5b** e **6b** in forma pura e con rese del 22% e 15%, rispettivamente.

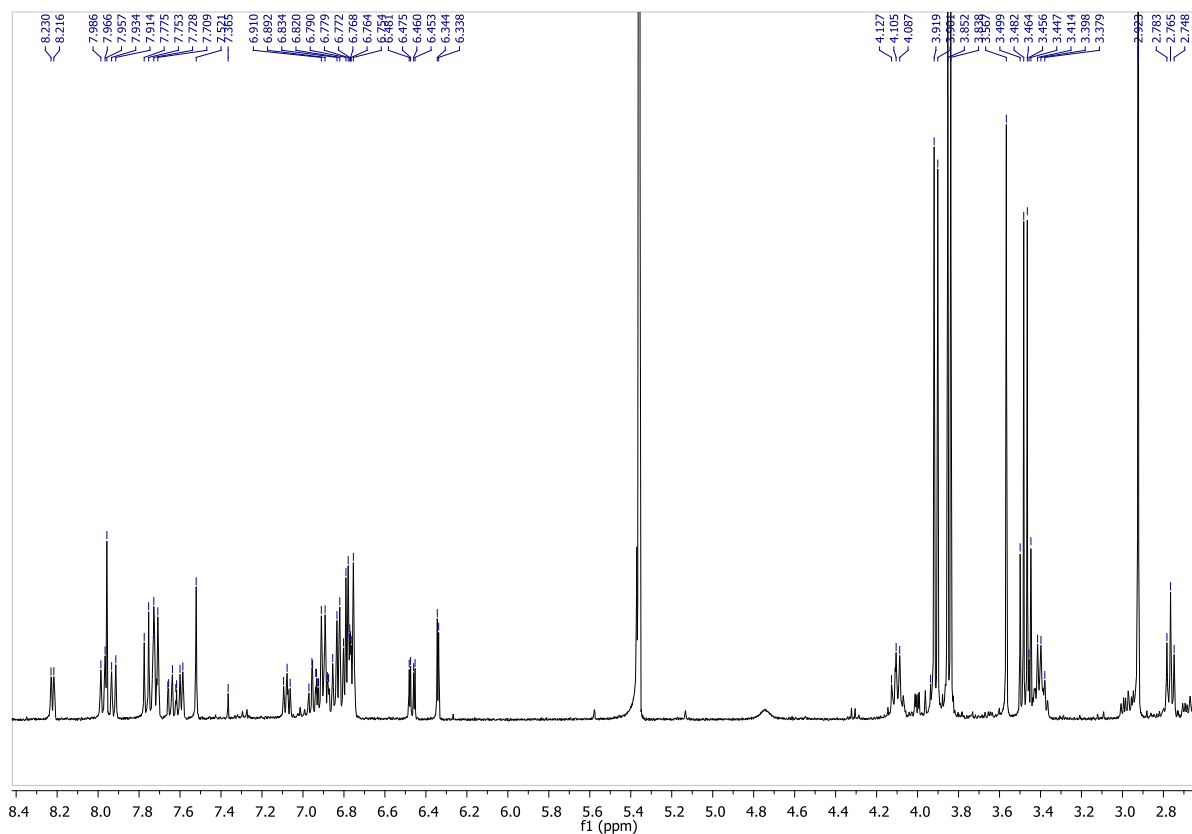


Figura 10. Spettro  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 5a.

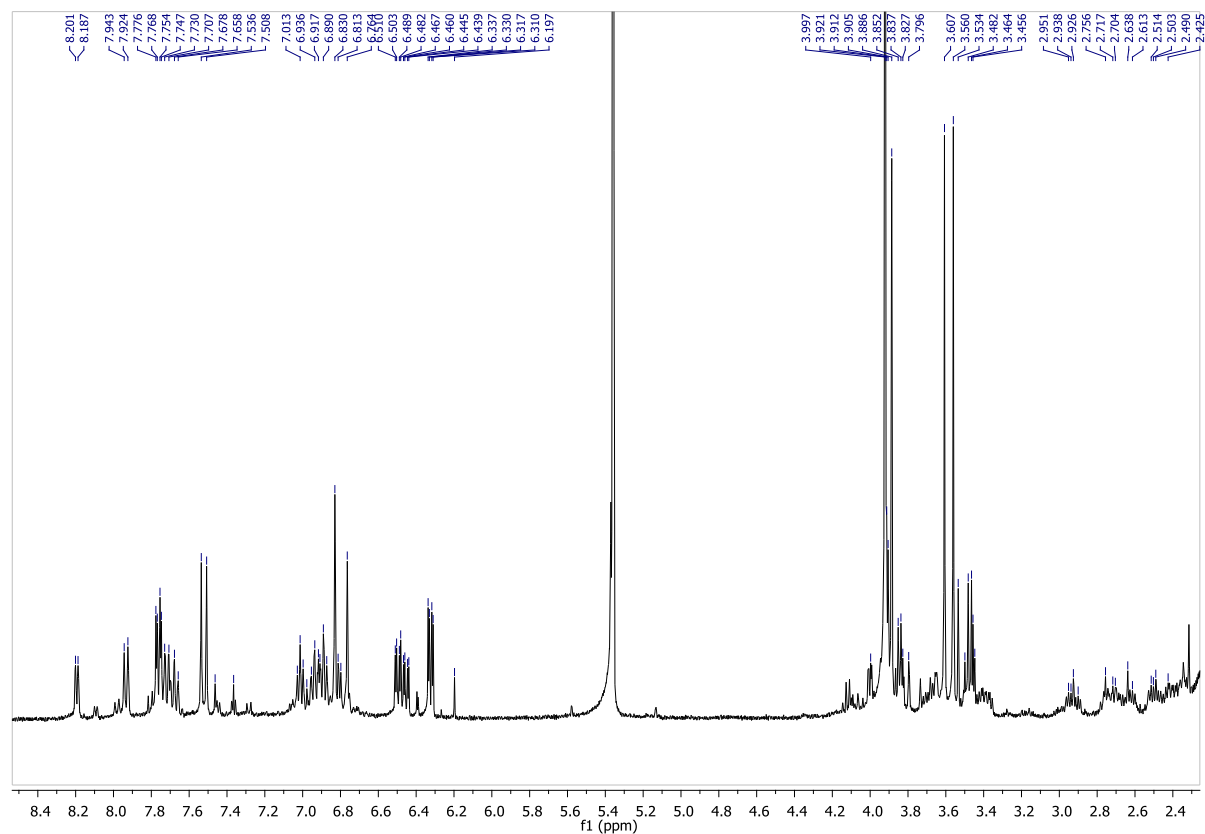


Figura 11. Spettro  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 6a.

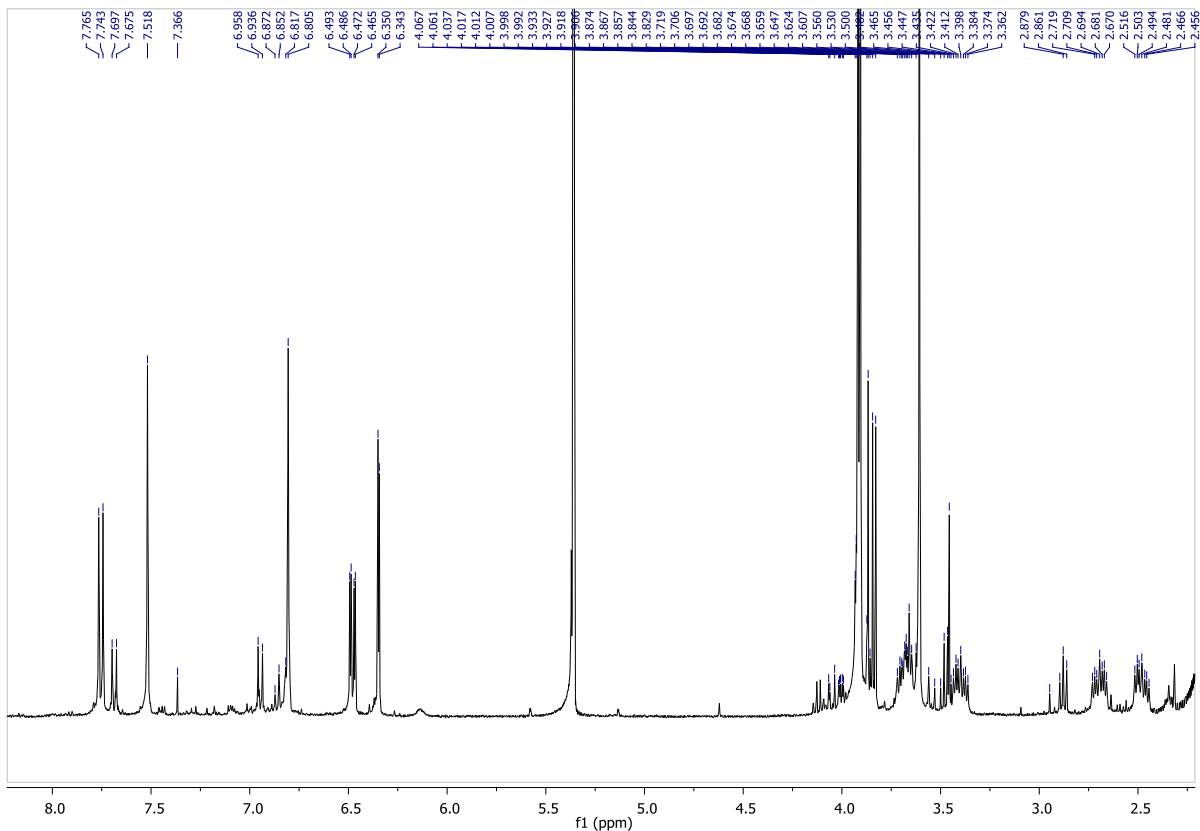


Figura 12. Spettro  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 7a.

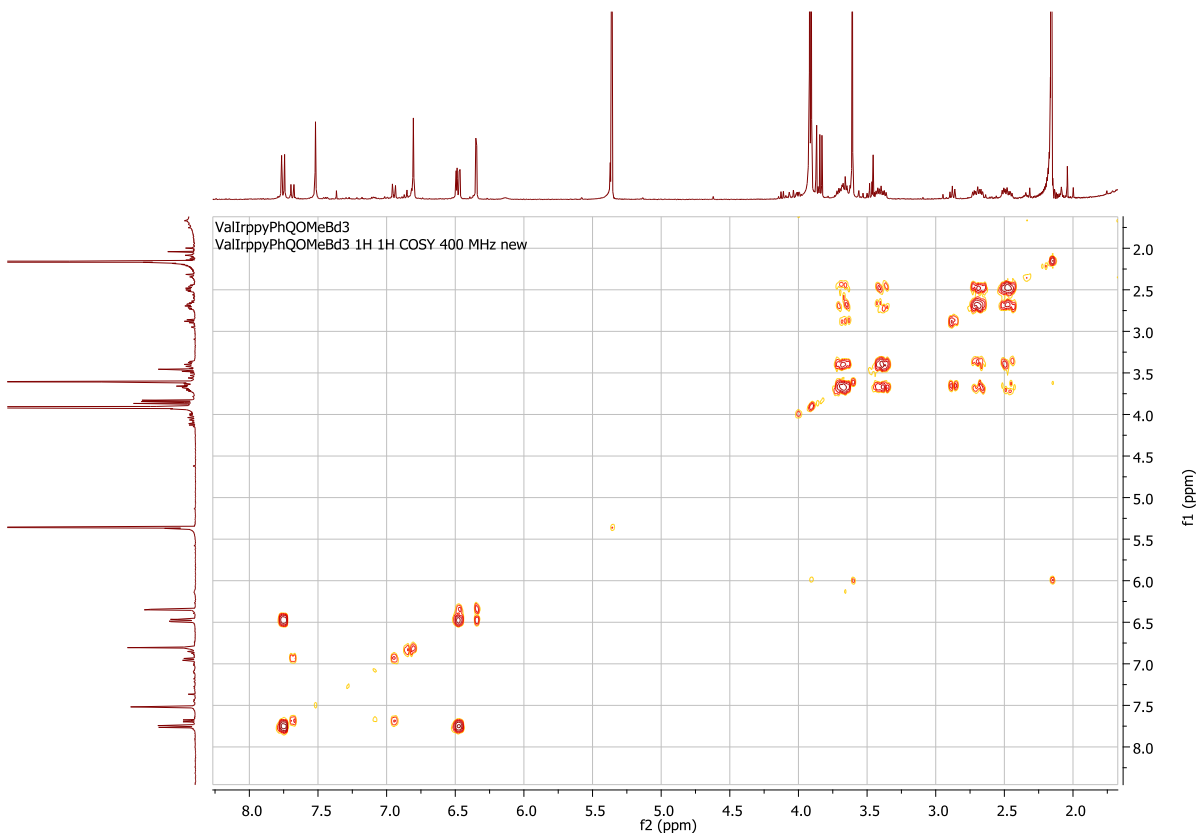


Figura 13. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$  COSY ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 7a.

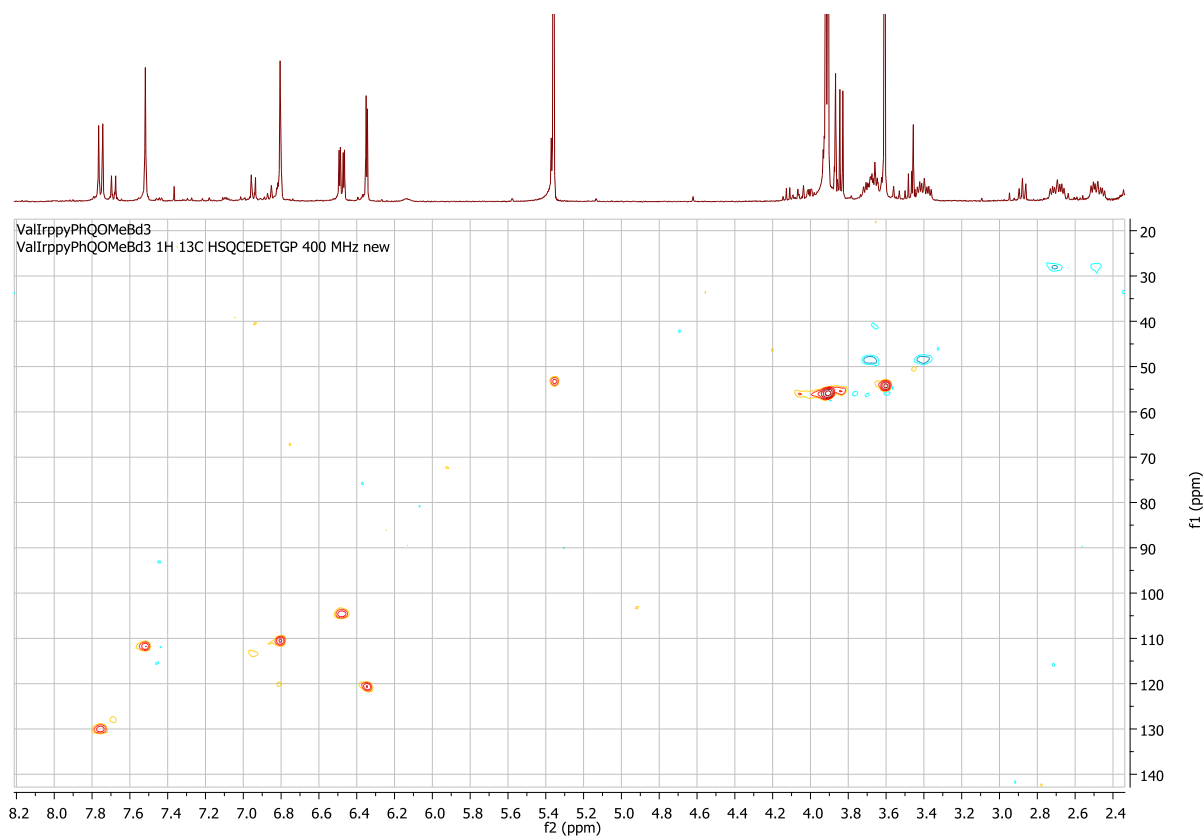


Figura 14. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HSQC ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 7a.

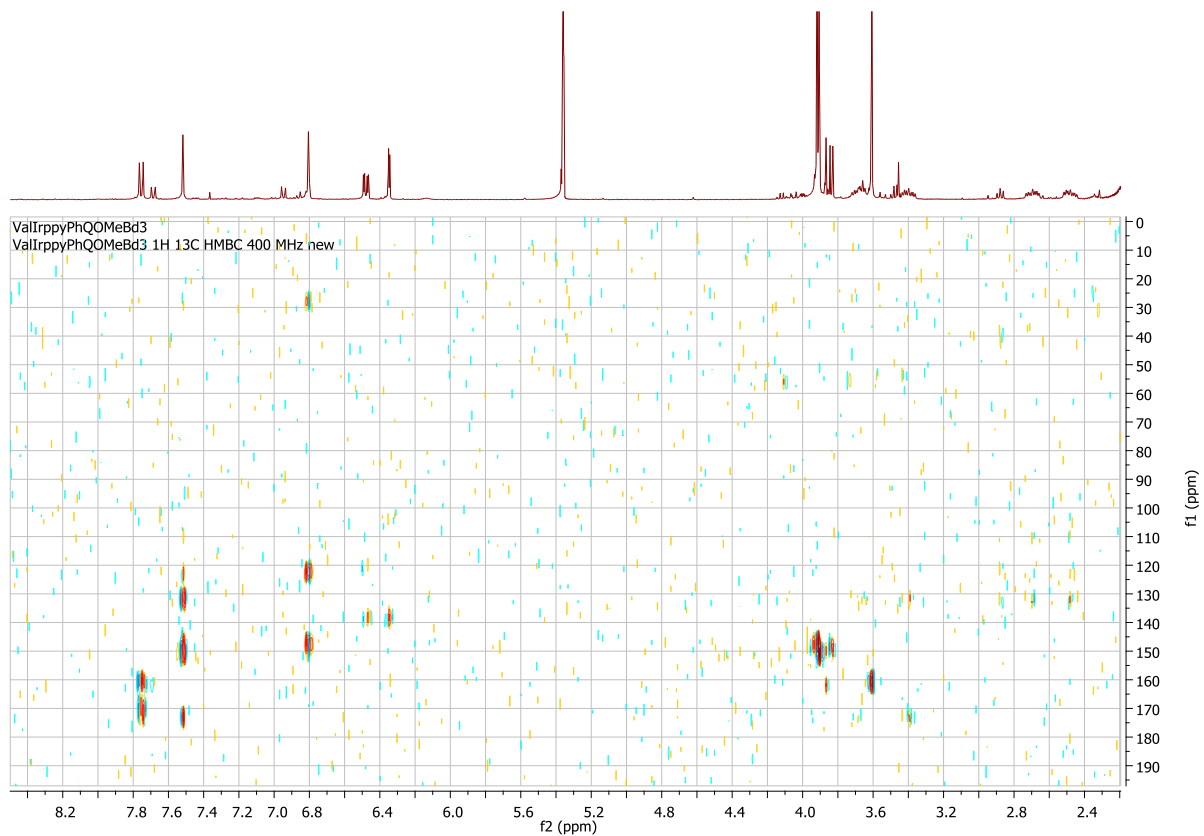
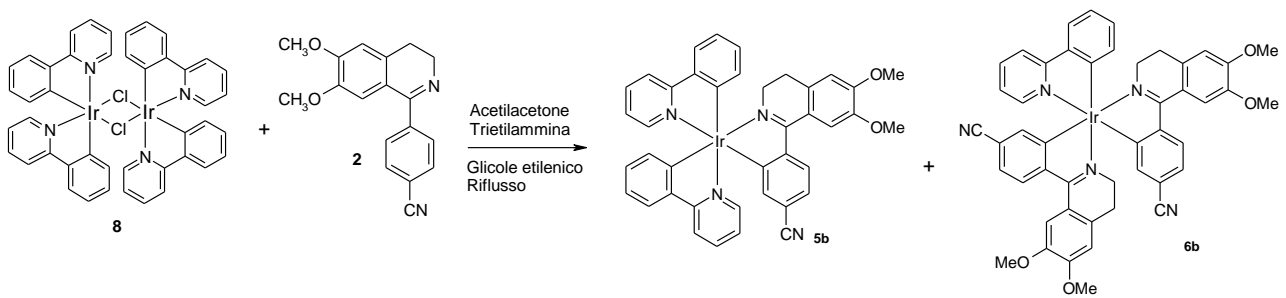
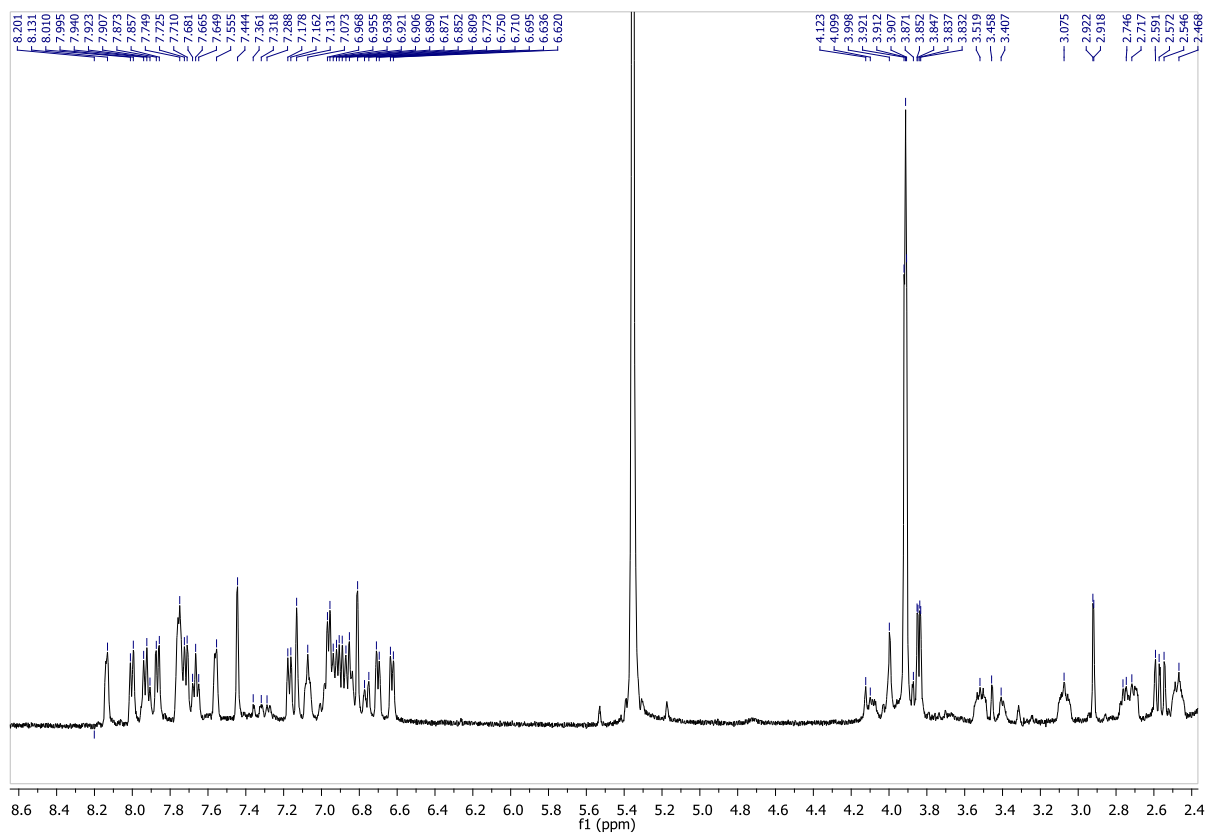


Figura 15. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 7a.



**Figura 16. Sintesi dei complessi bio-ispirati 5b e 6b.**

I complessi isolati sono stati quindi sottoposti a completa caratterizzazione spettroscopica mediante spettroscopia NMR mono- e bi-dimensionale (Figure 17-22).



**Figura 17. Spettro  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 5b.**

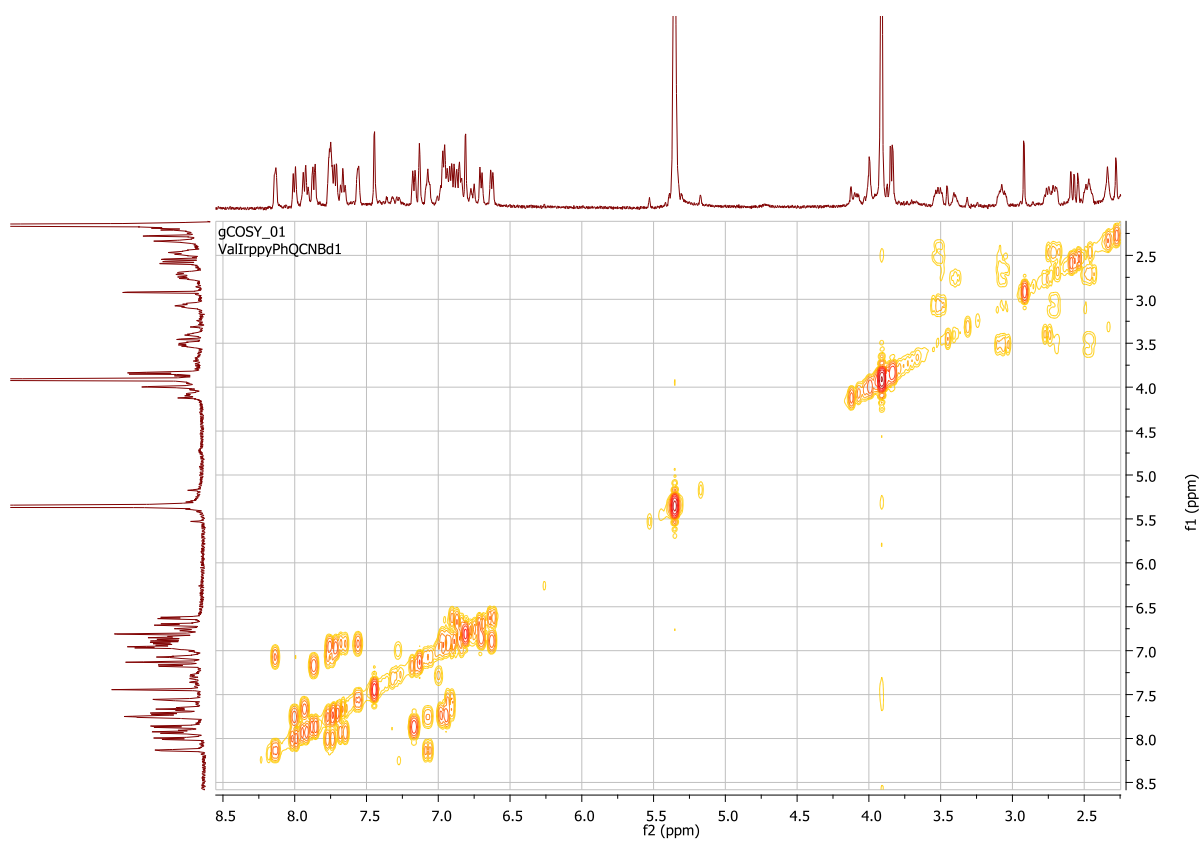


Figura 18. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$  COSY ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 5b.

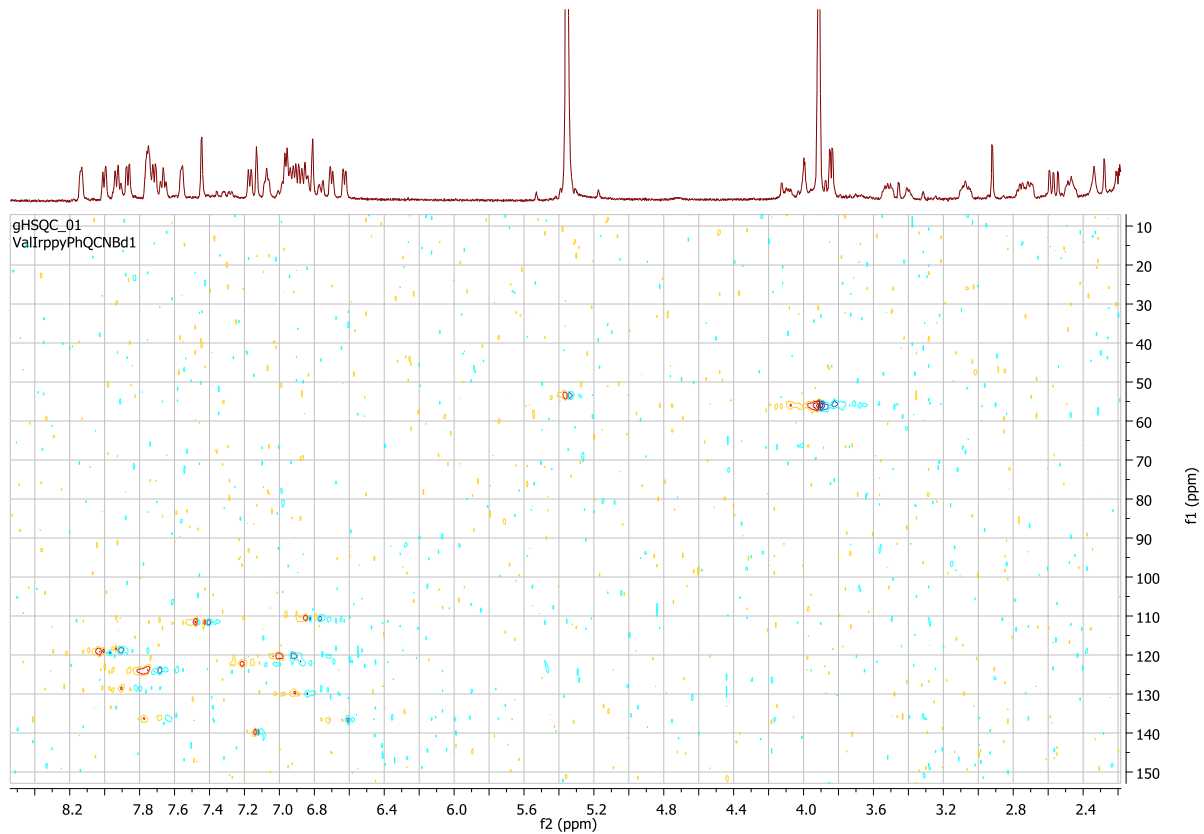


Figura 19. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HSQC ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 5b.



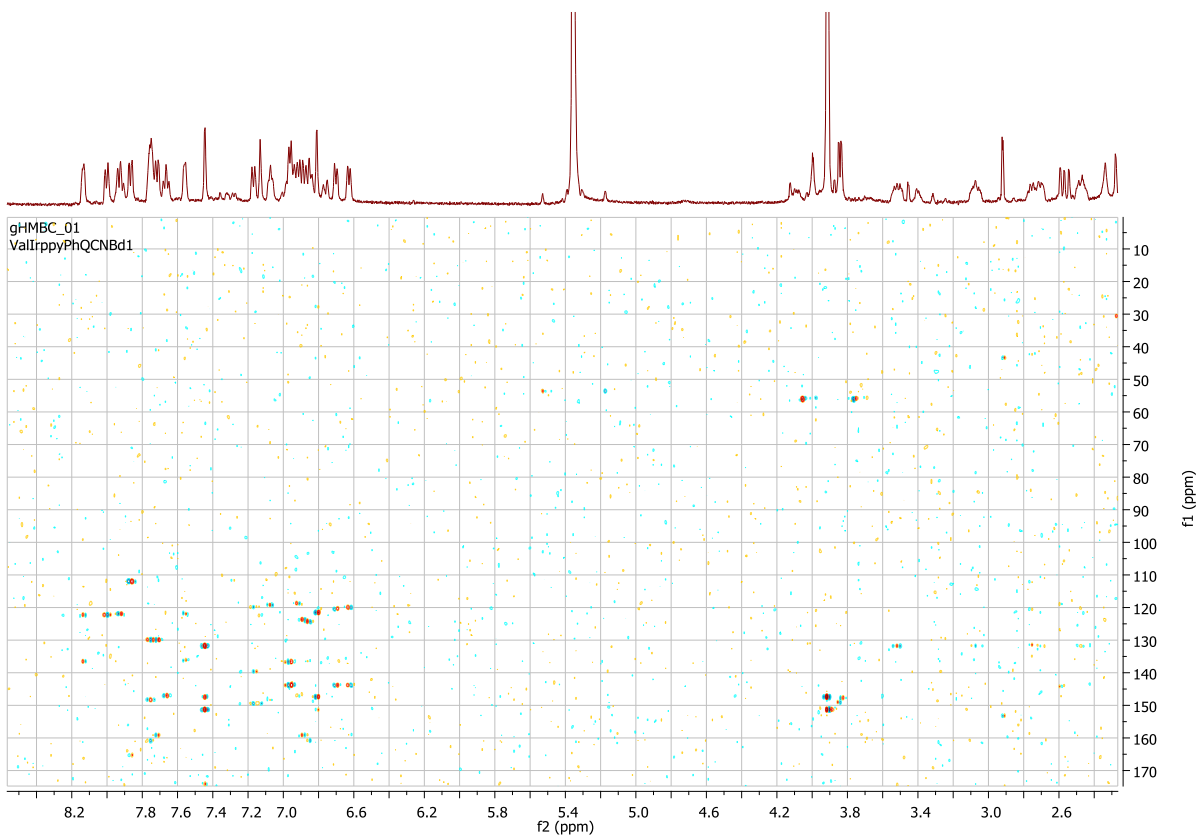


Figura 20. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 5b.

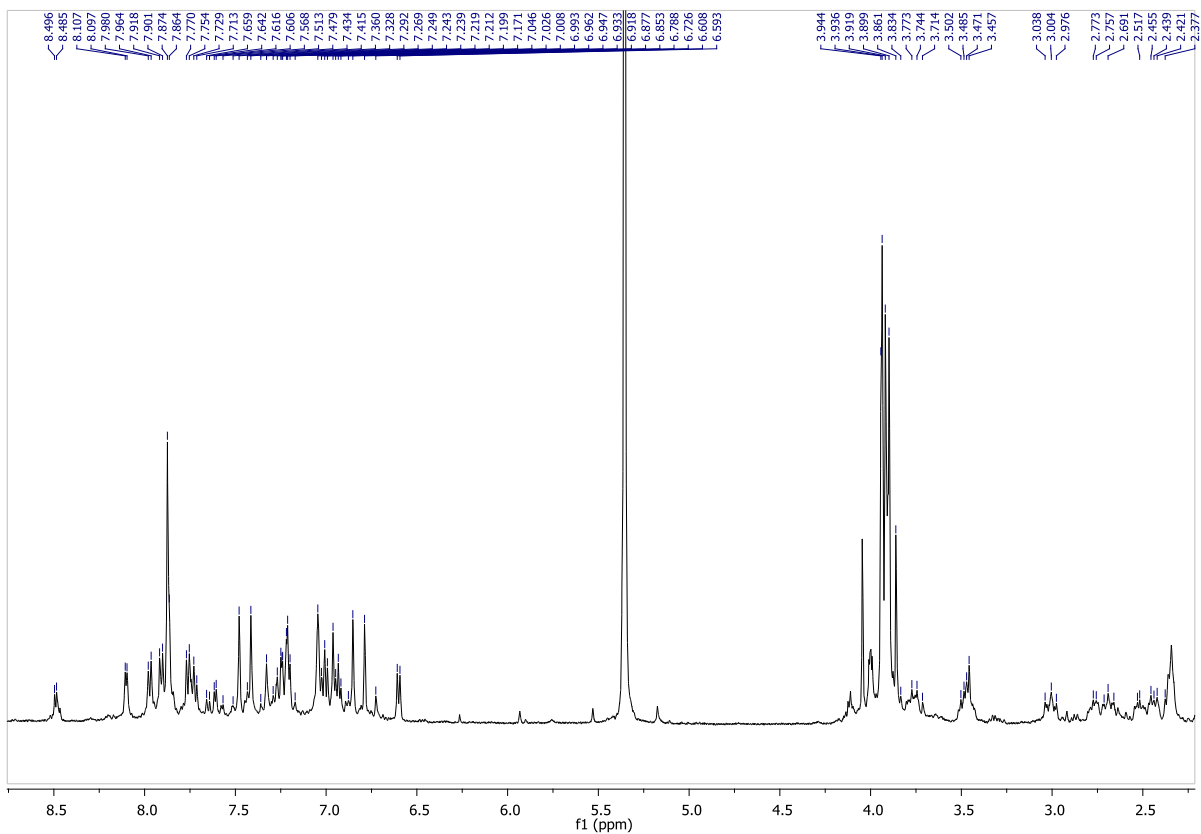


Figura 21. Spettro  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 6b.

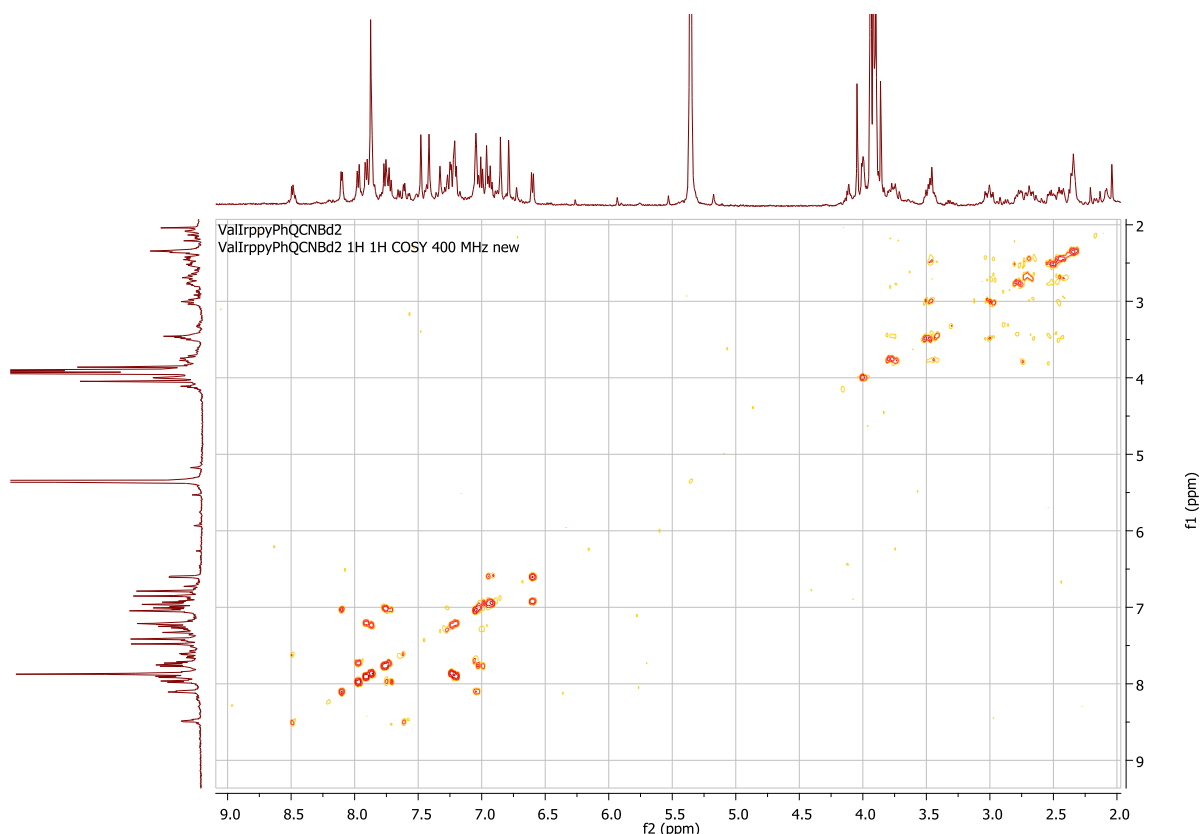


Figura 22. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$  COSY ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 5b.

### 2.1.3 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.

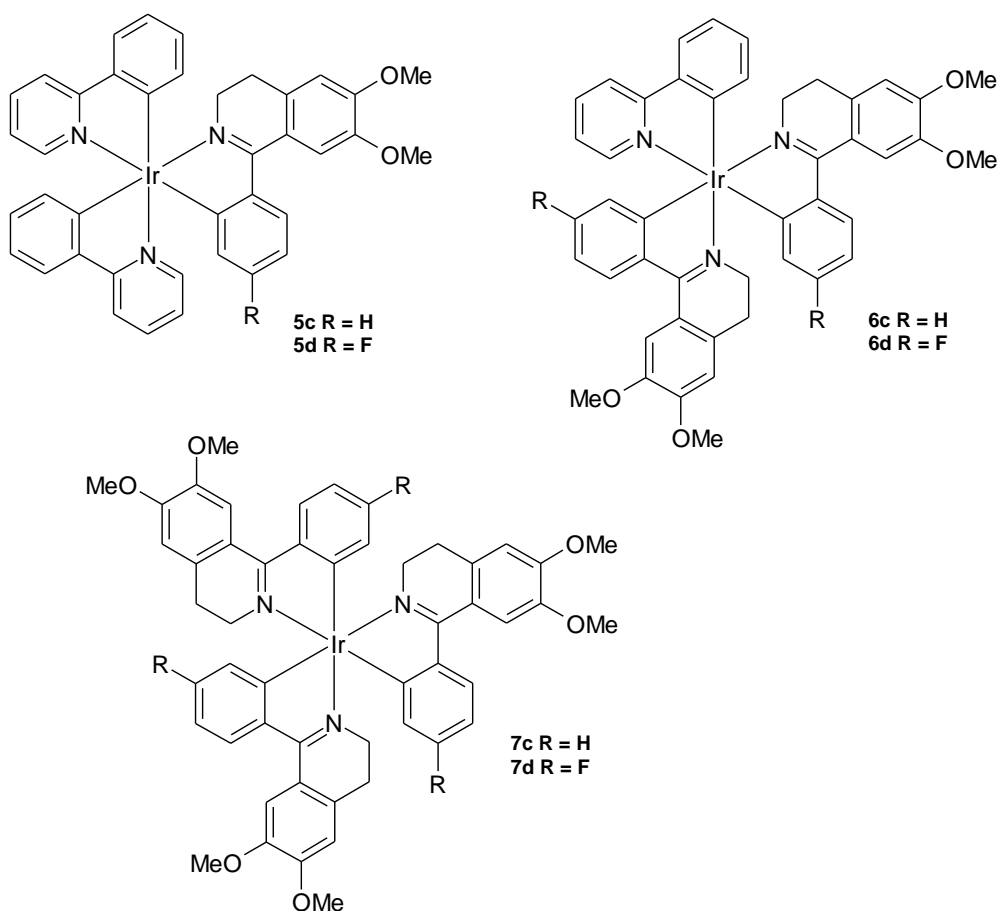
A tale scopo sono state preparate soluzioni diluite in diclorometano (concentrazione  $1 \times 10^{-6}$  M) di ciascun complesso bio-ispirato dell'iridio(III); le soluzioni sono state quindi sottoposte ad analisi UV-visibile e di emissione. I dati di tali analisi sono riassunti nella Tabella 1.

Tabella 1. Dati foto-fisici dei complessi sintetizzati.

Composto	UV-vis $\lambda_{\text{max}}$ ( $\log \epsilon$ ) <sup>a</sup>	PL $\lambda_{\text{em}}$ ( $\lambda_{\text{ecc}}$ ) <sup>a</sup>	$\Phi$ ( $\lambda_{\text{em}}$ ) <sup>b</sup>	$\Phi$ ( $\lambda_{\text{em}}$ ) <sup>c</sup>	$E_g^{\text{opt}}$
5a	284 (4.62), 382 (4.11), 490 (3.27)	617 (490)	0.21% (617)	0.61%	2.40
6a	288 (4.31), 386 (3.92), 490 (3.17)	617 (490)	0.15% (617)	0.23%	2.36
7a	295 (4.73), 390 (4.42), 490 (3.67)	617 (490)	0.13% (617)	0.19%	2.30
5b	340 (4.13), 405 (4.00), 420 (4.02), 540 (3.18)	656, 712 (540)	0.11% (656)	0.14%	2.07
6b	340 (4.10), 416 (4.04), 540 (3.17)	648, 710 (540)	0.14% (648)	0.15%	2.07

<sup>a</sup> Determined on dilute solution in dichloromethane ( $10^{-6}$  M); <sup>b</sup> determined taking quinium sulfate as reference; <sup>c</sup> determined on dichloromethane solution purged with argon.

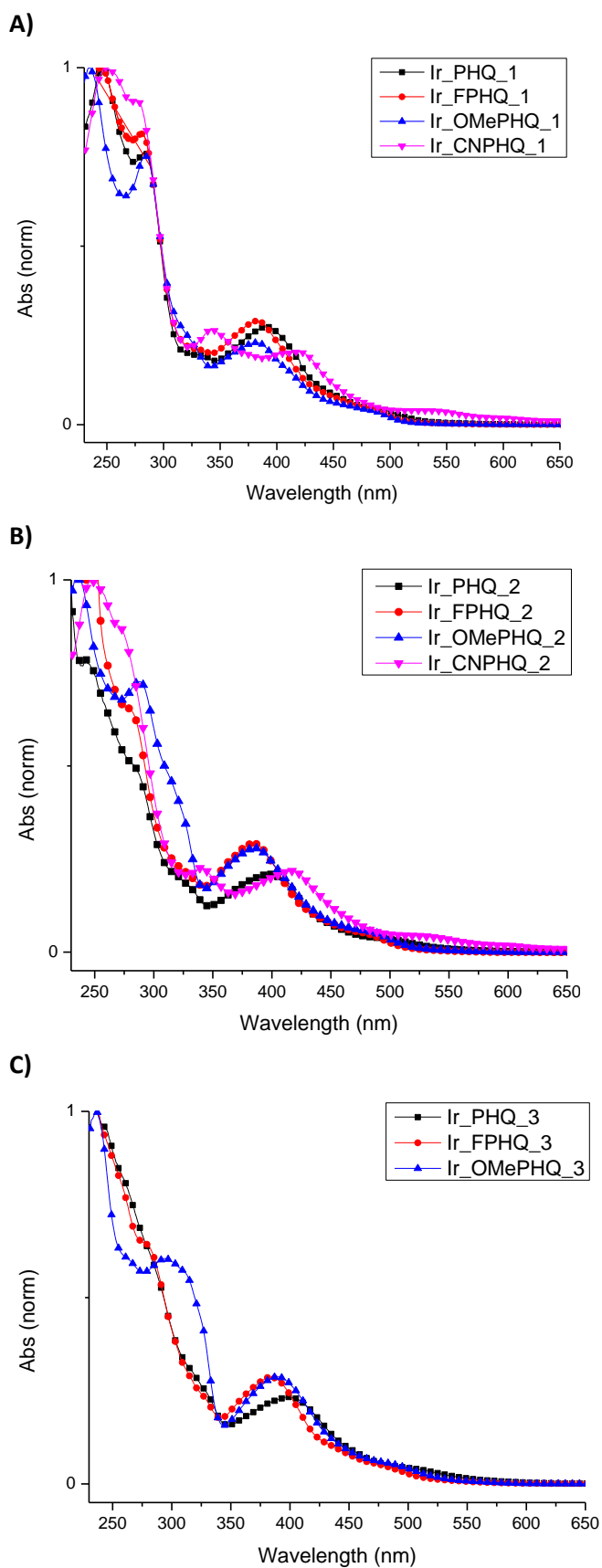
Dall'analisi dei dati ottenuti si evince che: 1) i coefficienti di estinzione molare sono elevati; 2) le lunghezze d'onda dei massimi di assorbimento non subiscono significative variazioni al variare del rapporto tra i due ligandi ppy e PhQ; 3) tutti i complessi emettono nella regione del rosso; 4) anche negli spettri di emissione le lunghezze d'onda dei massimi non variano al variare del rapporto tra i ligandi ppy e PhQ; 5) si riscontra un debole effetto di quenching esercitato dall'ossigeno sulle rese quantiche di emissione, ad eccezione del complesso **5a** per il quale la resa quantica triplica quando la misura viene effettuata su soluzioni deareate. Per analizzare l'effetto del sostituente sulle lunghezze d'onda di assorbimento e di emissione, sono riportati in Tabella 2 i dati foto-fisici dei complessi **5c,d-7c,d** già presentati e discussi nel report della precedente annualità, e nei grafici delle Figure 23 e 24 sono raggruppati per tipologia di complesso i profili degli spettri di assorbimento e di emissione di tutti i complessi.



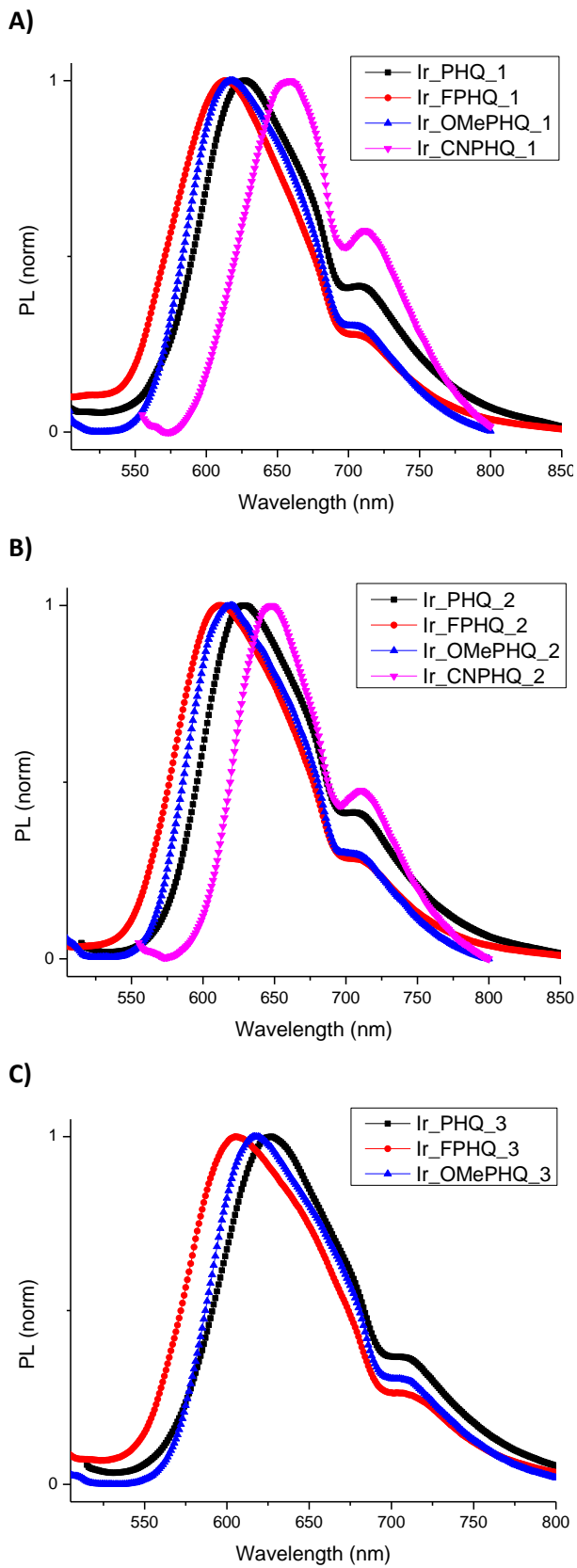
**Tabella 2. Dati foto-fisici dei complessi bio-ispirati 5c,d-7c,d.**

Composto	UV-vis $\lambda_{\max}$ ( $\log \epsilon$ ) <sup>a</sup>	PL $\lambda_{em}$ ( $\lambda_{eccc}$ ) <sup>a</sup>	$\Phi$ ( $\lambda_{em}$ ) <sup>b</sup>	$\Phi$ ( $\lambda_{em}$ ) <sup>c</sup>	$E_g^{opt}$
<b>5c</b>	283 (4.15), 332 (sh), 391 (3.73), 480 (sh)	626 (480)	0.41% (626)	0.34% (626)	2.31
<b>6c</b>	283 (4.58), 320 (sh), 400 (4.17), 500 (sh)	630 (500)	0.20% (630)	0.26% (630)	2.24
<b>7c</b>	280 (4.56), 330 (sh), 400 (4.10), 500 (sh)	627 (500)	0.27% (627)	0.28% (627)	2.18
<b>5d</b>	280 (4.40), 330 (sh), 382 (3.96), 480 (sh)	613 (480)	0.33% (613)	0.59% (613)	2.40
<b>6d</b>	280 (4.35), 325 (3.91), 385 (4.04), 480 (sh)	613 (480)	0.22% (613)	0.67% (613)	2.38
<b>7d</b>	275 (4.11), 325 (sh), 383 (3.73), 480 (sh)	605 (480)	0.24% (605)	0.36% (605)	2.34

<sup>a</sup> Determinato in soluzioni diluite in diclorometano ( $1 \times 10^{-6}$  M); <sup>b</sup> determinato in relativo rispetto al solfato di chininio; <sup>c</sup> determinato in soluzioni di diclorometano deareate con argon.



**Figura 23. Spettri UV-visibile normalizzati registrati in soluzioni diluite di diclorometano dei complessi della serie 5 (A), 6 (B) e 7 (C).**



**Figura 24. Spettri di emissione normalizzati registrati in soluzioni diluite di diclorometano dei complessi della serie 5 (A), 6 (B) e 7 (C).**

Come si può notare, rispetto ai complessi in cui  $X = H$  ( $\lambda_{\text{abs}} = 500 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{em}} = 627 \text{ nm}$ ), l'inserimento del gruppo  $-\text{OCH}_3$  o del gruppo  $-\text{F}$  induce uno spostamento a lunghezze d'onda più basse ( $-\text{OCH}_3$ :  $\lambda_{\text{abs}} = 490 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$ ;  $-\text{F}$ :  $\lambda_{\text{abs}} = 480 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 613 \text{ nm}$ ), mentre il gruppo  $-\text{CN}$  induce l'effetto opposto, con i massimi di assorbimento e di emissione shiftati batocromicamente ( $\lambda_{\text{abs}} = 540 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{em}} = 656 \text{ nm}$ ).

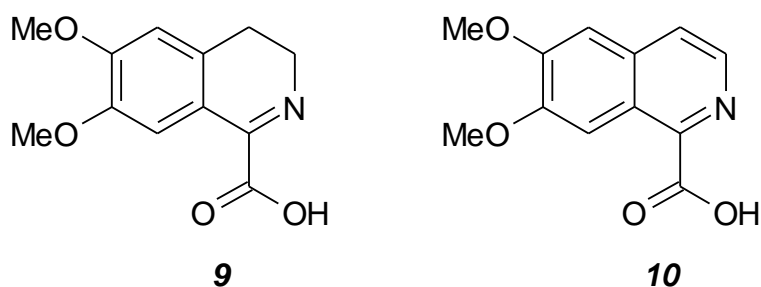
In generale, possiamo affermare che, impiegando la stessa tipologia di complessi, è possibile indurre selettivamente e in maniera prevedibile il tuning della radiazione emessa nell'intervallo di lunghezze d'onda che va dall'arancione (613 nm) al rosso (656 nm).

## 2.2 Sintesi, caratterizzazione e proprietà foto-fisiche dei complessi dell'iridio(III) e del rutenio(II) con ligandi ispirati alla dopamina

L'attività di ricerca descritta nel capitolo 2.2 riguarda la sintesi di complessi dell'iridio(III) e del rutenio(II) con ligandi N^O ispirati alla dopamina a struttura 1-carbossi-(3,4-diidro)isochinolinica e lo studio dell'effetto sia della natura del legante che del metallo sulle proprietà foto-fisiche del complesso.

### 2.2.1 Sintesi e caratterizzazione strutturale dei ligandi ispirati alla dopamina

In questo secondo gruppo di esperimenti, è stata progettata un'altra tipologia di leganti ispirati alla dopamina, una a struttura 6,7-dimetossi-3,4-diidroisochinolinica (**9**) ed un'altra a struttura 6,7-dimetossiisochinolinica (**10**) in cui il sistema di elettroni  $\pi$  è localizzato su tutto lo scheletro eterociclico.



Per la sintesi di **9** e **10** è stata impiegata come reagente di partenza sempre la *O,O*-dimetildopamina. Questa è stata inizialmente fatta reagire con un equivalente molare di dietilossalato in toluene a refluxo per dare l'ammide **11**, e successivamente trattata secondo le condizioni previste per la reazione di Bischler-Napieralski, ossia con  $\text{POCl}_3$  a refluxo, per dare la 3,4-diidroisochinolina **12** (Figura 25).

Dalla 3,4-diidroisochinolina **12** è stato possibile ottenere il ligando **9** attraverso uno stadio di idrolisi con acido cloridrico a refluxo; per ottenere il ligando **10**, la 3,4-diidroisochinolina **12** è stata prima sottoposta ad uno step di ossidazione dell'anello piridinico con palladio su carbone in acido acetico a  $80^\circ\text{C}$ , e poi si è proceduti all'idrolisi del gruppo estereo nelle medesime condizioni impiegate per ottenere **9**. È stato effettuato un tentativo per ottenere il ligando **10** direttamente da **9**, sottoponendo quest'ultimo a trattamento ossidativo con Pd/C in acido acetico, tuttavia la presenza del gruppo carbossilico libero ha reso molto complessa la procedura per l'isolamento del prodotto desiderato.

L'identità dei composti isolati nel processo sintetico che porta ai ligandi **9** e **10** è stata confermata mediante analisi  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  NMR (Figure 26-35).

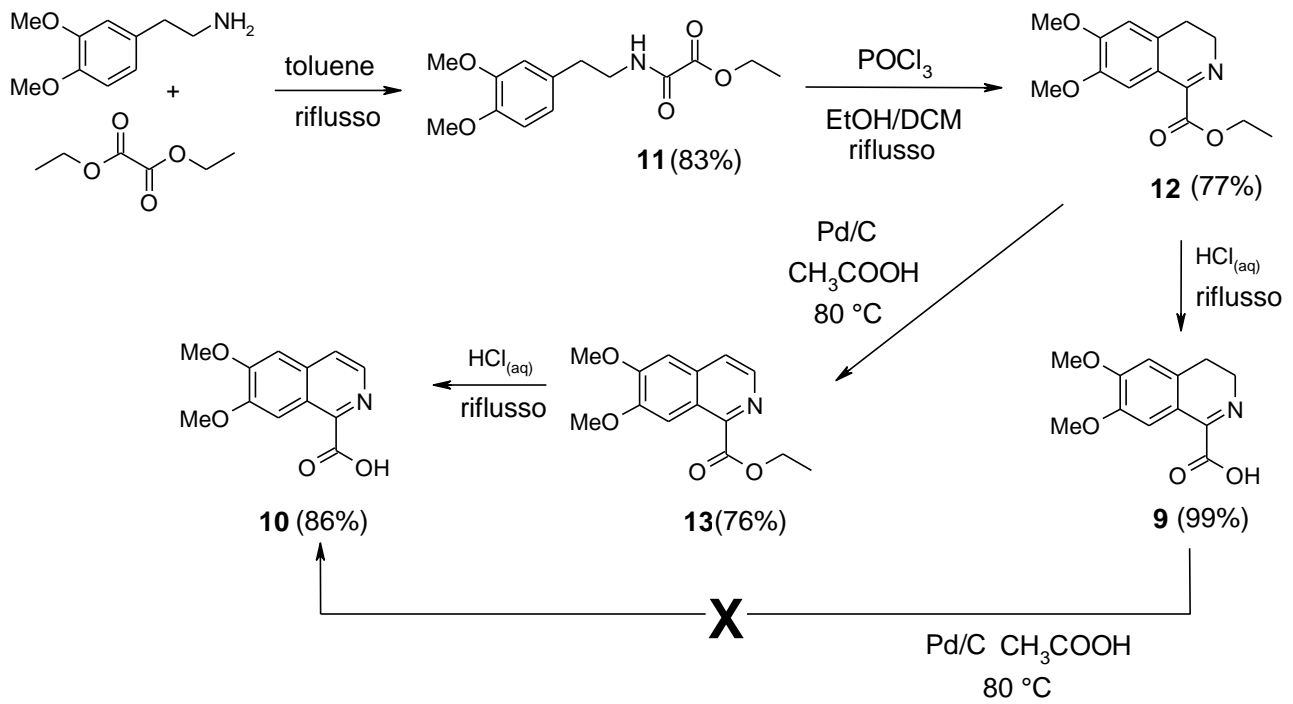


Figura 25. Sintesi dei ligandi 9 e 10.

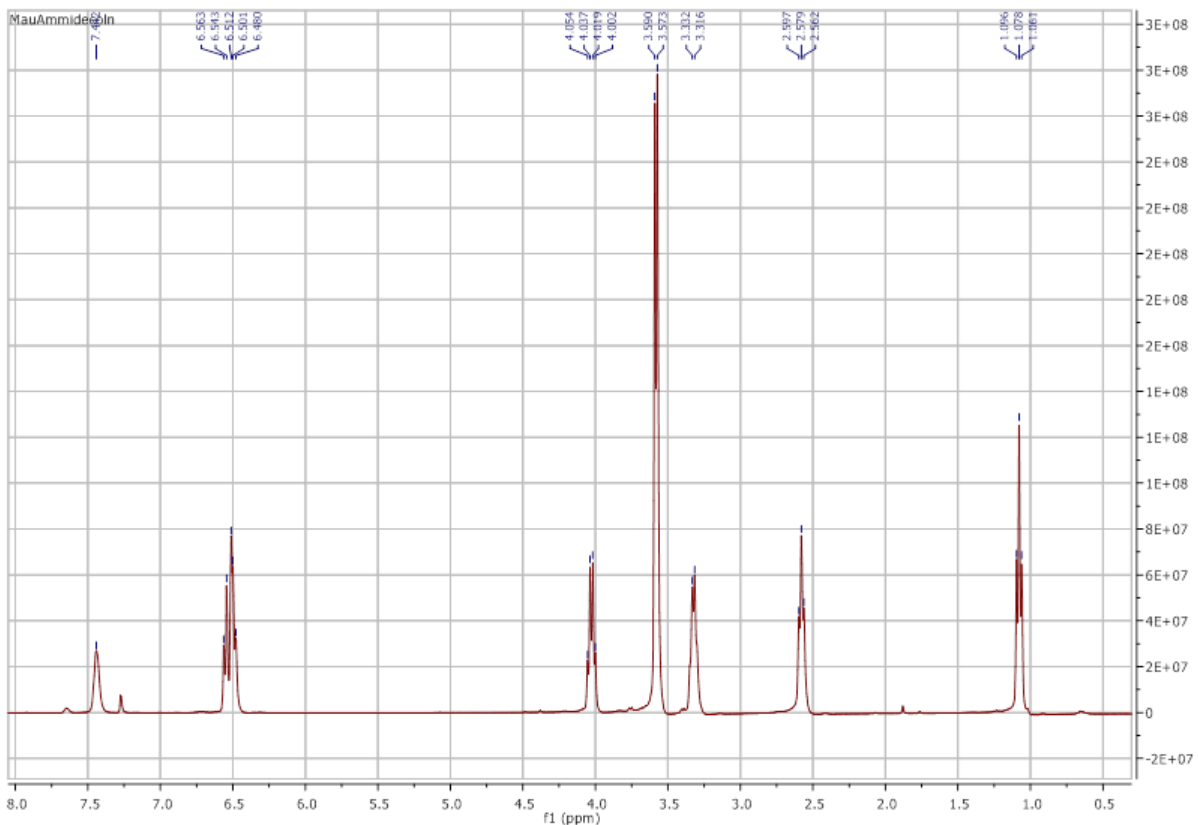


Figura 26. Spettro <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) di 11.

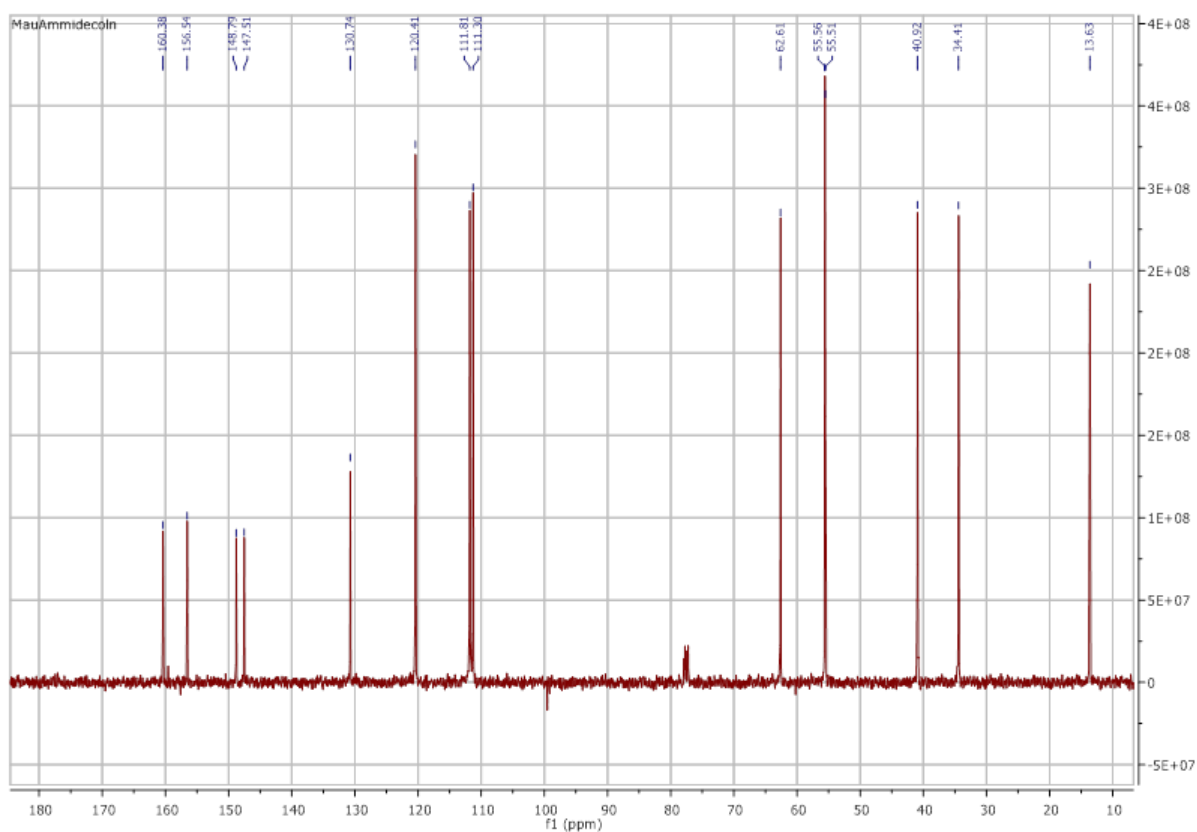


Figura 27. Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) di 11.

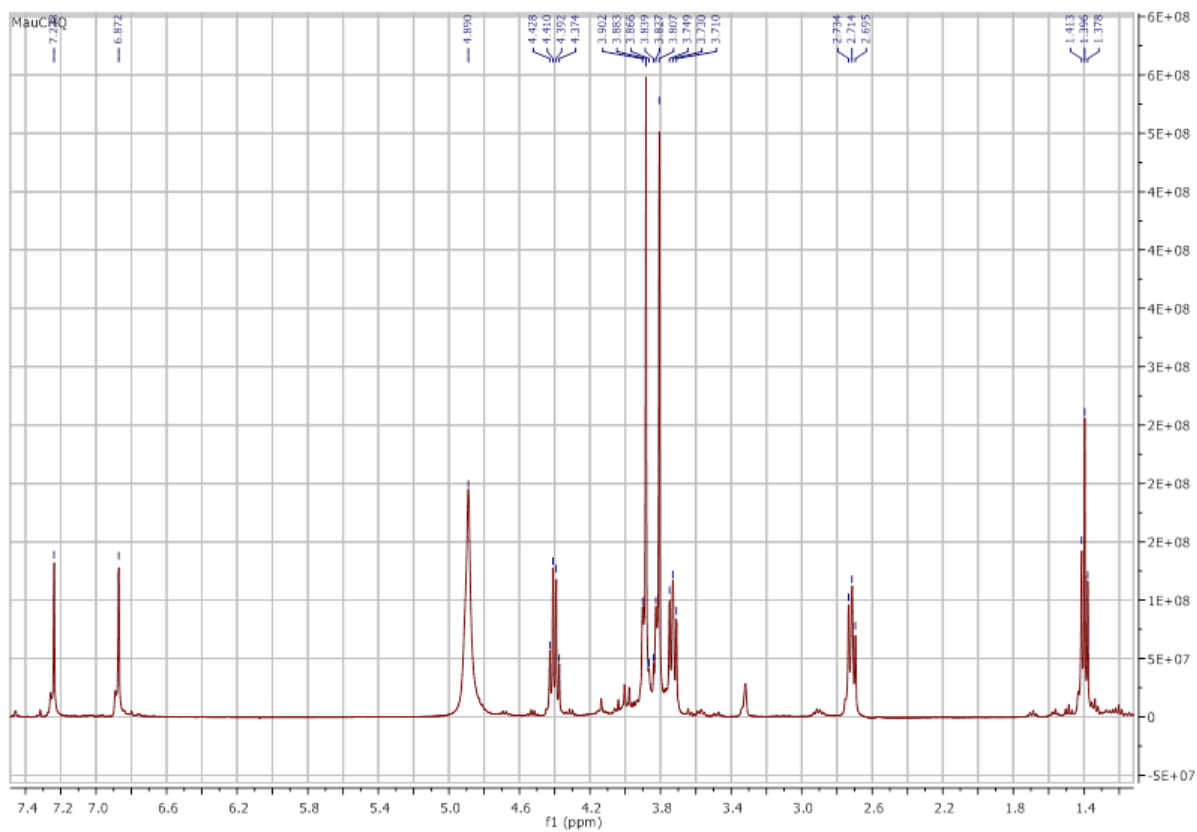


Figura 28. Spettro  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) di 12.



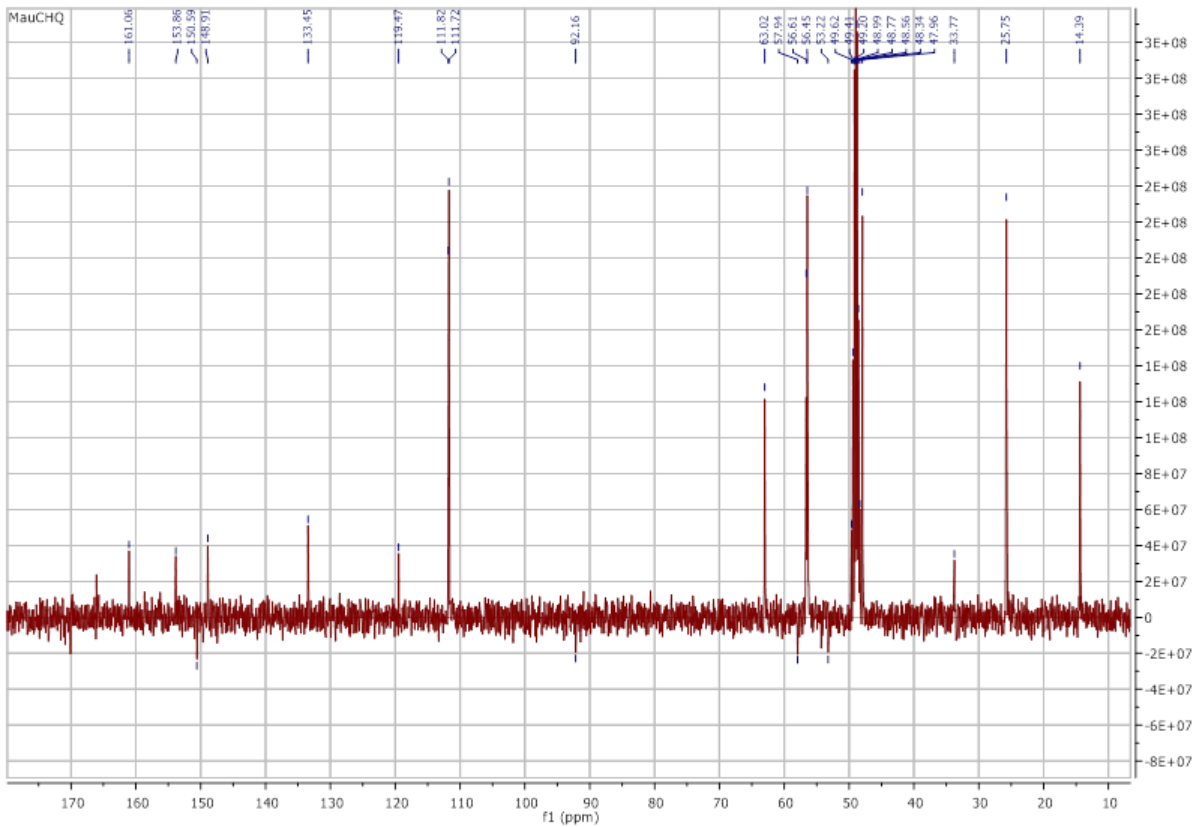


Figura 29. Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) di 12.

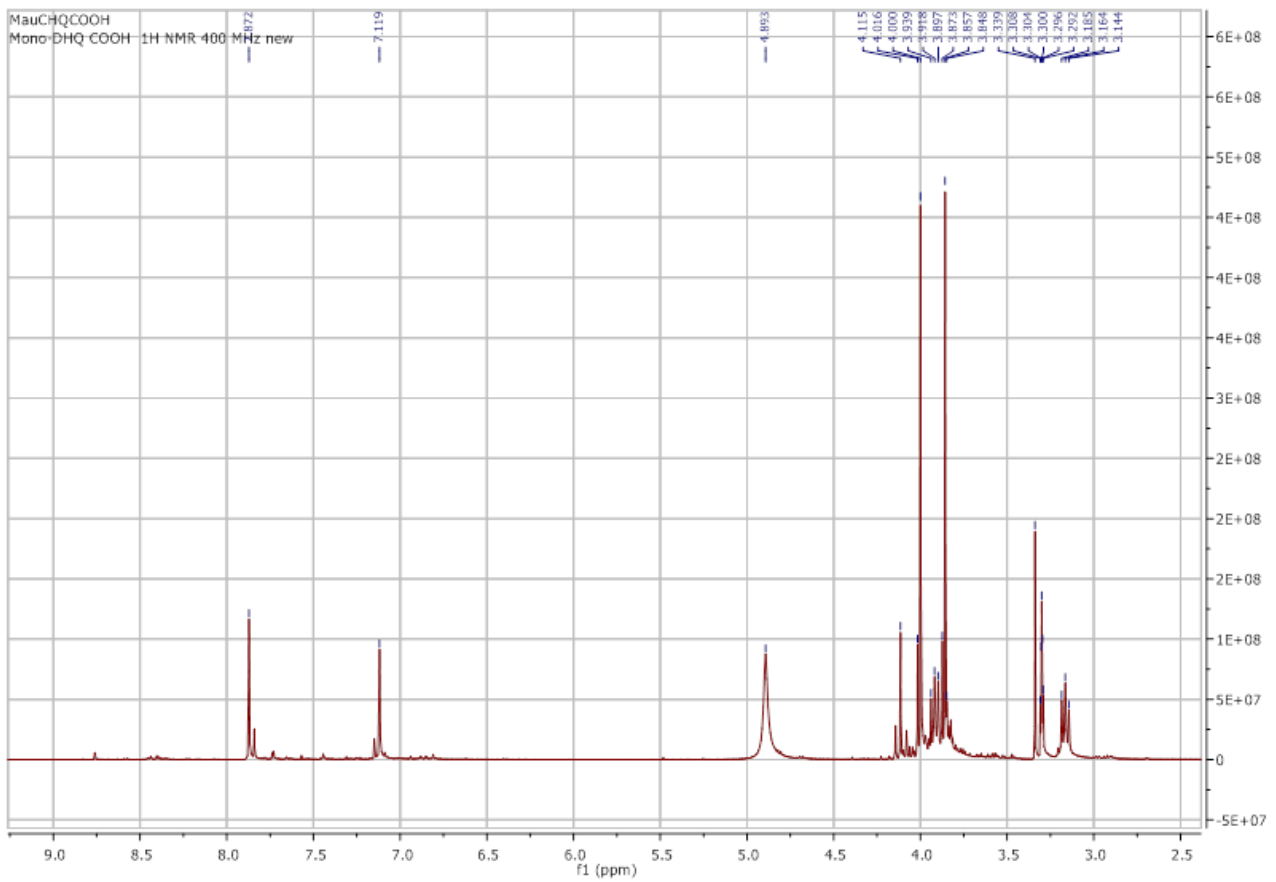


Figura 30. Spettro  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) di 9.

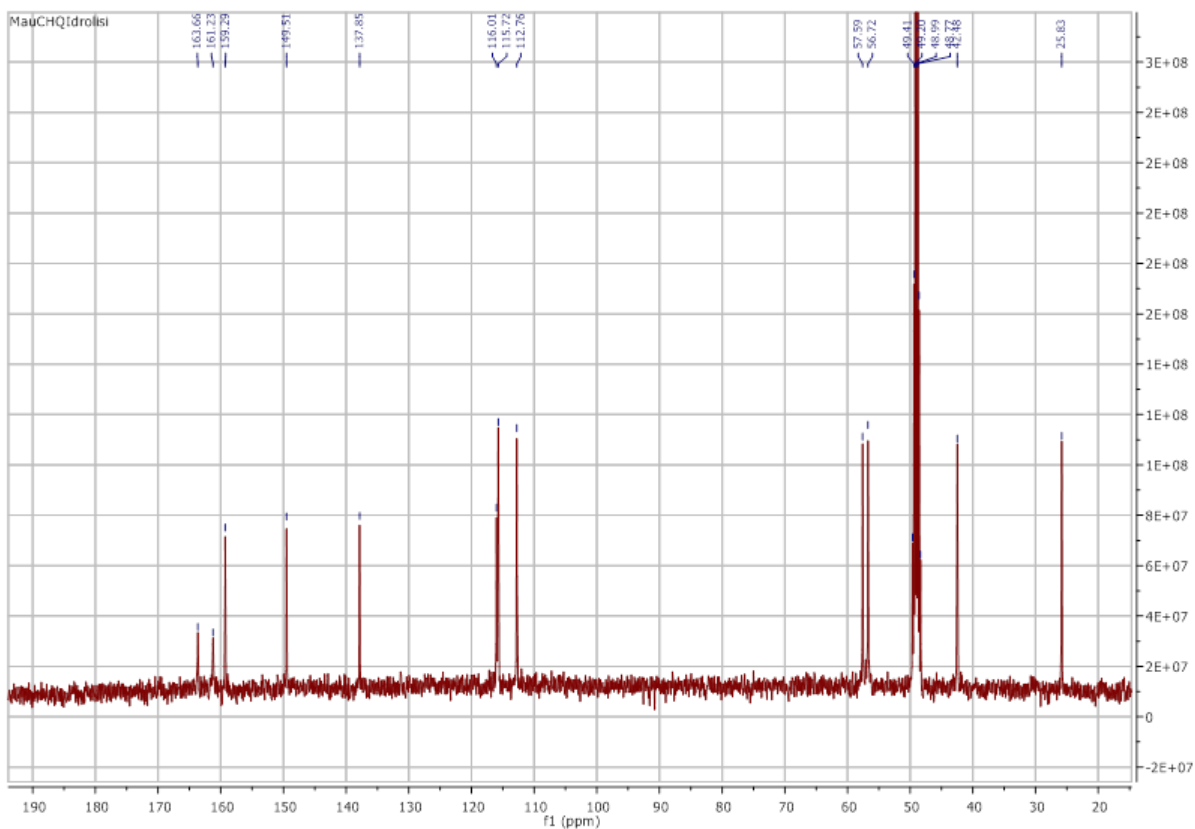


Figura 31. Spettro <sup>13</sup>C NMR (CD<sub>3</sub>OD) di 9.

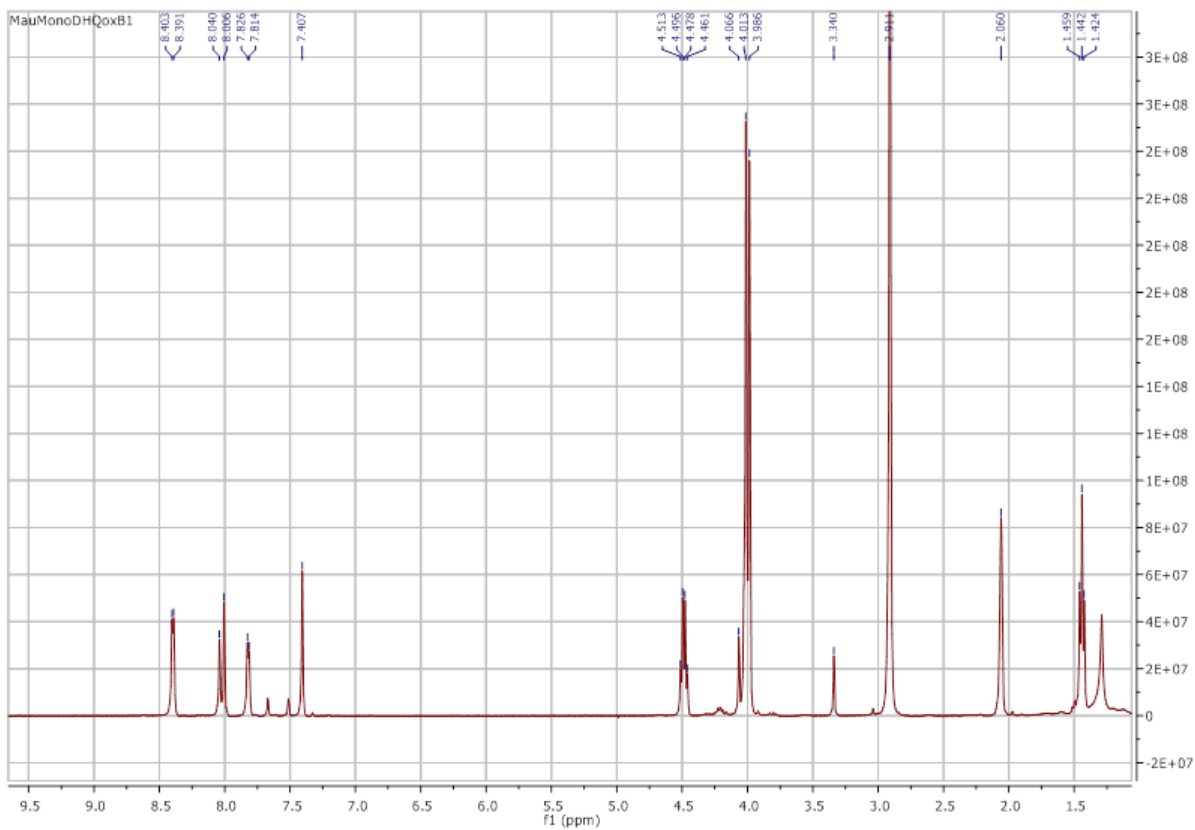


Figura 32. Spettro <sup>1</sup>H NMR (Acetone-*d*<sub>6</sub>) di 13.

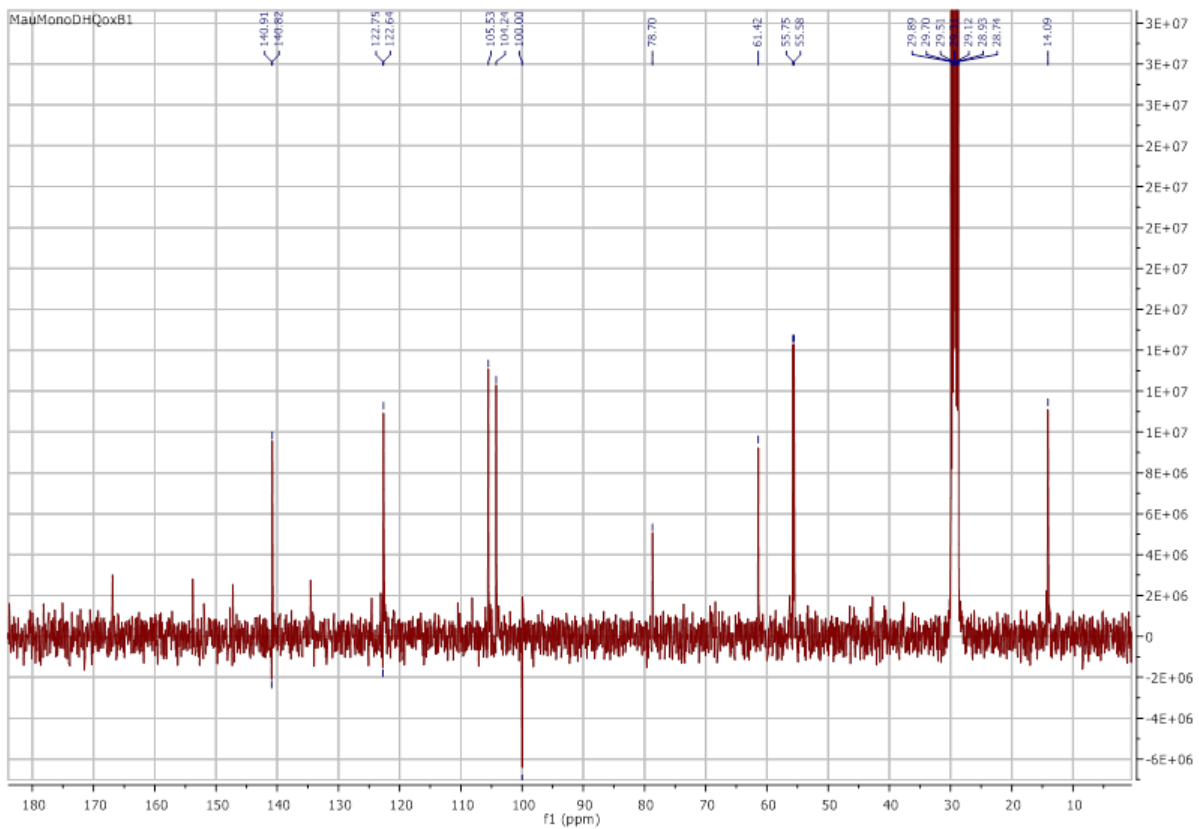


Figura 33. Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{Acetone-}d_6$ ) di 13.

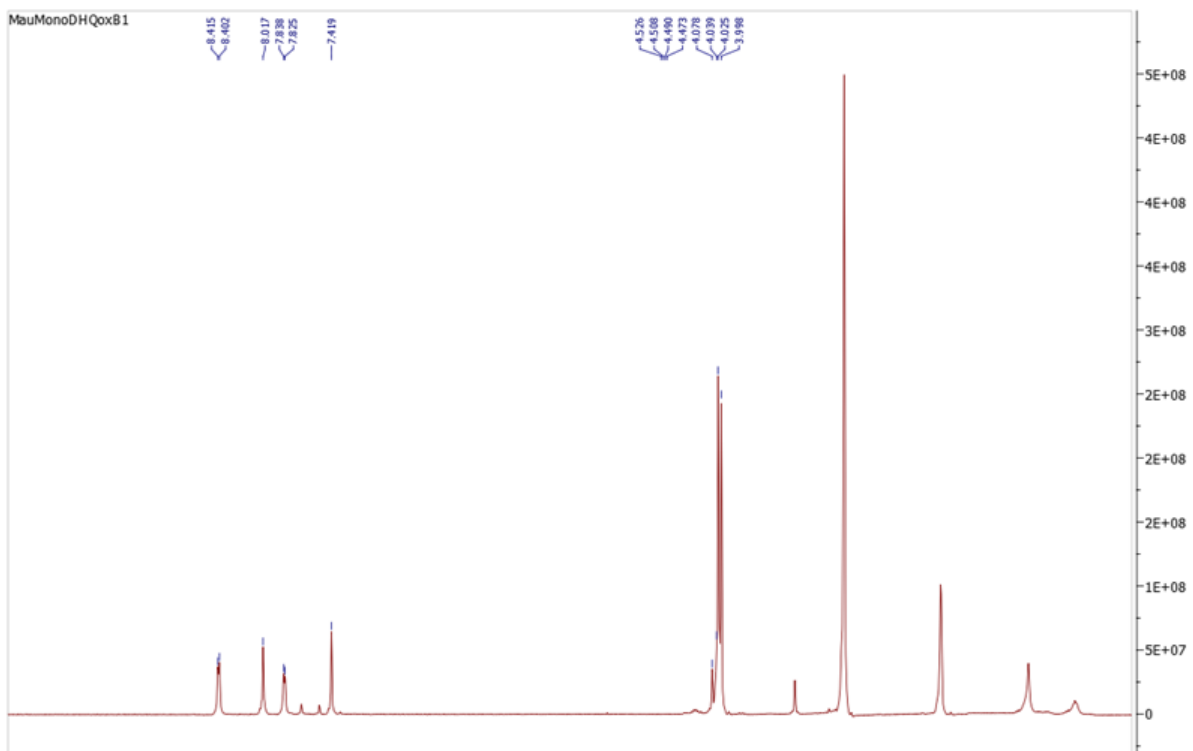


Figura 34. Spettro  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) di 10.

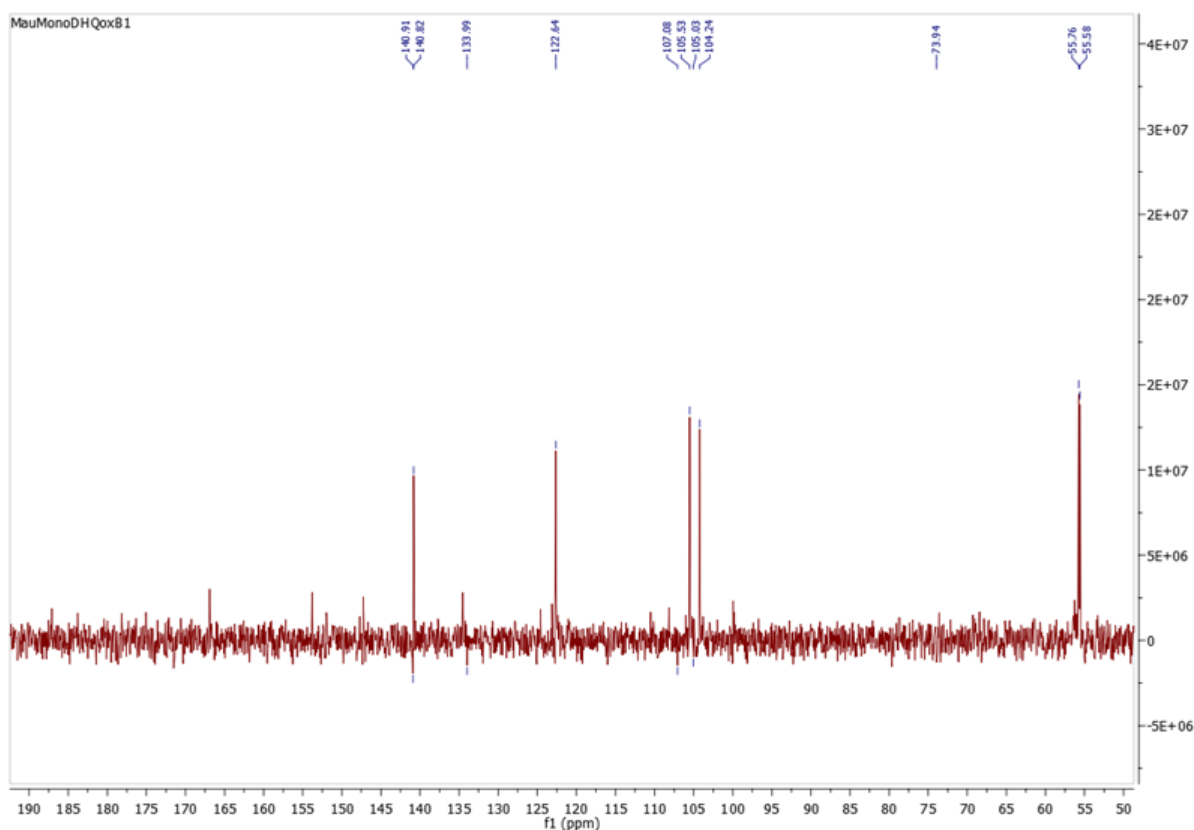


Figura 35. Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) di **10**.

### 2.2.2 Sintesi e caratterizzazione strutturale dei complessi dell'iridio(III) con i ligandi ispirati alla dopamina **9** e **10**

Per la sintesi dei complessi dell'iridio(III) con il ligandi **9** e **10** è stato seguito un approccio analogo a quello descritto nel capitolo 2.1 con delle piccole variazioni rese necessarie dal fatto che il leganti in questione sono di tipo  $\text{N}^{\wedge}\text{O}$  e non  $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ .

Il primo step è stato sempre la preparazione del complesso di-nucleare a ponte **8**. Questo è stato inizialmente trattato con i ligandi **9** e **10** nelle stesse condizioni impiegate per i ligandi **1** e **2**, tuttavia la formazione dei complessi desiderati **14** e **15** si è avuta ma con rese molto scarse (Figura 36).

Dati i risultati non promettenti, abbiamo deciso di impiegare delle condizioni di reazione differenti; in particolare abbiamo seguito quanto riportato in letteratura per ligandi del tipo acido picolinico. Nel dettaglio, il complesso **8** è stato sciolto in etossietanolo e trattato con il ligando selezionato (**9** o **10**) in presenza di carbonato di potassio a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . In tale modo è stato possibile isolare il complesso **14** con una resa del 30% e il complesso **15** con una resa del 90% (Figura 37). [1]

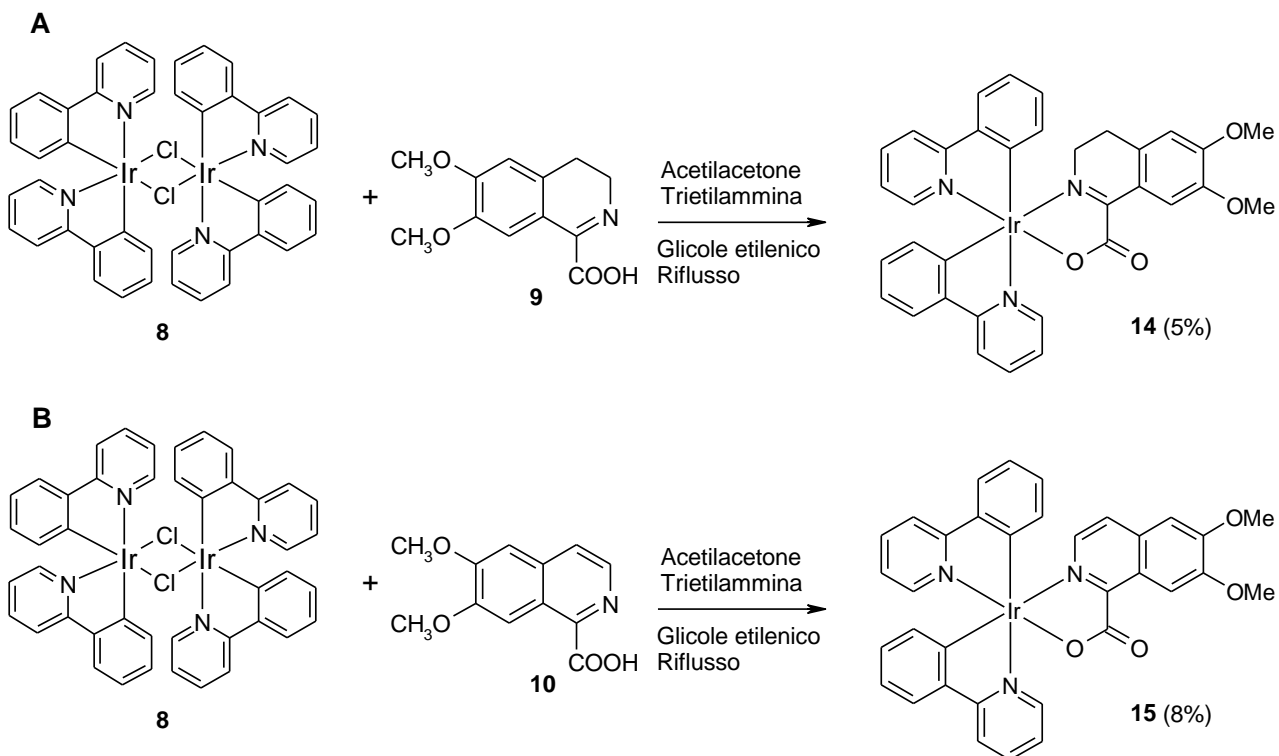


Figura 36. Primi approcci verso la sintesi dei complessi dell'iridio(III) 14 (A) e 15 (B).

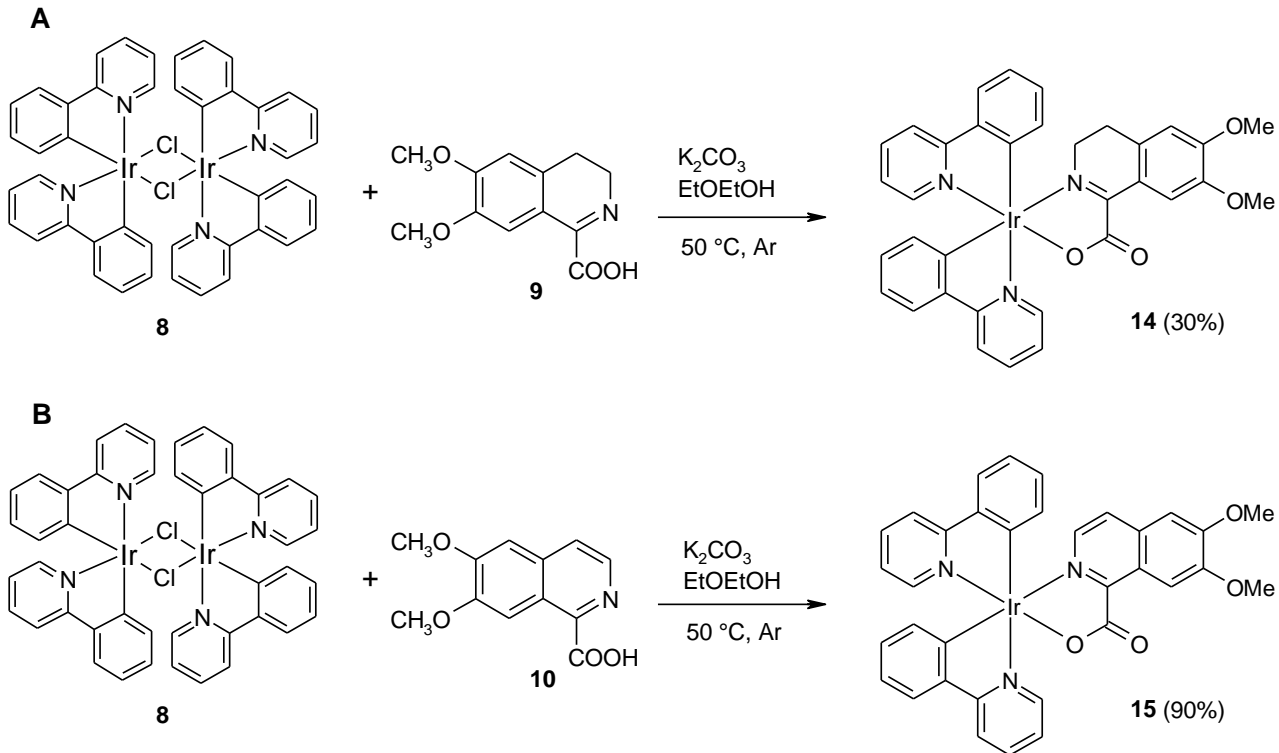


Figura 37. Procedura sintetica ottimizzata per la preparazione dei complessi dell'iridio(III) 14 (A) e 15 (B).

I complessi isolati sono stati quindi sottoposti a completa caratterizzazione spettroscopica mediante spettroscopia NMR mono- e bi-dimensionale e mediante spettrometria di massa registrata in modalità MALDI - MS (Figure 38-47).

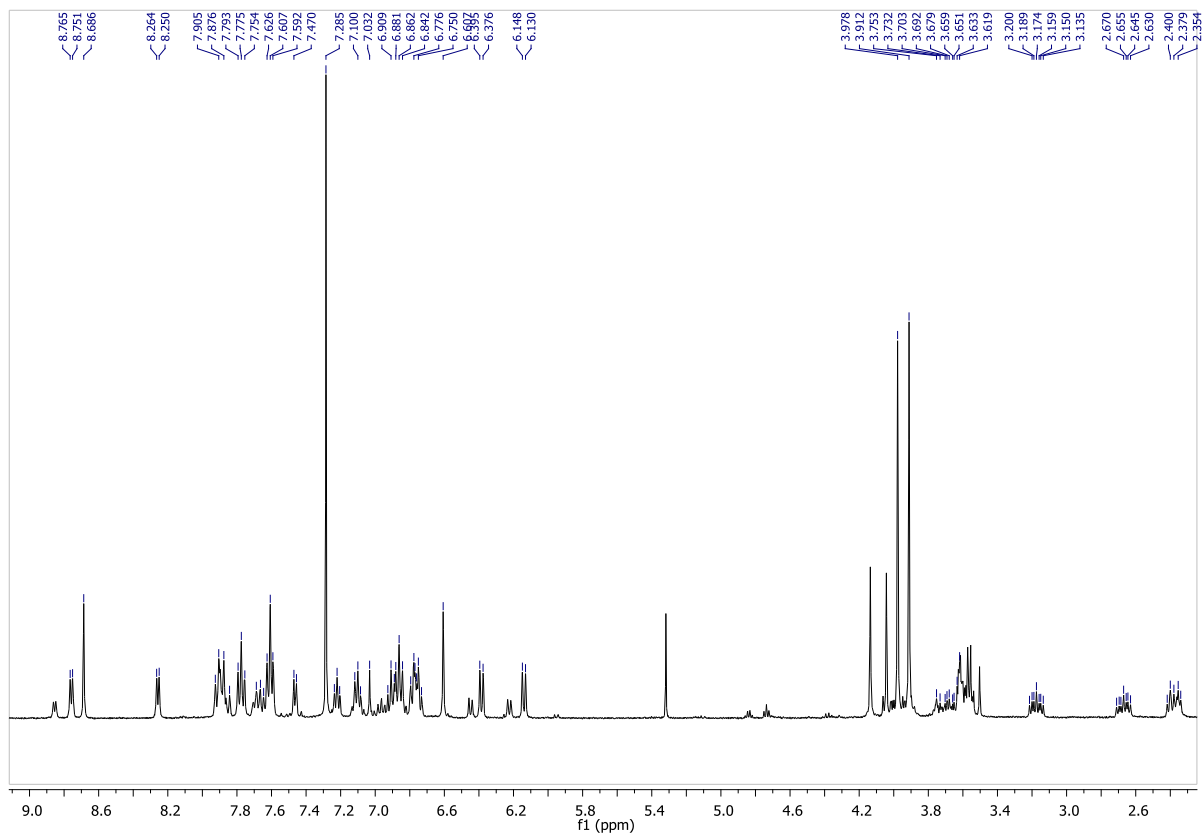


Figura 38. Spettro <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) di 14.

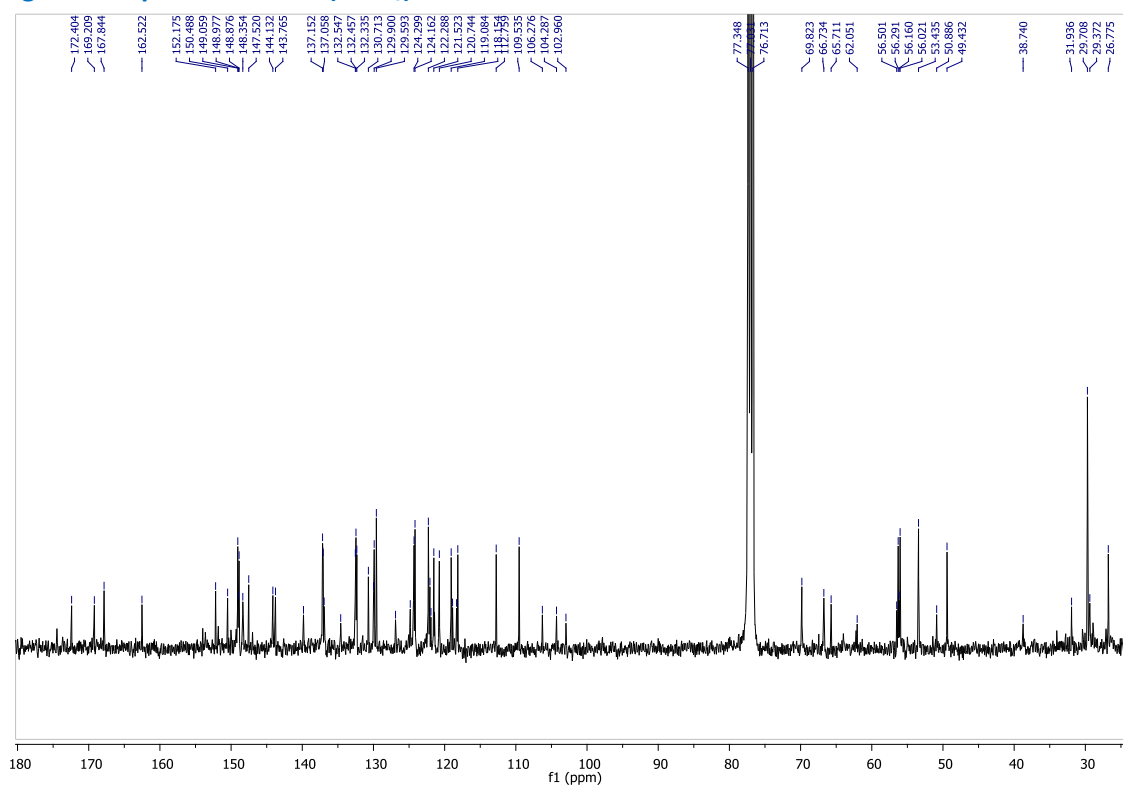


Figura 39. Spettro <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) di 14.

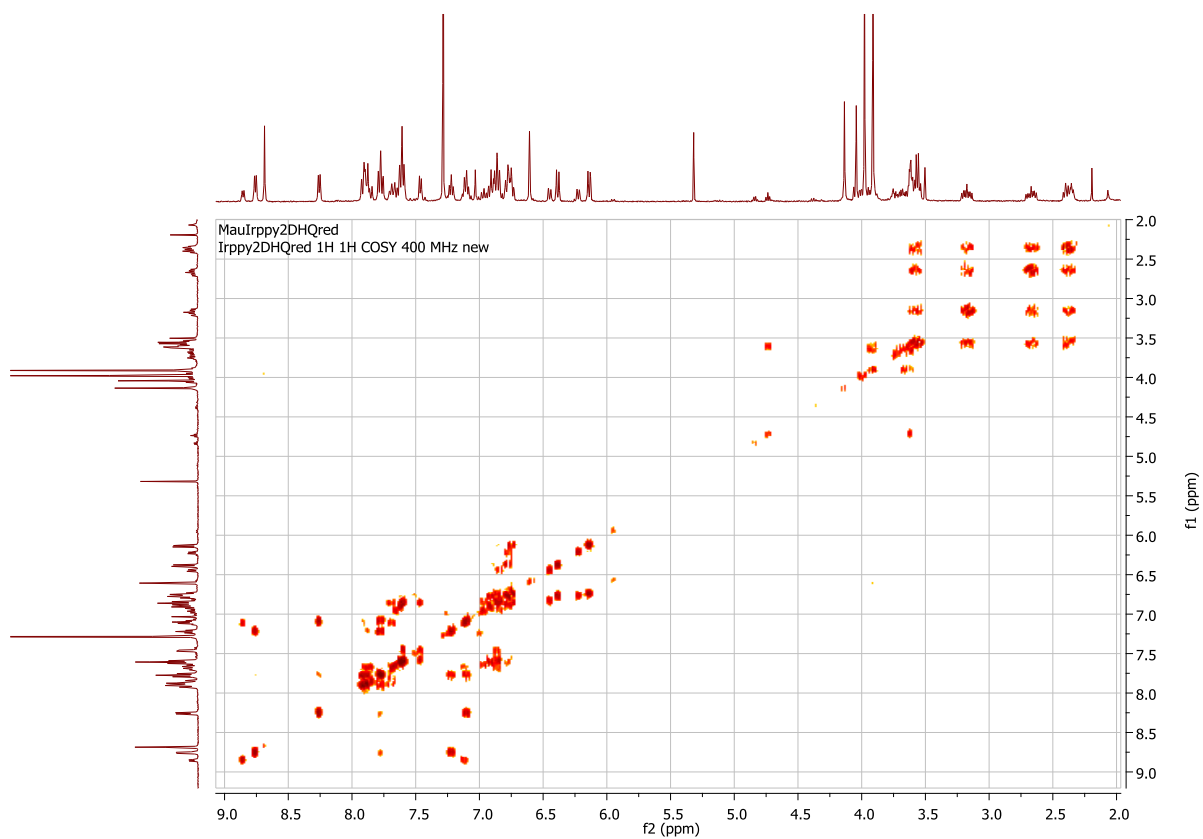


Figura 40. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$  COSY ( $\text{CDCl}_3$ ) di 14.

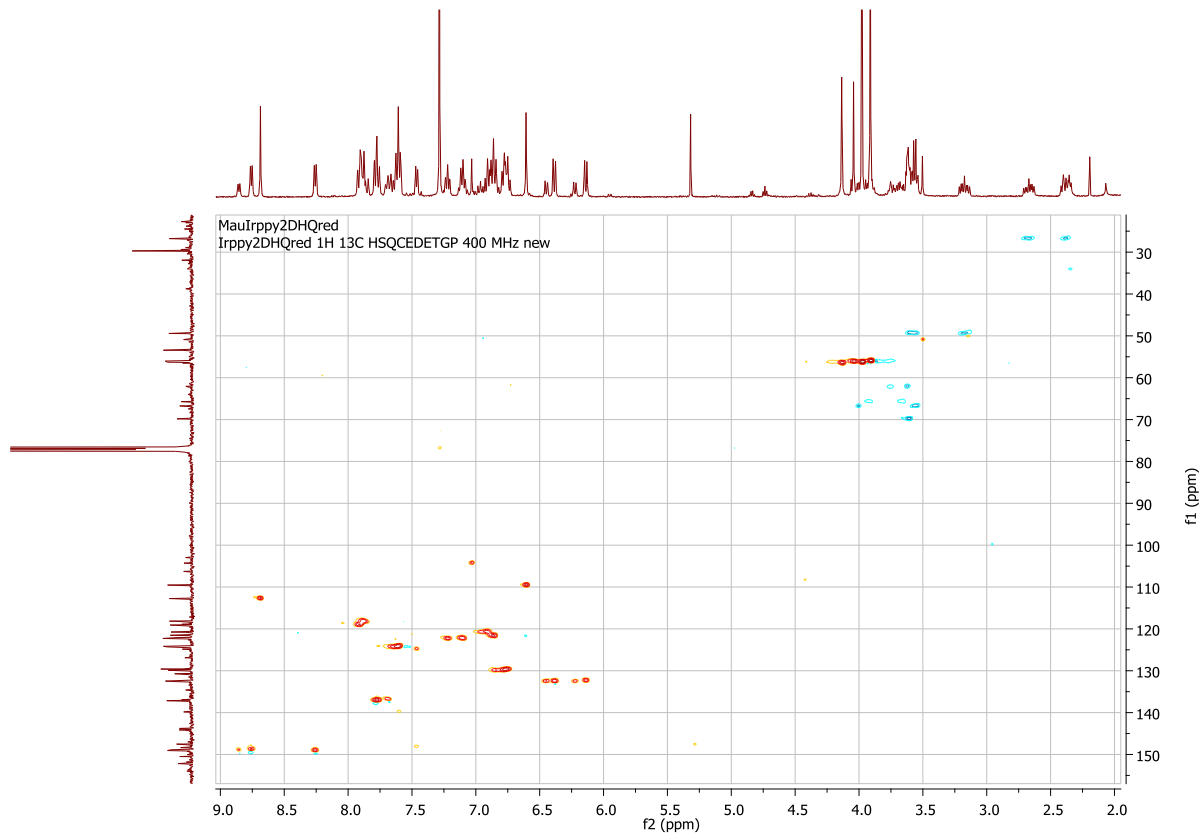


Figura 41. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HSQC ( $\text{CDCl}_3$ ) di 14.

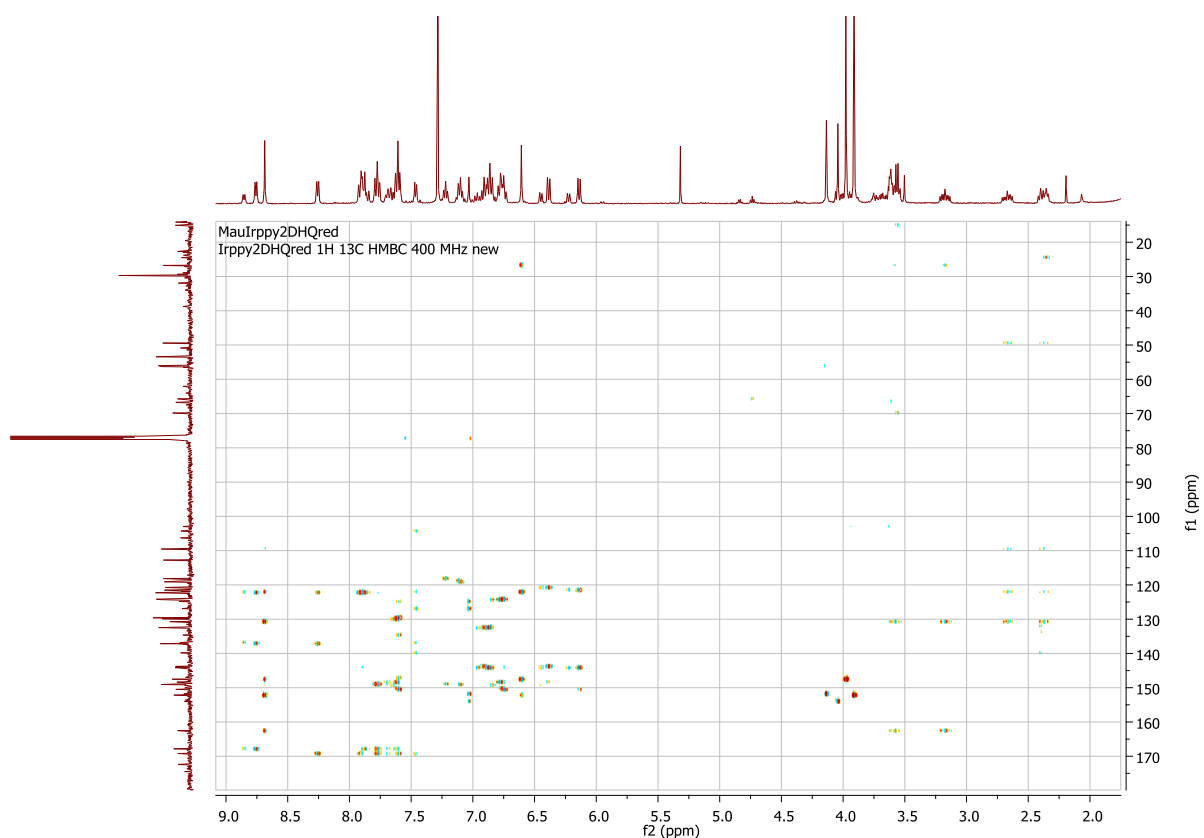


Figura 42. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\text{CDCl}_3$ ) di 14.

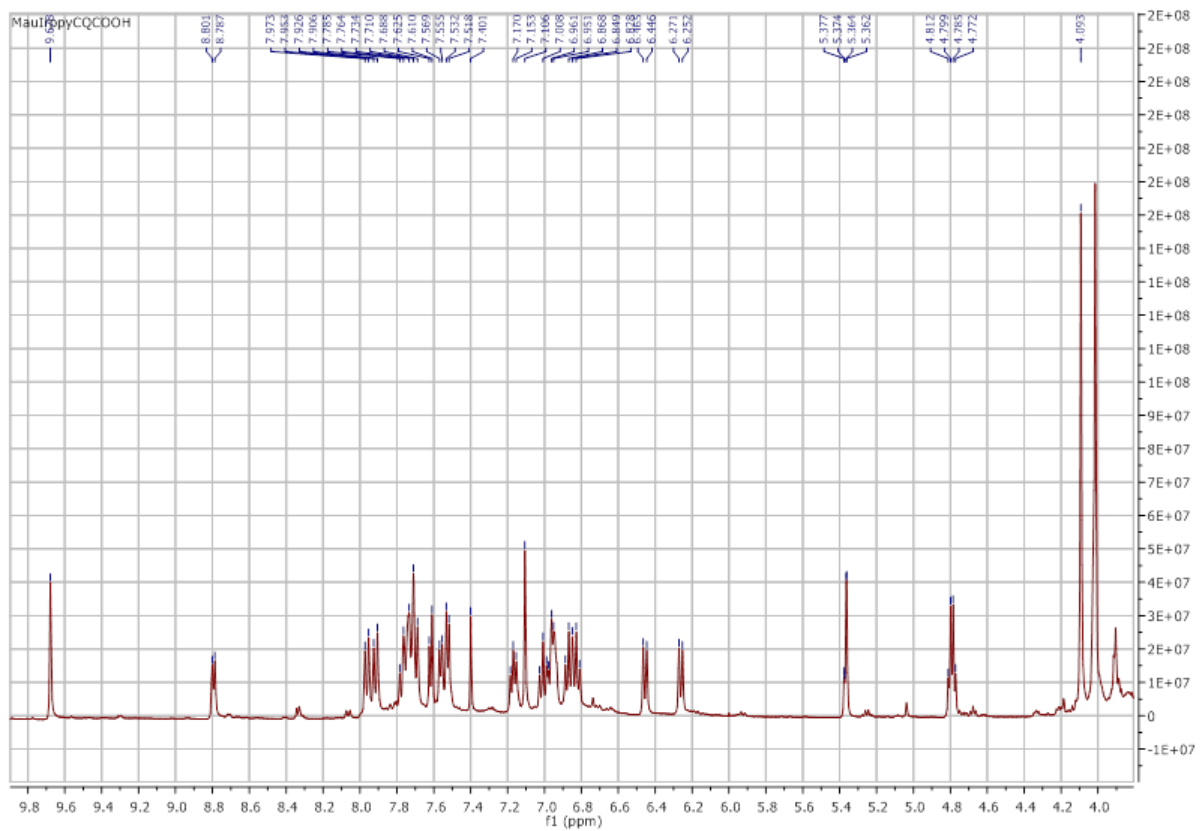


Figura 43. Spettro  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) di 15.



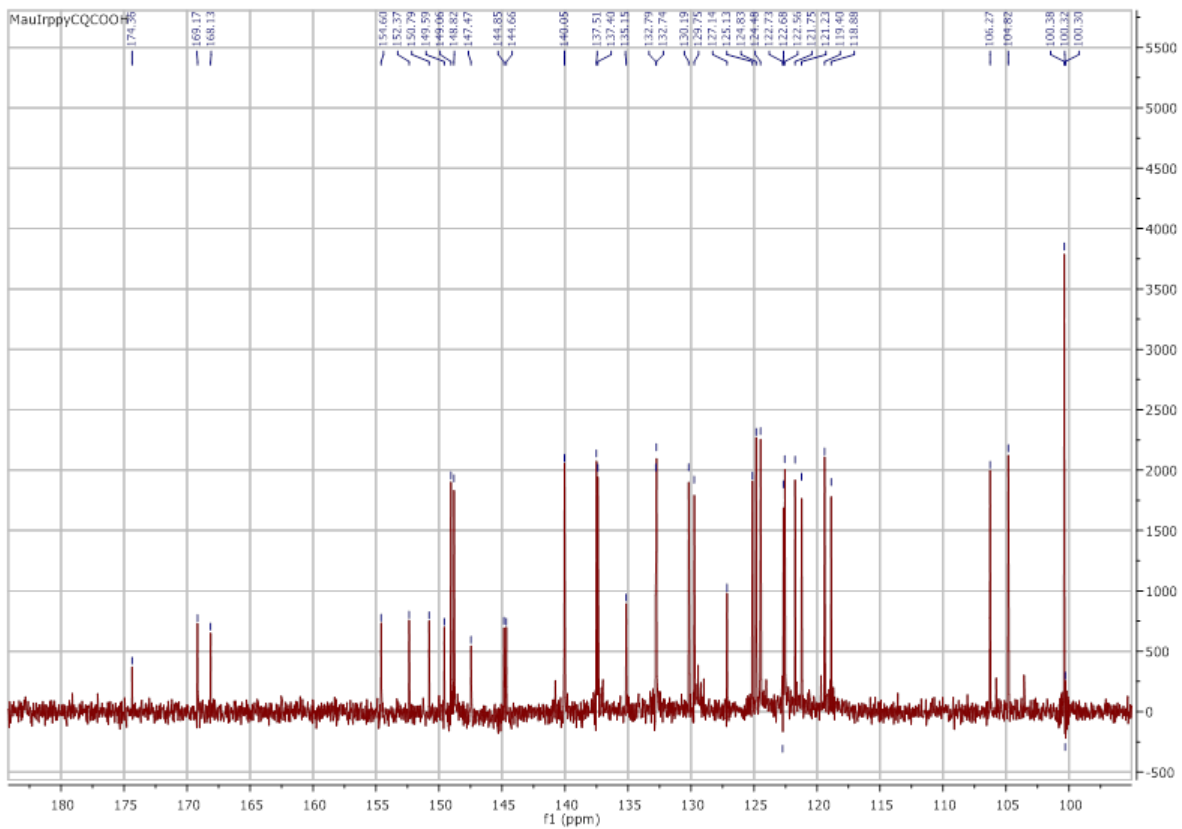


Figura 44. Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) di 15.

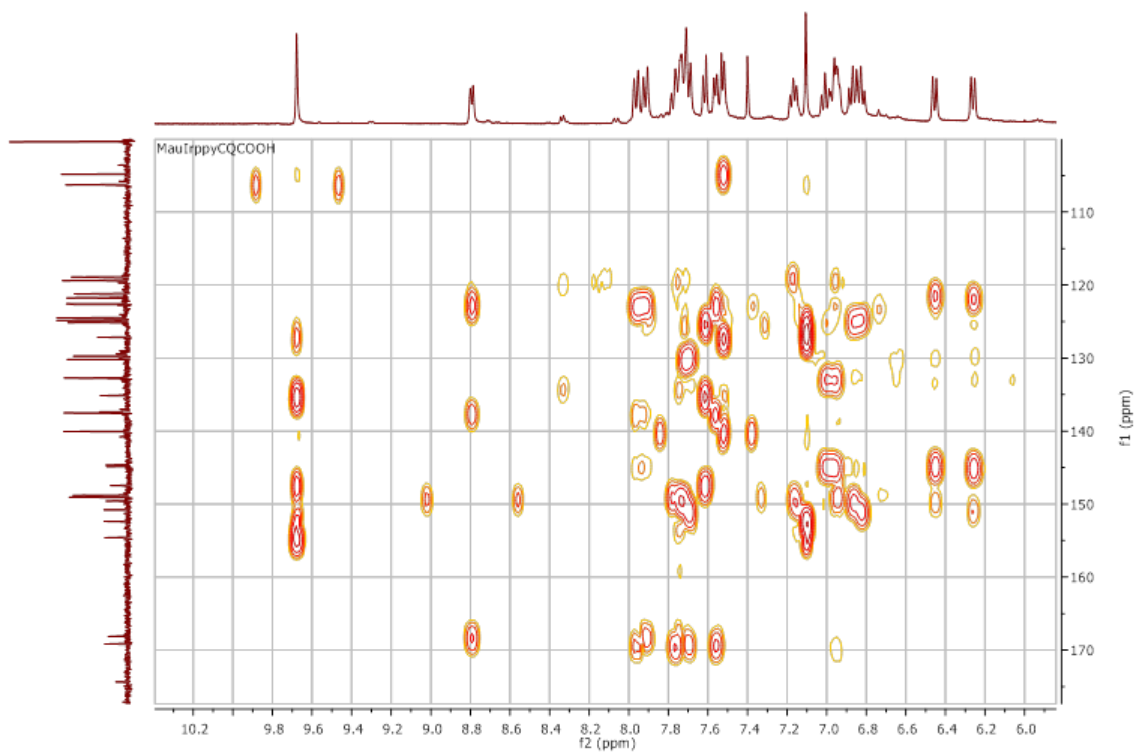


Figura 45. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\text{CDCl}_3$ ) di 15.

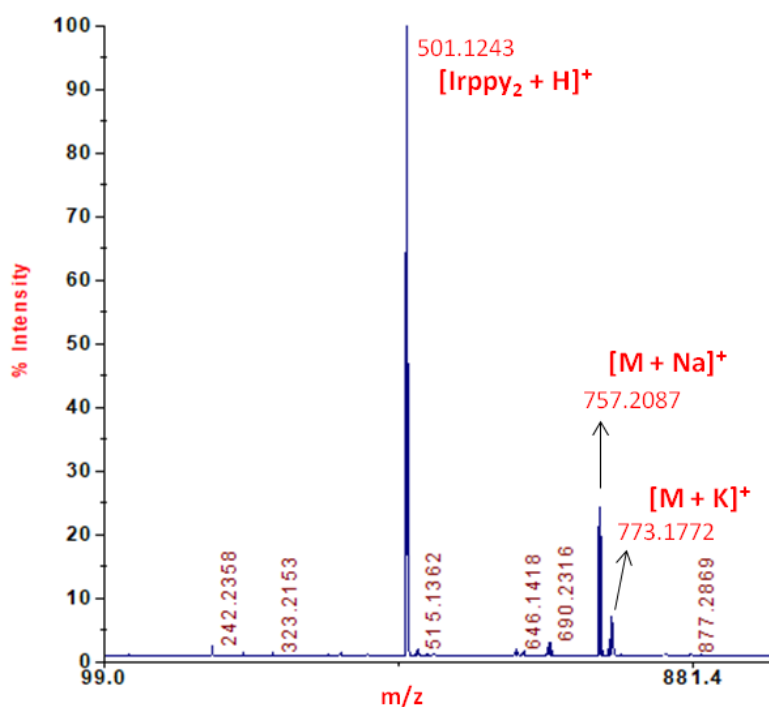


Figura 46. Spettro MALDI MS di 14.

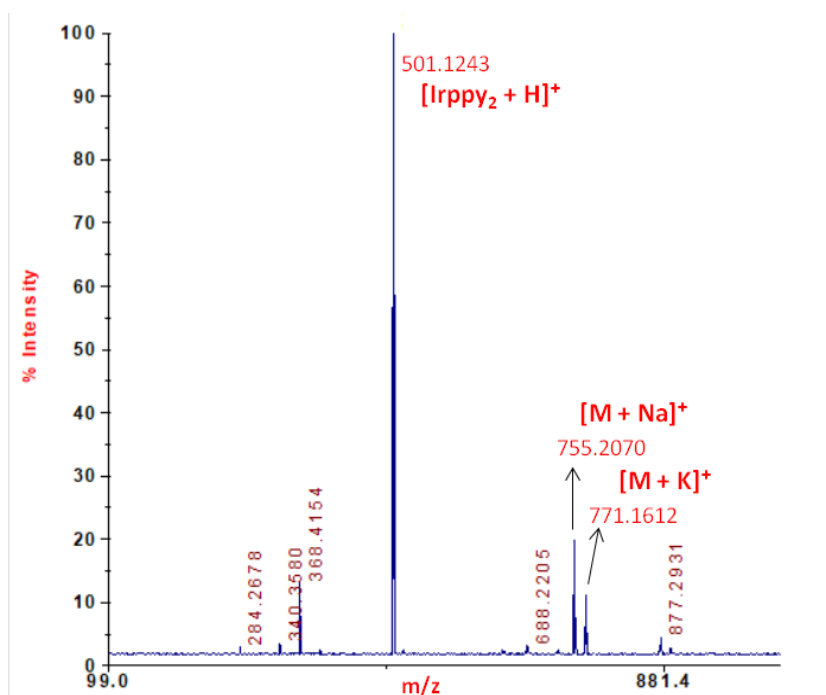
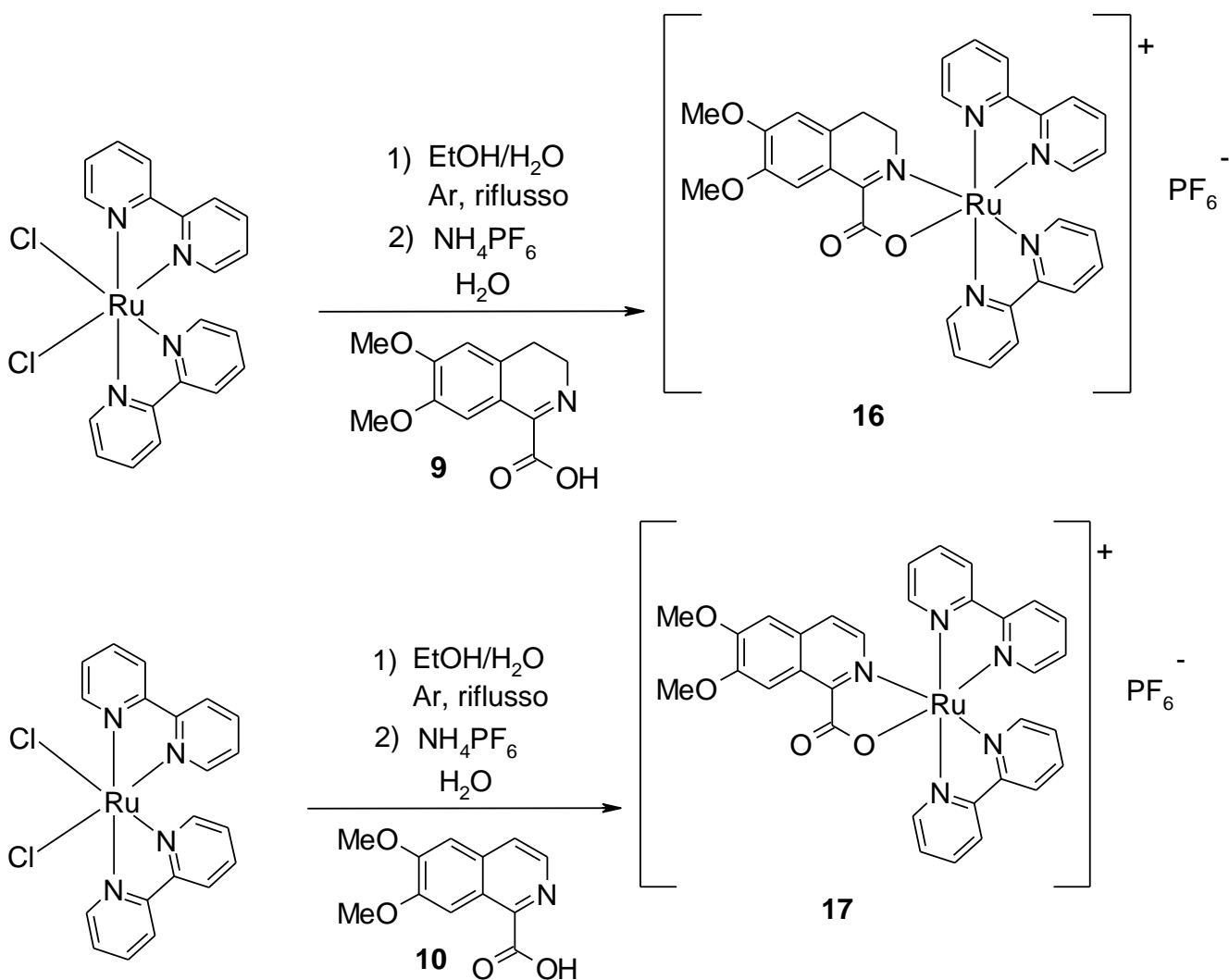


Figura 47. Spettro MALDI MS di 15.

### 2.2.3 Sintesi e caratterizzazione strutturale dei complessi del rutenio(II) con i ligandi ispirati alla dopamina **9** e **10**

La sintesi dei complessi del rutenio(II) è stata effettuata impiegando come reagente di partenza il *cis*-Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Questo è stato trattato con i ligandi **9** e **10** in condizioni di reazione più blande di quelle utilizzate per sintetizzare gli analoghi complessi dell'iridio(III), ovvero in una miscela di acqua e etanolo a ricadere (Figura 48) [2]. Per isolare i complessi che si presentano in forma cationica, la miscela di reazione è stata trattata con una soluzione acquosa di NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. È stato così possibile indurre la precipitazione dei due complessi di rutenio(II) come sali interni **16** e **17**.



**Figura 48. Procedura sintetica ottimizzata per la preparazione dei complessi del rutenio(II) 16 (sopra) e 17 (sotto).**

In un secondo gruppo di esperimenti la precipitazione dei due complessi del rutenio(II) è stata indotta dall'aggiunta di una soluzione acquosa di NBu<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, nel caso del complesso **18**, e di AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> nel caso del complesso **19** (Figura 67).

La sintesi della stessa tipologia di complessi che differiscono solo per la natura del controione **X** è stata effettuata con lo scopo di testare successivamente il ruolo delle dimensioni e quindi della mobilità elettrica del controione sull'efficienza del corrispondente dispositivo OLED.

I complessi isolati sono stati quindi sottoposti a completa caratterizzazione spettroscopica mediante <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C e <sup>19</sup>F NMR e mediante spettrometria di massa registrata in modalità ESI - MS sia per l'analisi di ioni positivi che per l'analisi di ioni negativi (Figure 68-82).

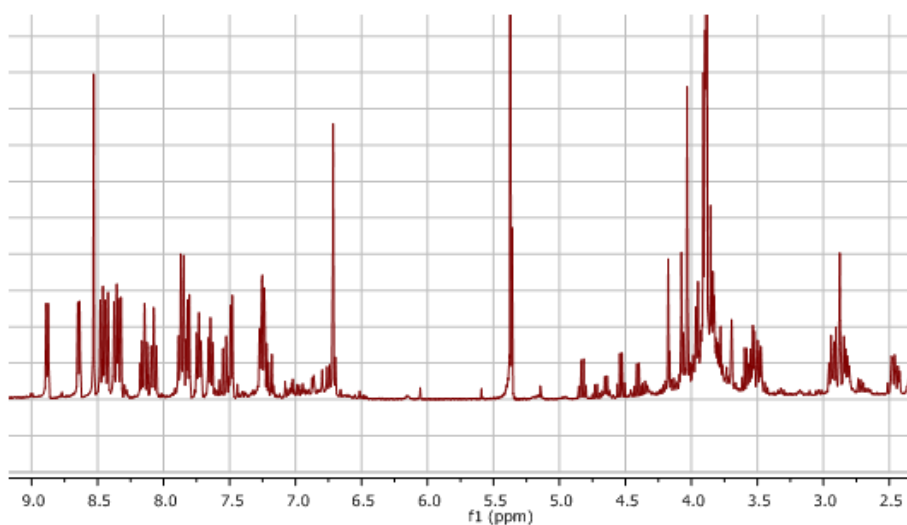


Figura 49. Spettro  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 16.

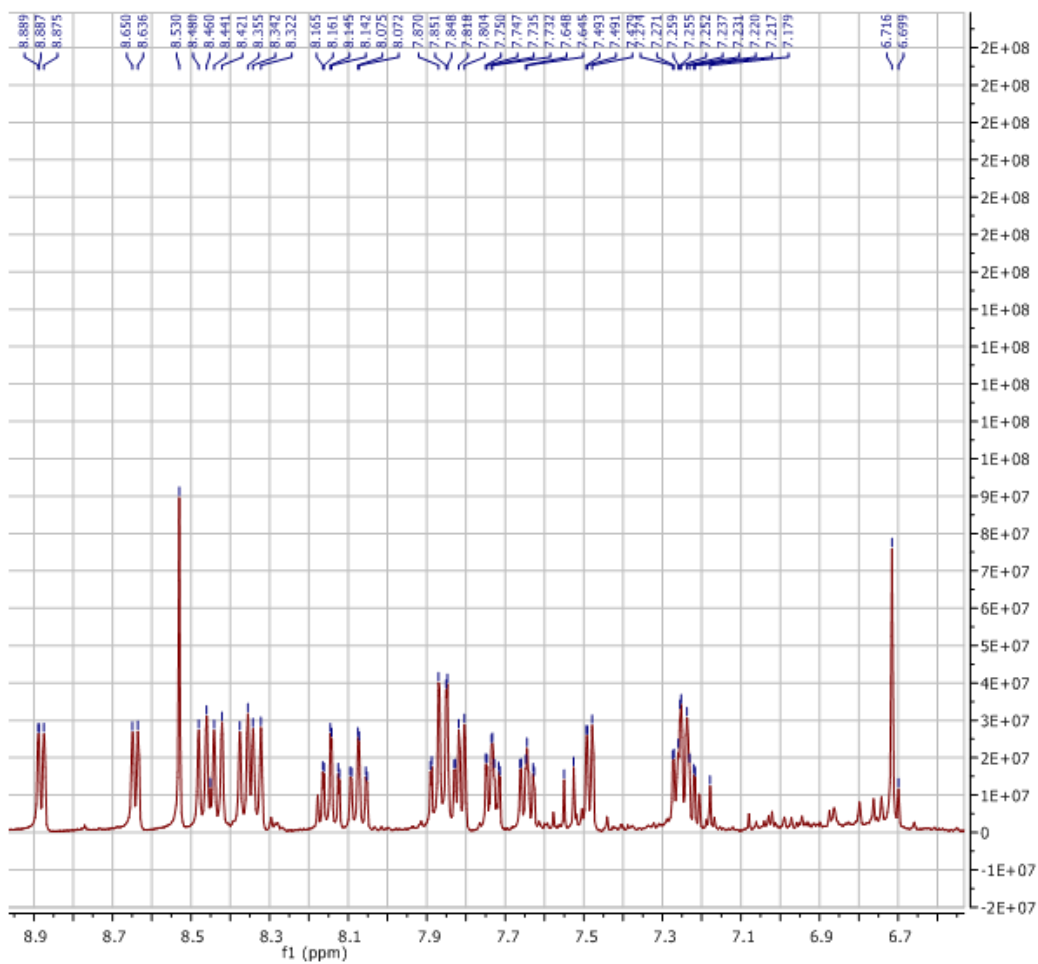


Figura 50. Spettro  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 16, espansione regione a bassi campi.

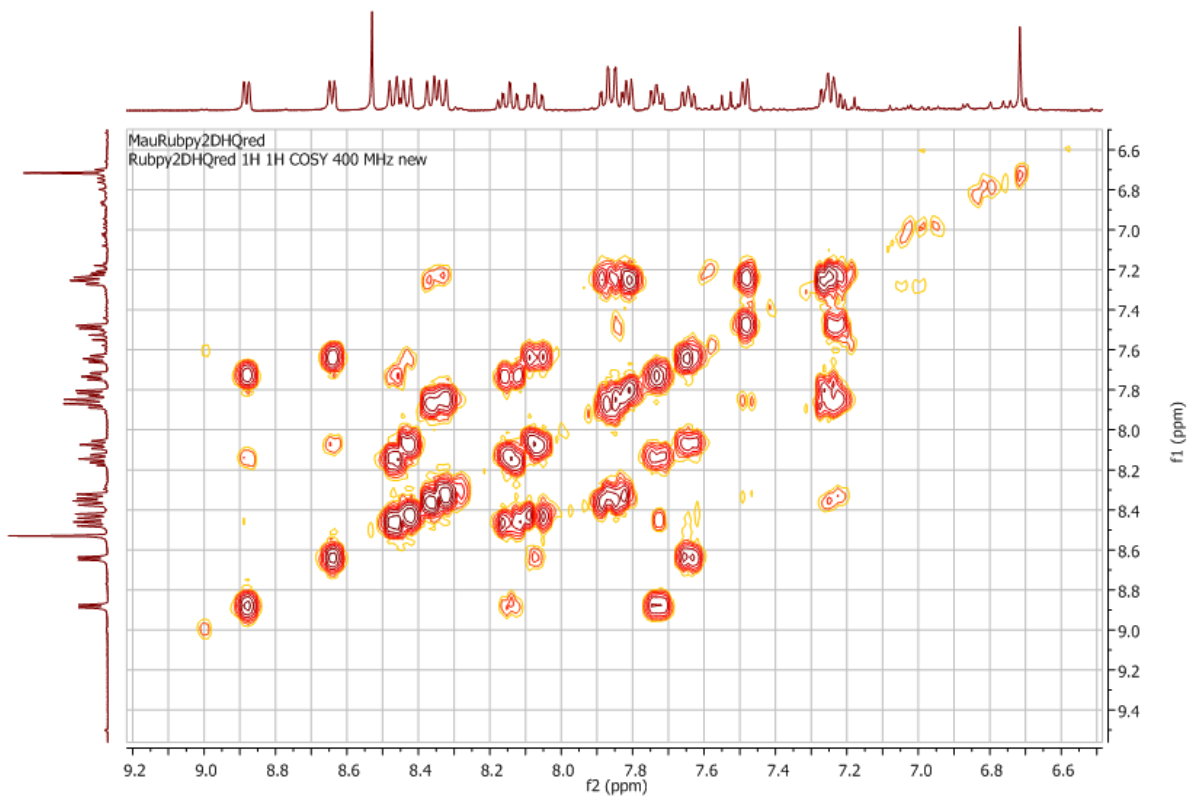


Figura 51. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$  COSY ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 16, espansione regione a bassi campi.

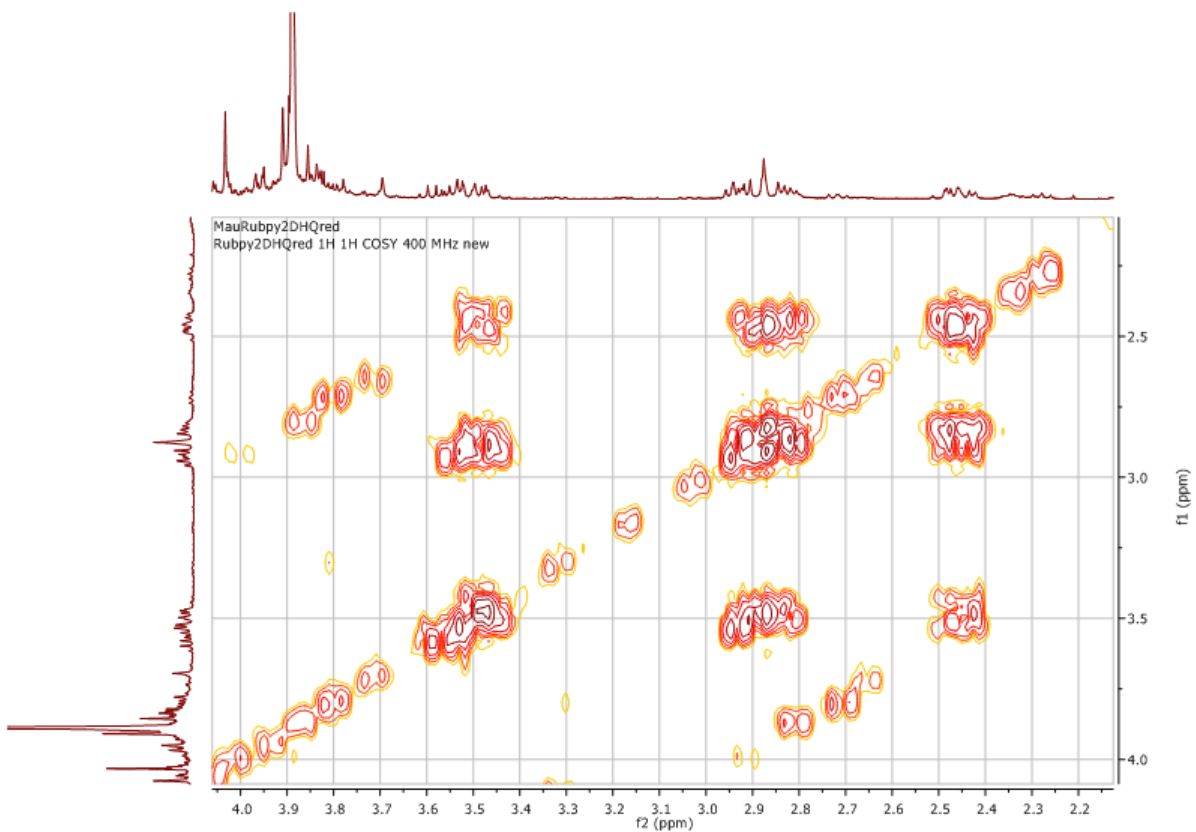


Figura 52. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$  COSY ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 16, espansione regione a campi alti.

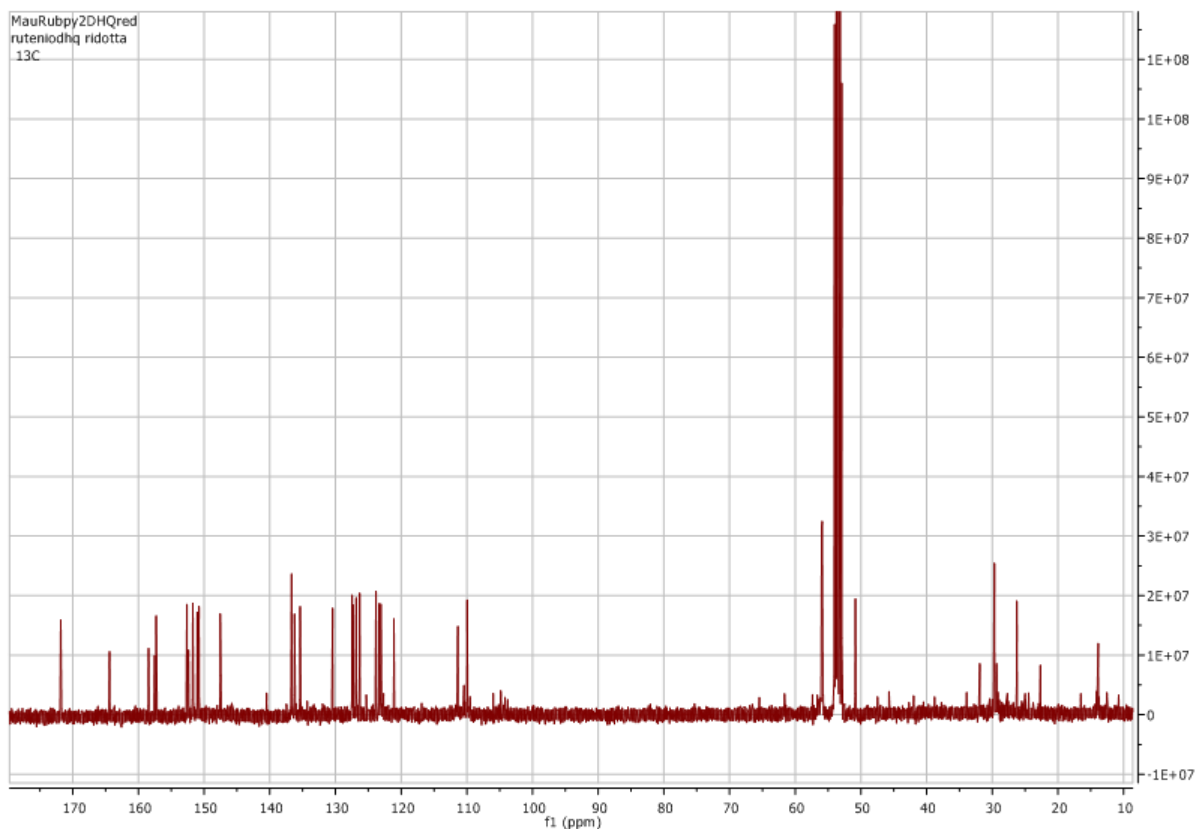


Figura 53. Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 16.

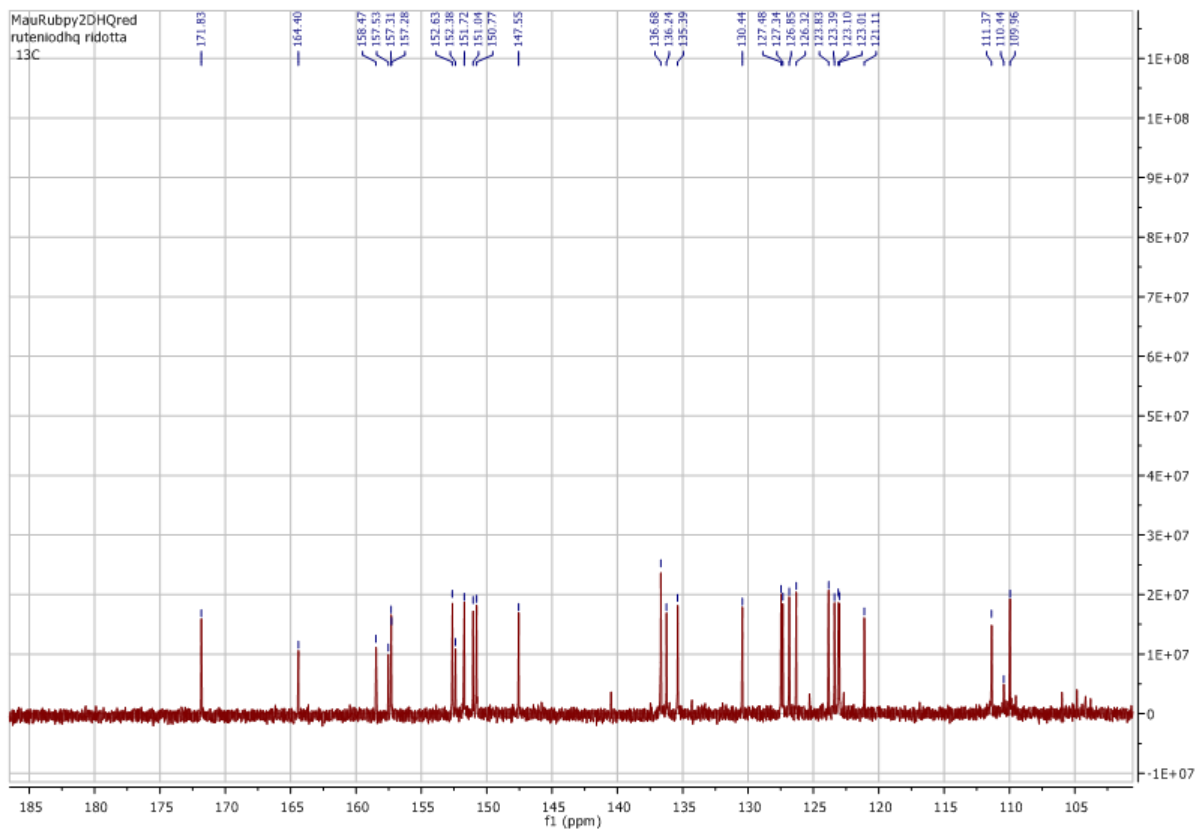


Figura 54. Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 16, espansione regione a bassi campi.

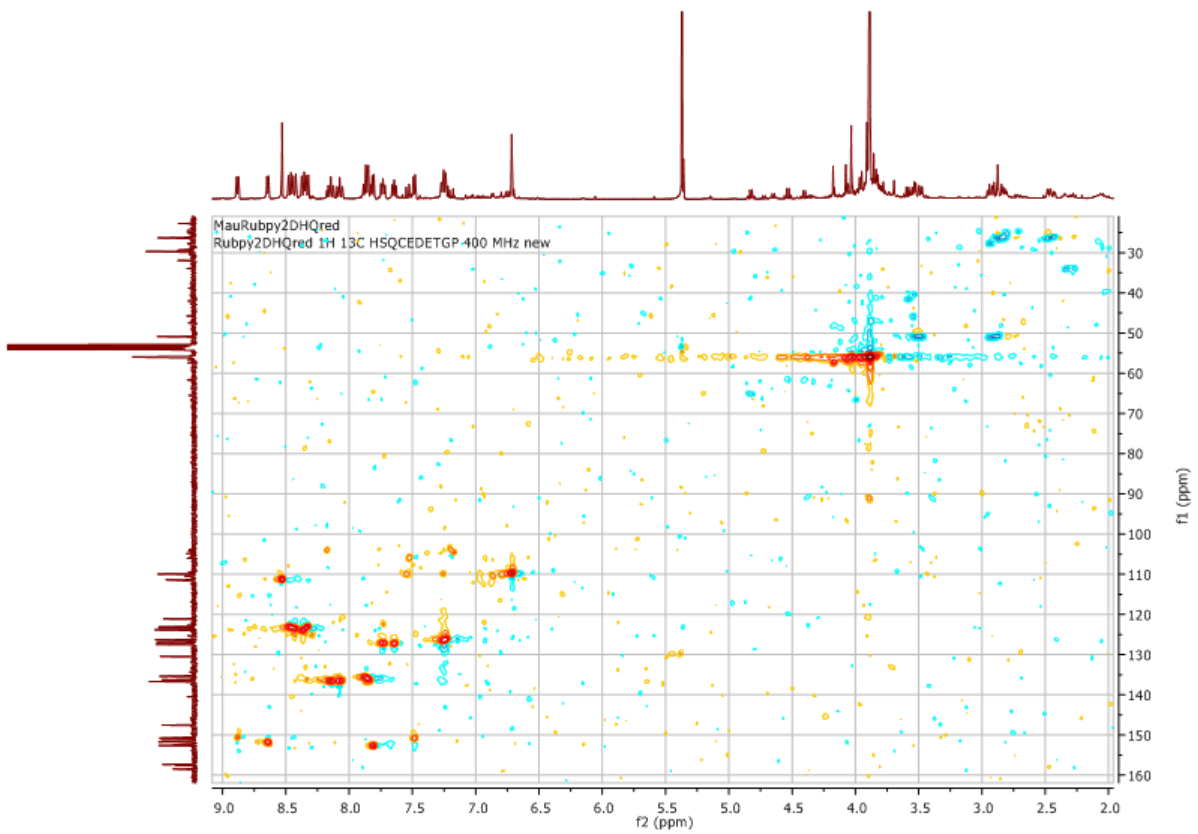


Figura 55. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HSQC ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 16.

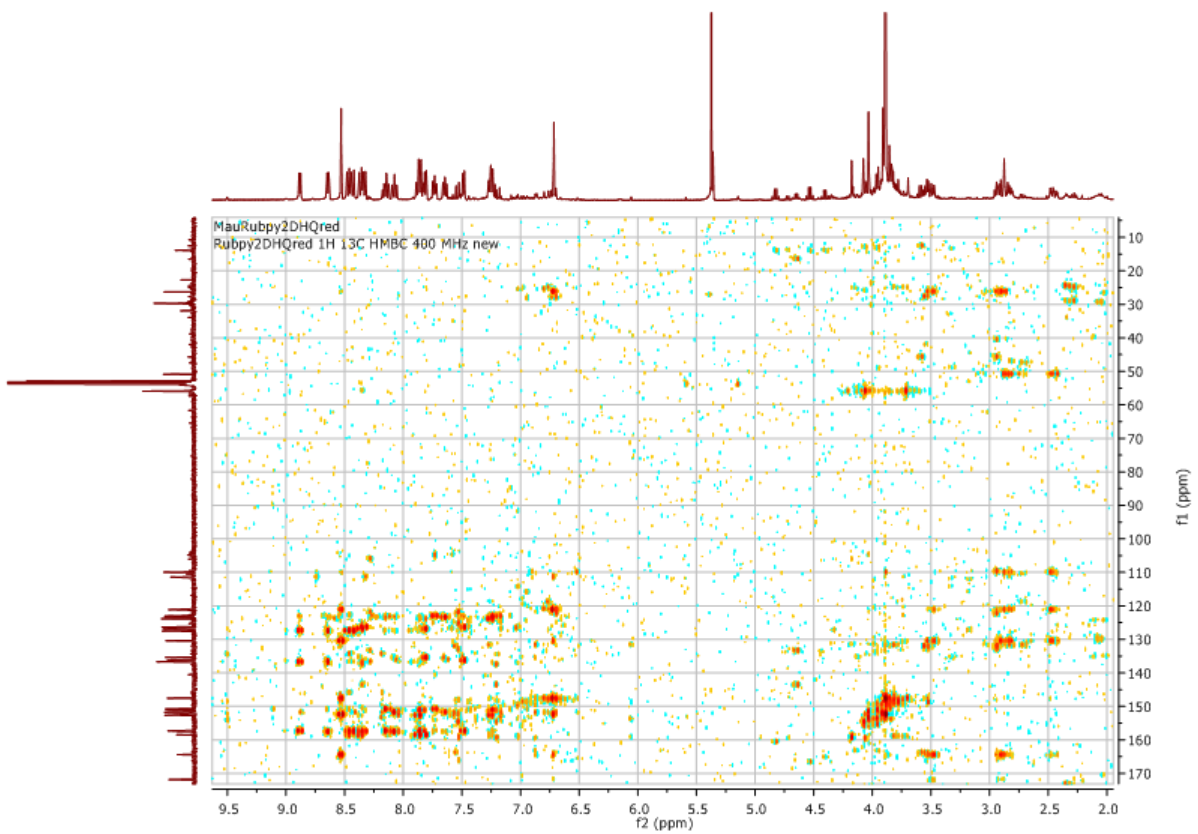


Figura 56. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 16.

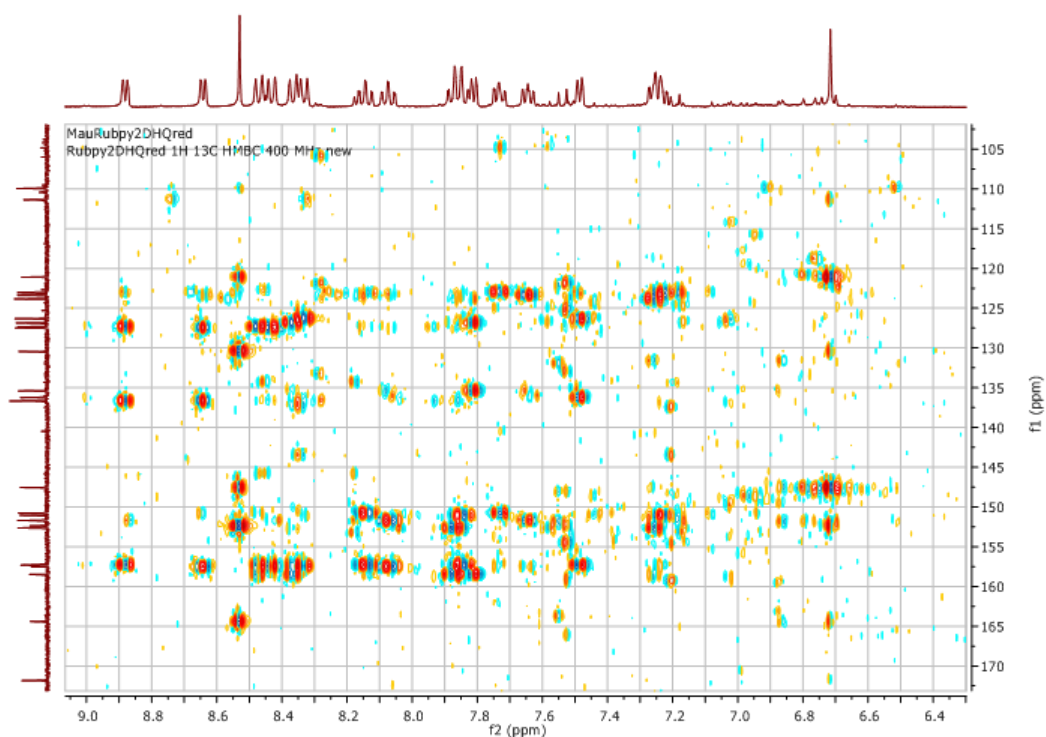


Figura 57. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 16, espansione regione a campi bassi.

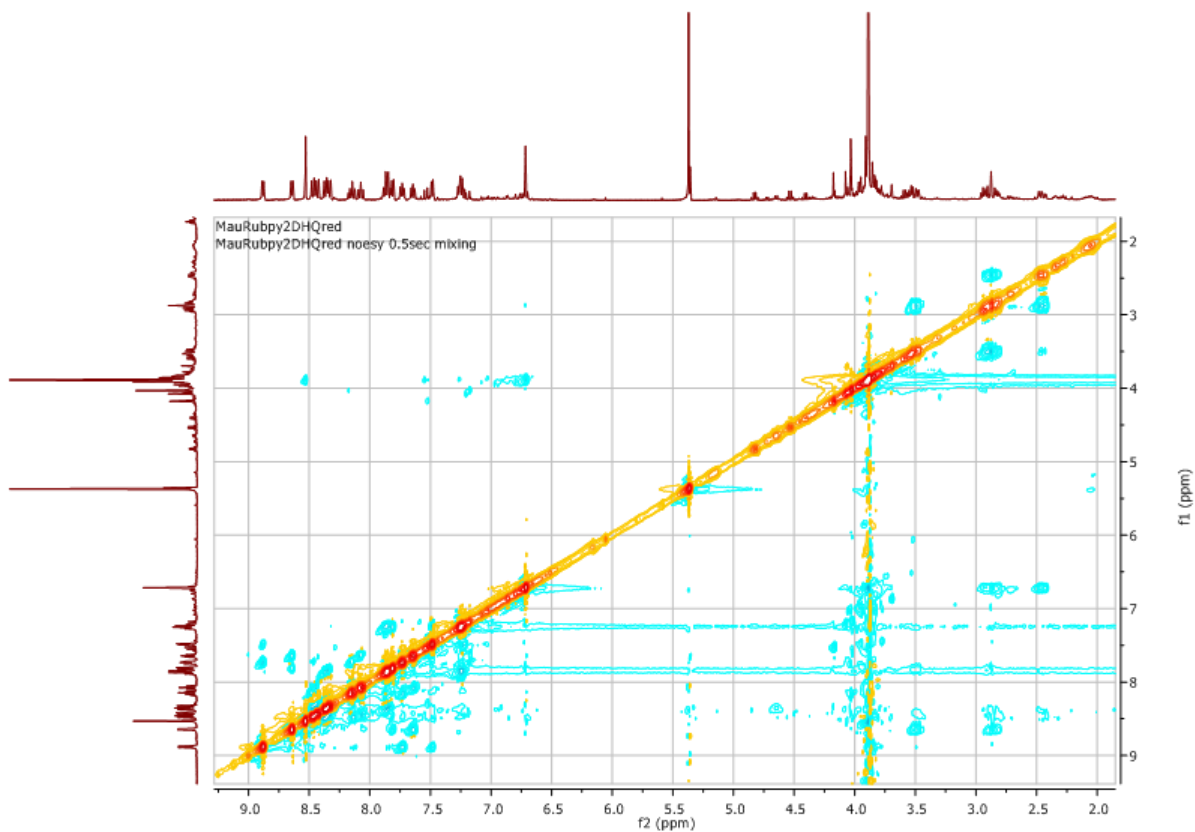


Figura 58. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$  NOESY ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 16.



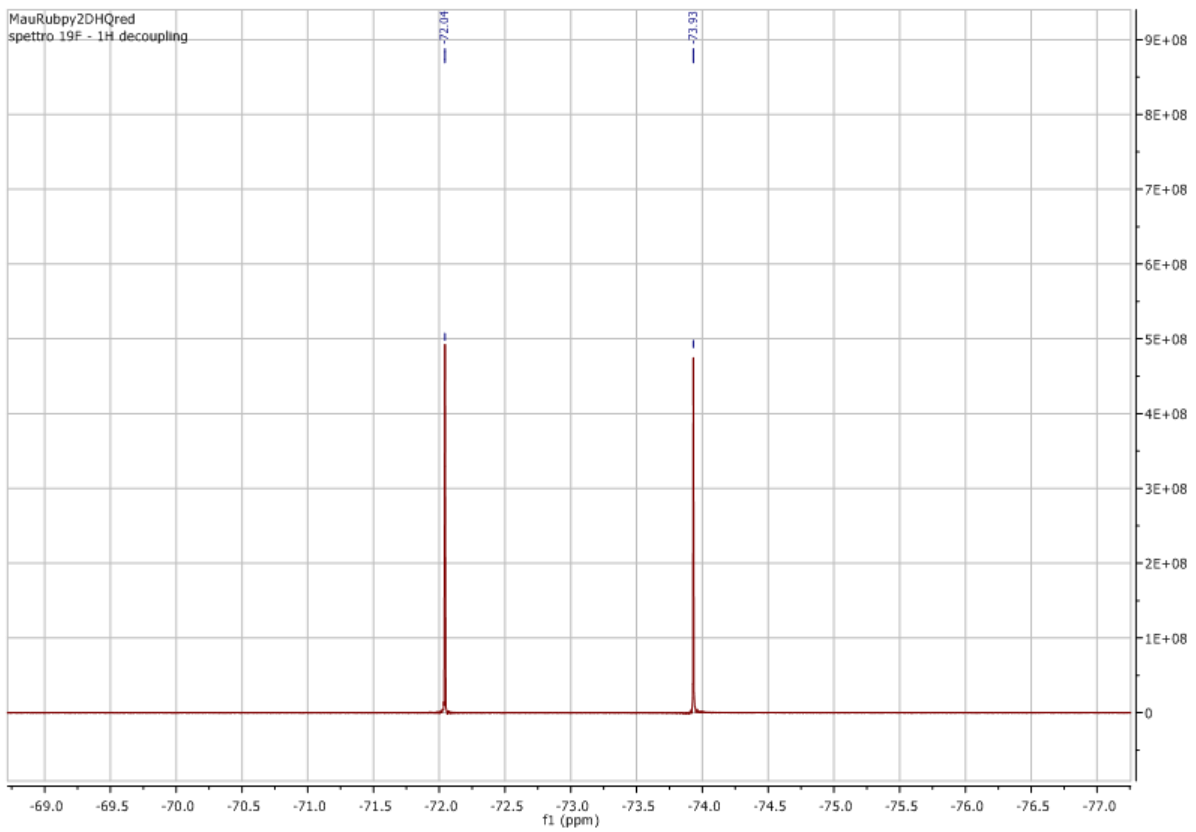


Figura 59. Spettro  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 16.

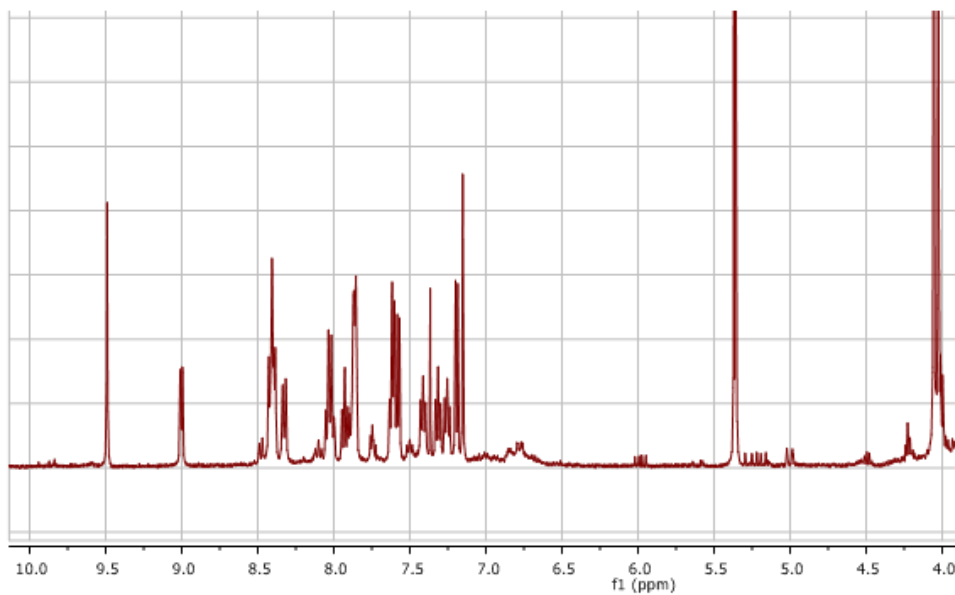


Figura 60. Spettro  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 17.

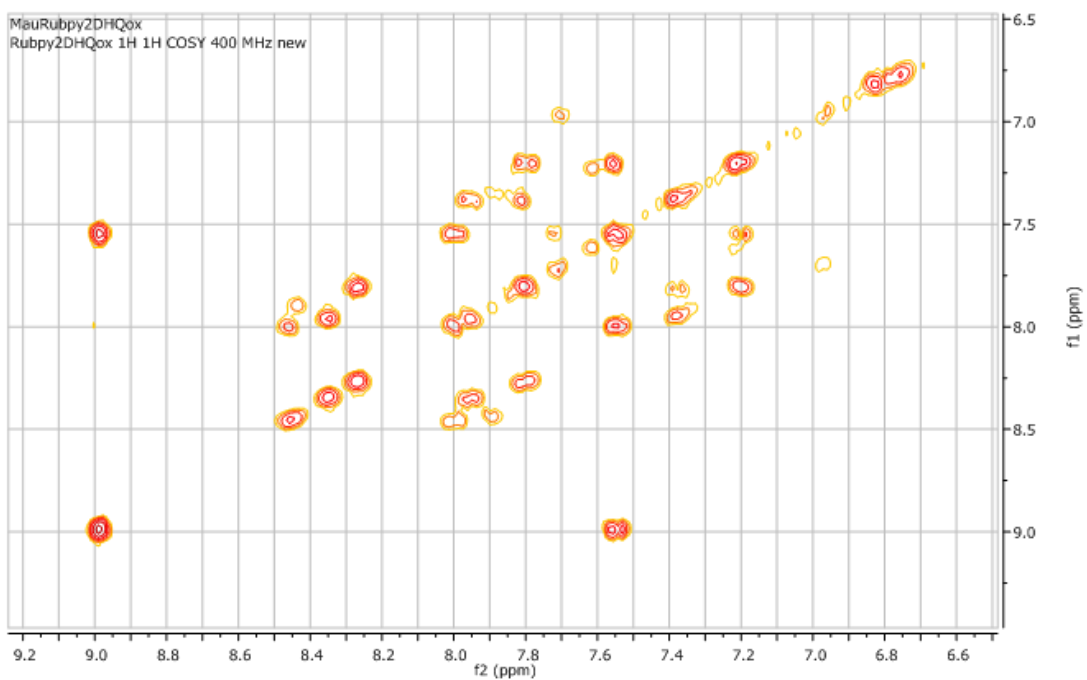


Figura 61. Spettro  $^1\text{H}, ^1\text{H}$  COSY ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 17, espansione regione a campi bassi.

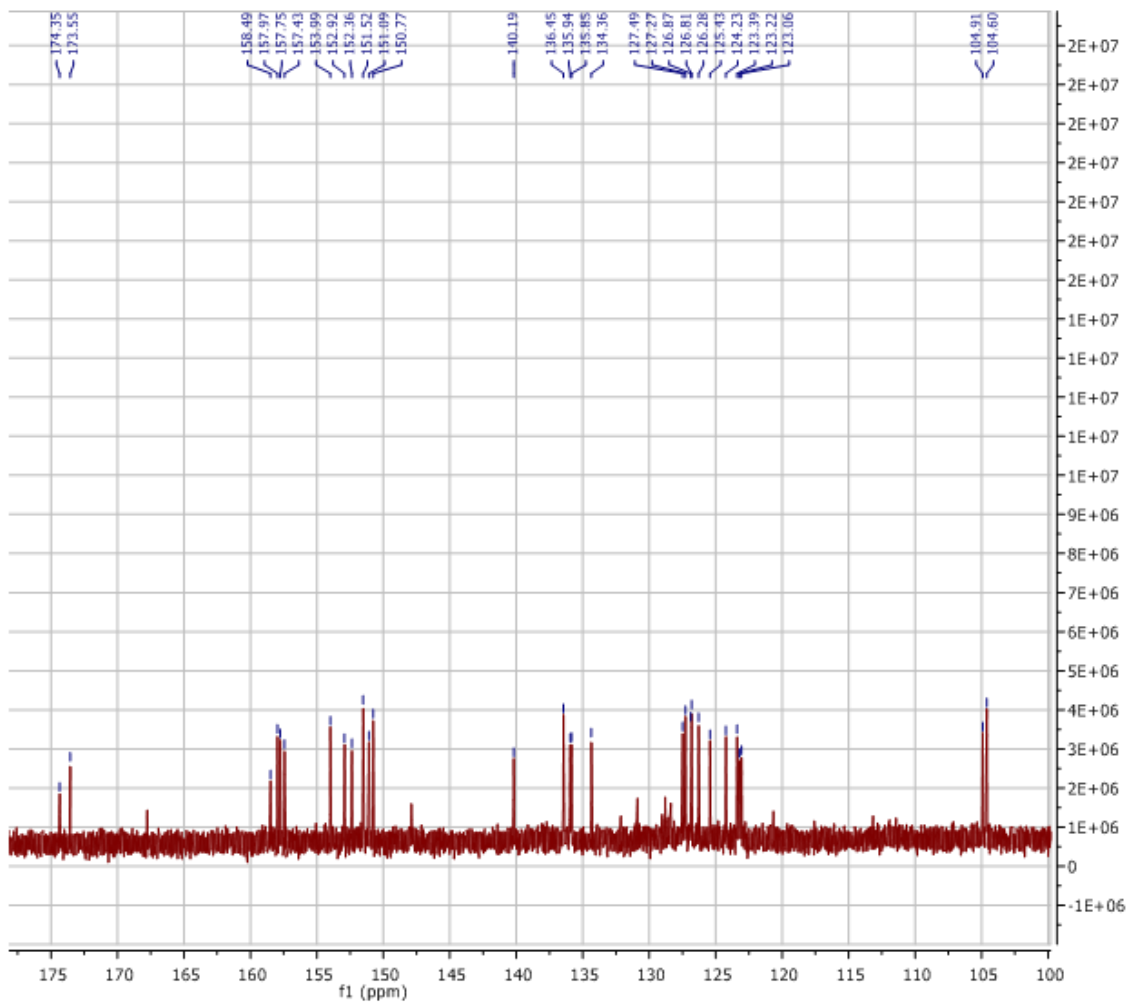


Figura 62. Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 17, espansione regione a campi bassi.

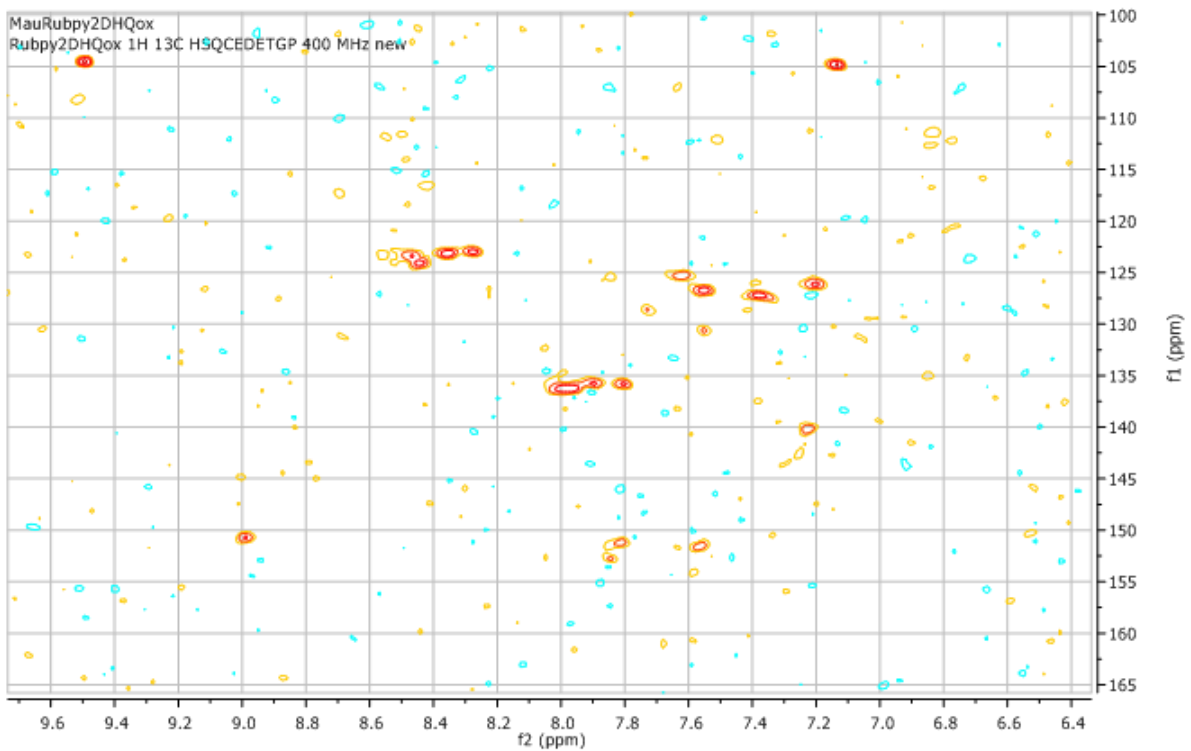


Figura 63. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HSQC ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 17, espansione regione a campi bassi.

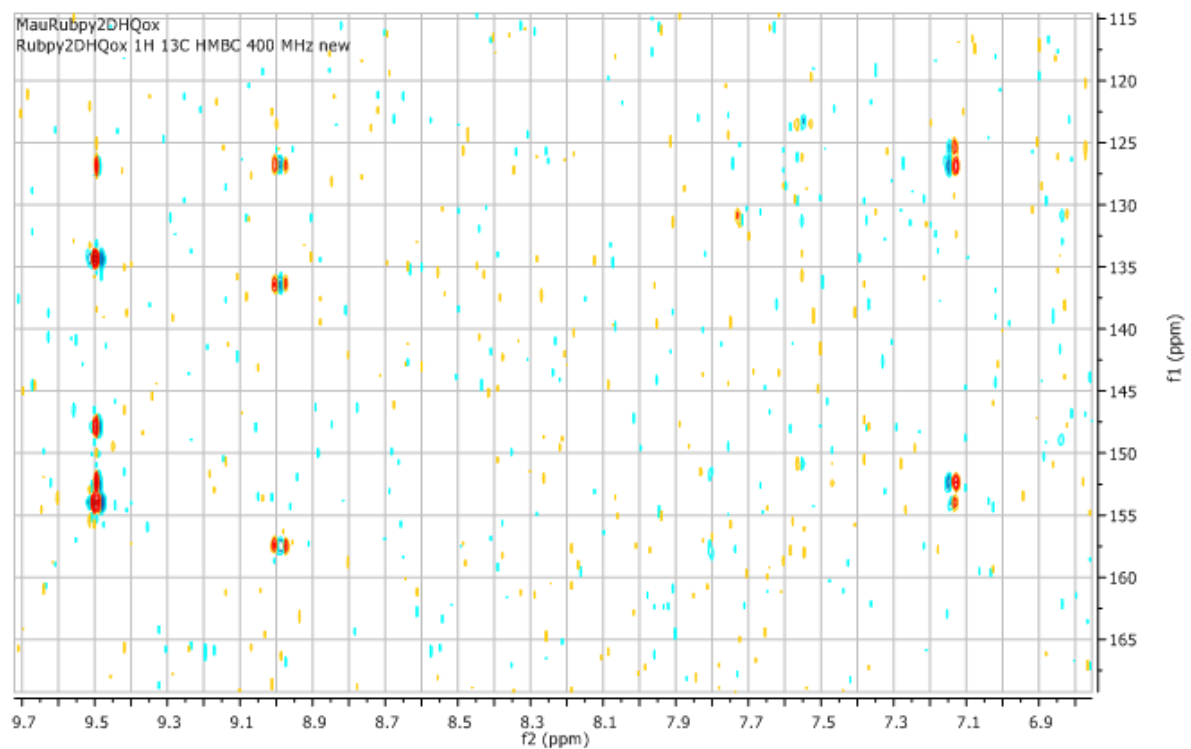


Figura 64. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 17, espansione regione a campi bassi.

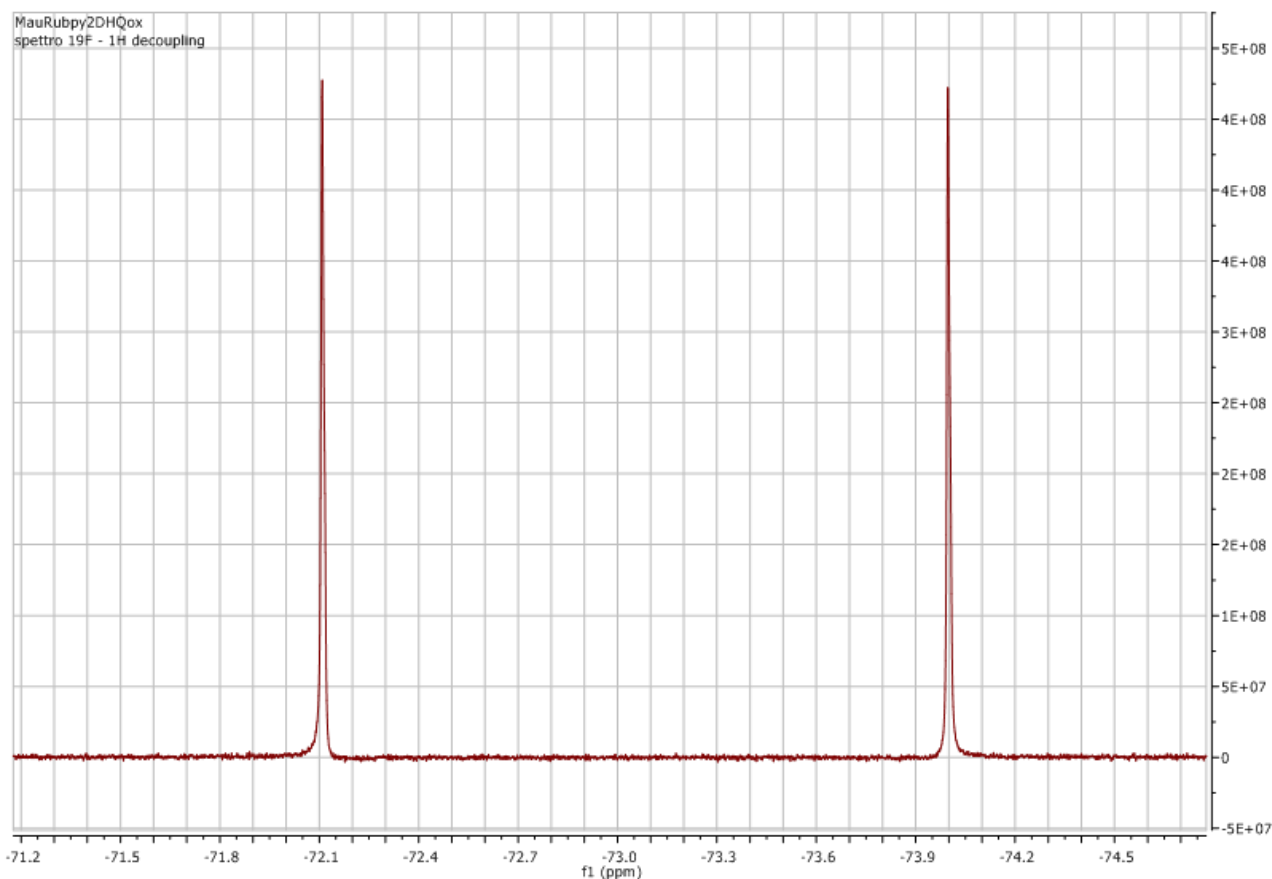


Figura 65. Spettro  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 17.

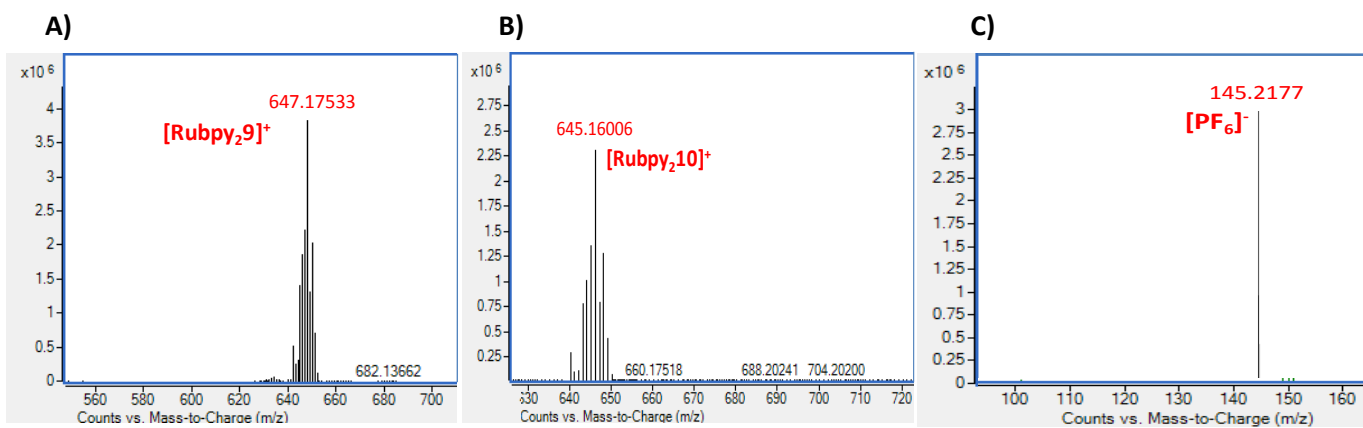


Figura 66. Spettro ESI(+) MS di 16 (A), spettro ESI(+) MS di 17 (B) spettro ESI(-) MS di 16 e 17 (C).

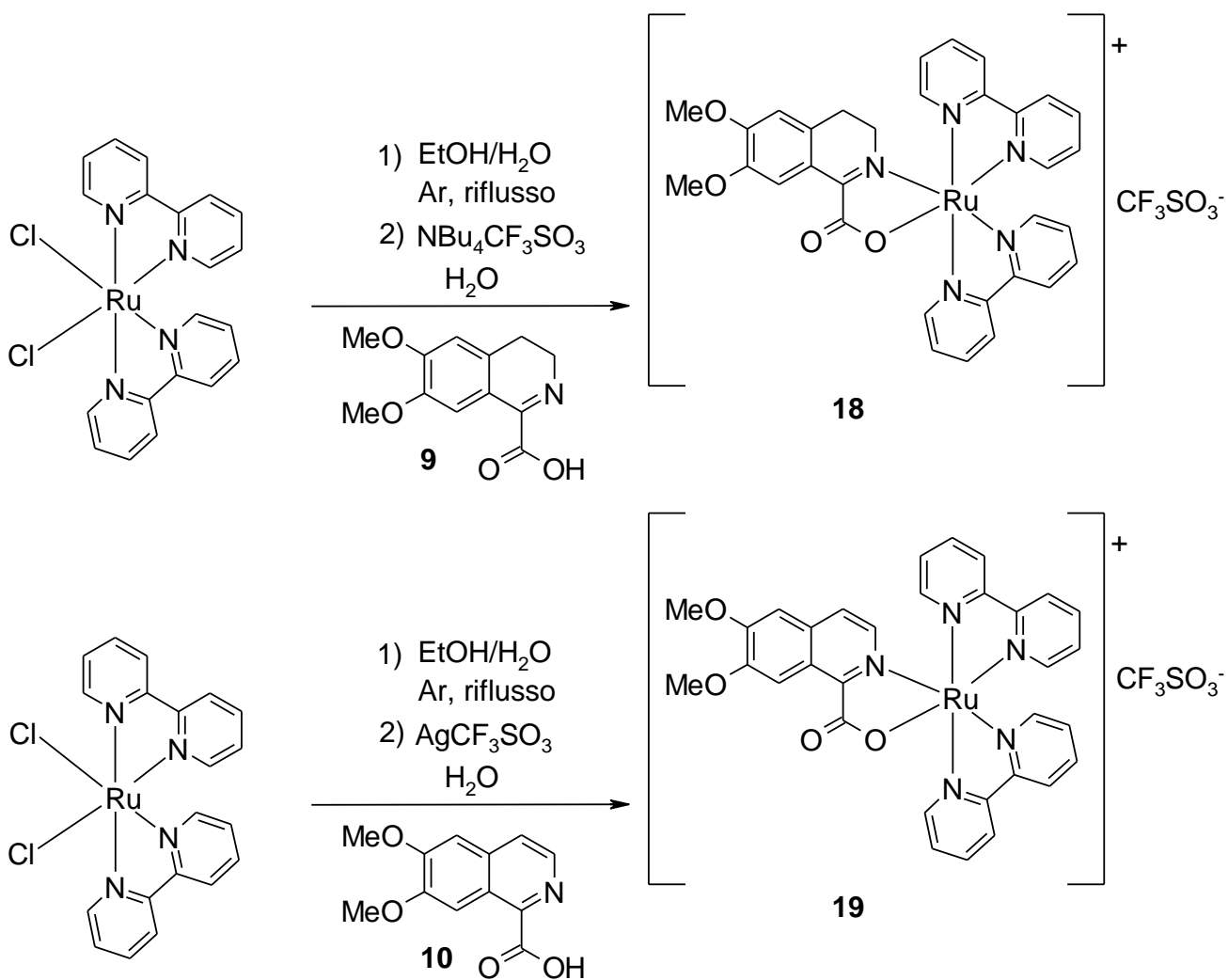


Figura 67. Procedura sintetica ottimizzata per la preparazione dei complessi del rutenio(II) 18 (sopra) e 19 (sotto).

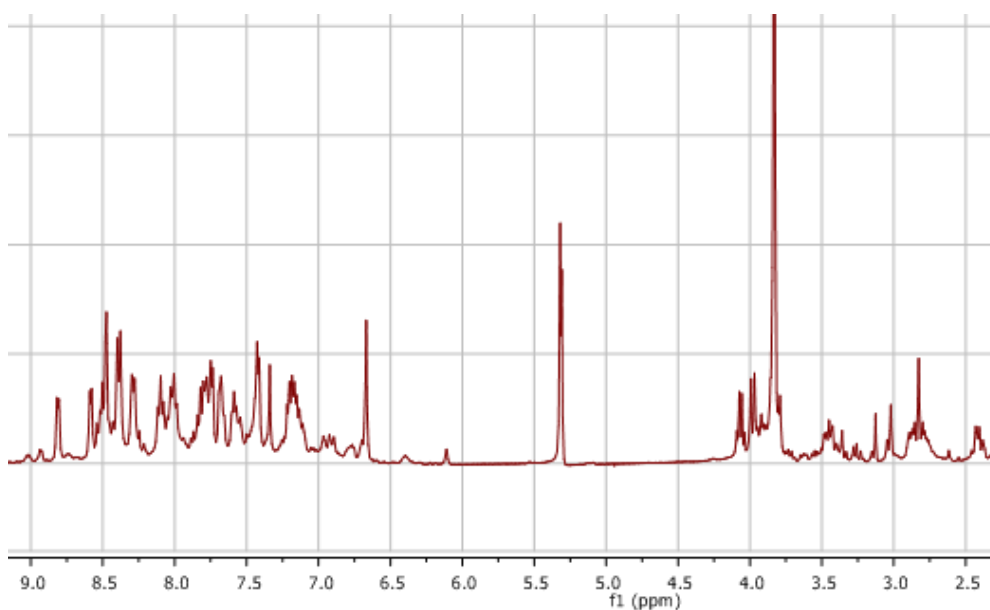


Figura 68. Spettro <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) di 18.

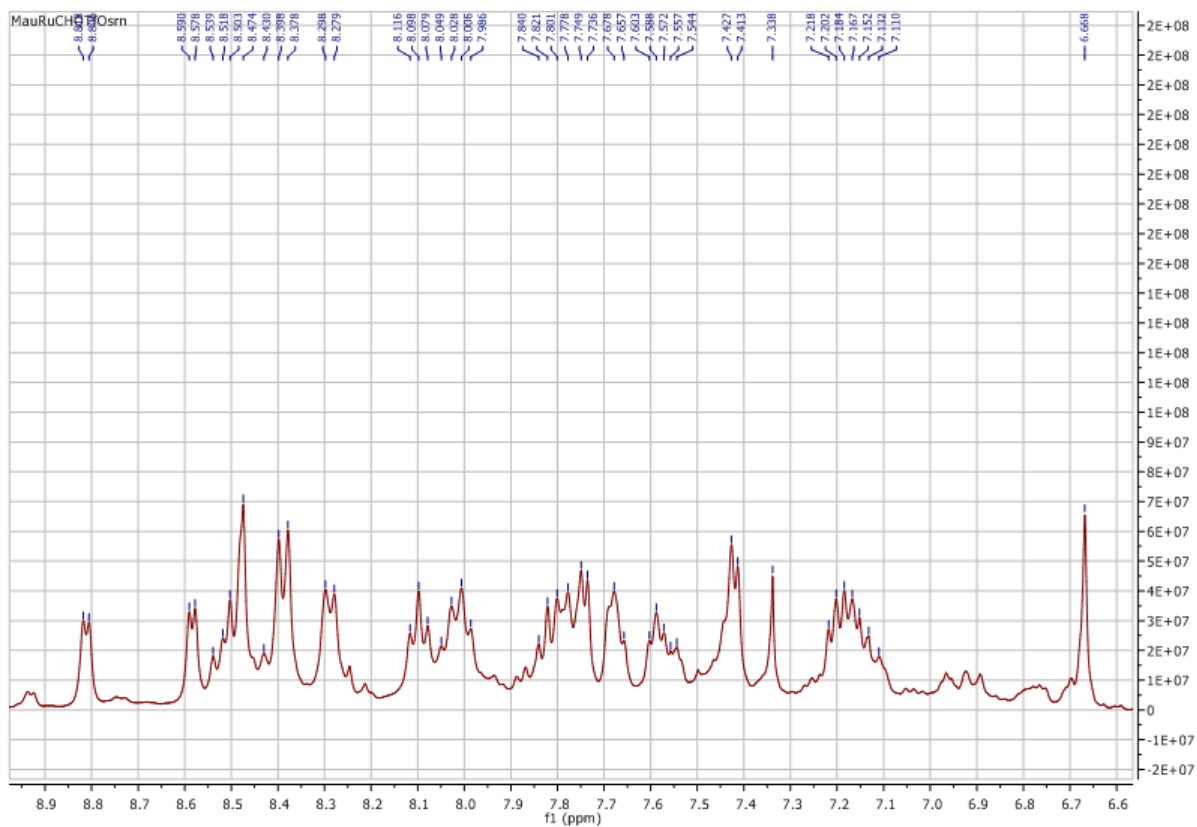


Figura 69. Spettro  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 18, espansione regione a campi bassi.

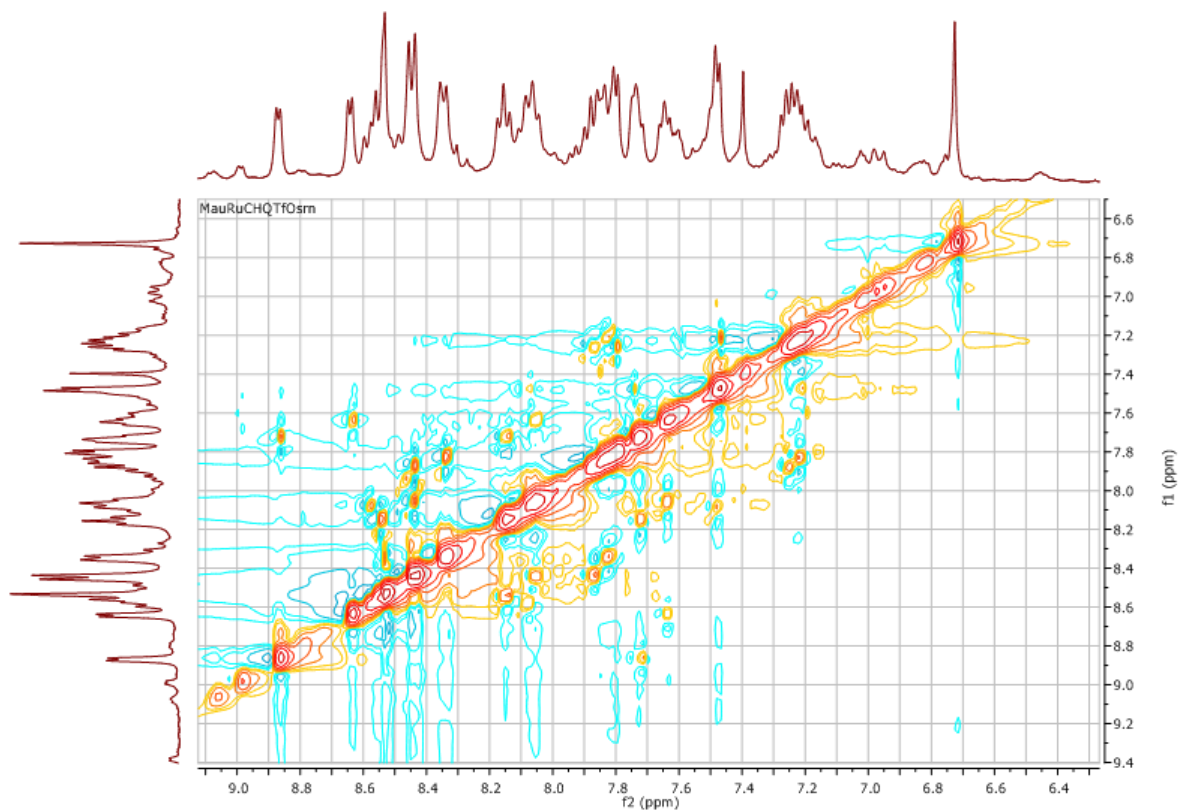


Figura 70. Spettro  $^1\text{H},^1\text{H}$  COSY ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 18, espansione regione a campi bassi.

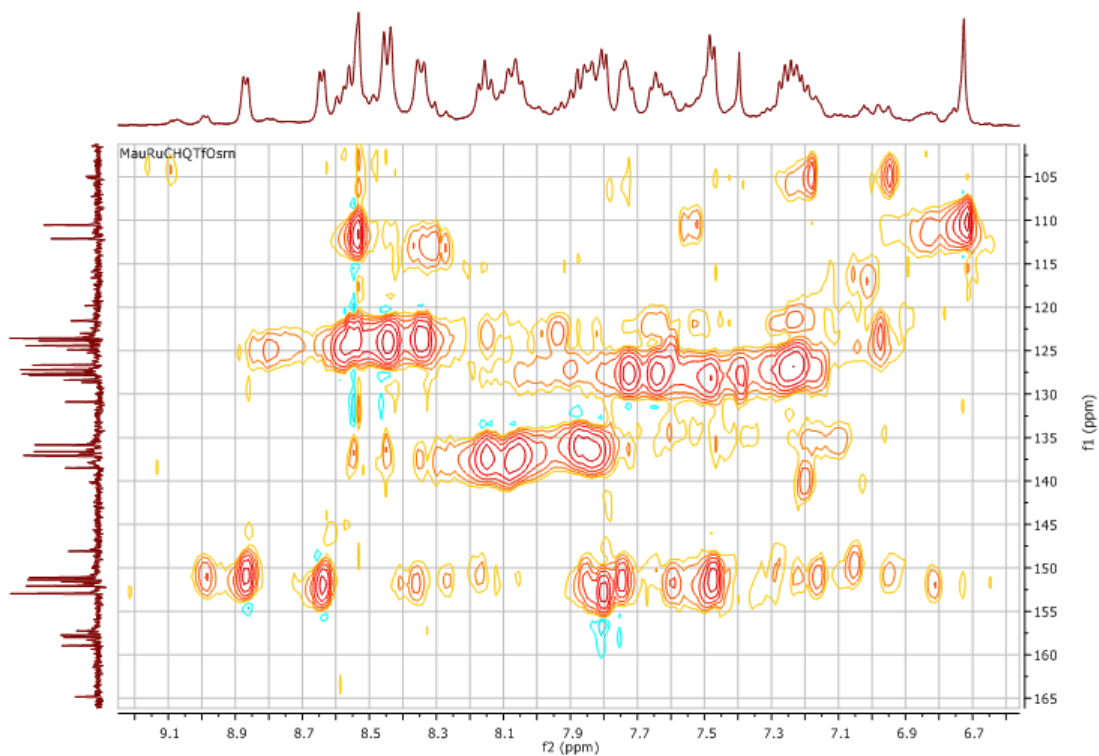


Figura 71. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HSQC ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 18, espansione regione a campi bassi.

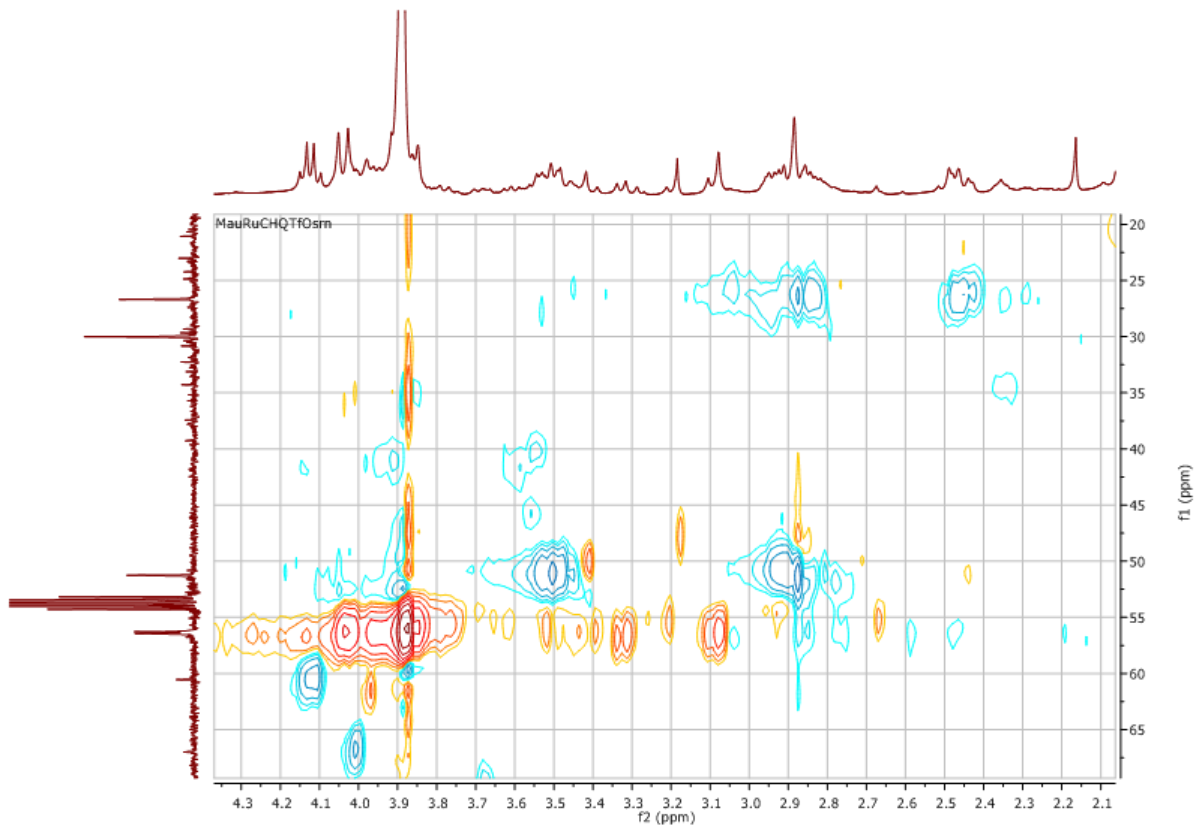


Figura 72. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HSQC ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 18, espansione regione a campi alti.

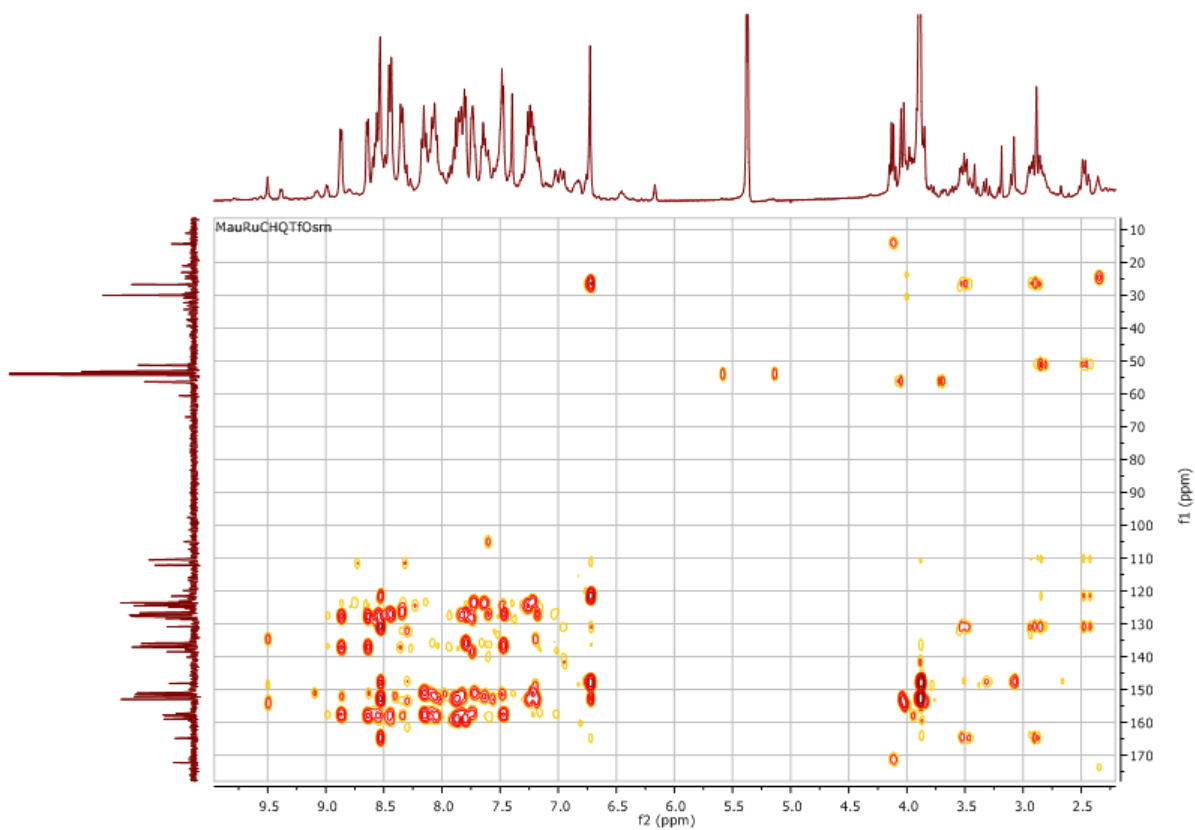


Figura 73. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 18.

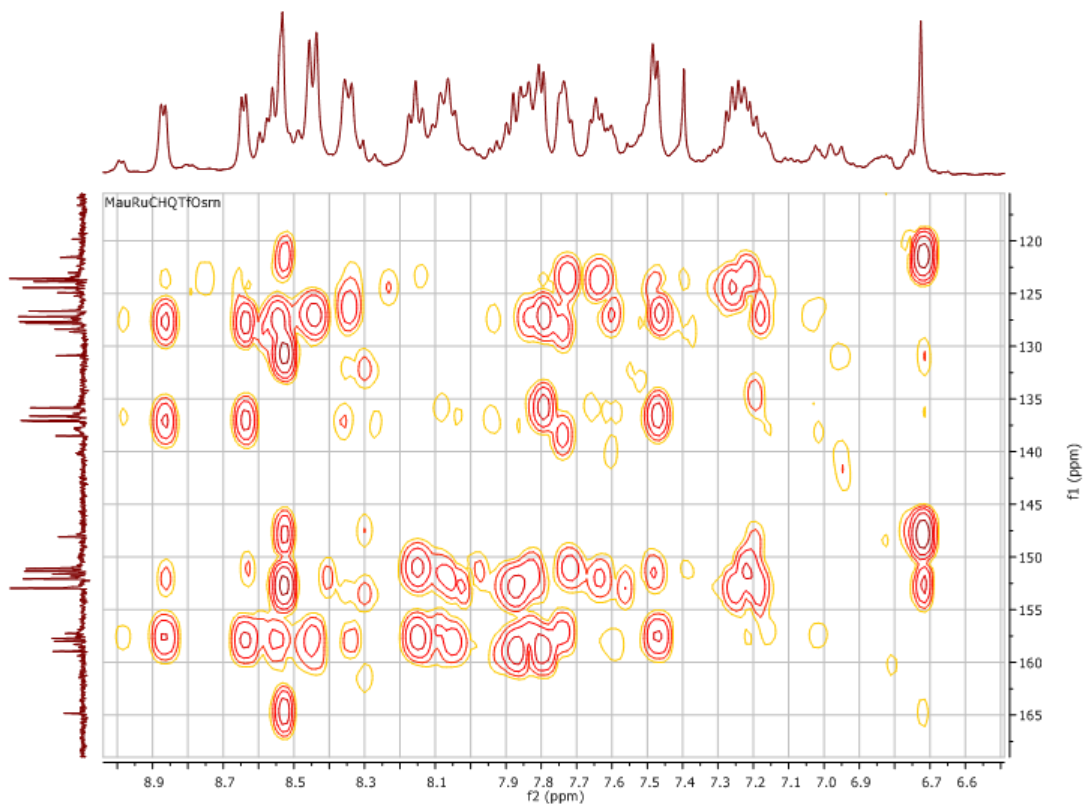


Figura 74. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HMBC ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 18, espansione regione a campi bassi.



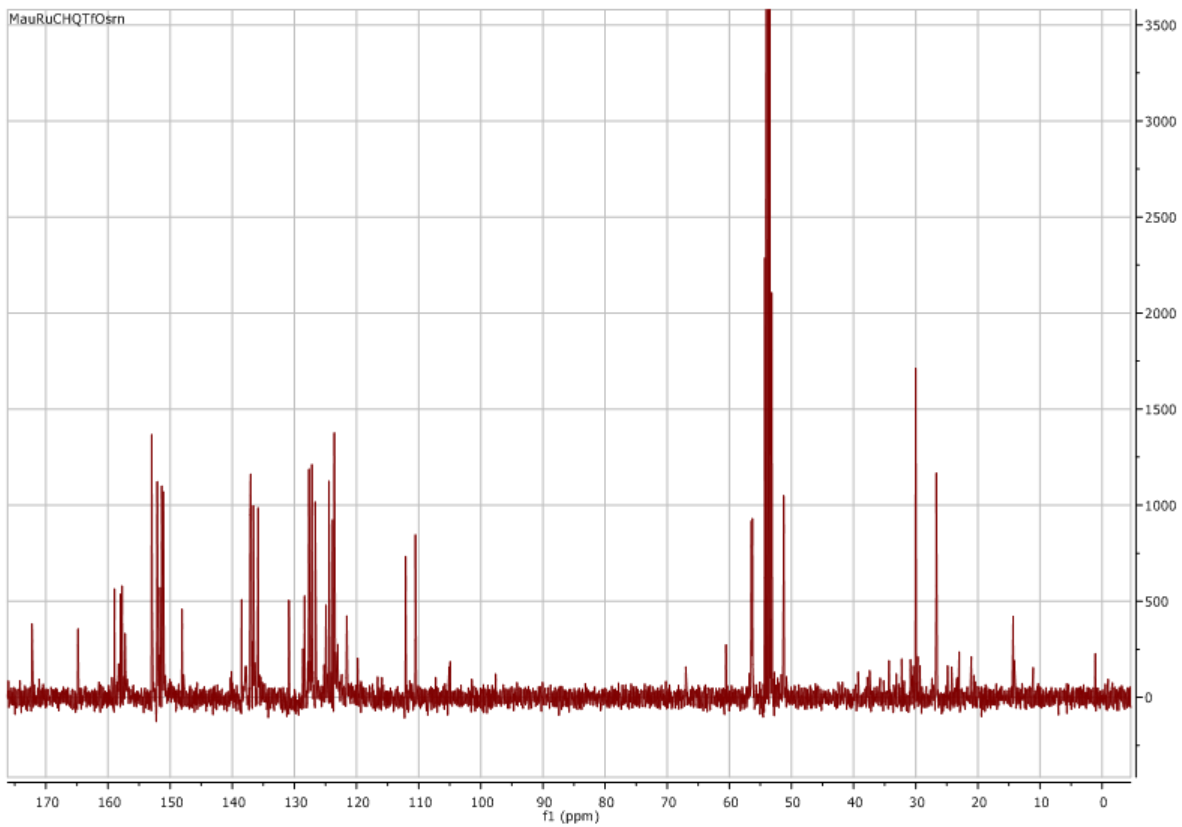


Figura 74. Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 18.

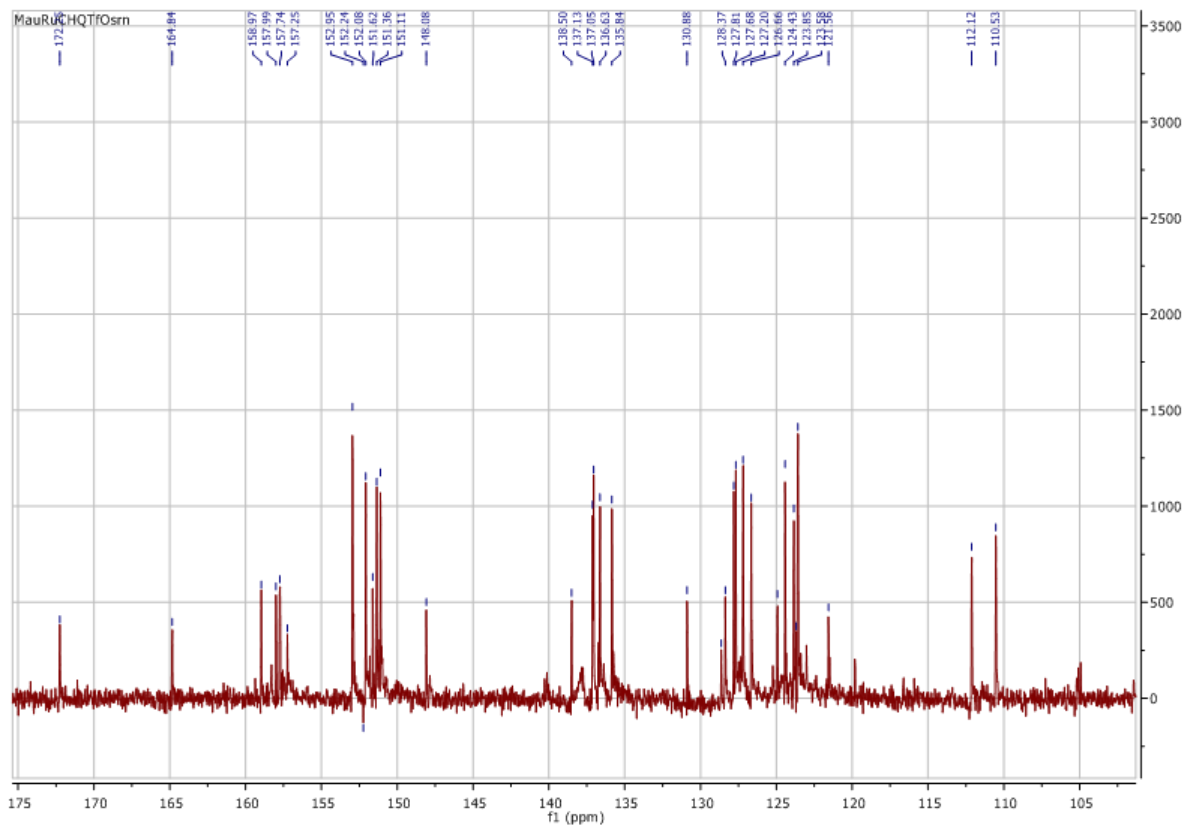


Figura 75. Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 18, espansione regione a campi bassi.

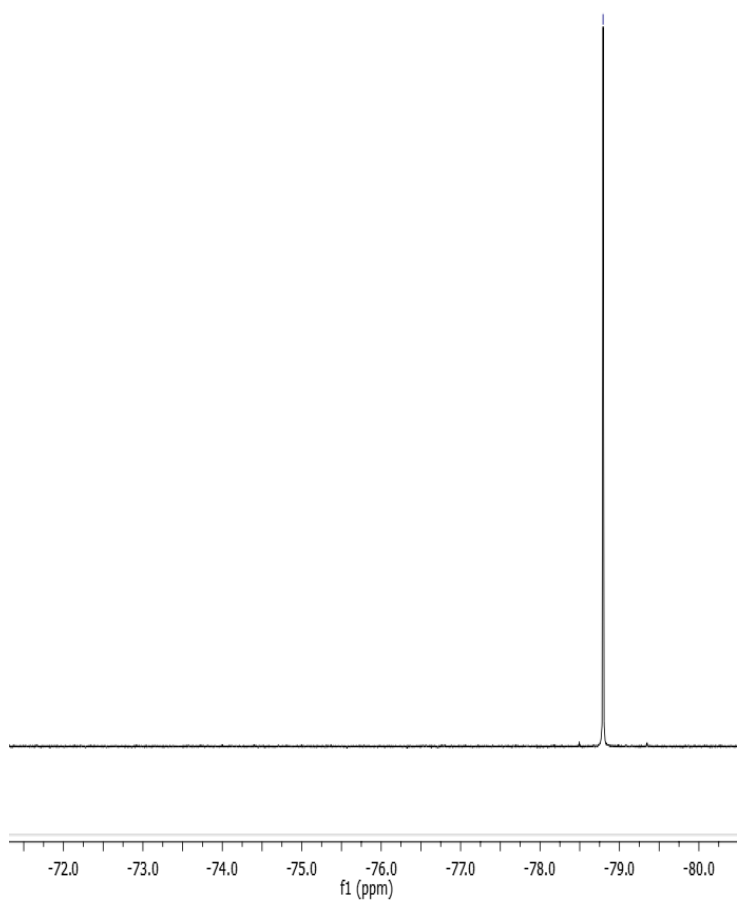


Figura 76. Spettro  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 18.

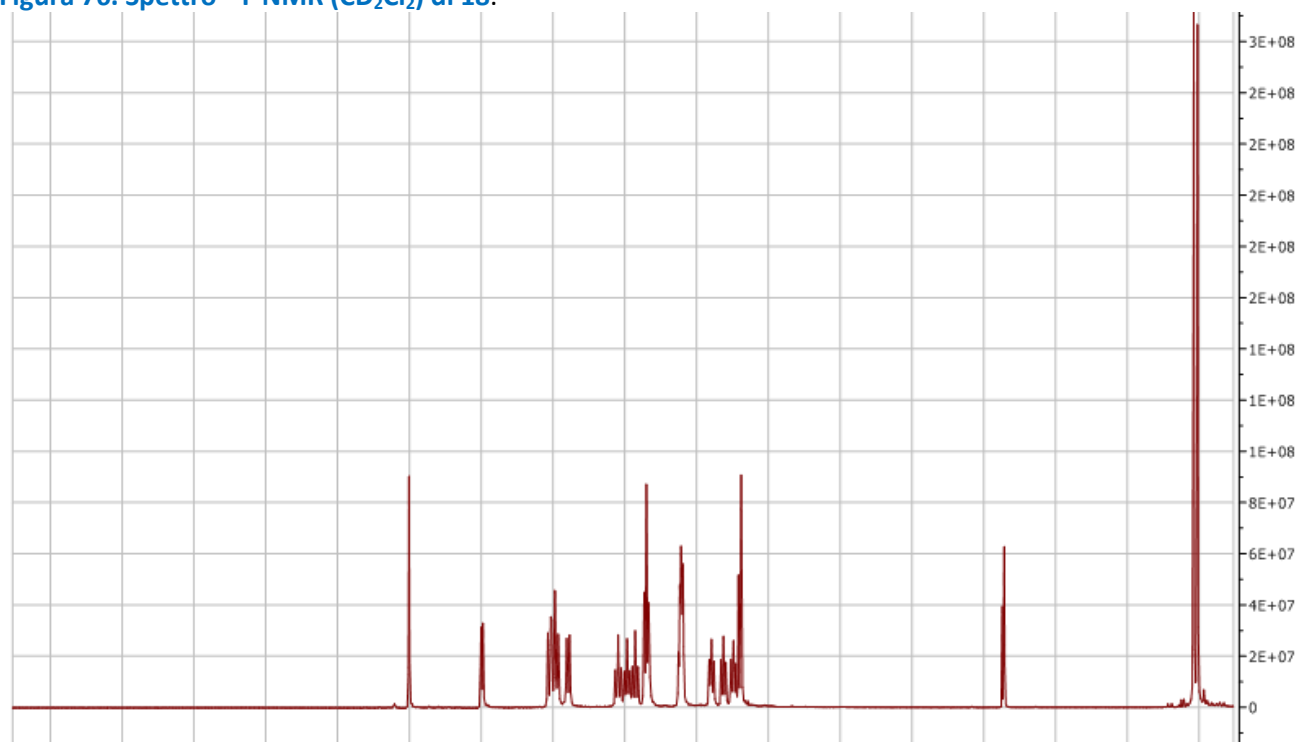


Figura 77. Spettro  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 19.

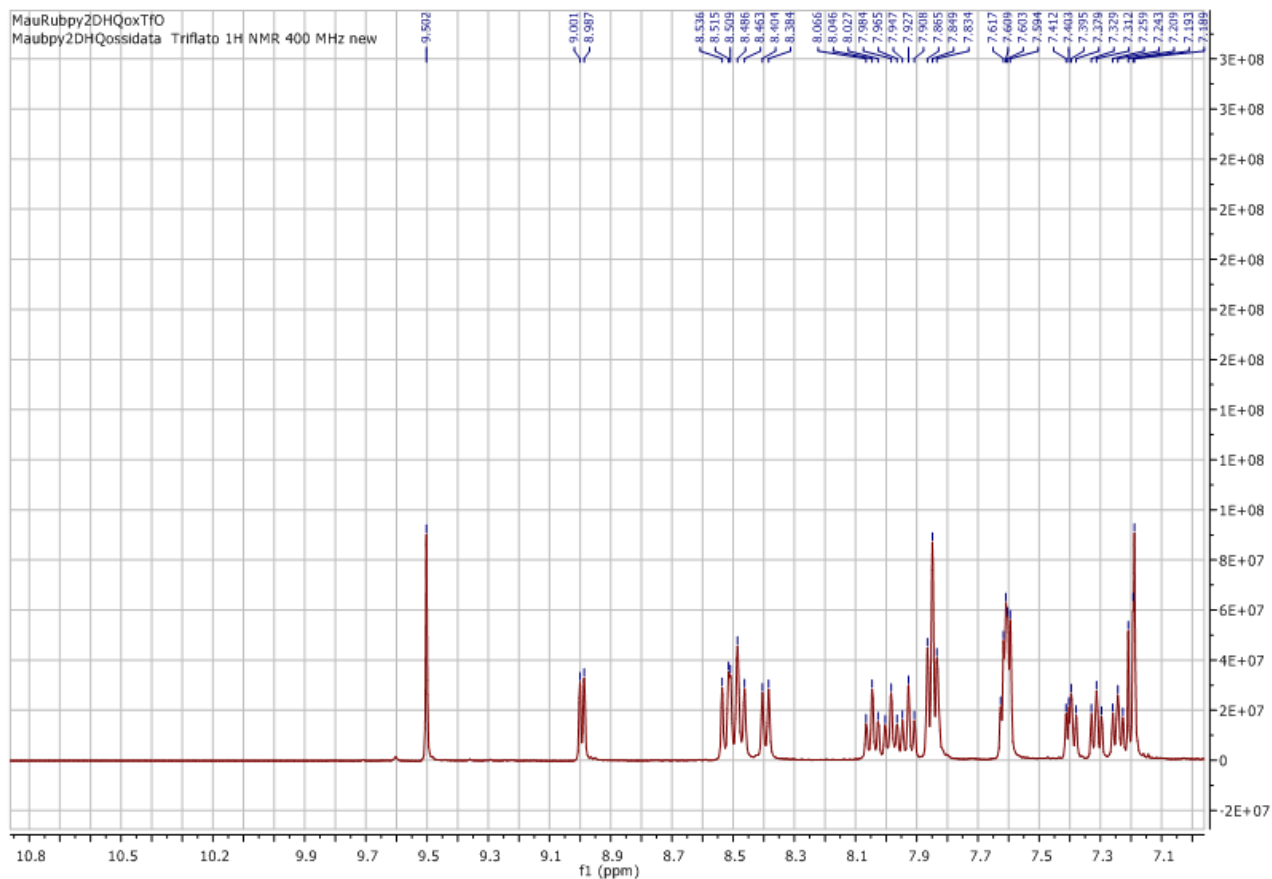


Figura 78. Spettro  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 19, espansione regione a campi bassi.

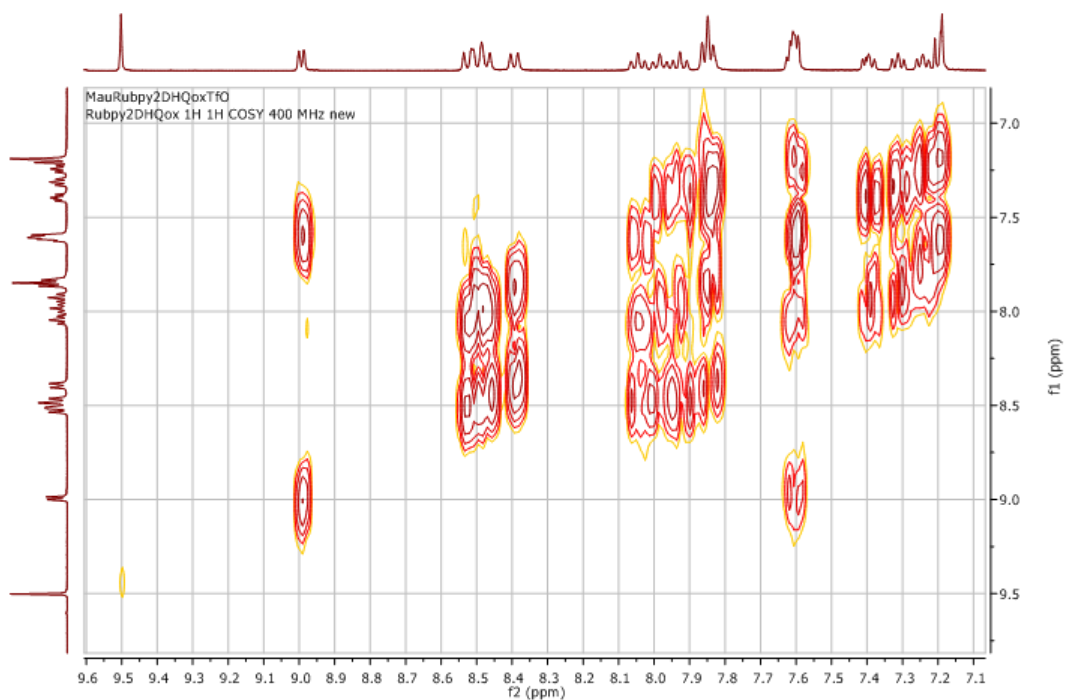


Figura 79. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$  COSY ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 19, espansione regione a campi bassi.

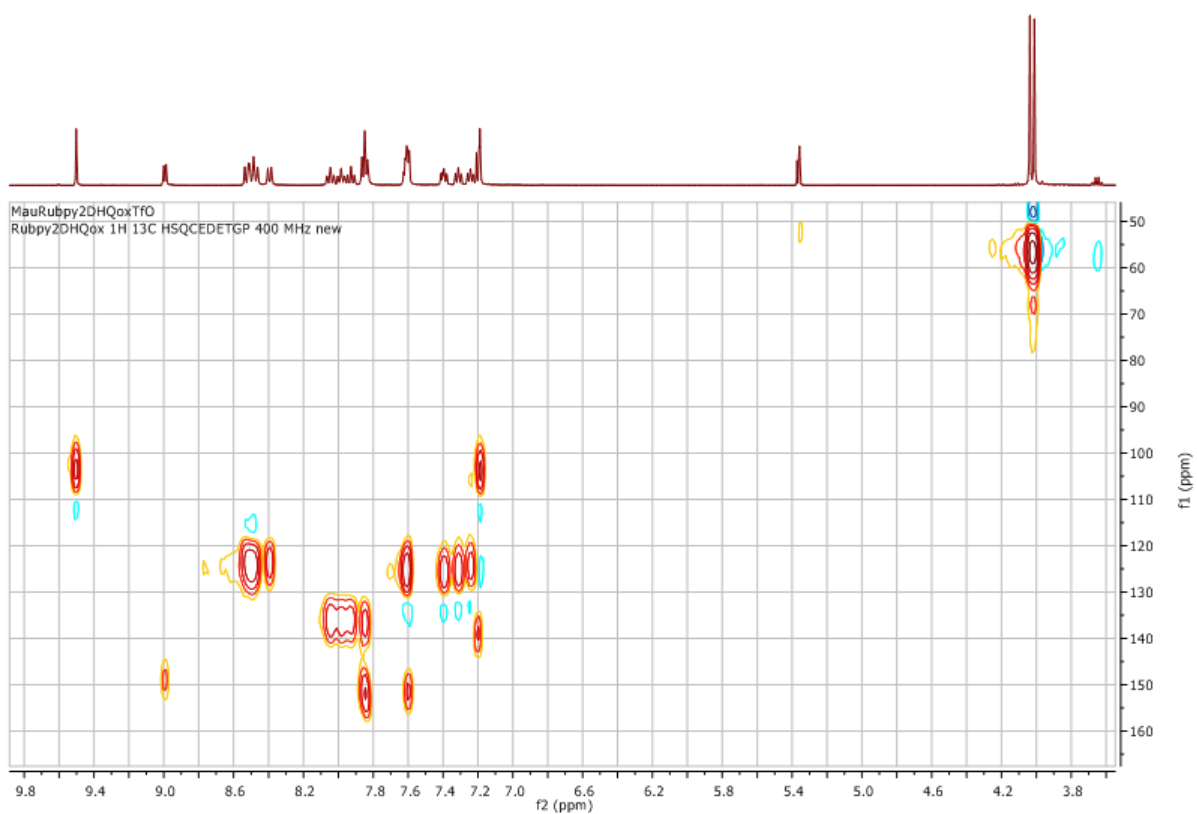


Figura 80. Spettro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  HSQC ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 19.

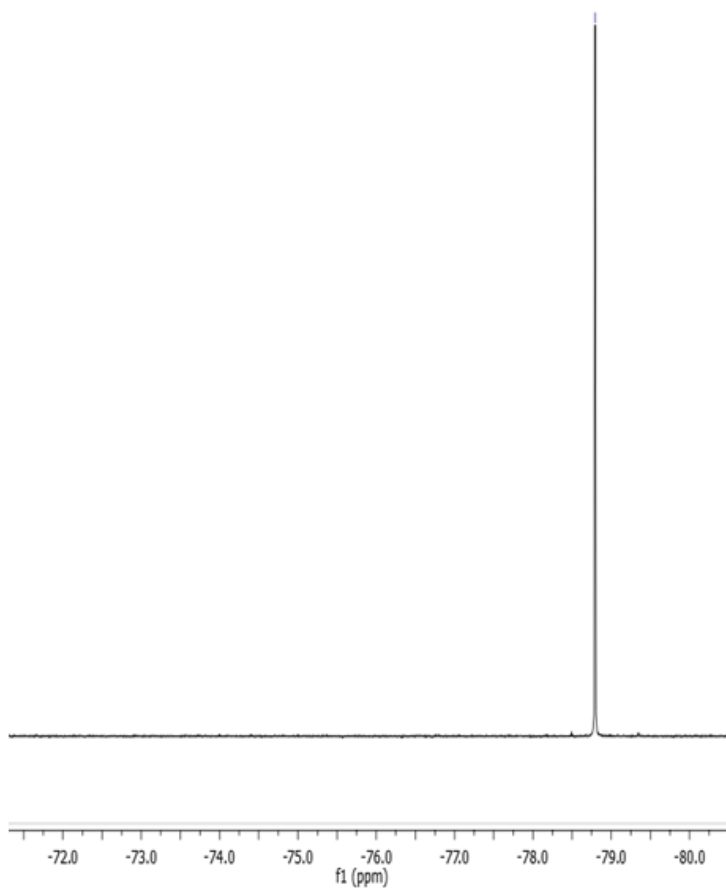


Figura 81. Spettro  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) di 19.

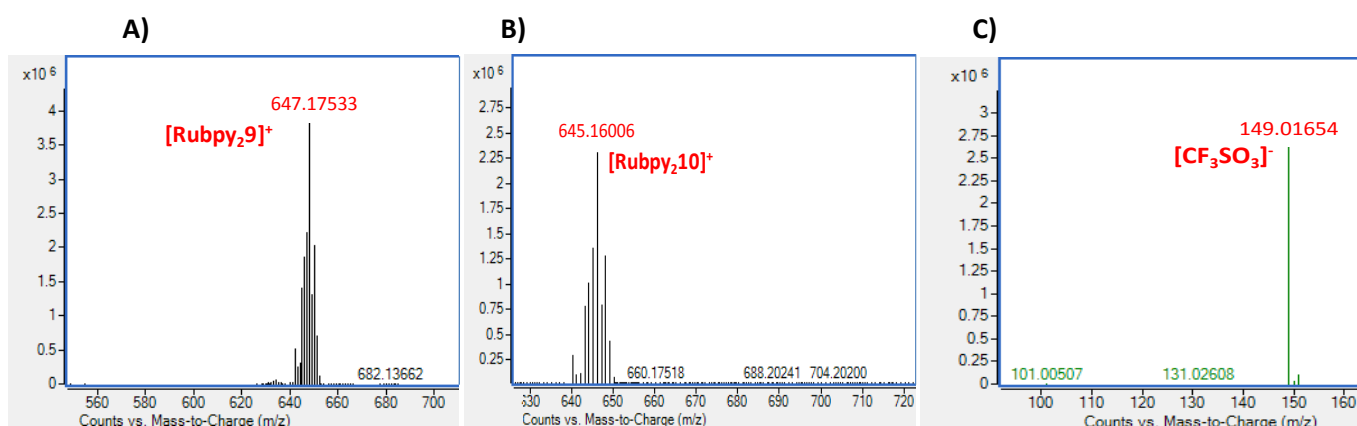


Figura 82. Spettro ESI(+) MS di 18 (A), spettro ESI(+) MS di 19 (B) spettro ESI(-) MS di 18 e 19 (C).

#### 2.2.4 Analisi delle proprietà foto-fisiche dei complessi dell'iridio(III) e del rutenio(II) con i ligandi ispirati alla dopamina 9 e 10

Come per i complessi dell'iridio(III) descritti nella sezione 2.1, anche in questo caso è stata effettuata un'analisi comparativa delle proprietà foto-fisiche dei complessi dell'iridio(III) e del rutenio(II) ottenuti con i ligandi **9** e **10** 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 metallo e della tipologia del ligando ancillare nel modulare la lunghezza d'onda della radiazione emessa.

A tale scopo sono state preparate soluzioni diluite in diclorometano (concentrazione  $1 \times 10^{-6}$  M) di ciascun complesso; le soluzioni sono state quindi sottoposte ad analisi UV-visibile e di emissione. I dati di tali analisi sono riportati nei grafici di Figura 83 e sono riassunti nelle Tabelle 3 e 4.

Tabella 3. Dati foto-fisici relativi agli spettri di assorbimento dei complessi 14-19 registrati in soluzioni diluite di  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

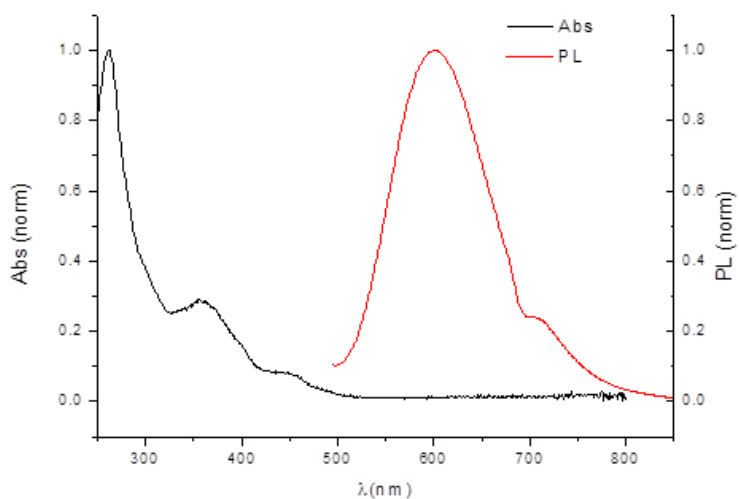
Compound	UV-vis
	$\lambda_{\text{max}}$ nm ( $\log \epsilon$ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
<b>14</b>	294 (4.63), 352 (3.92), 420 (3.96), 500 (4.07)
<b>15</b>	294 (4.87), 352 (4.05), 410 (3.96), 504 (4.07), 606 (sh)
<b>16</b>	294 (4.5), 355 (3.79), 421 (3.80), 500 (3.91)
<b>17</b>	294 (4.66), 354 (3.91), 411 (3.83), 504 (3.93)
<b>18</b>	292 (sh), 355 (4.08), 450 (sh), 484 (sh)
<b>19</b>	280 (sh), 349 (4.05), 400 (sh), 450 (sh), 493 (sh)

**Tabella 4. Dati foto-fisici relativi agli spettri di emissione dei complessi 14-17 registrati in soluzioni diluite di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.**

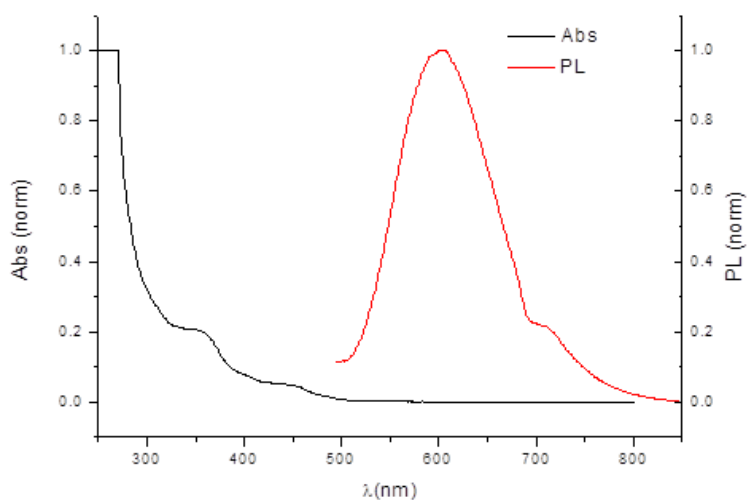
Compound	PL	$\Phi (\lambda_{em}, nm)^a$	$\Phi (\lambda_{em}, nm)^b$
	$\lambda_{em}, nm (\lambda_{ecc}, nm)$		
<b>3</b>	575 (500)	0.09%	0.09%
<b>4</b>	680, 716 (606)	0.06%	0.14%
<b>7</b>	602 (480)	0.14%	0.39%
<b>8</b>	606 (490)	0.45%	0.46%

<sup>a</sup> Determinato relativamente alla fluoresceina ( $\Phi = 0.9$  in una soluzione 0.1 M di NaOH); <sup>b</sup> determinato in soluzione di diclorometano deareate.

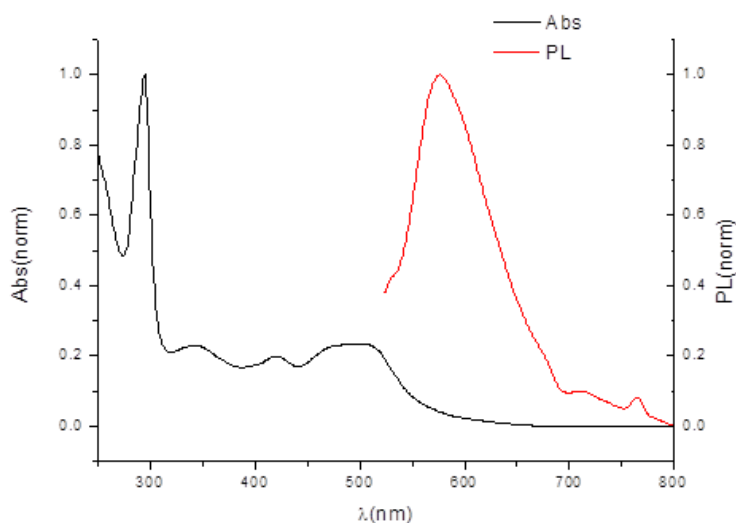
**A)**



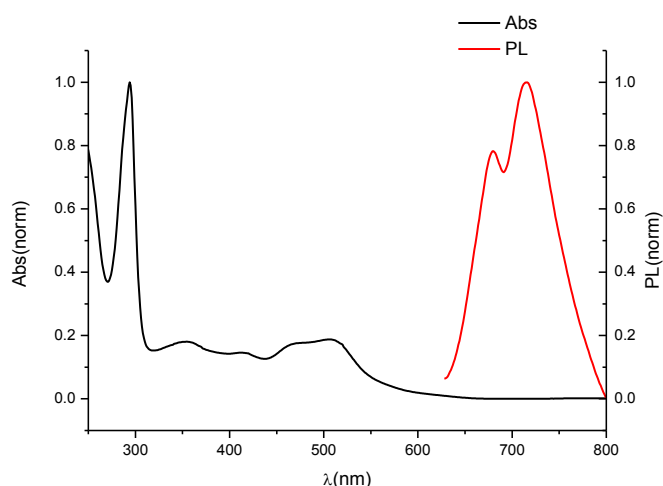
**B)**



C)



D)



**Figura 83. Spettro Uv-Vis e di emissione dei complessi 14 (A), 15 (B), 16 (C) e 17 (D) in soluzioni diluite in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .**

Dall'analisi degli spettri di assorbimento e di emissione è emerso innanzi tutto che, per quanto riguarda i complessi del rutenio(II), la diversa natura del controione  $X$  non induce variazioni significative delle proprietà foto-fisiche dei complessi.

Gli spettri UV-visibile di tutte e quattro le tipologie di complessi (**14-19**) mostrano profili simili e caratterizzati da un massimo molto intenso tra i 250-290 nm dovuto ad una transizione  $\pi-\pi^*$  ligando-centrata, da una serie di massimi nel range 300-500 nm per i complessi del rutenio e 300-400 nm per i complessi dell'iridio associati a transizioni spin-permesse a trasferimento di carica metallo-ligando ( $^1\text{MLCT}$ ), e da massimi poco intensi e slargati nel range 550-650 per i complessi del rutenio e 400-500 nm per i complessi dell'iridio associati a transizioni spin-proibite a trasferimento di carica metallo-ligando ( $^3\text{MLCT}$ ).

Differenze più significative si riscontrano negli spettri di emissione. Mentre i complessi dell'iridio mostrano una banda slargata centrata a 600 nm circa con rese quantiche particolarmente elevate ( $\Phi \approx 0.46\%$ ), i due complessi del rutenio esibiscono profili di emissione molto diversi con rese quantiche basse ( $\Phi \approx 0.14\%$ ) con massimi che solo nel caso dei complessi **17** e **19** si spostano nella regione del vicino infrarosso (NIR,  $\lambda > 700$  nm). Tale effetto è probabilmente dovuto alla maggiore estensione del sistema di elettroni  $\pi$  nel caso del

ligando isochinolinico **10** che comporterebbe una stabilizzazione del LUMO del complesso ed una conseguente riduzione del gap HOMO-LUMO. Attualmente sono in corso calcoli TD-DFT per confutare questa ipotesi.

### 2.3 Deposizione e analisi morfologica di film sottili dei complessi ispirati alla dopamina

I dati ottenuti dalle analisi svolte per definire le proprietà foto-fisiche dei complessi ispirati alla dopamina 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" per i complessi dell'iridio(III) 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"; nel caso dei complessi del rutenio(II) è stato testato come "host" sia la CBP che il polivinilcarbazolo (PVK).

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.

Per ottimizzare i parametri di deposizione, esperimenti preliminari sono stati svolti deponendo la blend su un film sottile di PEDOT:PSS; quest'ultimo è stato depositato su vetro mediante spin coating impiegando il seguente programma di spin:  $v = 3000 \text{ rpm}$ ,  $a = 500 \text{ rpms}^{-1}$ ,  $t = 30 \text{ s}$ . I film così ottenuti, con uno spessore di circa 30 nm, sono stati posizionati in stufa a 115 °C per almeno 2h per permettere al layer di asciugarsi totalmente. Successivamente è stata effettuata la deposizione dello strato attivo.

Per quanto riguarda i complessi a base di iridio, sia con ligandi del tipo C<sup>N</sup> che N<sup>O</sup>, sono state preparate soluzioni di CBP contenenti diverse percentuali del complesso di iridio (10 mg/ml) in cloro benzene; queste sono state filtrate su PTFE (0.45 µm) e deposte sui film di PEDOT:PSS mediante spin coating utilizzando il seguente programma:  $v = 3000 \text{ rpm}$ ,  $a = 500 \text{ rpms}^{-1}$ ,  $t = 30 \text{ s}$ .

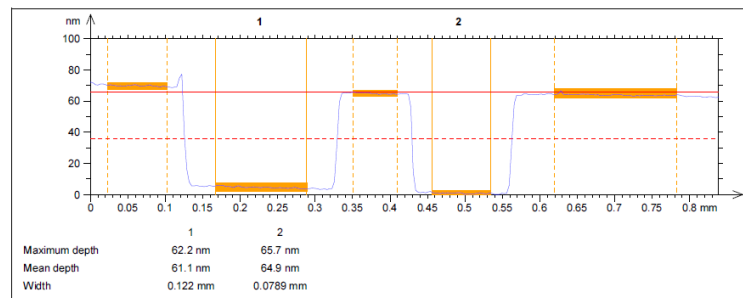
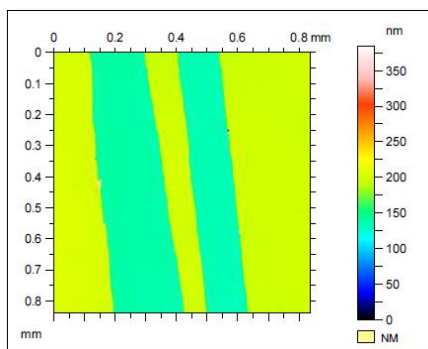
I complessi a base di rutenio risultano invece insolubili in clorobenzene e parzialmente solubili in cloroformio, viceversa il CBP e il PVK risultano solubili in solventi clorurati. I complessi sono stati quindi solubilizzati in una miscela di metanolo e cloroformio (1:10 v/v) ad una concentrazione di circa 3 mg/ml. Sono stati quindi prelevati dei volumi noti di tale soluzioni e addizionati a quantità note di "host" (CBP o PVK) così da ottenere le percentuali di "guest" desiderate. Tali miscele sono state quindi portate ad una concentrazione complessiva di 10 mg/ml aggiungendo la differenza in volume di solvente utilizzando il clorobenzene. Le soluzioni così ottenute sono state filtrate su PTFE (0.45 µm) e deposte su film di PEDOT:PSS mediante spin coating, impiegando lo stesso programma dei complessi di iridio.

I film sottili così ottenuti sono stati analizzati al profilometro ottico per misurare lo spessore e valutarne la rugosità (Figure 84-108). I dati ottenuti sono riassunti in Tabella 5.



**Tabella 5: Analisi morfologica delle blend dei complessi dell'iridio(III) e del rutenio(II).**

Campione	Spessore (PEDOT:PSS 30 nm )+ Layer attivo	Rugosità (Sq) (nm)
5a 2% in CBP	64	5.5
5a 6% in CBP	70	6.3
5a 12% in CBP	69	9.1
6a 2% in CBP	71	2.9
6a 6% in CBP	69	6.7
6a 12% in CBP	71	6.5
7a 2% in CBP	72	7.8
7a 6% in CBP	66	5.9
7a 12% in CBP	75	7.1
5b 2% in CBP	73	8.8
5b 6% in CBP	73	8.8
5b 12% in CBP	65	5.9
6b 2% in CBP	80	6.7
6b 6% in CBP	79	5.9
6b 12% in CBP	69	5.5
14 6% in CBP	67	6
14 12% in CBP	45	2
15 6% in CBP	52	6.7
15 12% in CBP	65	6.2
16 2% in CBP	70	5.5
16 8% in CBP	88	10.6
17 2% in CBP	76	5.7
17 8% in CBP	91	18.3
PVK in CBP	91	4.7
16 2% in PVK	91	6.8



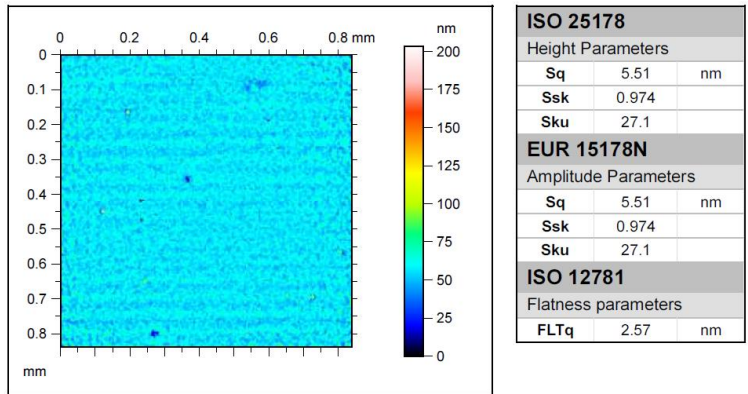


Figura 84: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 2% di 5a in CBP

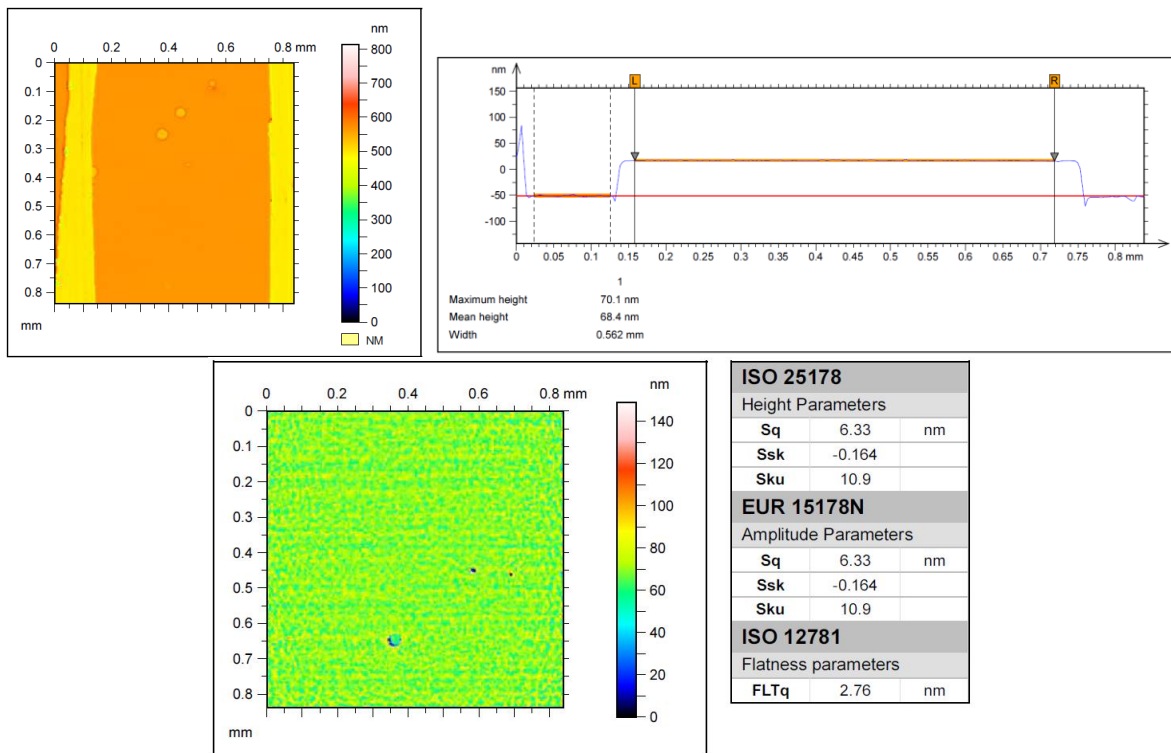
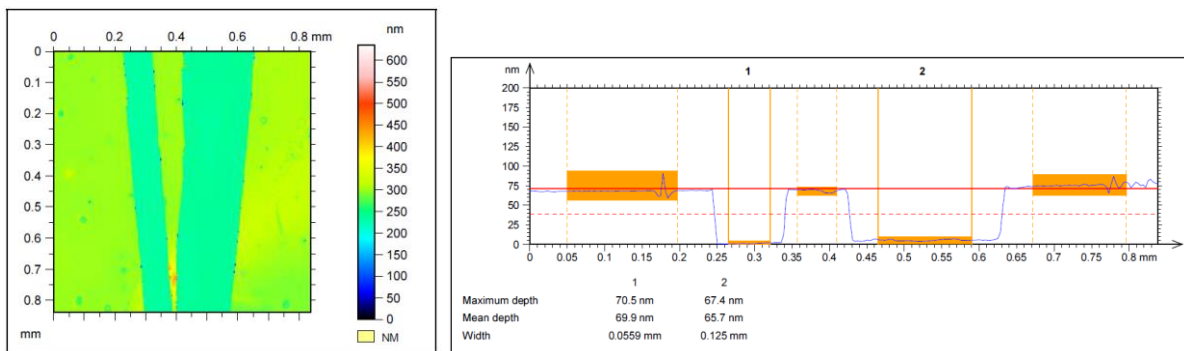


Figura 85: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 6% di 5a in CBP



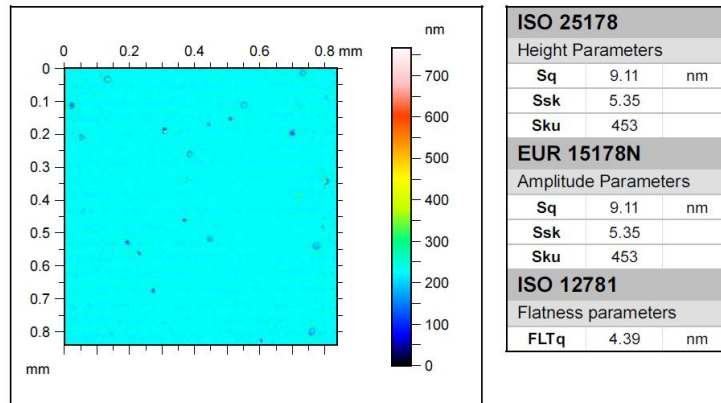


Figura 86: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 12% di 5a in CBP

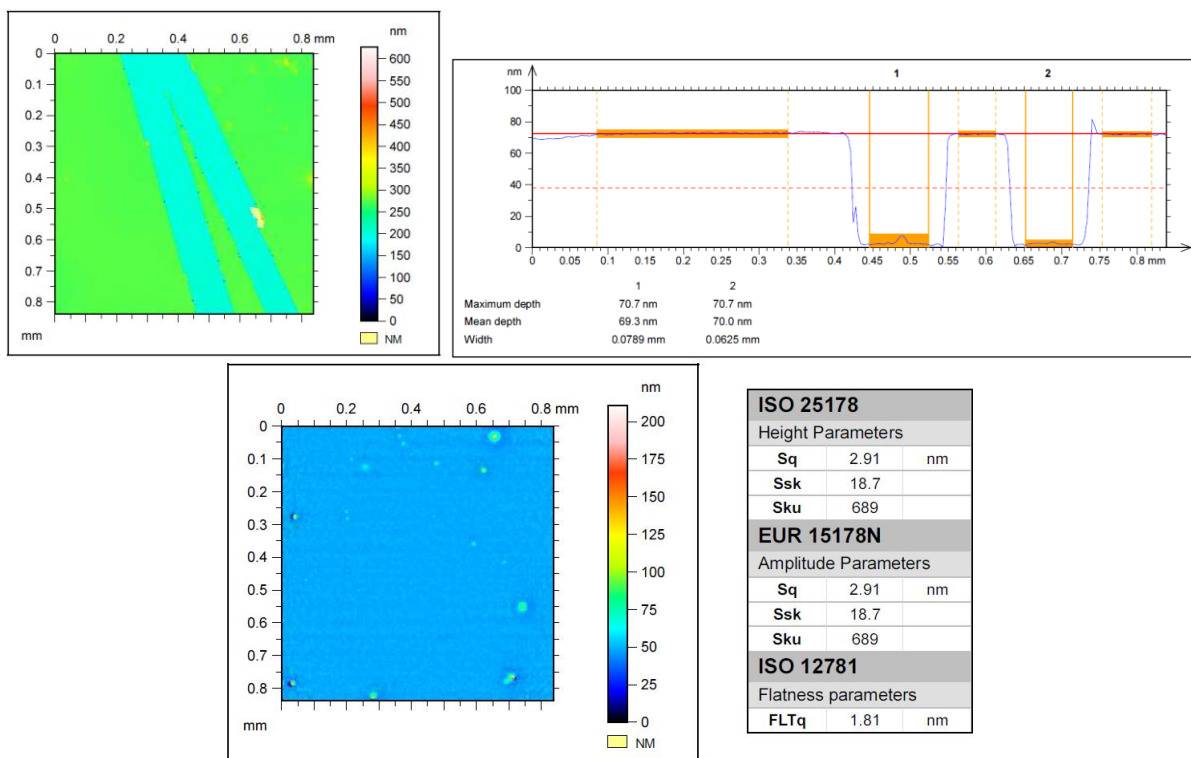
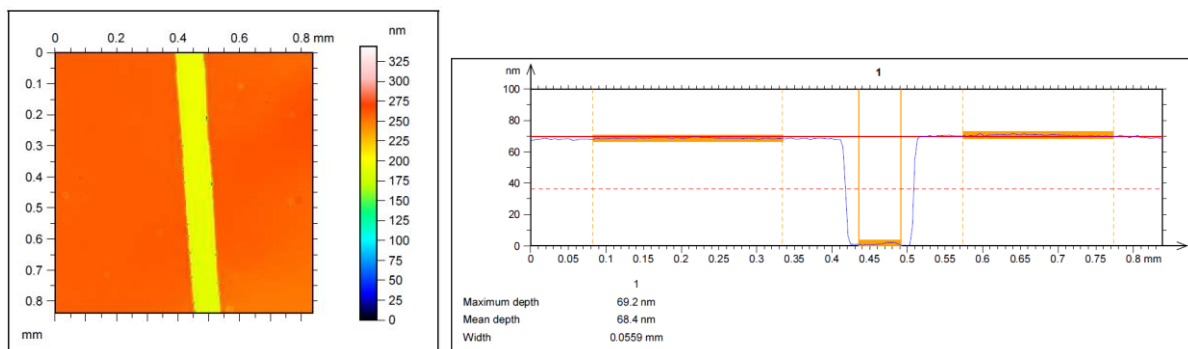


Figura 87: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 2% di 6a in CBP



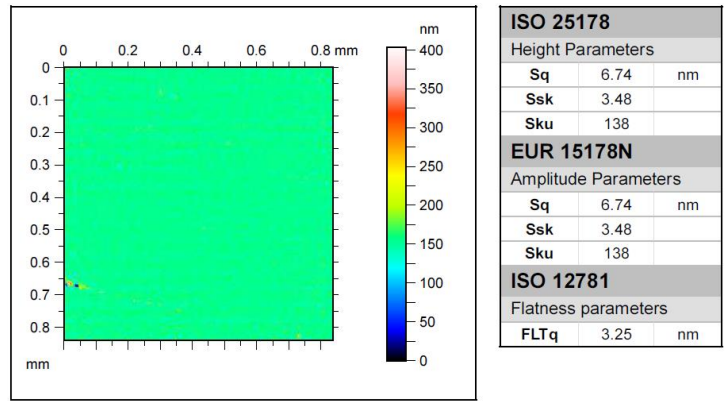


Figura 88: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 6% di 6a in CBP

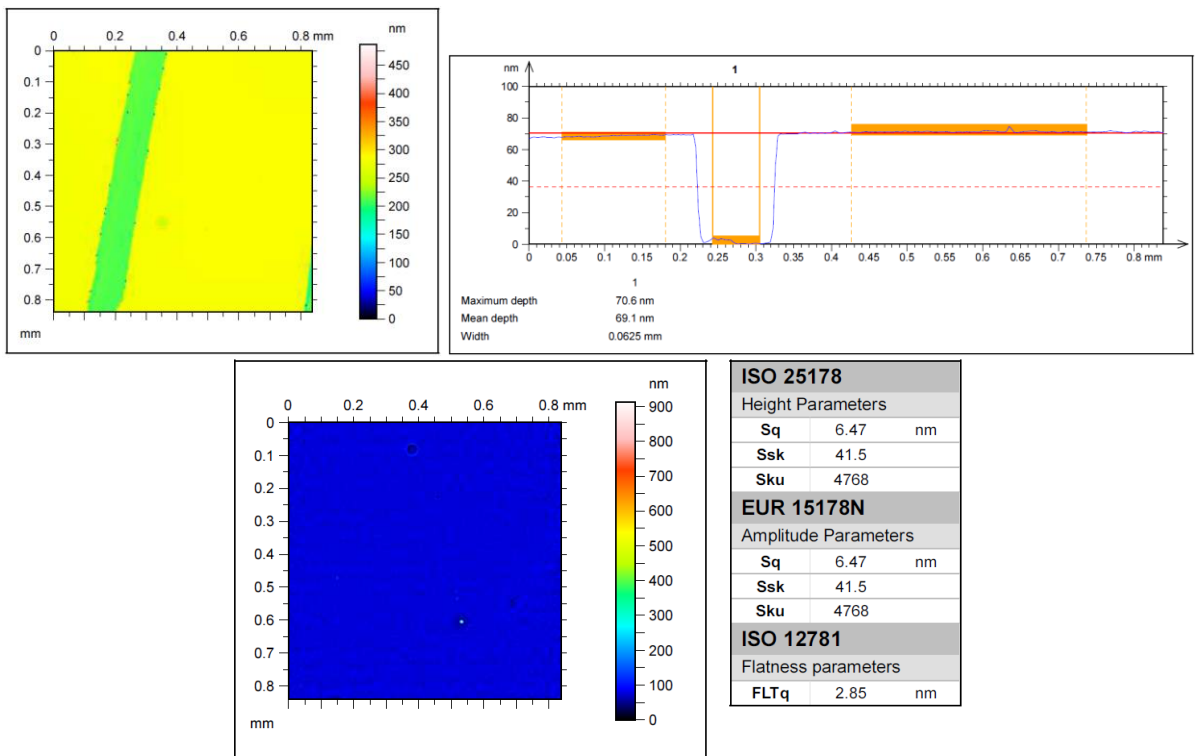
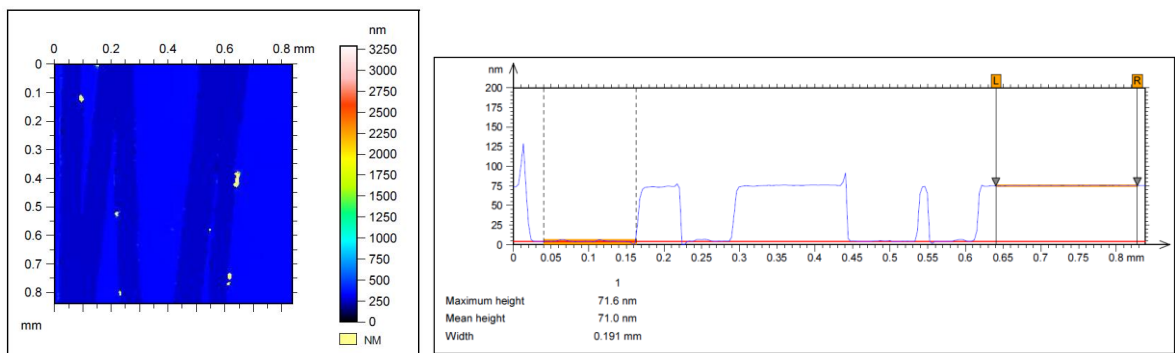


Figura 89: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 12% di 6a in CBP



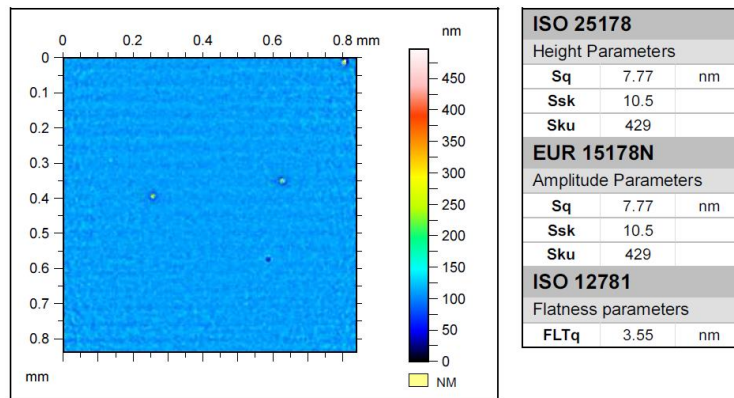


Figura 90: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 2% di 7a in CBP

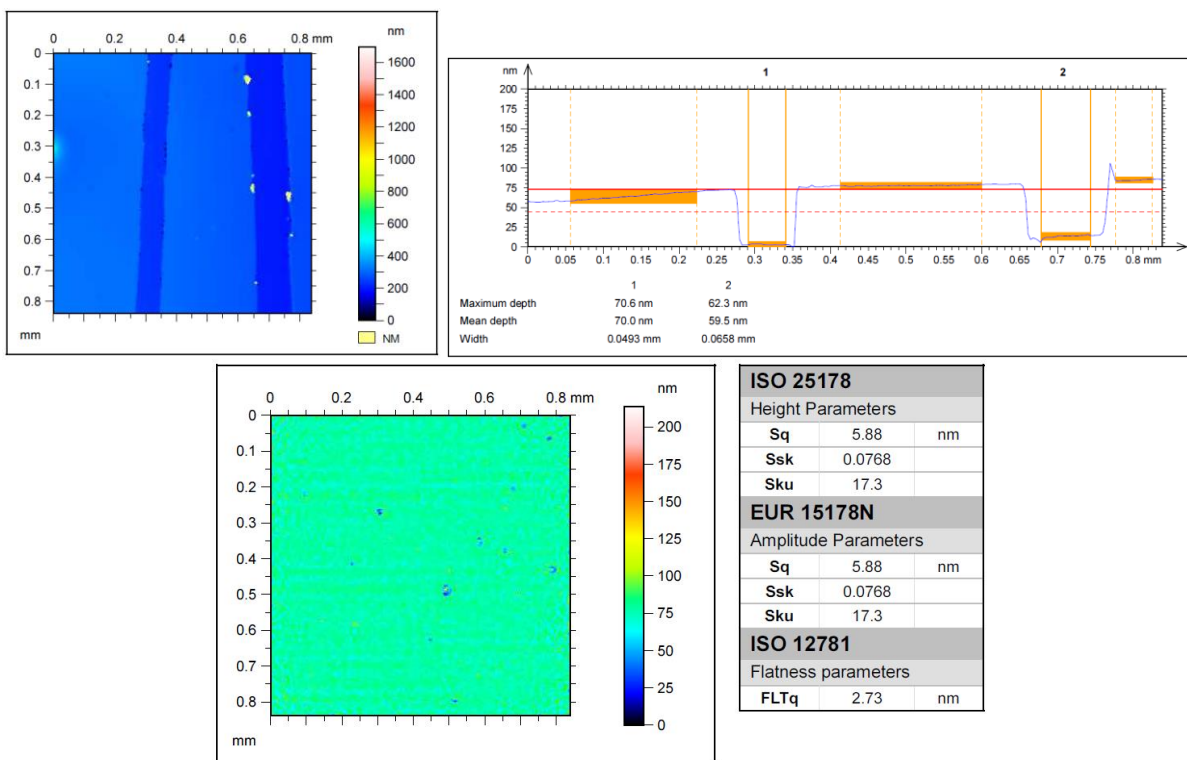
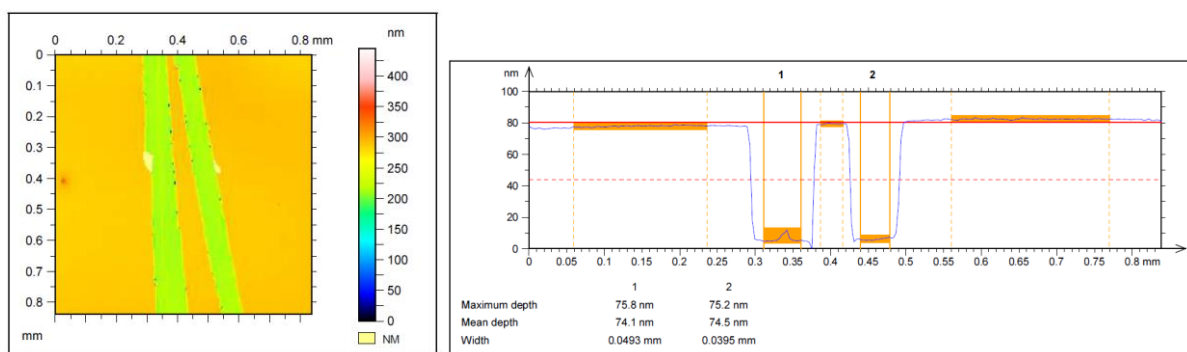


Figura 91: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 6% di 7a in CBP



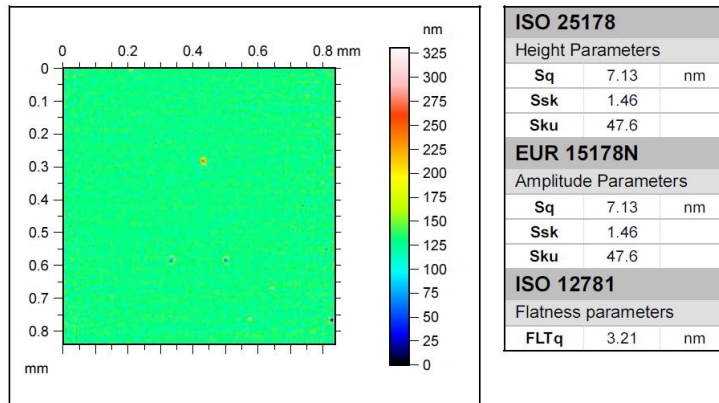


Figura 92: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 12% di 7a in CBP

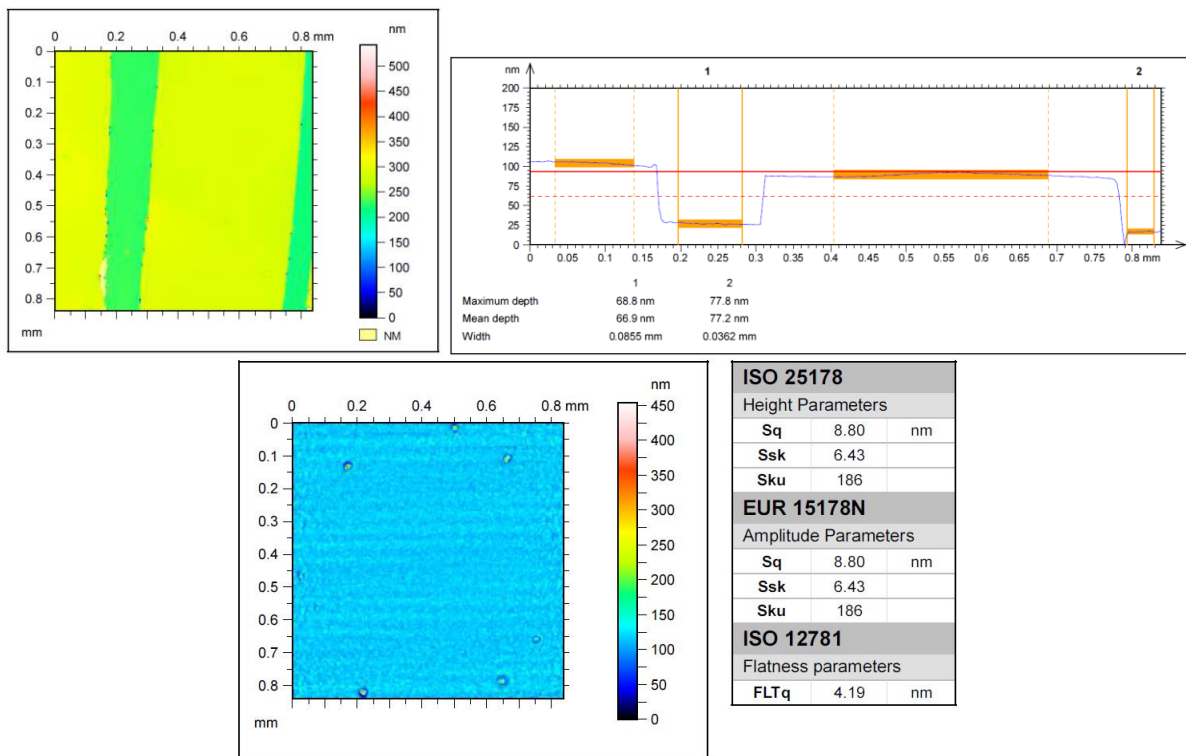
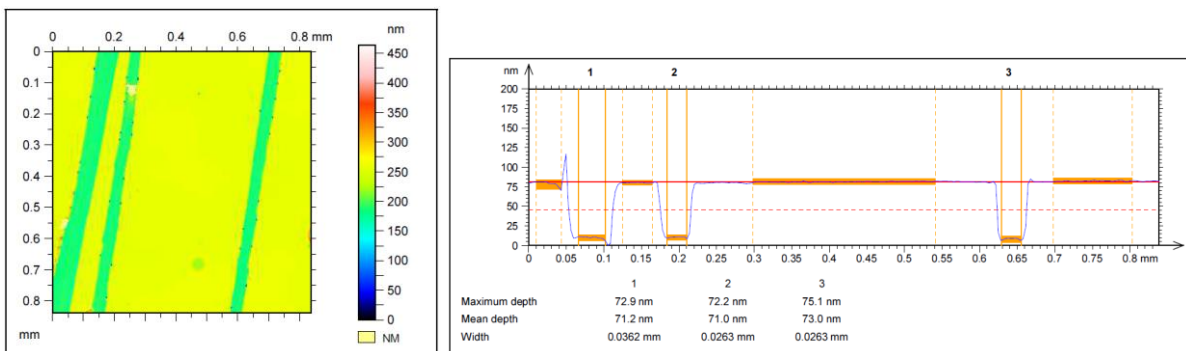


Figura 93: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 2% di 5b in CBP



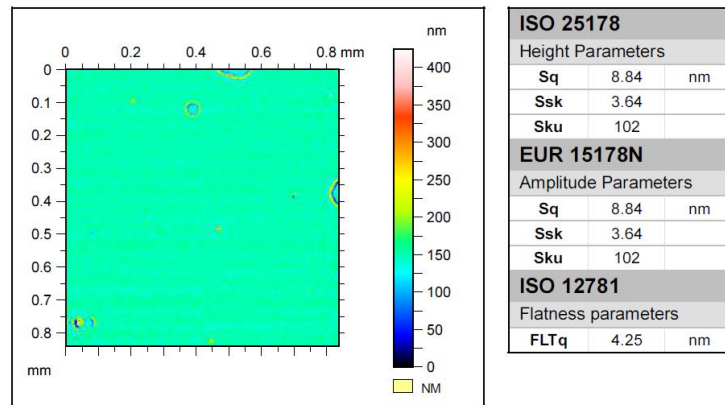


Figura 94: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 6% di 5b in CBP

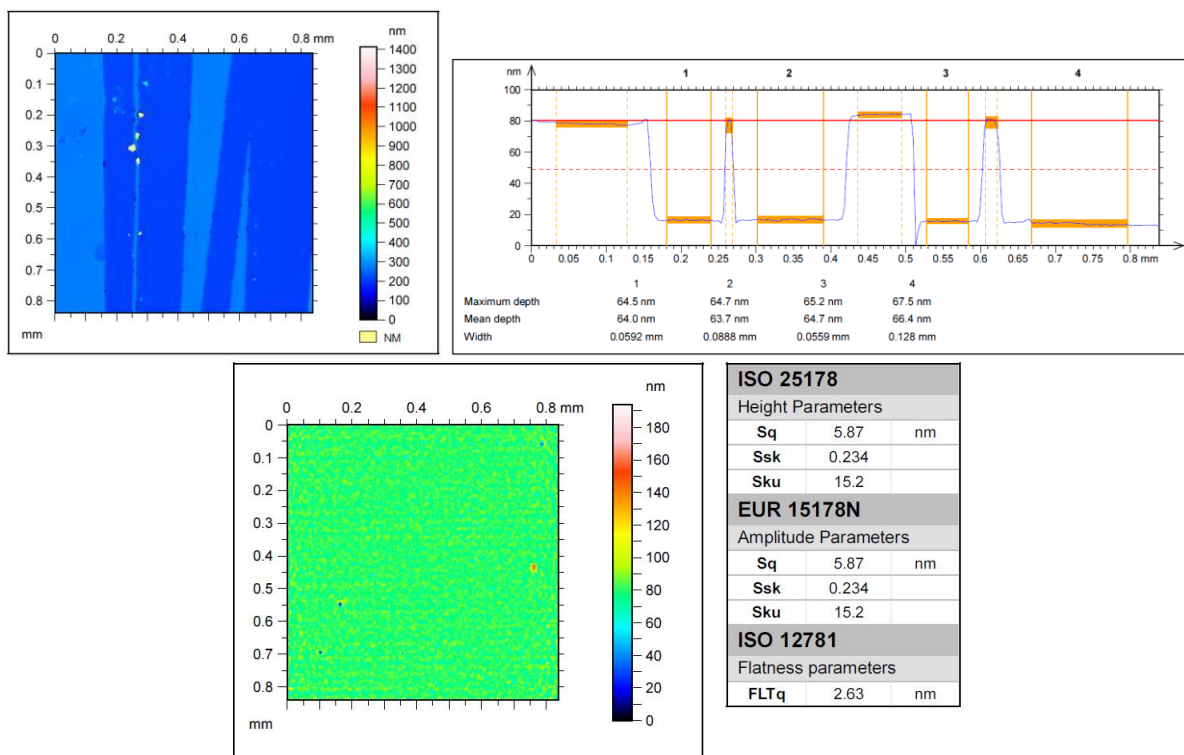
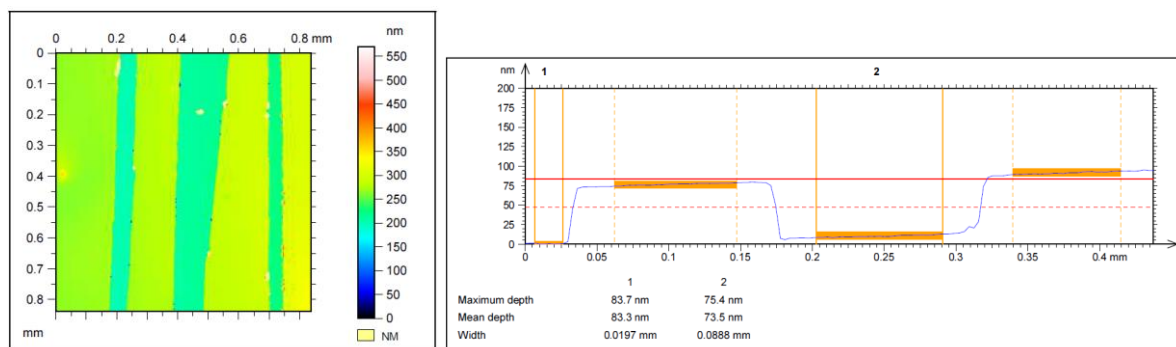


Figura 95: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 12% di 5b in CBP



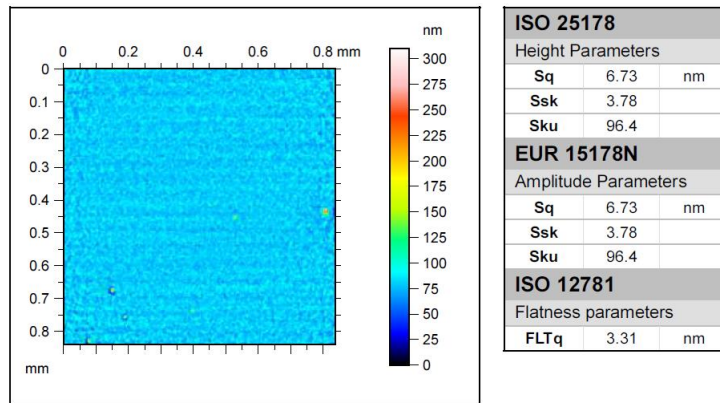


Figura 96: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 2% di 6b in CBP

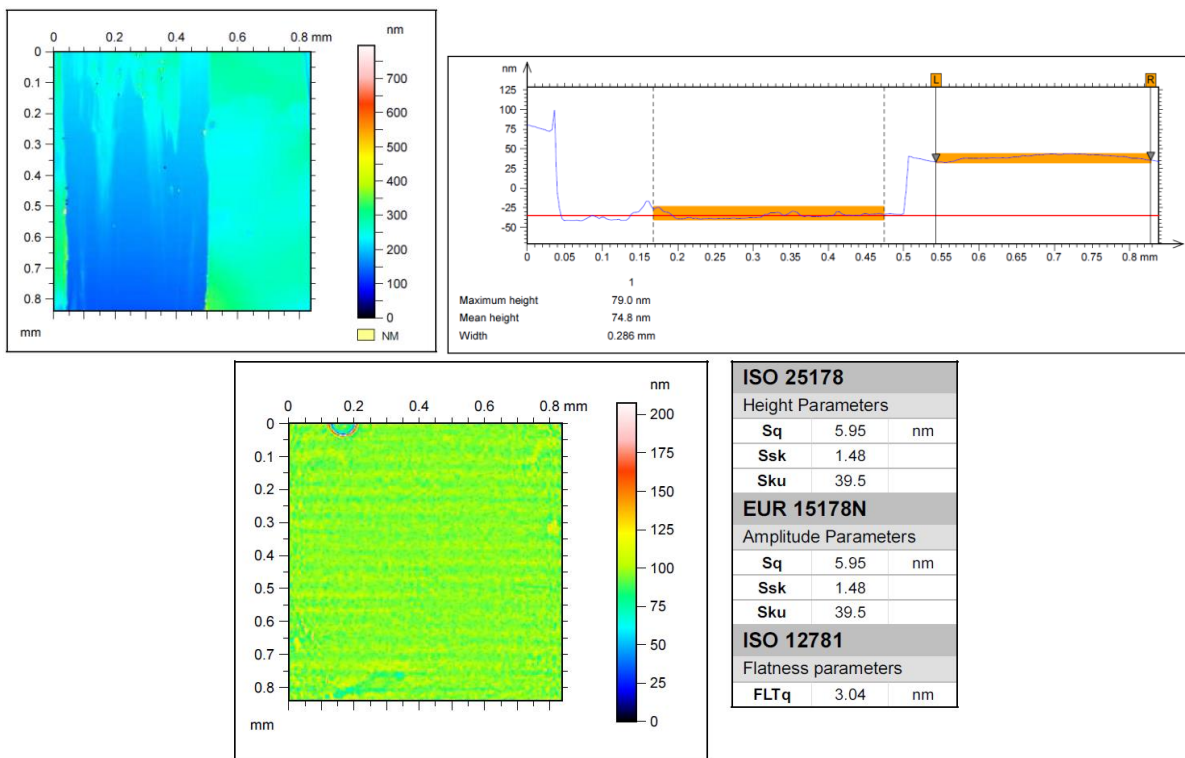
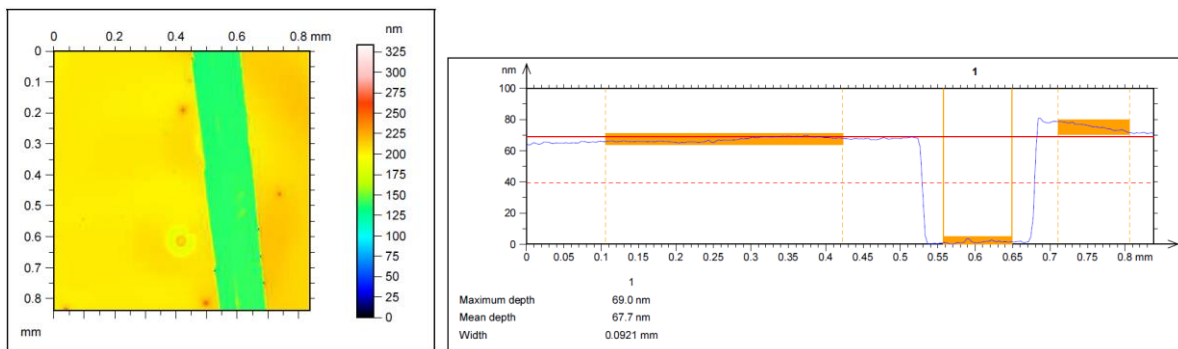


Figura 97: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 6% di 6b in CBP





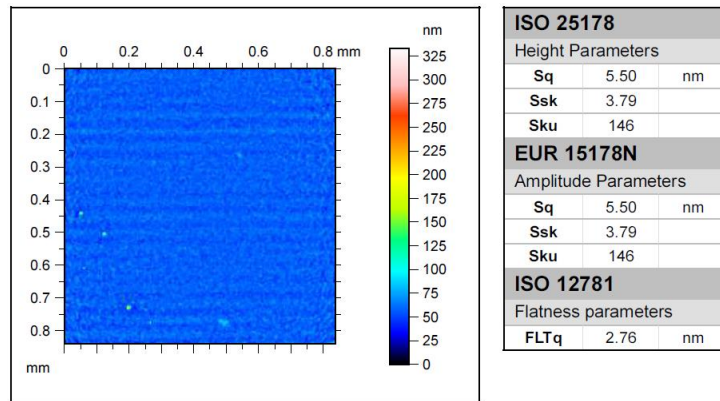


Figura 98: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 12% di 6b in CBP

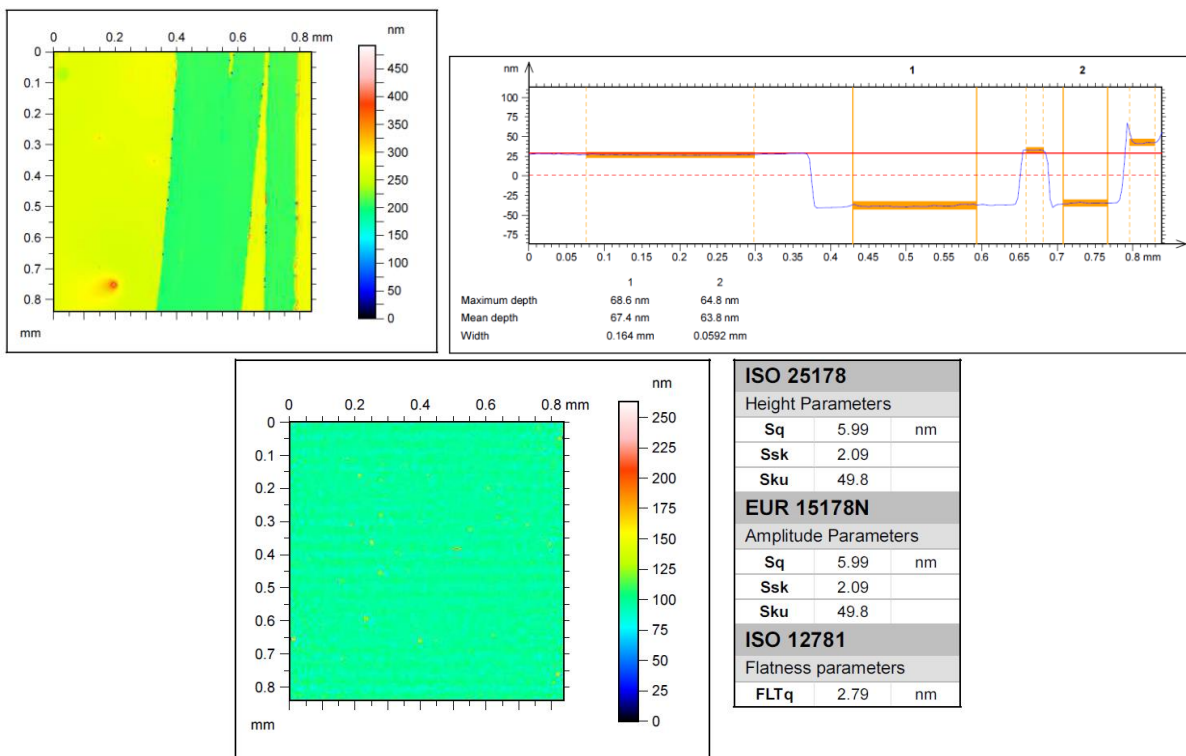
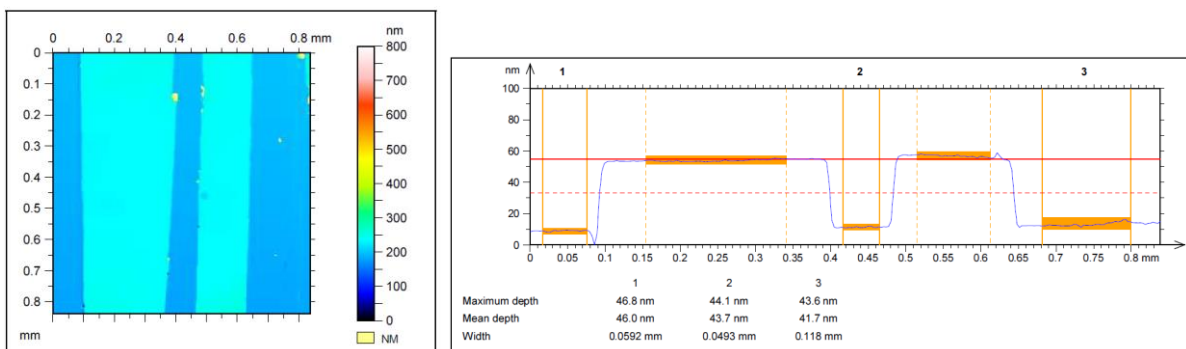


Figura 99: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 6% di 14 in CBP



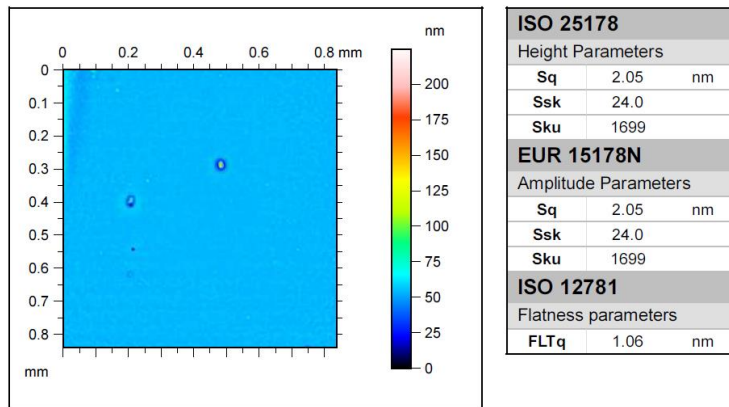


Figura 100: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 12% di 14 in CBP

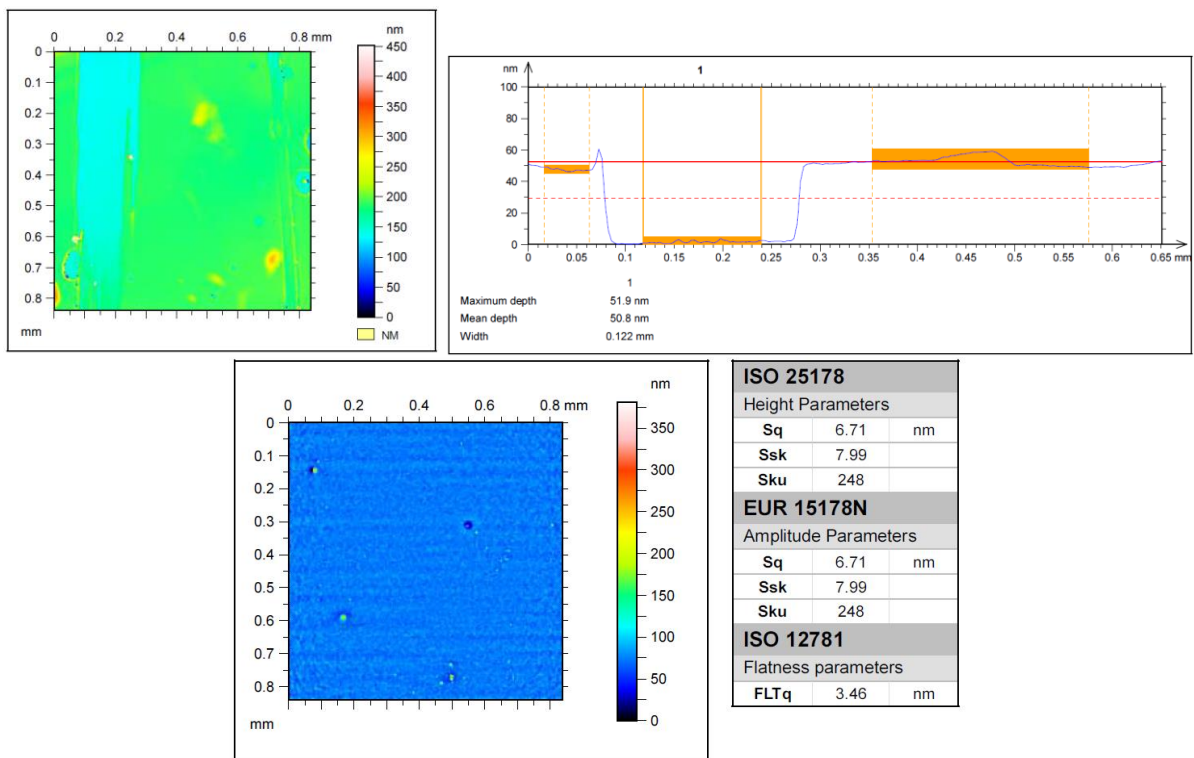
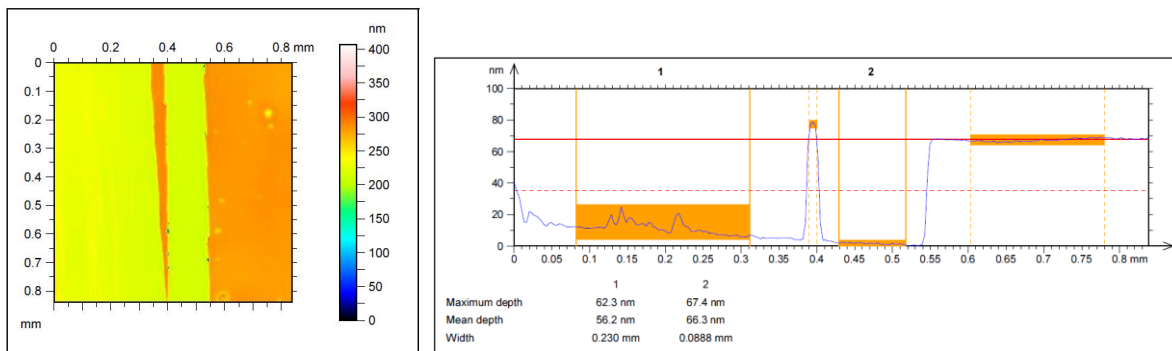


Figura 101: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 6% di 15 in CBP



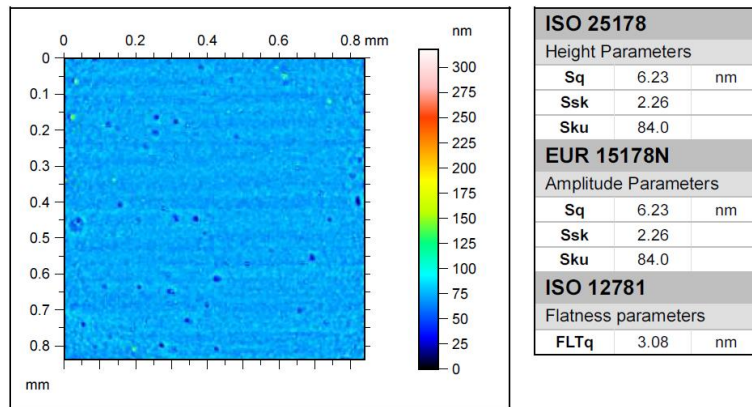


Figura 102: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 12% di 15 in CBP

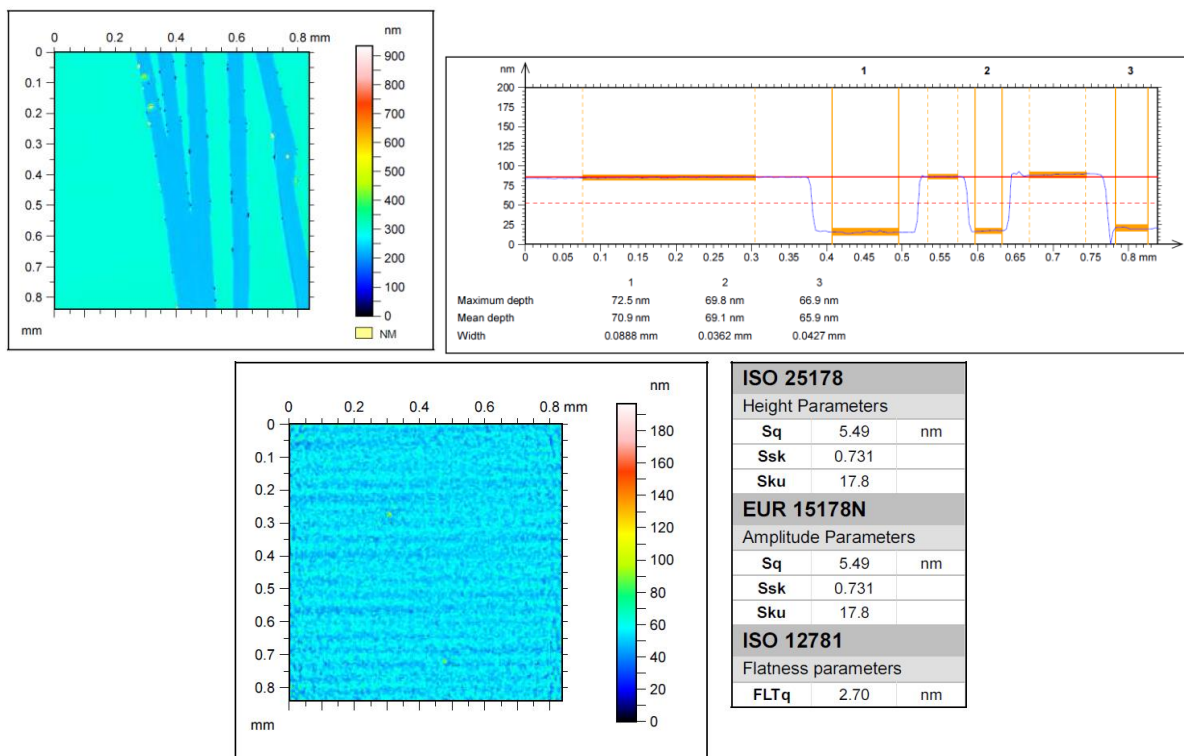
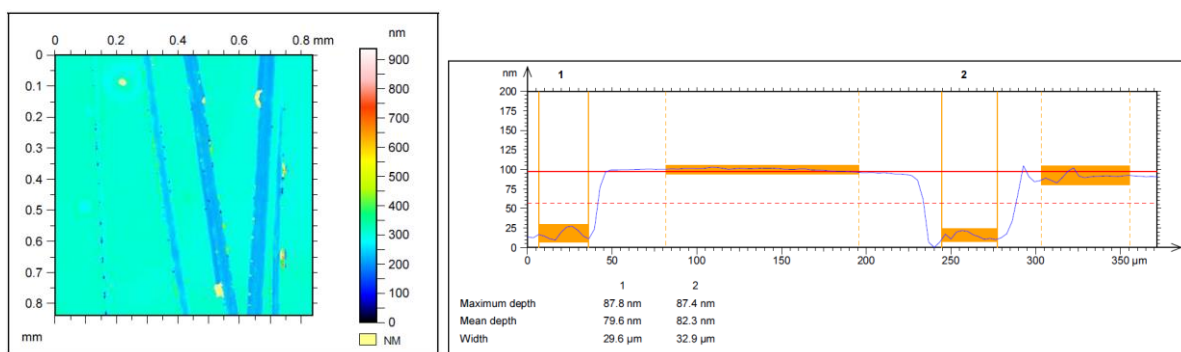


Figura 103: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 2% di 16 in CBP



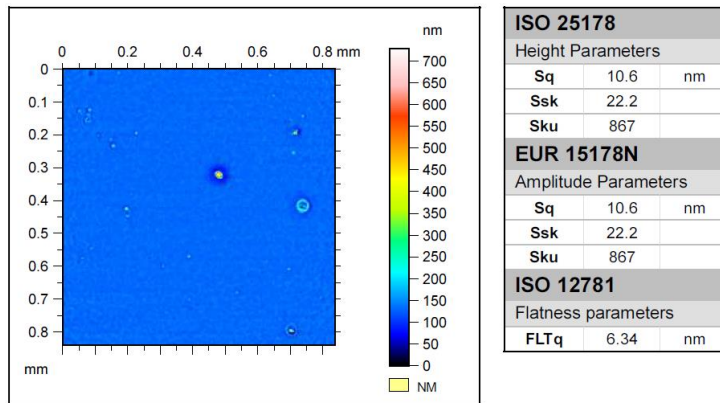


Figura 104: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 8% di 16 in CBP

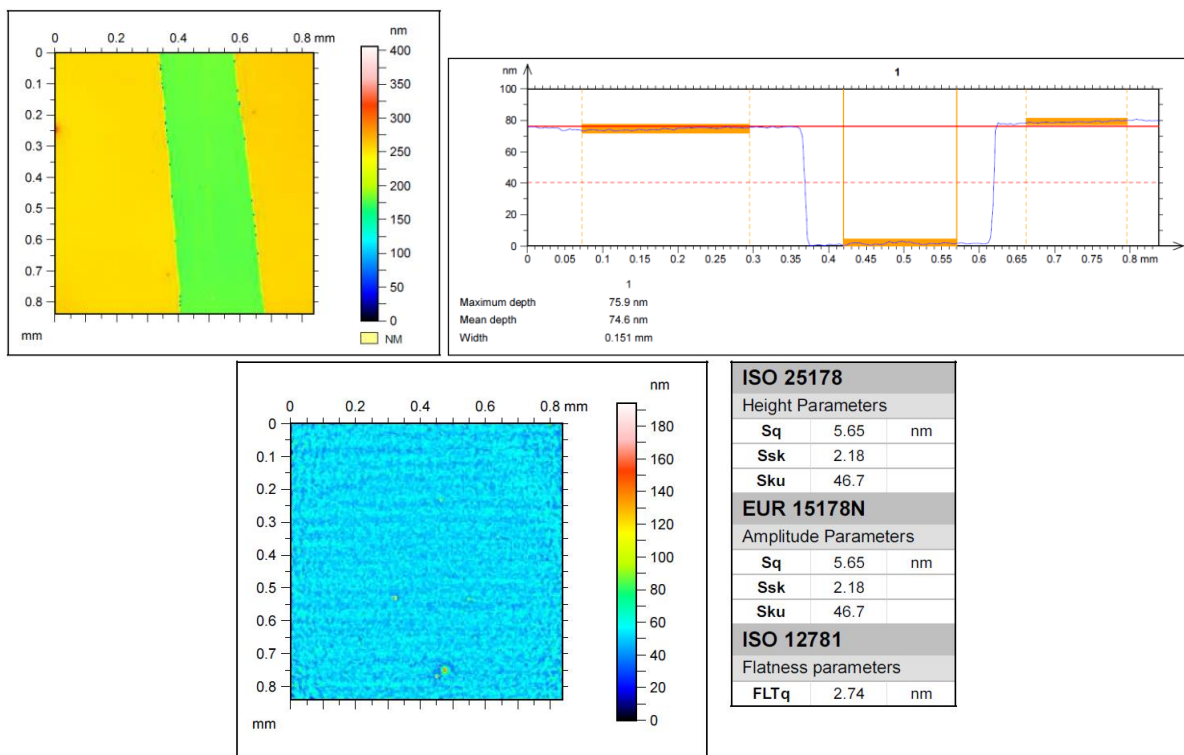
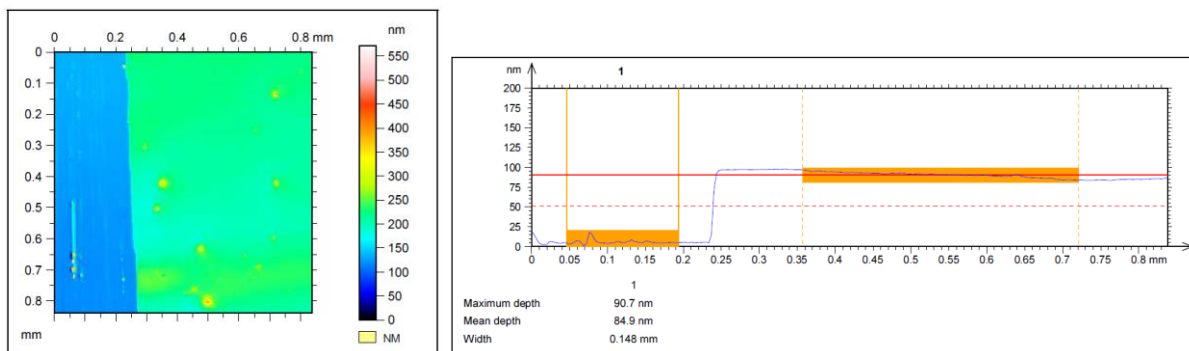


Figura 105: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 2% di 17 in CBP



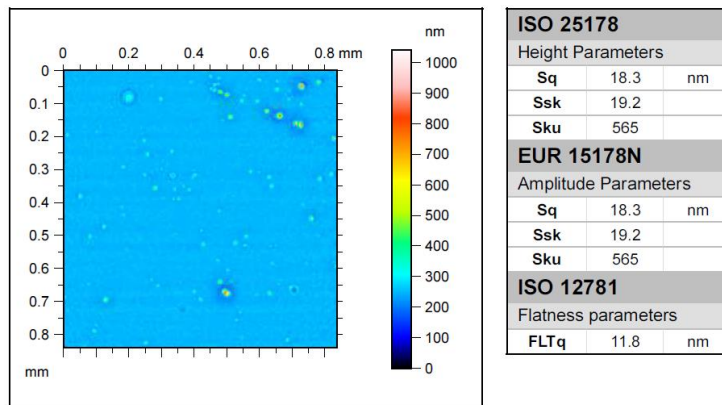


Figura 106: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 8% di 17 in CBP

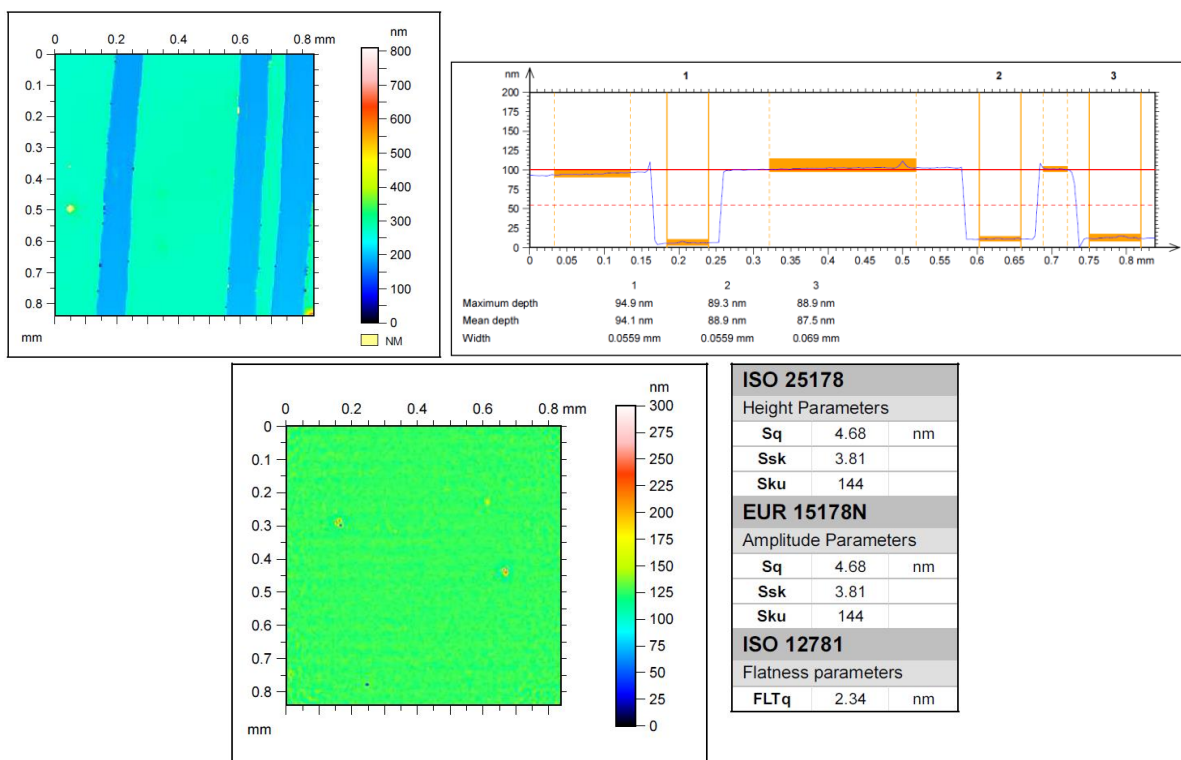
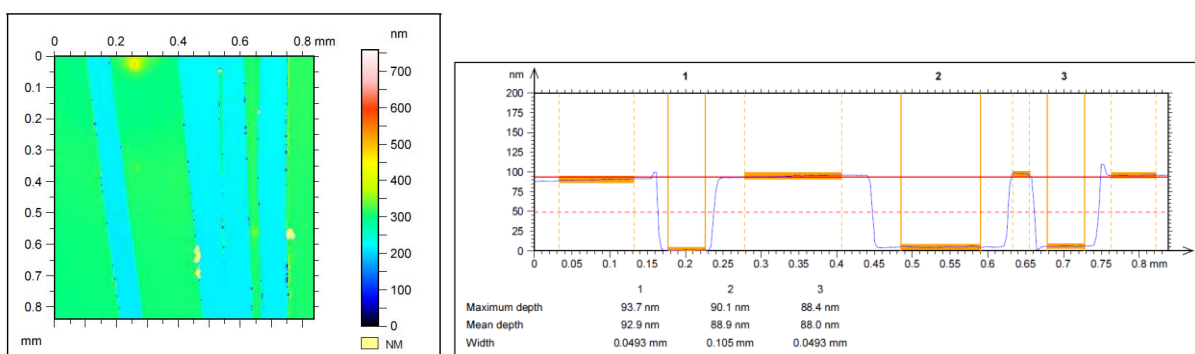


Figura 107: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+PVK



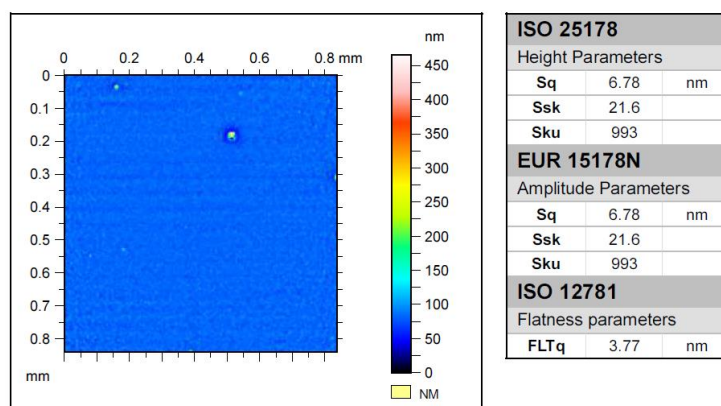


Figura 108: Caratterizzazione al profilometro ottico del film PEDOT:PSS+Blend al 2% di 16 in PVK

### 3 Conclusioni

Nell'ambito del PAR 2016, l'attività di ricerca svolta dal DSC – UniNA è stata in parte rivolta al completamento delle attività intraprese nel corso del PAR 2015 aventi come oggetto lo studio della modulazione della lunghezza d'onda della radiazione emessa da complessi dell'iridio(III) attraverso modifiche chimiche degli stessi, ed in parte rivolta al design e sintesi di complessi innovativi del rutenio(II) con ligandi ispirati a composti naturali.

In entrambi i casi si è cercato di lavorare per ottenere un materiale bio-ispirato in grado di emettere luce bianca, una volta integrato nel dispositivo OLED e quindi nella smart window.

Sulla scorta di quanto già messo a punto nell'attività della precedente annualità, i ligandi a struttura 1-fenil-6,7-dimetossi-3,4-diidroisochinolinica opportunamente funzionalizzati ed i relativi complessi dell'iridio(III) sono stati sintetizzati in buone rese e su larga scala e caratterizzati strutturalmente mediante risonanza magnetica nucleare (NMR) mono- e bi-dimensionale e otticamente mediante spettroscopia UV-visibile e di emissione. In particolare, dall'indagine comparativa degli spettri di assorbimento e di emissione registrati in soluzione è emerso che: a) il rapporto relativo tra le due tipologie di ligandi non influisce sulla posizione dei massimi di assorbimento e di emissione; b) che la natura del sostituente induce spostamenti significativi sia dei massimi di assorbimento che di emissione. In particolare, rispetto al complesso in cui  $X = H$  ( $\lambda_{abs} = 500$  nm;  $\lambda_{em} = 627$  nm), l'inserimento del gruppo  $-OCH_3$  induce uno spostamento a lunghezze d'onda più basse ( $\lambda_{abs} = 490$  nm;  $\lambda_{em} = 617$  nm), mentre il gruppo  $-CN$  induce l'effetto opposto, con i massimi di assorbimento e di emissione shiftati batocromicamente ( $\lambda_{abs} = 540$  nm;  $\lambda_{em} = 656$  nm).

Completato lo studio sui leganti C^N a struttura 1-fenil-3,4-diidroisochinolinica, sono state esplorate le potenzialità dei legandi N^O a struttura 1-carbossi-(3,4-diidro)isochinolinica, sempre ispirati alla dopamina. E' stata messa a punto una procedura sintetica che ha permesso di ottenere i legandi in buona resa; questa tipologia di legandi è stata quindi testata sia nella formazione di complessi neutri dell'iridio(III), sia nella formazione di complessi ionici del rutenio(II).

I complessi sintetizzati sono stati quindi sottoposti a completa caratterizzazione strutturale mediante analisi NMR e ne sono state studiate le loro proprietà ottiche mediante spettroscopia di assorbimento e di emissione. Da quest'indagine comparativa è emerso che: a) come atteso, il profilo degli spettri di assorbimento dei complessi dell'iridio(III) e del rutenio(II) sono marcatamente diversi, con massimi che nel primo caso raggiungono i 480 nm e che nel secondo caso si estendono fino ai 600 nm; b) la differente delocalizzazione degli elettroni  $\pi$  sullo scheletro eterociclico induce un cambiamento dei profili di assorbimento e di emissione dei relativi complessi, che risulta molto più marcato nel caso del rutenio rispetto all'iridio.

Nel complesso, tutti i complessi sintetizzati mostrano proprietà opto-elettroniche di rilevante interesse e se ne suggerisce l'impiego come materiali elettroluminescenti in dispositivi OLED per testarne le potenzialità.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. B. P. Sullivan, D. J. Salmon and T. J. Meyer, *Inorganic Chemistry*, 1978, 17, 3334-3341.
2. Cho, Yang-Jin, et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* (2016).

## 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
PVK	polivinilcarbazolo

## 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 58 pubblicazioni (H-index 19, >800 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 il design e la sintesi di materiali elettroluminescenti per applicazioni in dispositivi OLED, 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.

La Dr **Valeria Criscuolo** nel 2013 ha conseguito la laurea in scienze chimiche presso l'Università di Napoli Federico II e nel 2017 il titolo di Ph.D. in scienze chimiche presso la stessa università. La sua attività di ricerca è inerente allo sviluppo di procedure sintetiche per la fabbricazione di dispositivi opto-elettronici eco- e bio-compatibili.

La Dr **Carmela Tania Prontera** è laureata in scienze chimiche e svolge 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 sua attività di ricerca è inerente allo sviluppo di procedure sintetiche per la fabbricazione di dispositivi OLED eco- e bio-compatibili.