



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi e proprietà foto-fisiche di complessi luminescenti ottenuti con leganti β -dichetonici estratti da piante della famiglia delle Zingiberaceae: nuove procedure di sintesi

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



Università degli Studi di
Napoli Federico II

SINTESI E PROPRIETÀ FOTO-FISICHE DI COMPLESSI LUMINESCENTI OTTENUTI CON LEGANTI β -DICHETONICI ESTRATTI DA PIANTE DELLA FAMIGLIA DELLE ZINGIBERACEAE:
NUOVE PROCEDURE DI SINTESI

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

Dicembre2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2018

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: a.1 Architetture impiantistiche ibride per la climatizzazione degli edifici

Responsabile del Progetto: Giovanni Puglisi, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Sintesi e proprietà foto-fisiche di complessi luminescenti ottenuti con leganti β -dichettonici estratti da piante della famiglia delle Zingiberaceae: nuove procedure di sintesi"*

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 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE.....	8
2.1 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE DEI LIGANDI B-DICHETONICI FUNZIONALIZZATI CON ACIDO OLEICO (9, 10).....	8
2.2 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE DEI COMPLESSI DELL'IRIDIO(III) 11 E 12 OTTENUTI CON I LIGANDI B-DICHETONICI FUNZIONALIZZATI (9 E 10)	1ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.
2.3 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE DELLA 1,10 -FENANTROLINA FUNZIONALIZZATA CON 1 -BROMO-N-UNDECANO (14)... ..	24
2.4 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE DEL COMPLESSO DELLO ZINCO(II) CON IL LIGANDO 13	27
2.5 ANALISI DELLE PROPRIETÀ FOTO-FISICHE DEI COMPLESSI DELL'IRIDIO(III) 11 E 12	29
3 CONCLUSIONI.....	31
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	32
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	32

Sommario

Nell'ambito del triennio 2015-2017 il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II (DSC – UniNA) ha svolto un'attività di ricerca mirata al design, sintesi e caratterizzazione di nuovi materiali elettroluminescenti per applicazioni in dispositivi OLED da integrare nelle smart windows. In particolare l'attività del DSC – UniNA è stata rivolta alla ricerca di materiali bio-compatibili ed eco-sostenibili, ottenuti a partire da composti naturali o ispirati ad essi.

Nell'annualità 2017, in particolare, sono stati preparati complessi dell'iridio(III) e dello zinco(II) con due ligandi β -dichetonici di origine naturale, la curcumina e il 6-deidrogingerdione. Ben noti per le loro proprietà antiossidanti, antinfiammatorie e antitumorali, la curcumina si rinviene nel rizoma della *Curcuma longa* ed è il componente principale della curcuma, e il 6-deidrogingerdione si rinviene nel rizoma della *Zingiber officinale* ed è il componente principale dello zenzero.

Sia i dati ottenuti dall'analisi delle proprietà opto-elettroniche che le prestazioni dei dispositivi OLED fabbricati, avevano messo in evidenza le potenzialità di questa tipologia di complessi di nuova sintesi come materiale emettitore. Tuttavia la modesta solubilità di questi complessi aveva indirizzato la ricerca verso la progettazione di modifiche strutturali che non influissero sulle proprietà opto-elettroniche e sulle prestazioni nei dispositivi OLED, ma che andassero a migliorarne la solubilità per agevolare lo stadio di processing del dispositivo.

In questo ultimo trimestre sono state messe a punto delle procedure sintetiche per inserire catene alifatiche sulla curcumina e sul 6-deidrogingerdione, al fine di ottenere complessi maggiormente solubili. Come catena alifatica è stato selezionato l'acido oleico, per poter rispondere ai requisiti di bio- ed eco-compatibilità dei complessi sintetizzati.

Sia i ligandi β -dichetonici che i relativi complessi con l'iridio(III) sono stati sintetizzati in buone rese e su larga scala e sono stati sottoposti a caratterizzazione spettroscopica. E' stata inoltre eseguita l'analisi delle proprietà foto-fisiche sia in soluzioni diluite che su film sottile mediante spettroscopia UV-visibile e di emissione. Ne è emerso che i due complessi presentano un'emissione verde (512 nm e 520 nm) ed efficienze quantiche che raggiungono il 2.5%. I complessi sintetizzati mostrano proprietà opto-elettroniche di rilevante interesse ed esibiscono una migliore solubilità in solvente organico, pertanto se ne suggerisce l'impiego come materiali elettroluminescenti in dispositivi OLED per testarne le potenzialità.

Per quanto riguarda la sintesi di complessi con metalli bio-compatibili, seguendo un approccio analogo è stata sintetizzata una 9,10-fenantrolina funzionalizzata con una catena alifatiche mediante reazione con l'1-bromo-*n*-undecano; questa è stata impiegata per preparare il relativo complesso con lo zinco(II). In esperimenti futuri, questo complesso sarà trattato con i ligandi β -dichetonici precedentemente sintetizzati per ottenere complessi luminescenti di potenziale interesse per applicazioni in dispositivi OLED.

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 smartwindows 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 elettroluminescenti 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 2017/2018 qui riportata è stata incentrata sulla sintesi e caratterizzazione di complessi dell'iridio(III) e dello zinco(II) con due ligandi β -dichetonici di origine naturale, la curcumina e il 6-deidrogingerdione. Ben noti per le loro proprietà antiossidanti, antinfiammatorie e antitumorali,^{1,2} la curcumina si rinviene nel rizoma della *Curcuma longa* ed è il componente principale della curcuma, e il 6-deidrogingerdione si rinviene nel rizoma della *Zingiber officinale* ed è il componente principale dello zenzero (Figura 1).

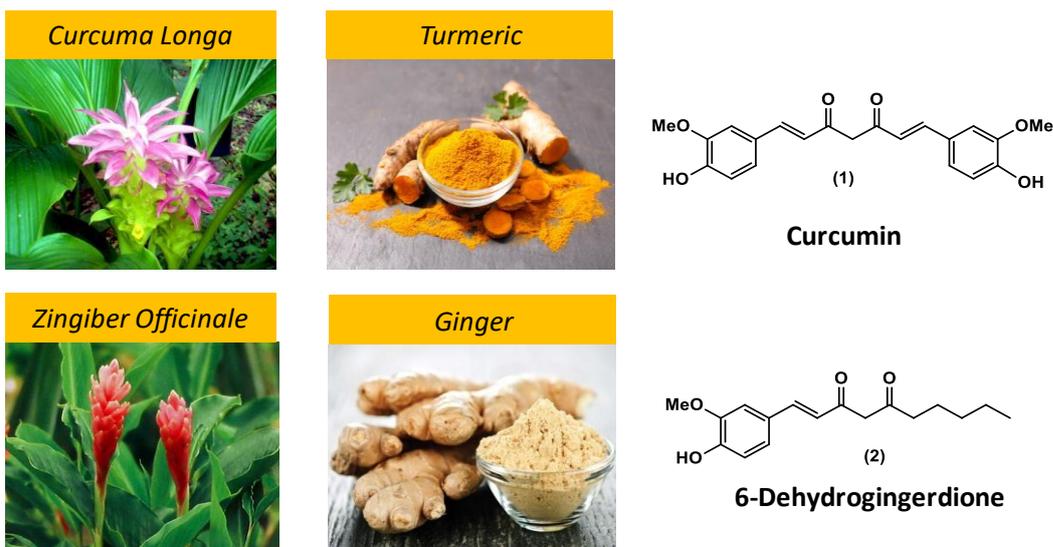


Figura 1. Leganti β -dichetonici naturali selezionati per la sintesi dei complessi dell'iridio(III) e dello zinco(II).

Grazie all'equilibrio tra la forma di chetonica e la forma cheto-enolica (Figura 2), sia la curcumina che il 6-deidrogingerdione possono essere impiegati come leganti ancillari di tipo $O^{\wedge}O$ strettamente correlati all'acetilacetone, già ampiamente noto in letteratura come legante in complessi caratterizzati da un'intensa fotoluminescenza (Figura 3).³



Figura 2. Tautomeria cheto-enolica della curcumina.

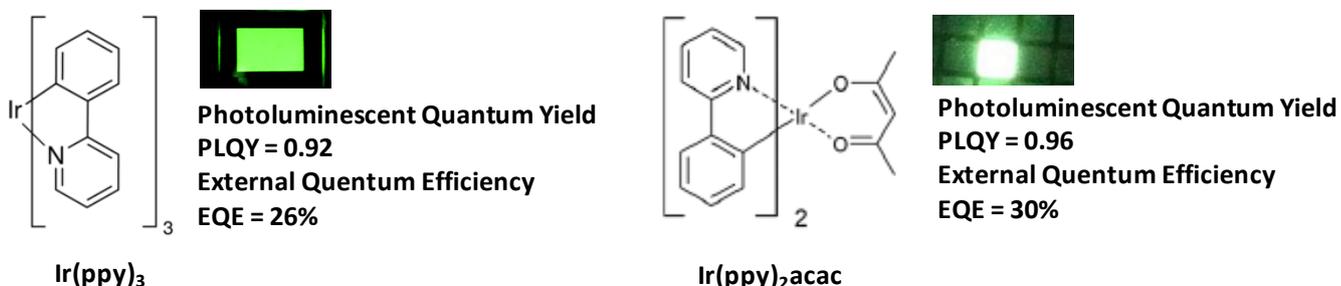


Figura 3. Confronto delle prestazioni dei dispositivi OLED fabbricati utilizzando Ir(ppy)₃- e Ir(ppy)₂acac- come materiali emettitori.

Sulla base di tali presupposti, nella precedente annualità è stata studiata la possibilità di sfruttare la funzionalità cheto-enolica dei leganti 1 e 2 per sintetizzare i complessi dell'iridio(III) e dello zinco(II) riportati in Figura 4 (3-8).

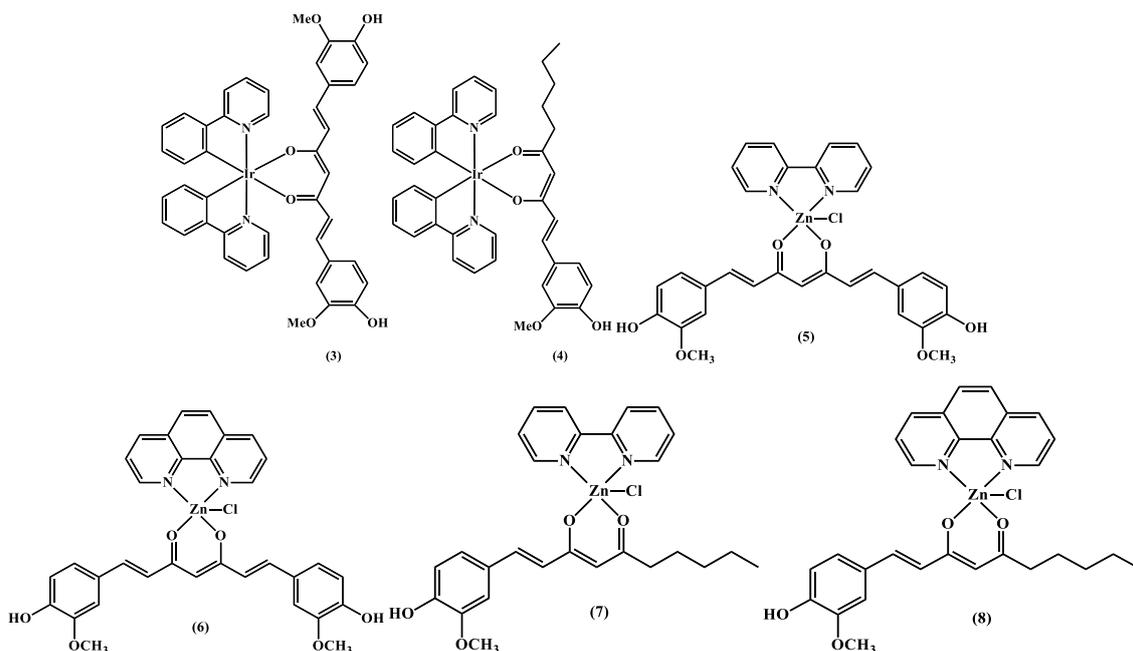
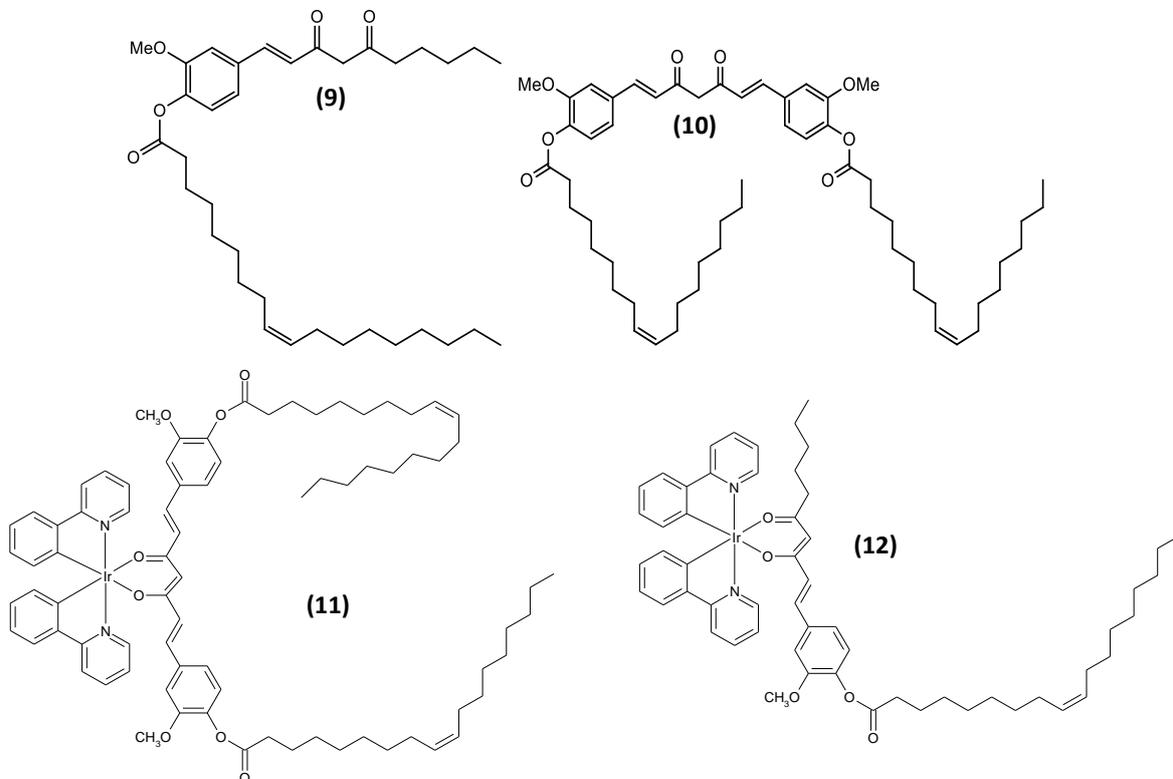


Figura 4. Complessi di metalli di transizione sintetizzati.

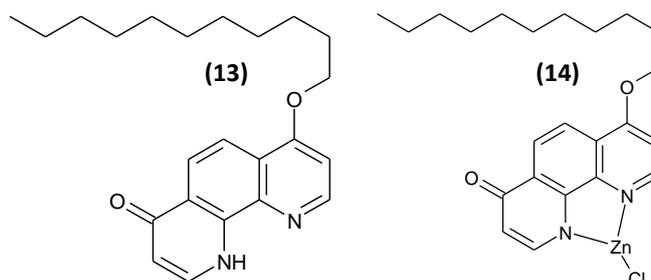
Sia i dati ottenuti dall'analisi delle proprietà opto-elettroniche che le prestazioni dei dispositivi OLED fabbricati, avevano messo in evidenza le potenzialità di questa tipologia di complessi di nuova sintesi come materiale emettitore. Tuttavia la modesta solubilità di questi complessi aveva indirizzato la ricerca verso la progettazione di modifiche strutturali che non influissero sulle proprietà opto-elettroniche e sulle prestazioni nei dispositivi OLED, ma che andassero a migliorarne la solubilità per agevolare lo stadio di processing del dispositivo.

In questo ultimo trimestre sono state messe a punto delle procedure sintetiche per inserire catene alifatiche sulla curcumina e sul 6-deidrogingerdione, al fine di ottenere complessi maggiormente solubili. Come catena alifatica è stato selezionato l'acido oleico, per poter rispondere ai requisiti di bio- ed eco-compatibilità dei complessi sintetizzati.

Sia i ligandi **(9-10)** che i relativi complessi con l'iridio(III) **(11-12)** sono stati sintetizzati in buone rese e su larga scala e sono stati sottoposti a caratterizzazione spettroscopica. E' stata inoltre eseguita l'analisi delle proprietà foto-fisiche sia in soluzioni diluite che su film sottile mediante spettroscopia UV-visibile e di emissione.



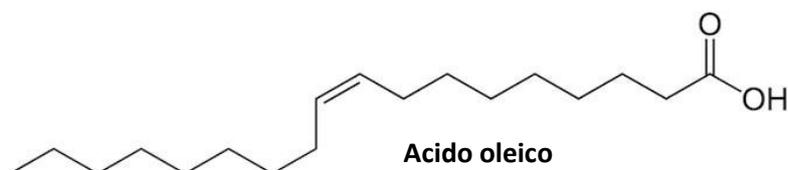
Per quanto riguarda la sintesi di complessi con metalli bio-compatibili, seguendo un approccio analogo è stata sintetizzata una 9,10-fenantrolina funzionalizzata con una catena alifatica mediante reazione con l'1-bromo-n-undecano **(13)**; questa è stata impiegata per preparare il relativo complesso con lo zinco(II) **(14)**. In esperimenti futuri, il complesso 14 sarà trattato con i ligandi **9 e 10** per ottenere complessi luminescenti di potenziale interesse per applicazioni in dispositivi OLED.



2 Sintesi e caratterizzazione strutturale

2.1 Sintesi e caratterizzazione strutturale dei ligandi β -dichetonici funzionalizzati con acido oleico (9, 10)

Al fine di migliorare la solubilità dei complessi dell'iridio(III) con ligandi β -dichetonici di origine naturale, questi ultimi sono stati funzionalizzati con catene alifatiche lunghe. Per poter rispondere ai requisiti di bio- ed eco-compatibilità dei complessi sintetizzati, la curcumina (**1**) e il 6-deidrogeningerdione (**2**) sono stati funzionalizzati con l'acido oleico.



A tale scopo è stata effettuata una reazione di sostituzione nucleofila acilica trattando **1** e **2** con 2.5 (per **1**) o 1.5 (per **2**) equivalenti molarli del cloruro dell'acido oleico, in presenza di trietilammina a basse temperature e in atmosfera di argon. La reazione ha portato all'isolamento in buone rese dei prodotti desiderati, **10** a partire da **1** (Figura 5) e **9** a partire da **2** (Figura 6).

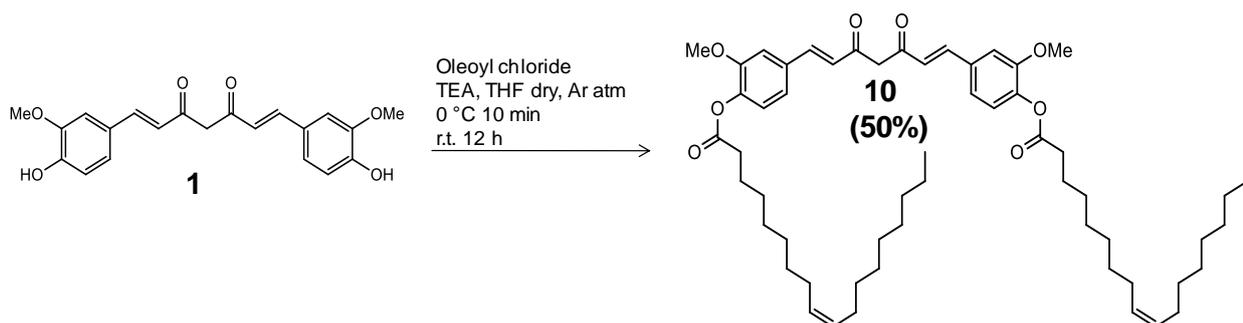


Figura 5. Procedura sintetica per la preparazione di 10 a partire da 1.

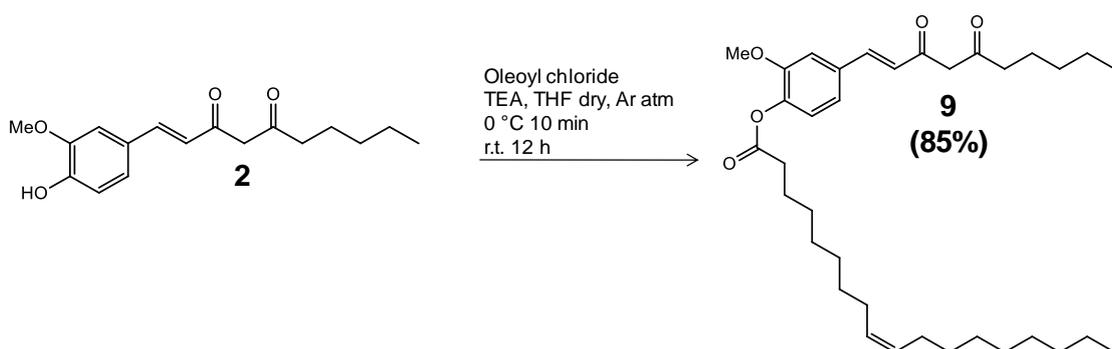


Figura 6. Procedura sintetica per la preparazione di 9 a partire da 2.

La purificazione dei due ligandi è stata effettuata mediante estrazione con una soluzione acquosa di cloruro di ammonio e acetato di etile seguita da cromatografia liquida su gel di silice.

L'identità di **9** e **10** è stata confermata dalla spettroscopia NMR mono- e bidimensionale. In dettaglio, lo spettro ^1H NMR di **9** registrato in CDCl_3 (Figura 7) mostra tre segnali a 7.05, 7.10 e 7.14 ppm relativi al sistema di tipo ABX dell'anello aromatico, due doppietti a 7.57 e 6.44 accoppiati con una J trans (16 Hz) dovuti ai protoni del doppio legame, un singoletto a 5.67 ppm e un singoletto slargato a 15.50 ppm

attribuibile ai protoni della funzionalità cheto-enolica, un multipletto a 5.37 relativo ai protoni olefinici in cis dell'acido oleico, un singoletto a 3.88 ppm dovuto ai protoni del gruppo metossilico, due tripletti a 2.60 e 2.32 ppm relativi ai protoni dei metileni dell'acido oleico e del gingerdione in alfa al gruppo carbonilico, e un insieme di segnali nella regione a campi alti dovuti ai protoni delle catene alifatiche del 6-deidrogingerdione e dell'acido oleico.

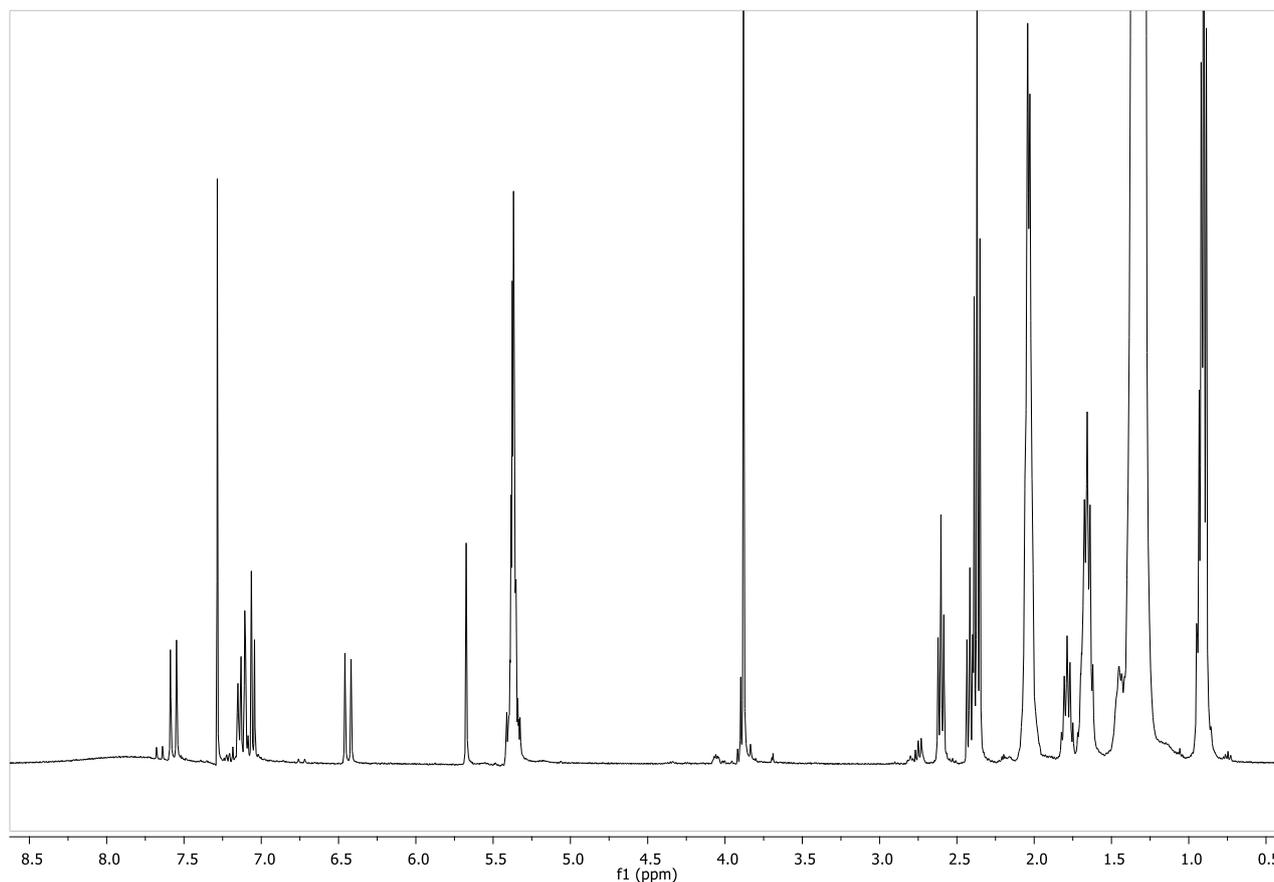


Figura 7. Spettro ^1H NMR (CDCl_3) del ligando 9.

Lo spettro ^{13}C NMR (Figura 8) mostra la presenza di dieci segnali nella regione 110-155 ppm, tre segnali a 100.8, 176.7 e 201.3 ppm dovuti ai carboni della funzionalità cheto-enolica e un segnale a 171.7 relativo al carbonio del gruppo estereo dell'oleico, un segnale a 55.9 ppm dovuto al gruppo $-\text{OCH}_3$ e un set di segnali nella regione 10-45 ppm dovuti ai carboni delle catene alifatiche del 6-deidrogingerdione e dell'acido oleico.

Sulla base anche degli spettri $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY (Figura 9), $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ HSCQ (Figura 10) e $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ HMBC (Figura 11), è stato possibile confermare la struttura del ligando 9.

Lo spettro ^1H NMR di **10** registrato in CDCl_3 (Figura 12) mostra tre segnali a 7.07, 7.14 e 7.18 ppm relativi al sistema di tipo ABX dell'anello aromatico, due doppietti a 7.64 e 6.59 accoppiati con una J trans (16 Hz) dovuti ai protoni del doppio legame, un singoletto a 5.88 ppm e un singoletto slargato a 15.85 ppm attribuibile ai protoni della funzionalità cheto-enolica, un multipletto a 5.37 relativo ai protoni olefinici in cis dell'acido oleico, un singoletto a 3.89 ppm dovuto ai protoni del gruppo metossilico, un tripletto a 2.61 ppm relativo ai protoni del metilene dell'acido oleico in alfa al gruppo estereo e un insieme di segnali nella regione a campi alti dovuti ai protoni della catena alifatica dell'acido oleico.

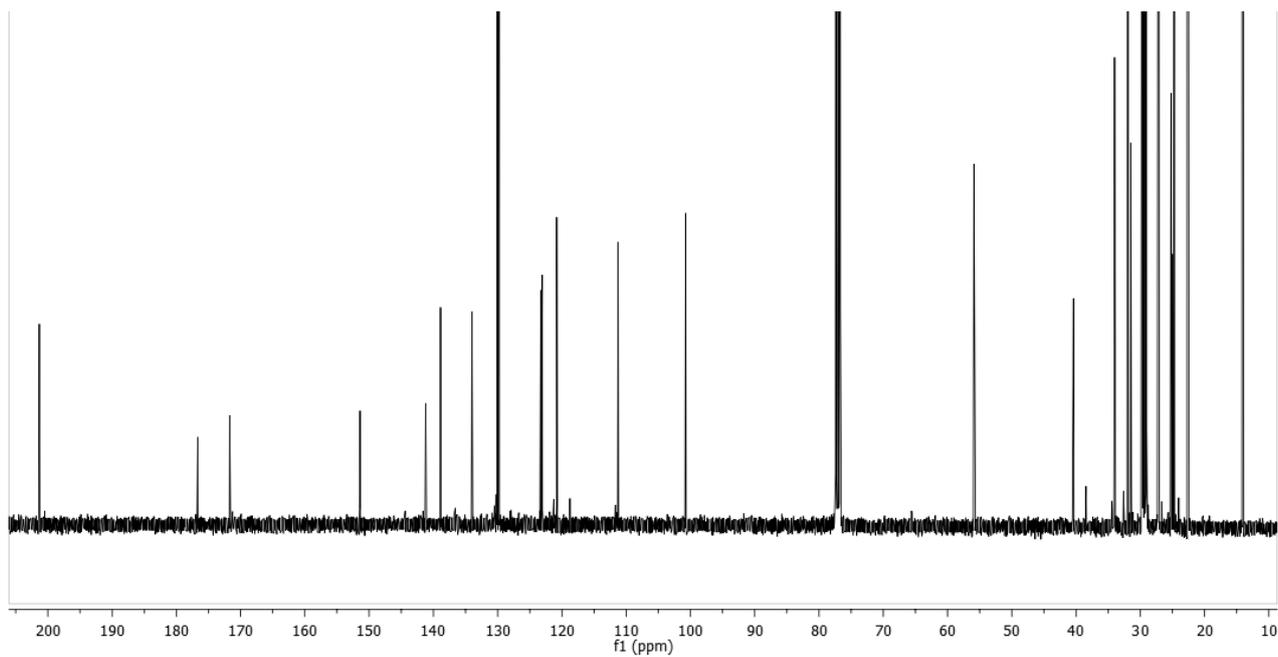


Figura 8. Spettro ^{13}C NMR (CDCl_3) del ligando 9.

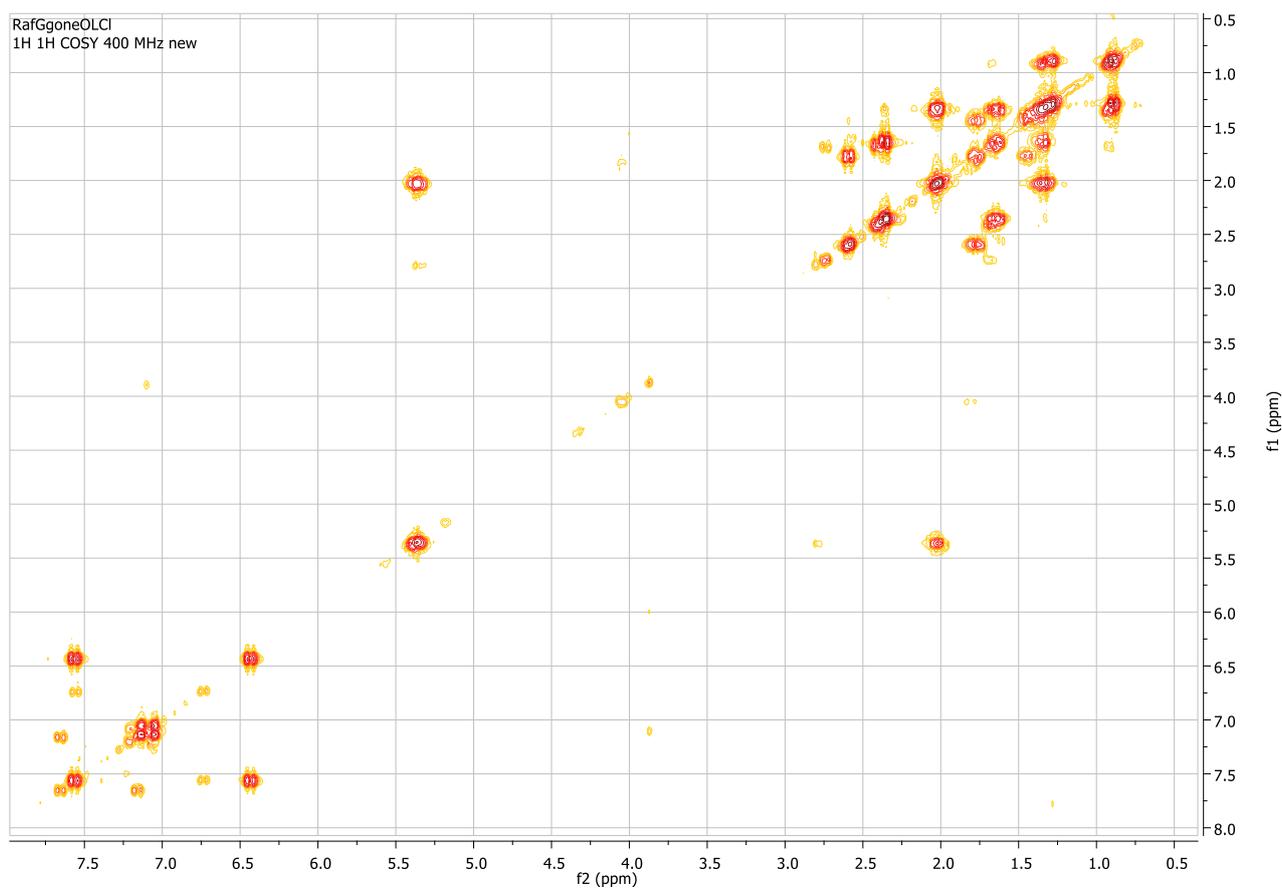


Figura 9. Spettro ^1H , ^1H COSY (CDCl_3) del ligando 9.

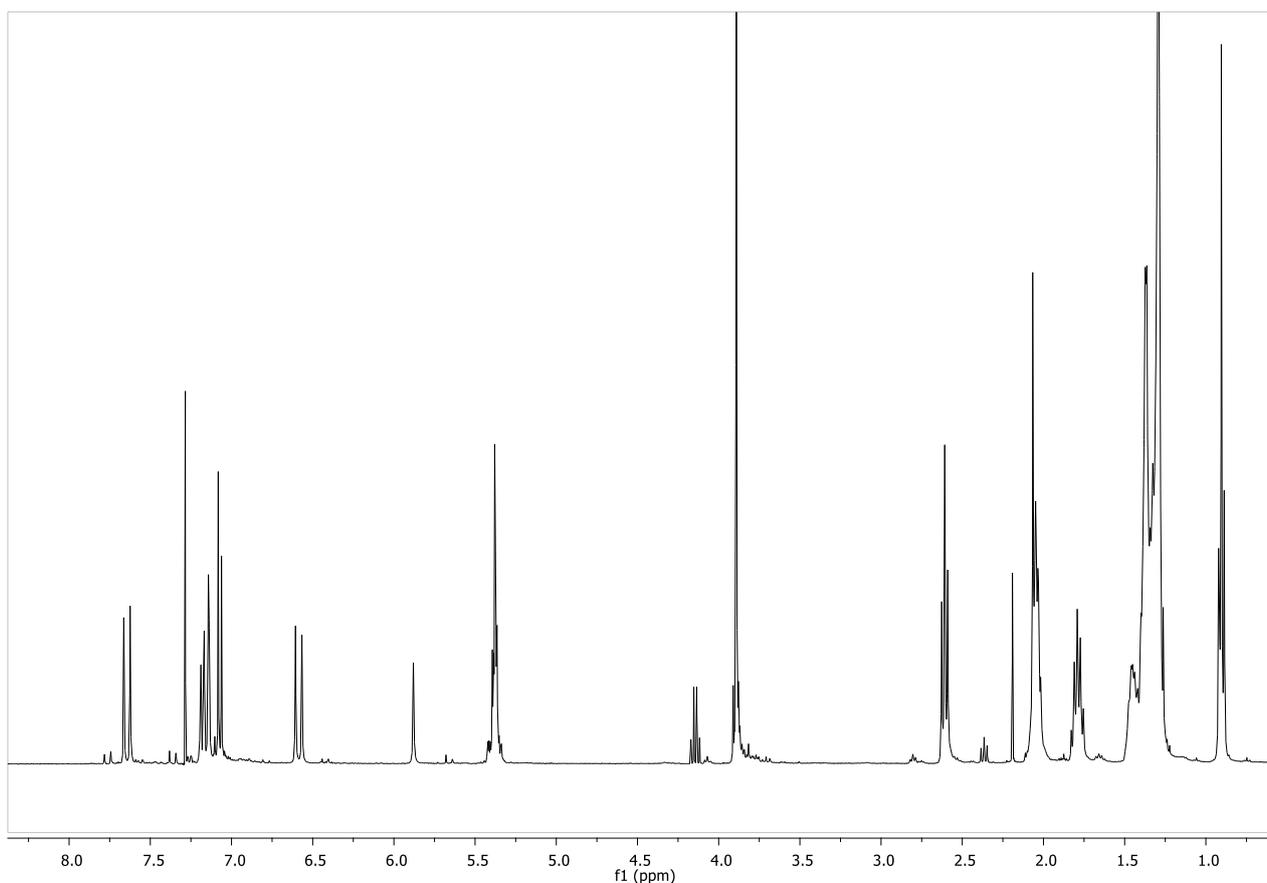


Figura 12. Spettro ^1H NMR (CDCl_3) del ligando 10.

Lo spettro ^{13}C NMR (Figura 13) mostra la presenza di dieci segnali nella regione 110-155 ppm, due segnali a 101.8 e 183.1 ppm dovuti ai carboni della funzionalità cheto-enolica e un segnale a 171.6 relativo al carbonio del gruppo estereo dell'oleico, un segnale a 55.9 ppm dovuto al gruppo $-\text{OCH}_3$ e un set di segnali nella regione 10-40 ppm dovuti ai carboni della catena alifatica dell'acido oleico.

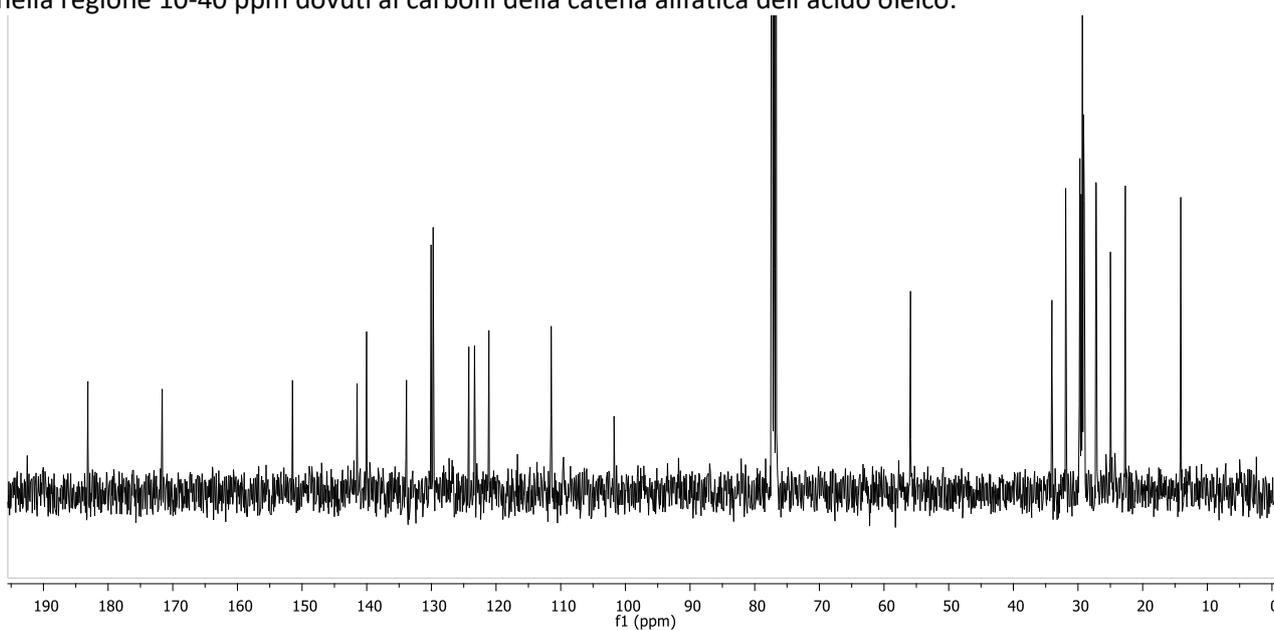


Figura 13. Spettro ^{13}C NMR (CDCl_3) del ligando 10.

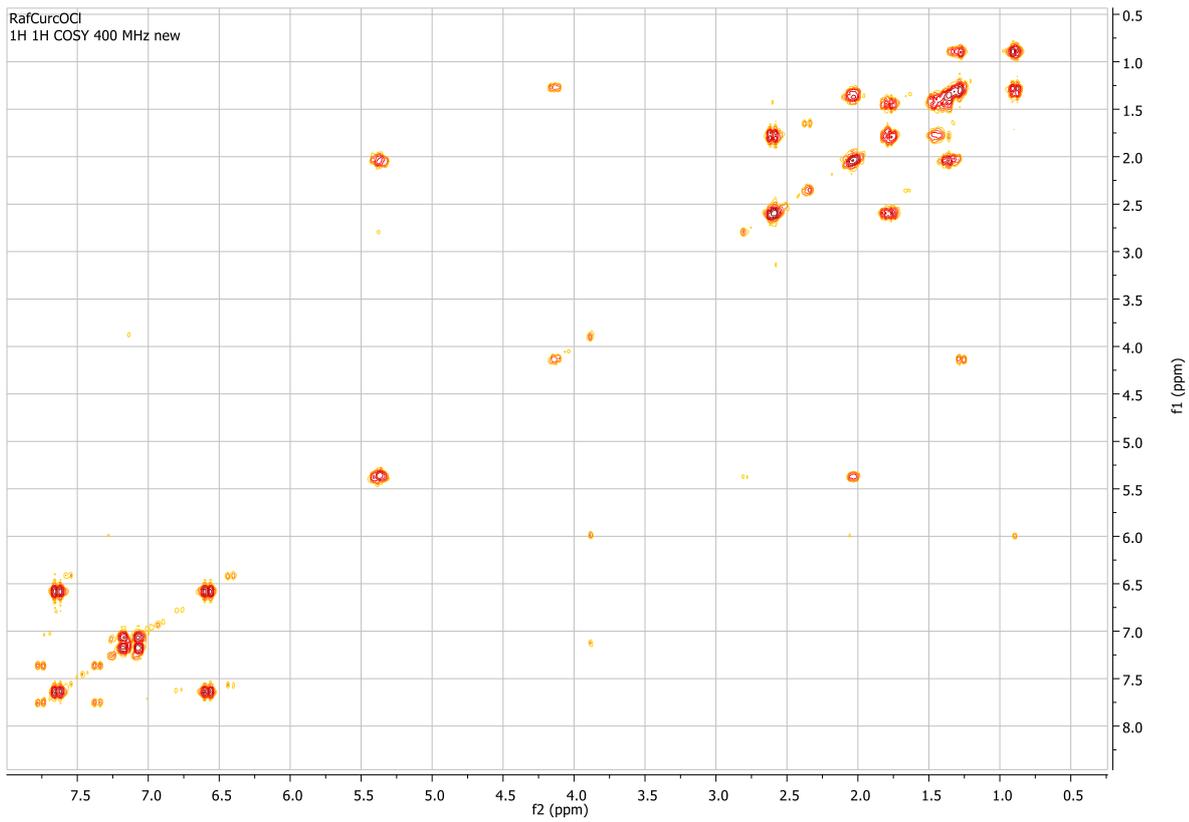


Figura 14. Spettro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY (CDCl_3) del ligando 10.

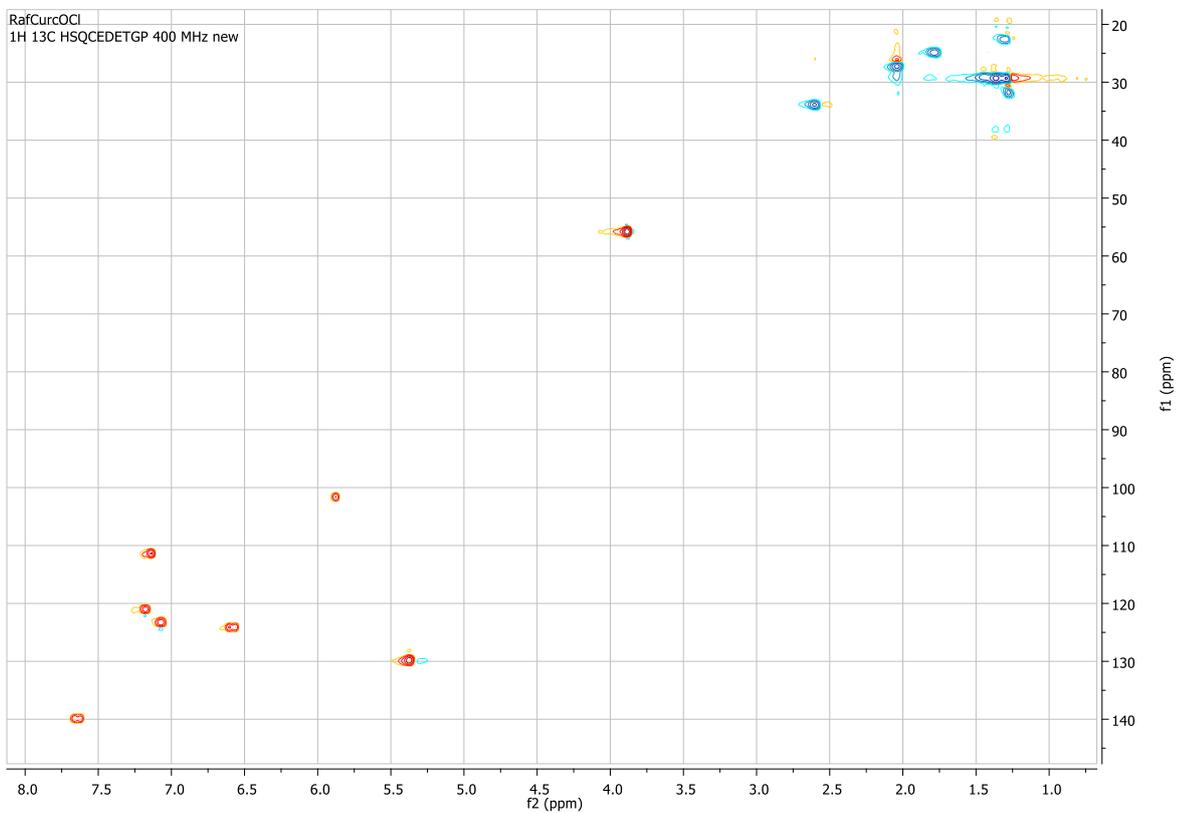


Figura 15. Spettro $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ HSQC (CDCl_3) del ligando 10.

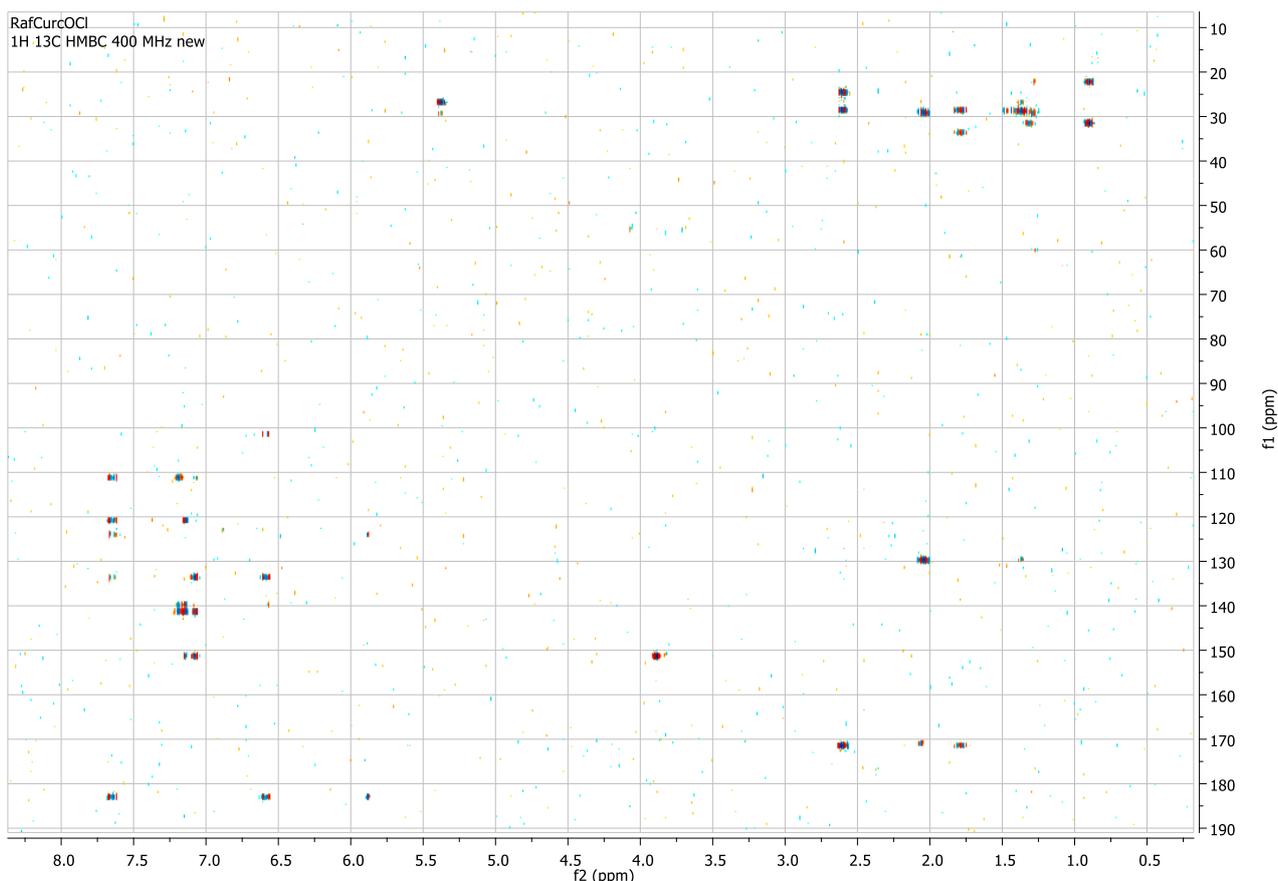


Figura 16. Spettro ^1H , ^{13}C HMBC (CDCl_3) del ligando **10**.

Sulla base anche degli spettri ^1H , ^1H COSY (Figura 14), ^1H , ^{13}C HSCQ (Figura 15) e ^1H , ^{13}C HMBC (Figura 16), è stato possibile confermare la struttura del ligando **10**.

A supporto delle assegnazioni delle strutture dei ligandi **9** e **10** anche i dati emersi dagli spettri di massa, eseguiti in modalità MALDI. Nel caso del ligando **9** (Figura 17), lo spettro mostra i picchi degli ioni pseudomolecolari $[\text{M}+\text{H}]^+$, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ e $[\text{M}+\text{K}]^+$ a m/z 555.43, 577.43 e 593.40, rispettivamente.

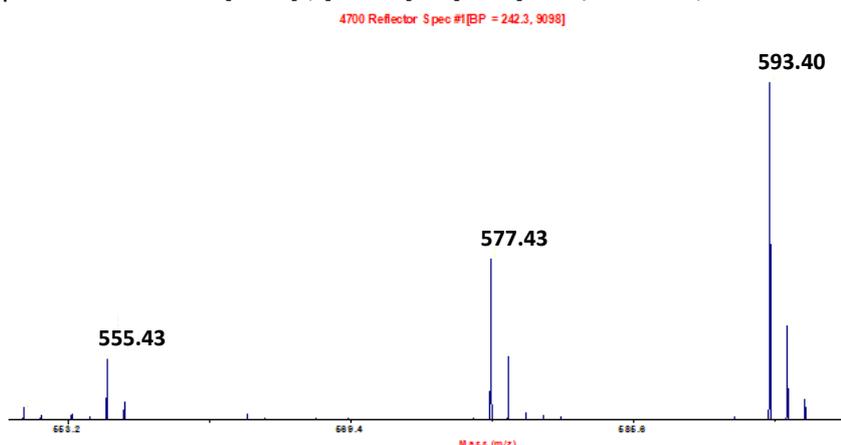


Figura 17. Spettro MALDI-MS del ligando **9**.

Nel caso del ligando **10** (Figura 18), lo spettro mostra il picco dello ione pseudomolecolari $[\text{M}+\text{H}]^+$ a m/z 897.25.

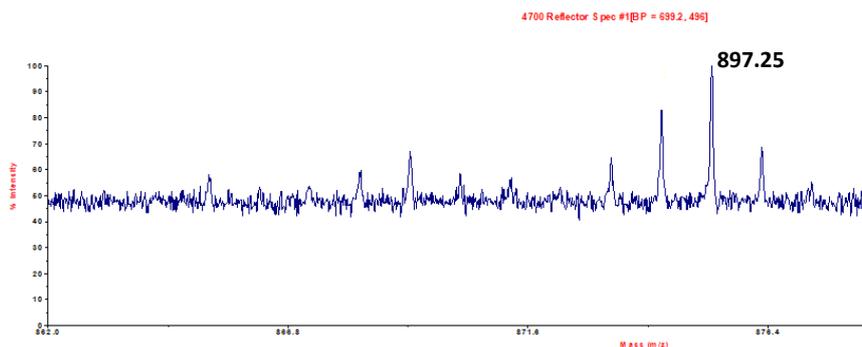


Figura 18. Spettro MALDi-MS del ligando 10.

2.2 Sintesi e caratterizzazione strutturale dei complessi dell'iridio(III) 11 e 12 ottenuti con i ligandi β -dichetonici funzionalizzati (9 e 10)

Una volta ottenuti i ligandi **9** e **10**, il passaggio successivo è stato quello di sintetizzare i relativi complessi dell'iridio(III) **11** e **12** mostrati in Figura 19.

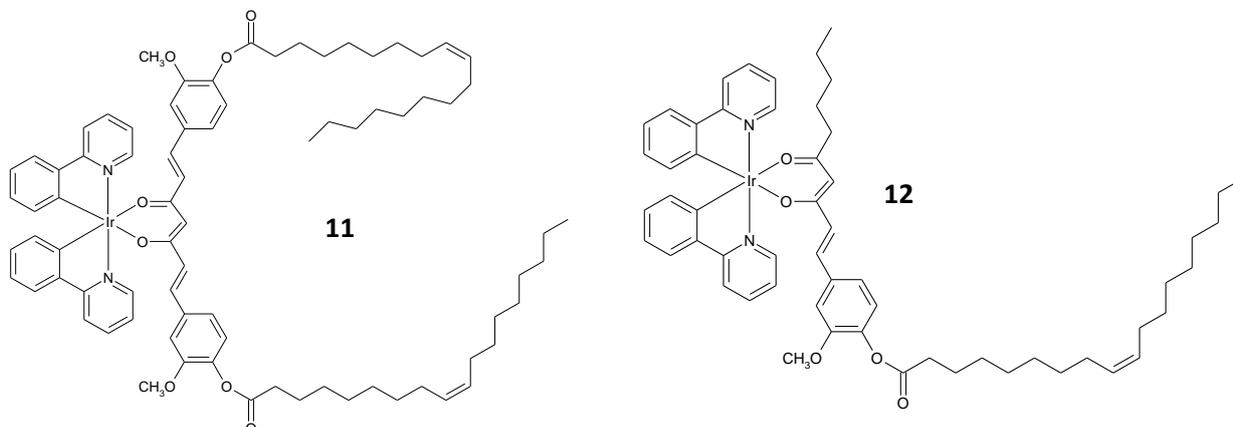


Figura 19. Complessi dell'iridio(III) sintetizzati con i leganti 9 e 10.

A tale scopo è stata messa a punto una procedura che prevede la formazione iniziale del complesso dinucleare $[\text{IrppyCl}]_2$ a partire dal tricloruro di iridio e dalla 2-fenilpiridina (ppy) come mostrato in Figura 20.

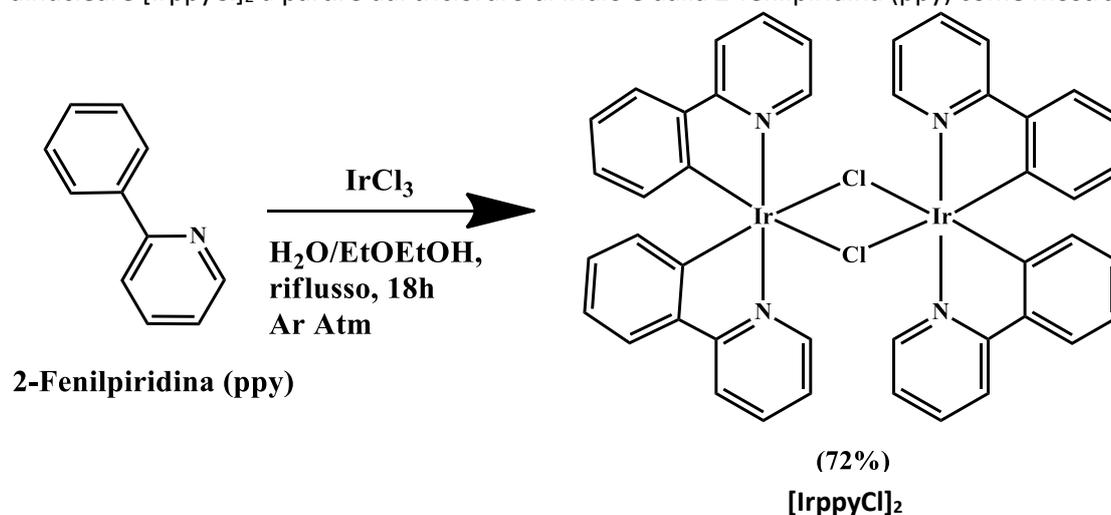


Figura 20. Sintesi del complesso dinucleare $[\text{IrppyCl}]_2$.

Il complesso $[\text{IrppyCl}]_2$ è stato isolato come solido giallo mediante filtrazione e la sua identità e purezza sono state verificate confrontando i dati $^1\text{H NMR}$ con quelli riportati in letteratura.

Seguendo una procedura riportata in letteratura,⁴ l'inserzione dei ligandi β -dichetonici è avvenuta trattando una soluzione del complesso $[\text{IrppyCl}]_2$ in diclorometano con una soluzione del ligando in etanolo in presenza della base tetrabuttilammonio idrossido (Bu_4NOH) in condizioni di riflusso e in atmosfera inerte (Figura 21 e 22).

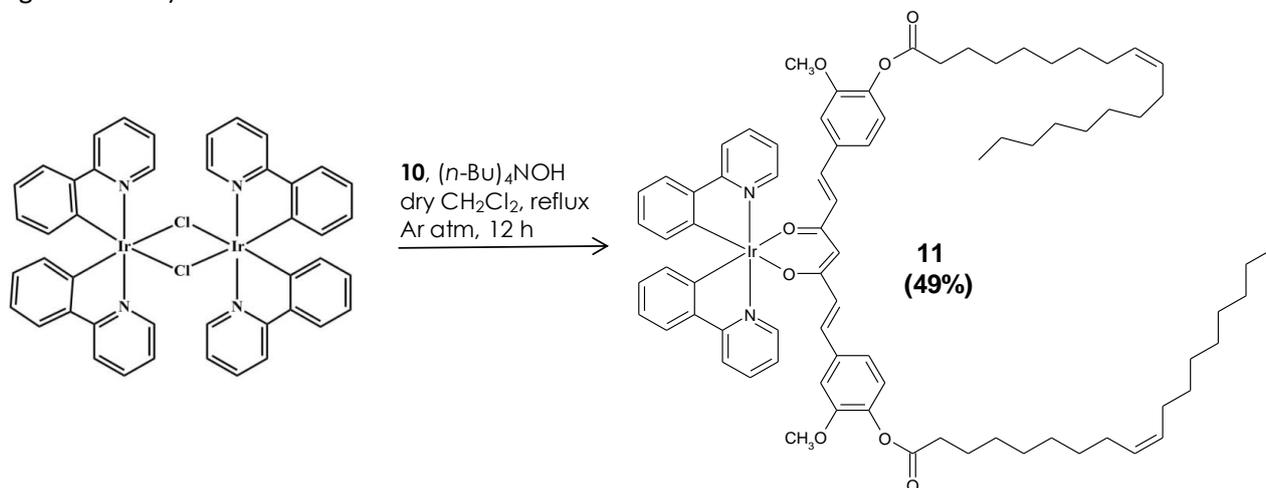


Figura 21. Sintesi del complesso 11.

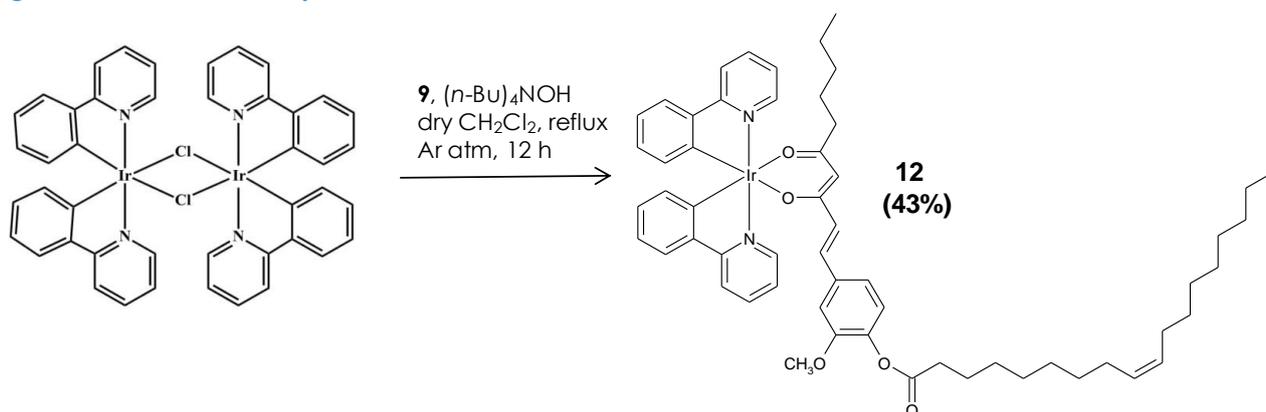


Figura 22. Sintesi del complesso 12.

In entrambi i casi, la miscela di reazione grezza è stata sottoposta a cromatografia liquida su gel di silice che ha consentito l'isolamento del complesso **11** in forma pura con una resa del 49%, e di una miscela di isomeri del complesso **12** (resa 43%), che differiscono per la diversa orientazione del legante β -dichetonico rispetto alle due 2-fenilpiridine. I complessi sono stati sottoposti a caratterizzazione spettroscopica.

Lo spettro $^1\text{H NMR}$ del complesso **11**, registrato in CDCl_3 (Figura 23), mostra nella regione compresa tra 8.7 e 6.2 ppm una serie di segnali relativi ai protoni delle due unità di 2-fenilpiridina magneticamente equivalenti, ai protoni olefinici e aromatici dell'unità di curcumina e ai protoni olefinici dell'unità di acido oleico. La presenza del singoletto a 5.82 ppm e la scomparsa del singoletto slargato a 15 ppm confermano che la funzionalità cheto-enolica della curcumina è coinvolta nella chelazione del metallo.

La presenza di un singolo pattern di risonanze (otto segnali) relativo alle due unità di fenilpiridina suggerisce che i due ligandi C^*N sono posizionati in una configurazione *trans*.

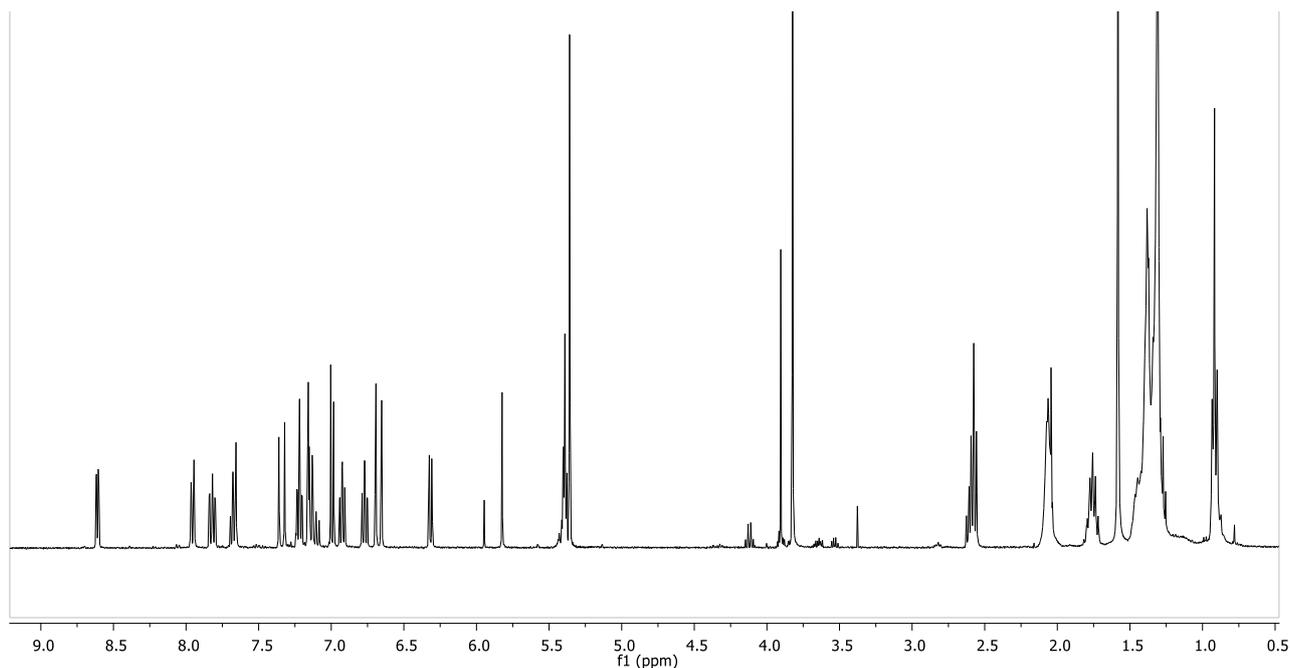


Figura 23. Spettro ^1H NMR (CDCl_3) del complesso 11.

L'ipotesi strutturale è stata supportata anche: a) dallo spettro ^{13}C NMR, che mostra i segnali relativi ai carboni delle due unità di 2-fenilpiridina, della curcumina e dell'acido oleico (Figura 24); b) dall'analisi degli spettri bidimensionali ^1H , ^1H COSY (Figura 25), ^1H , ^1H NOESY (Figura 26), ^1H , ^{13}C HSQC (Figura 27) e ^1H , ^{13}C HMBC (Figura 28); c) dallo spettro di massa registrato in modalità MALDI che mostra il picco dello ione pseudomolecolare $[\text{M}+\text{H}]^+$ a m/z 1396.79 (Figura 29).

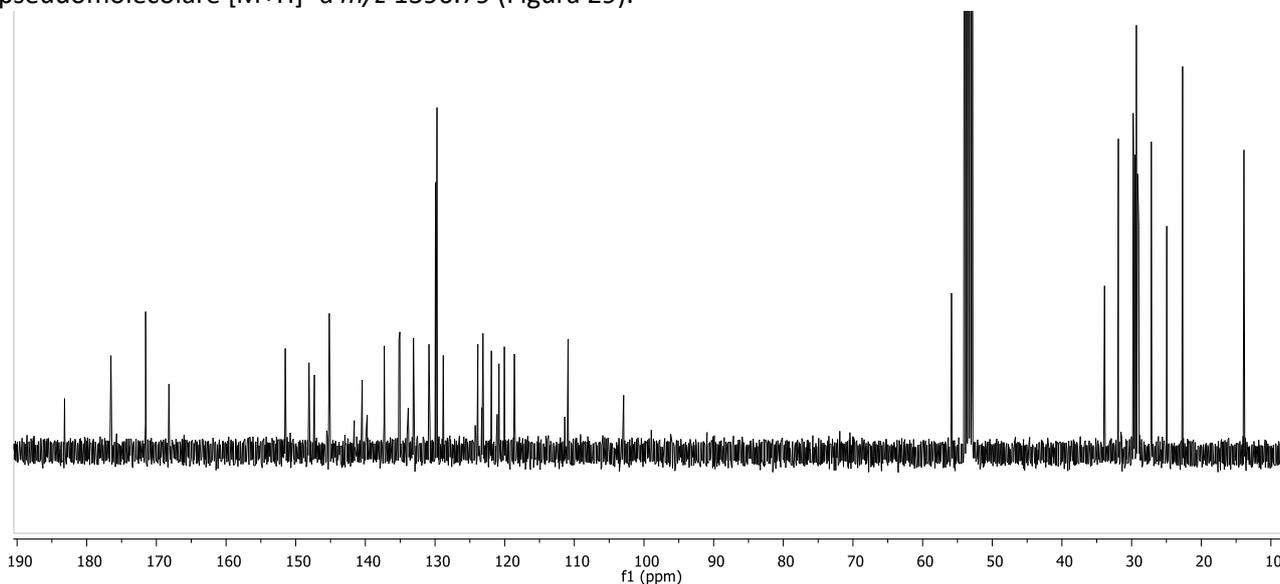


Figura 24. Spettro ^{13}C NMR (CDCl_3) del complesso 11.

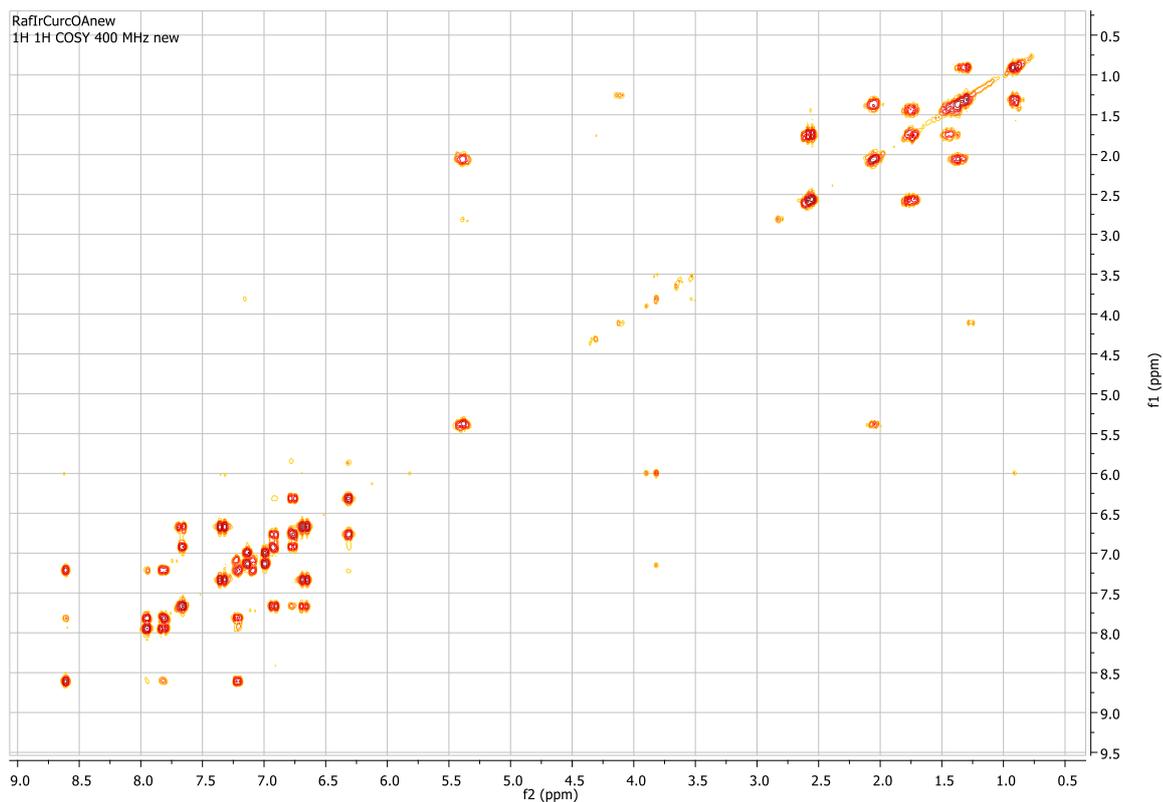


Figura 25. Spettro ¹H,¹H COSY (CDCl₃) del complesso 11.

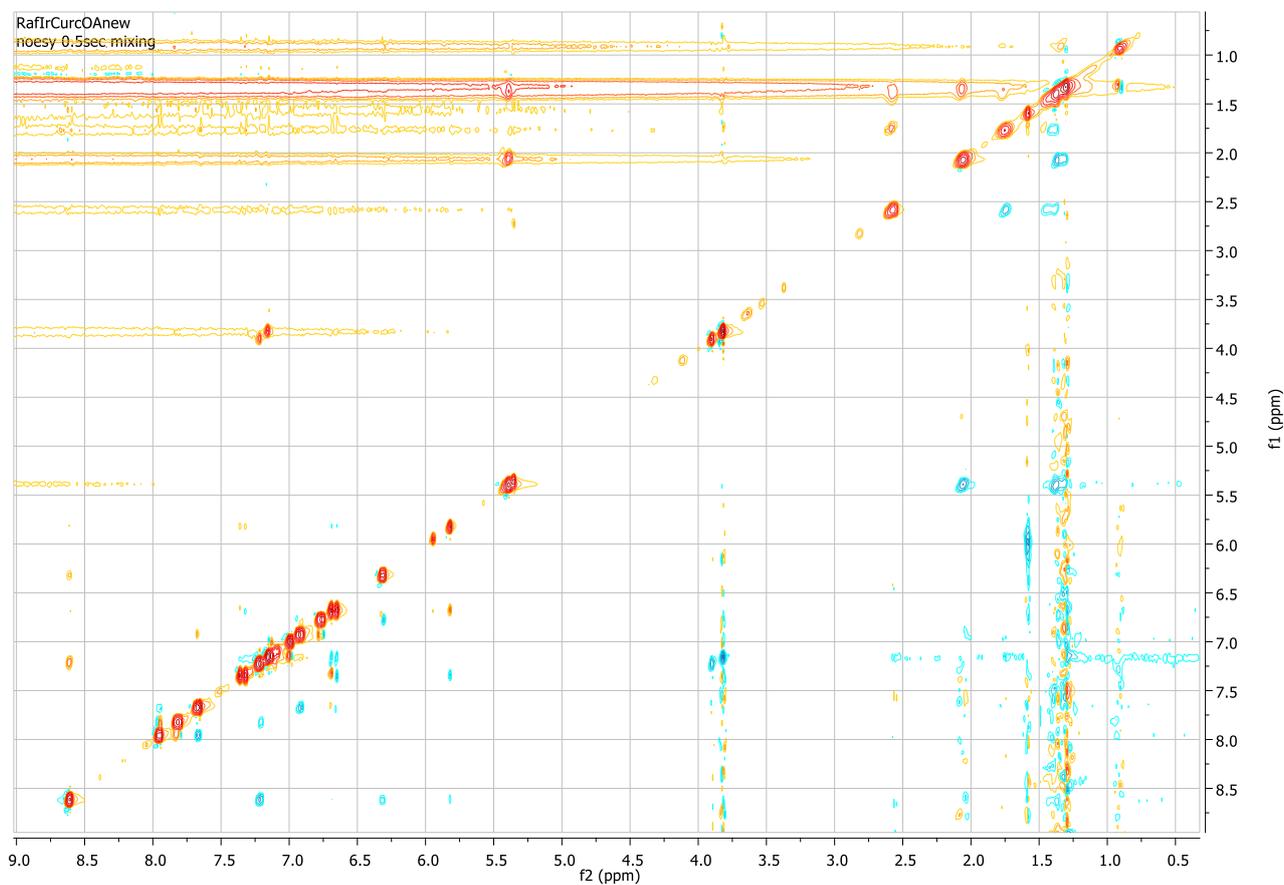


Figura 26. Spettro ¹H,¹H NOESY (CDCl₃) del complesso 11.

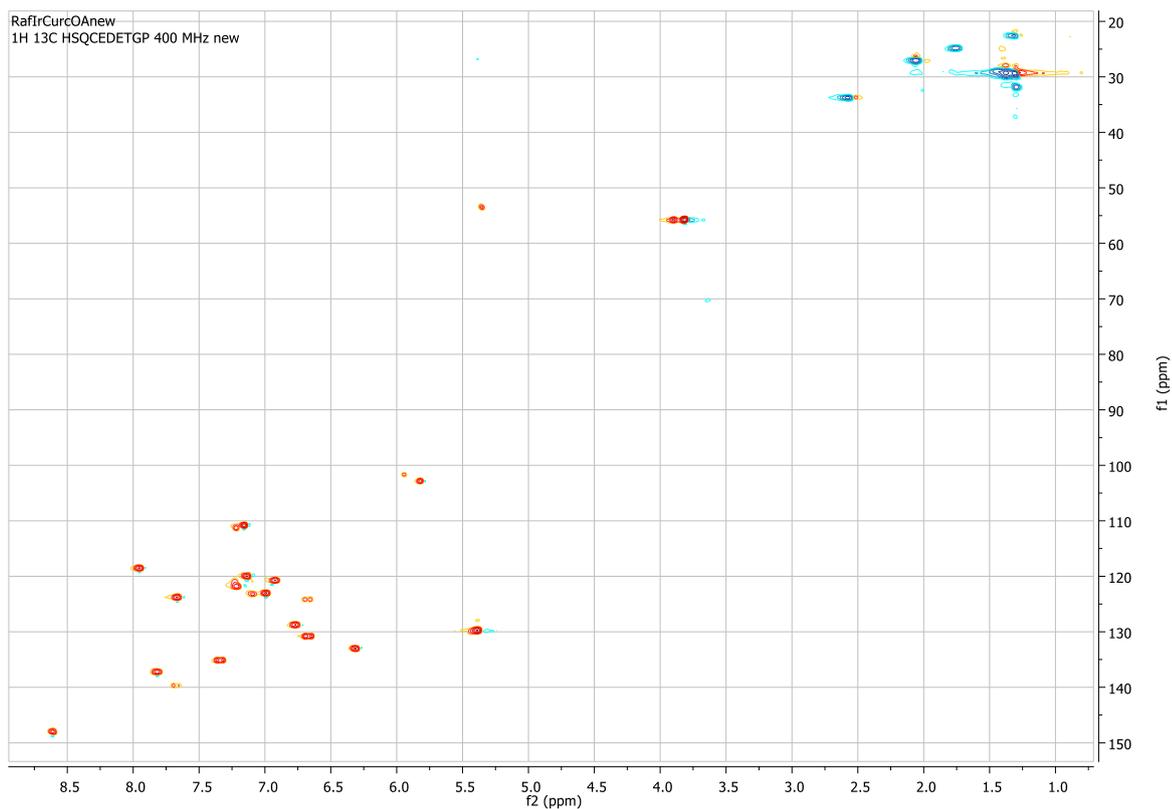


Figura 27. Spettro ^1H , ^{13}C HSQC (CDCl_3) del complesso 11.

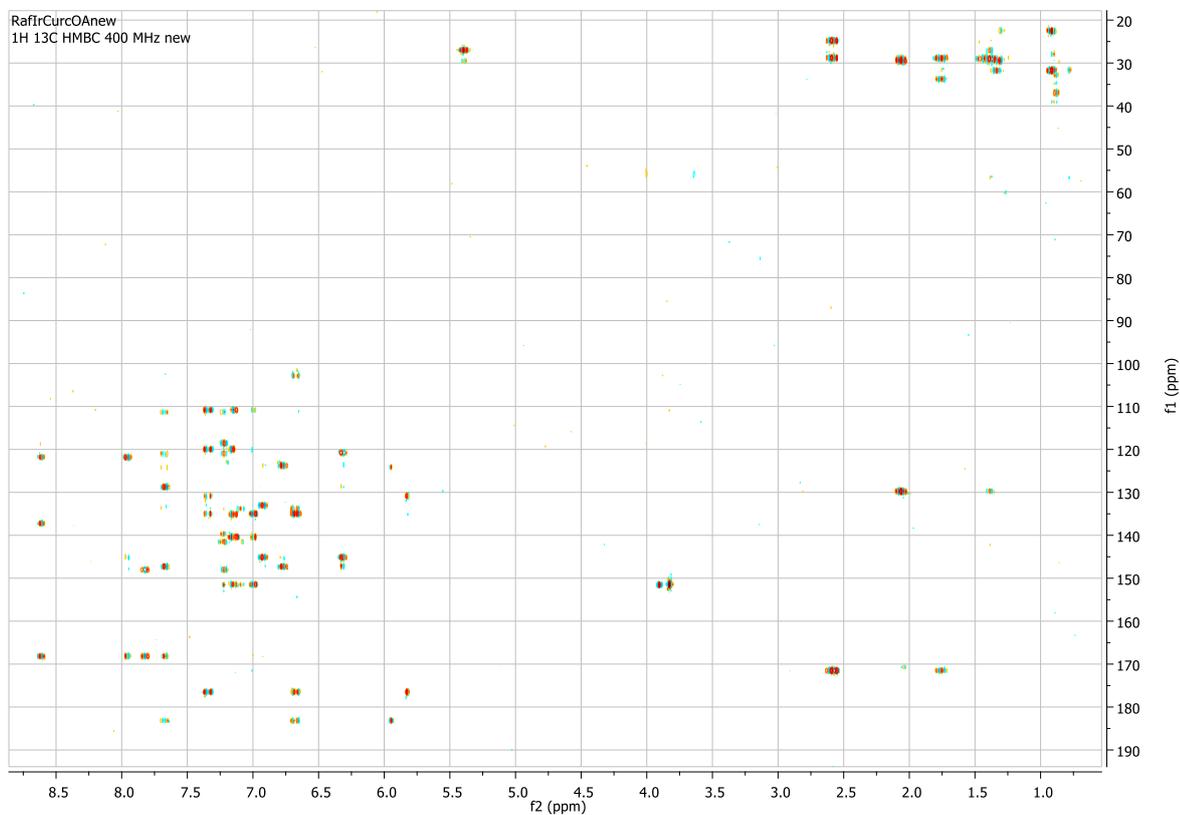


Figura 28. Spettro ^1H , ^{13}C HMBC (CDCl_3) del complesso 11.

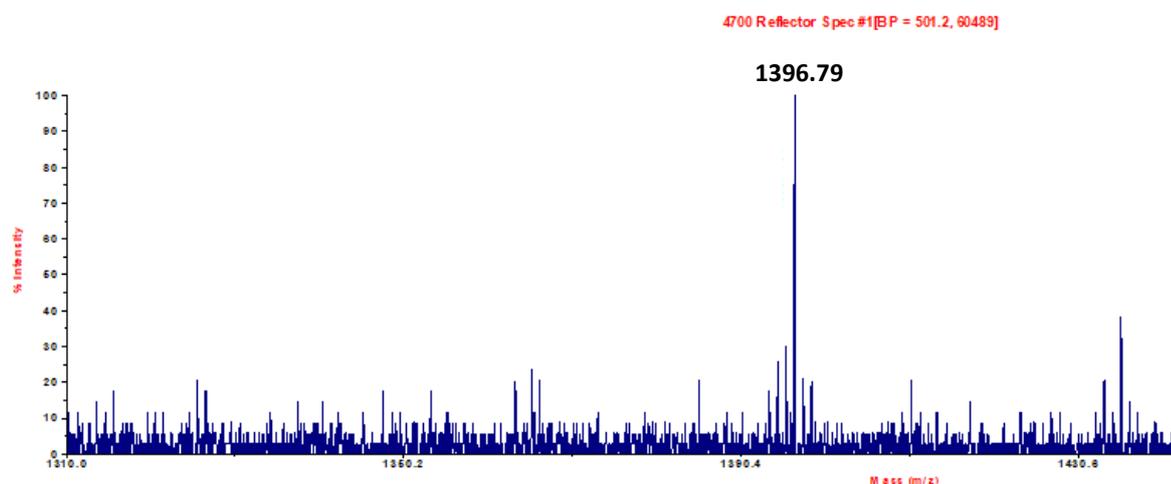


Figura 29. Spettro MALDI-MS del complesso 11.

Lo spettro ^1H NMR del complesso **12**, registrato in CDCl_3 (Figura 30), si è rivelato più complesso, mostrando, nella regione compresa tra 8.7 e 5.2 ppm, un singolo set di segnali corrispondenti ai protoni di due unità di piridina magneticamente equivalenti di ppy e due diversi set di segnali attribuibili ai protoni di due gruppi fenili di ppy, e infine i protoni olefinici e aromatici del 6-deidrogingerdione e i protoni olefinici dell'unità di acido oleico. Infine, nella regione compresa tra 0.5 e 2.7 ppm erano presenti i segnali dei protoni della catena laterale alifatica del 6-deidrogingerdione e della catena alifatica dell'acido oleico. La presenza del singoletto a 5.56 ppm e la scomparsa del singoletto slargato a 15 ppm confermavano che la funzionalità cheto-enolica del 6-deidrogingerdione era coinvolta nella chelazione del metallo.

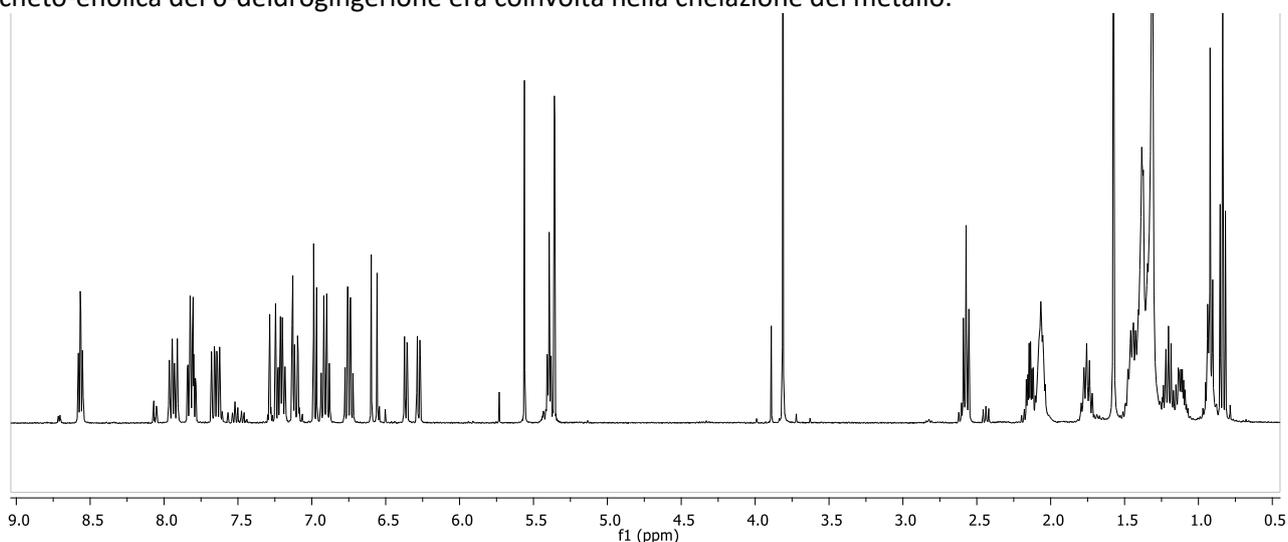


Figura 30. Spettro ^1H NMR (CDCl_3) del complesso 12.

Lo spettro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ NOESY (Figura 31) ha rivelato contatti tra l'H-6 dell'anello piridinico a 8.57 ppm e il protone enolico a 5.56 e il protone olefinico a 6.58 ppm della porzione di 6-deidrogingerdione. Ciò suggerisce che i due anelli piridinici sono spazialmente vicini al ligando O^\wedgeO ; inoltre la presenza di contatti tra il segnale a 8.57 ppm relativo ai due H-6 dell'anello piridinico di ppy e i due segnali a 6.28 e 6.37 ppm relativi ai protoni dell'anello fenilico in alfa al carbonio legato al metallo in ppy, suggerivano un'assetto *trans* delle due unità di ppy come riportato in Figura 32.

L'ipotesi strutturale è stata ulteriormente supportata dall'analisi degli spettri NMR bidimensionali $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY (Figura 33), $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ HSQC (Figura 34) e $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ HMBC (Figura 35); c) dallo spettro di massa registrato in modalità MALDI che mostra il picco dello ione pseudomolecolare $[\text{M}+\text{H}]^+$ a m/z 1053.21 (Figura 36).

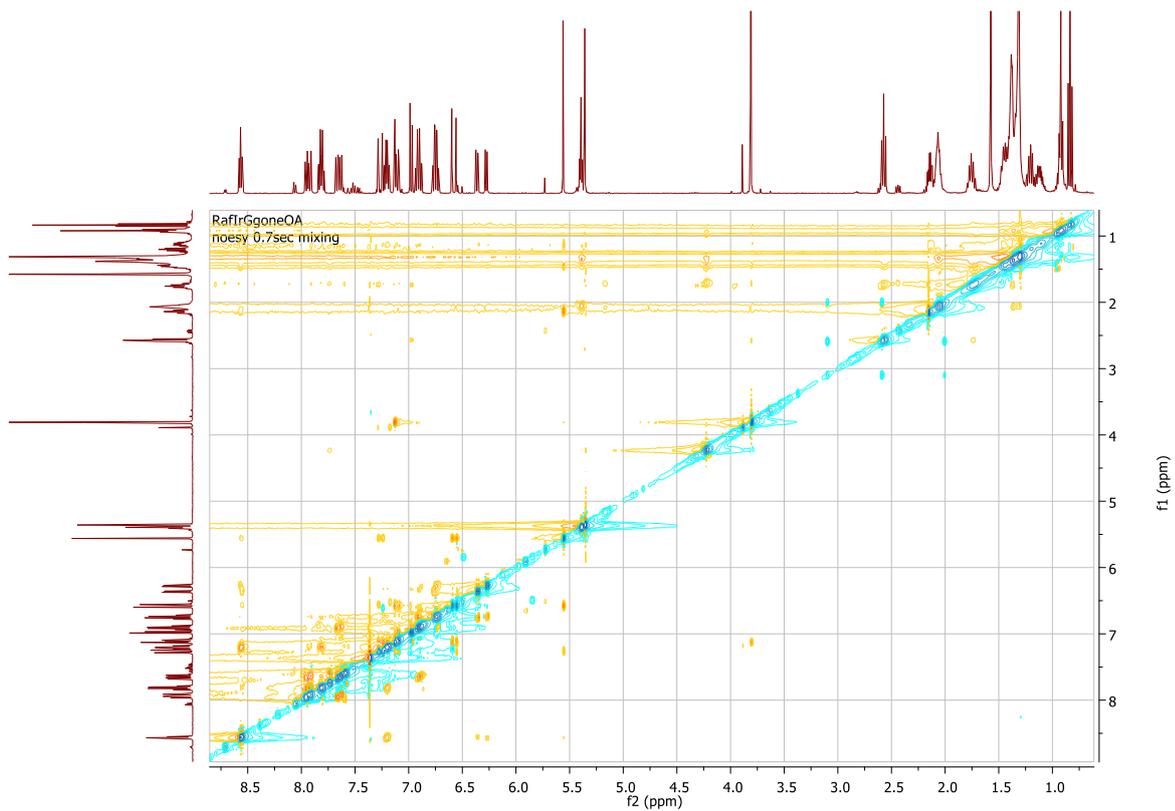


Figura 31. Spettro ^1H , ^1H NOESY (CDCl_3) del complesso 12.

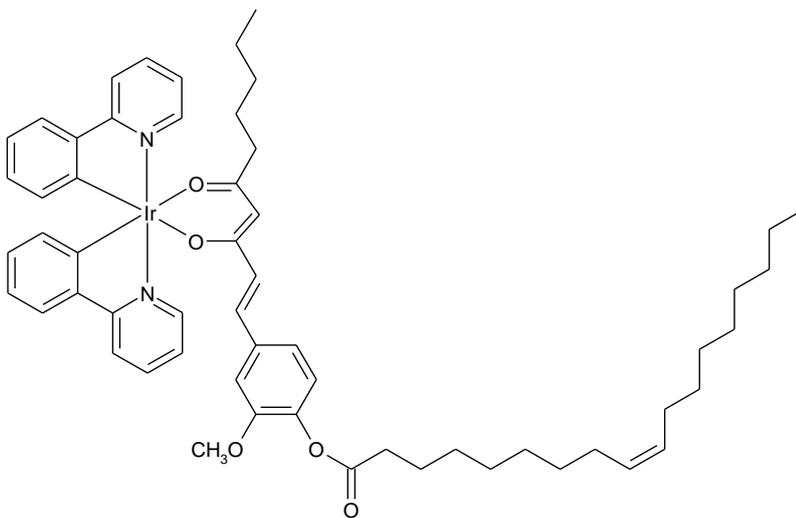


Figura 32. Struttura proposta per il complesso 12.

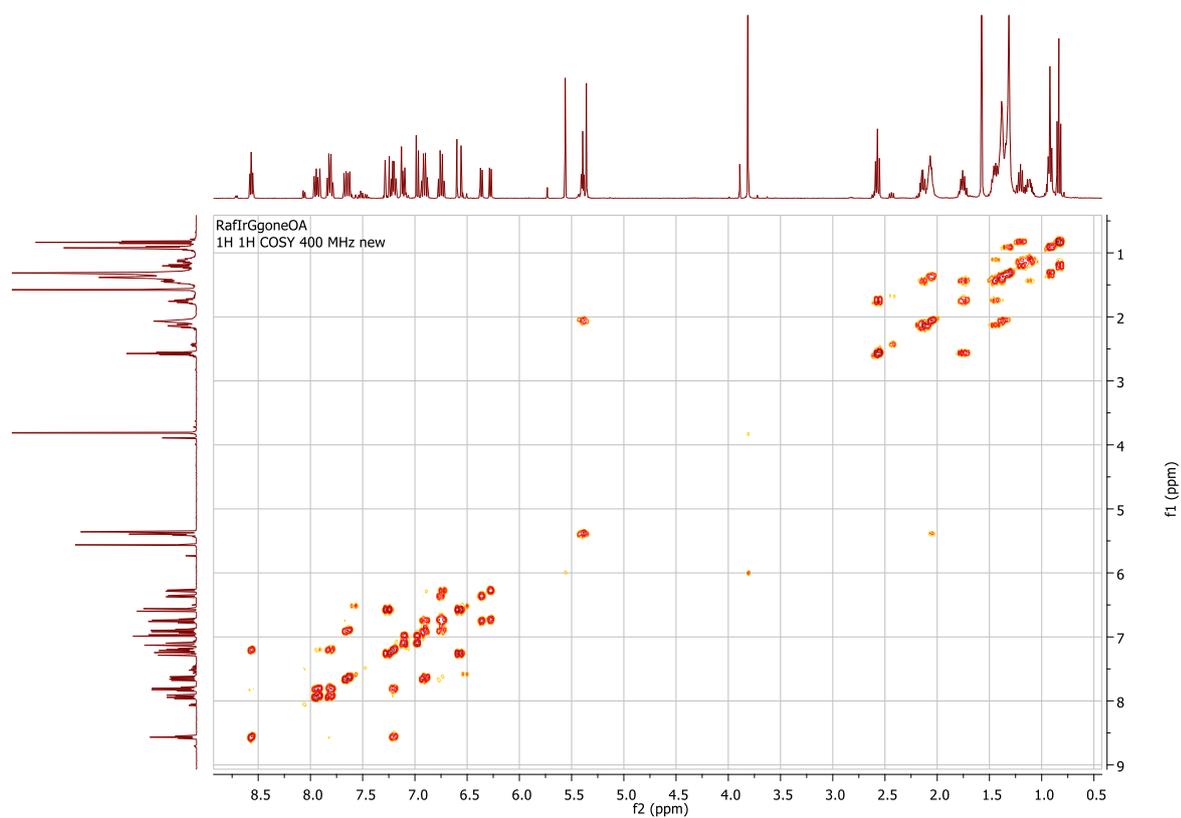


Figura 33. Spettro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY (CDCl_3) del complesso 12.

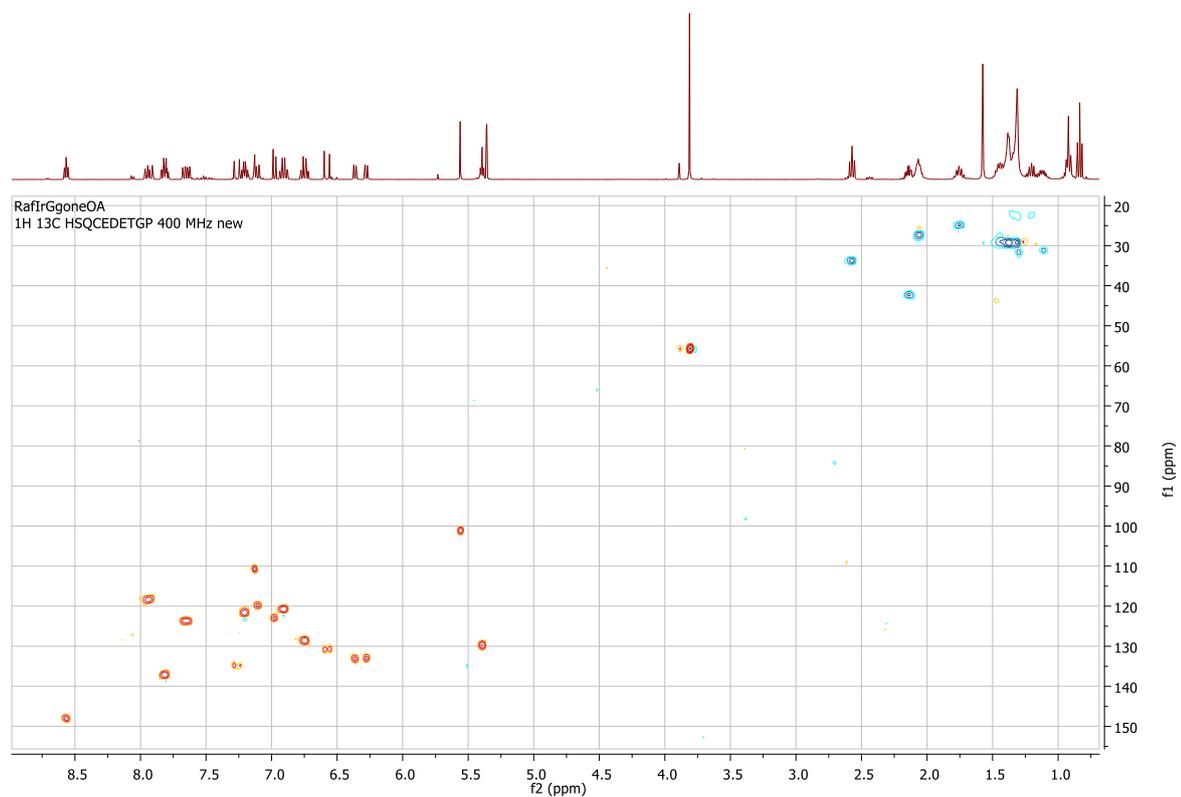


Figura 34. Spettro $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ HSQC (CDCl_3) del complesso 12.

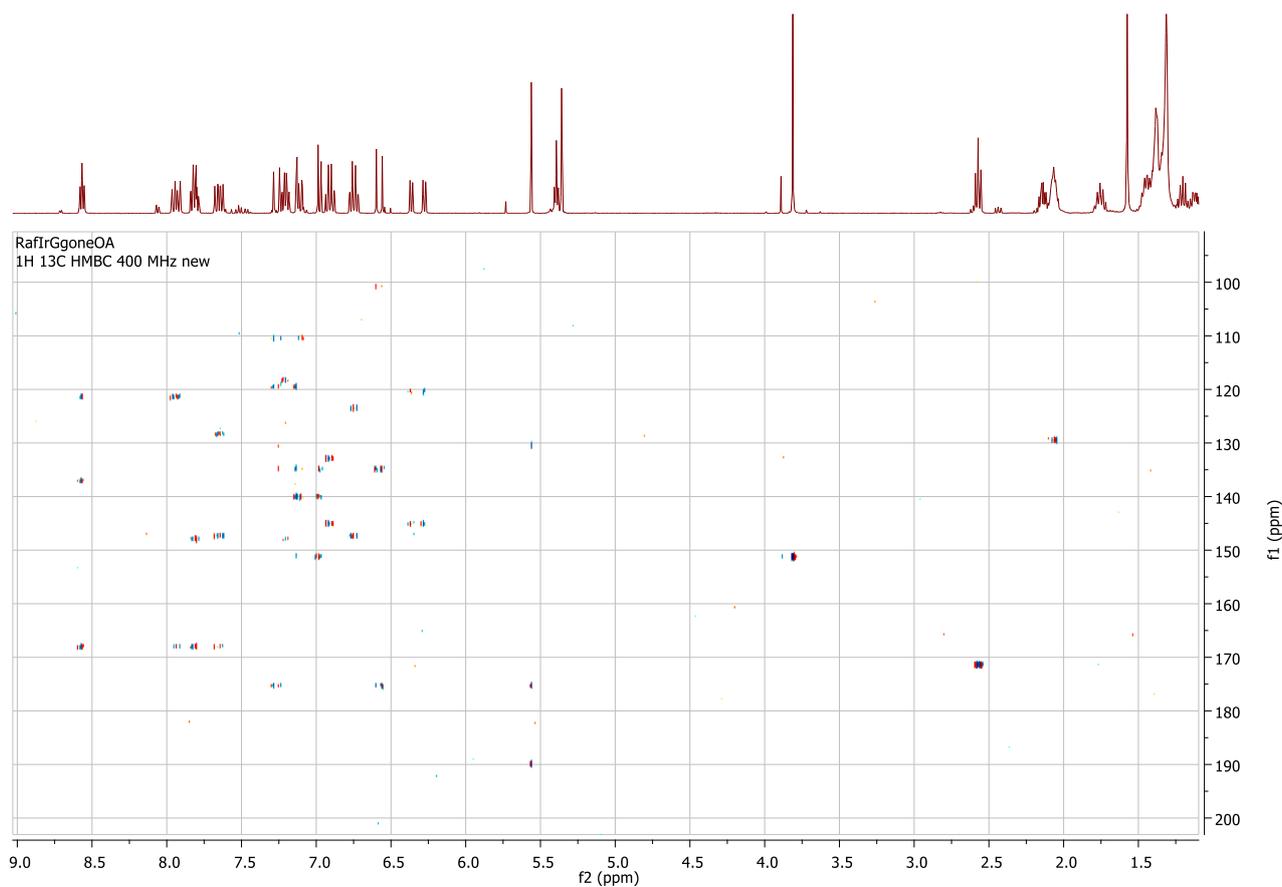


Figura 35. Spettro ^1H , ^{13}C HMBC (CDCl_3) del complesso 12.

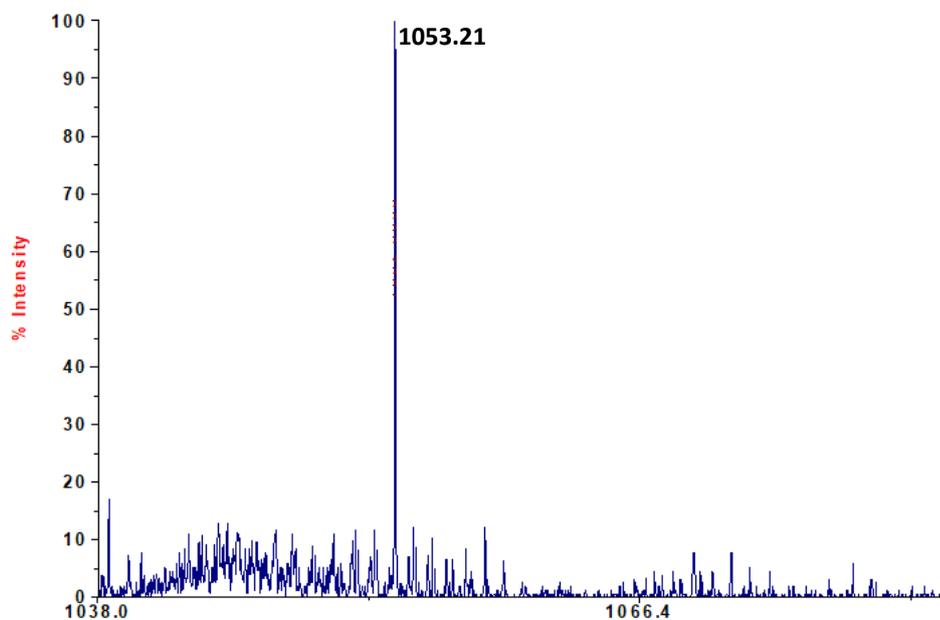


Figura 36. Spettro MALDI-MS del complesso 12.

2.3 Sintesi e caratterizzazione strutturale della 1,10-fenantrolina funzionalizzata con 1-bromo-*n*-undecano (**14**)

Al fine di migliorare la solubilità dei complessi dello zinco(II) con i ligandi β -dichetonici di origine naturale **1** e **2**, si è deciso di perseguire la strategia della funzionalizzazione della 1,10-fenantrolina con una catena alifatica di nove atomi di carbonio. A tale scopo è stato impiegato come composto di partenza la 4,7-diidrossi-1,10-fenantrolina (**15**) che è stata sottoposta ad alchilazione dei gruppi $-OH$ con l'1-bromo-*n*-undecano in presenza della base idrossido di potassio (Figura 37). La miscela di reazione è stata estratta con una soluzione acquosa di cloruro di ammonio e acetato di etile e successivamente è stata sottoposta a purificazione cromatografica su gel di silice. Questa ha portato all'isolamento di un prodotto principale che è stato identificato quale la fenantrolina **13** mediante spettroscopia NMR e spettrometria di massa.

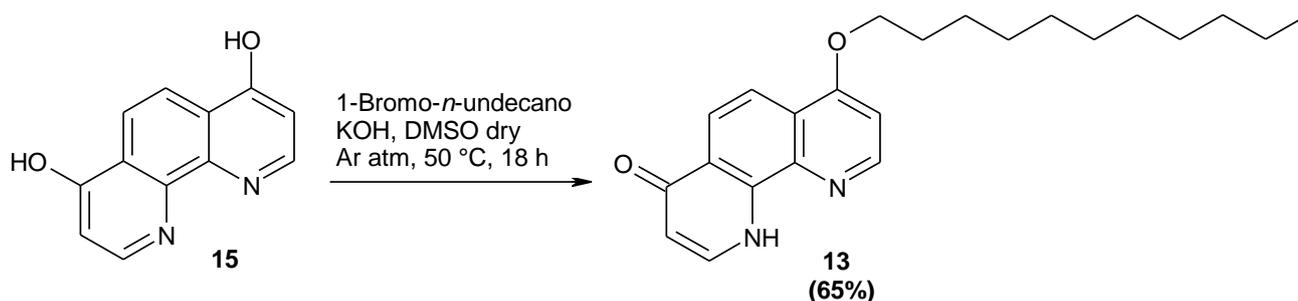


Figura 37. Sintesi del precursore **13**.

L'identità del composto **13** è stata assegnata mediante analisi degli spettri NMR mono e bidimensionali. Lo spettro 1H NMR di **13** (Figura 38) mostrava: a) nella regione compresa tra 6.5 e 9 ppm i segnali di 6 protoni aromatici, ad indicare che la 4,7-diidrossi-1,10-fenantrolina aveva perso la sua simmetria; b) nella regione dei protoni alifatici i segnali relativi ai protoni della catena C11, di cui uno più deschermato a 4.23 ppm relativo ai protoni del metilene direttamente legato all'ossigeno.

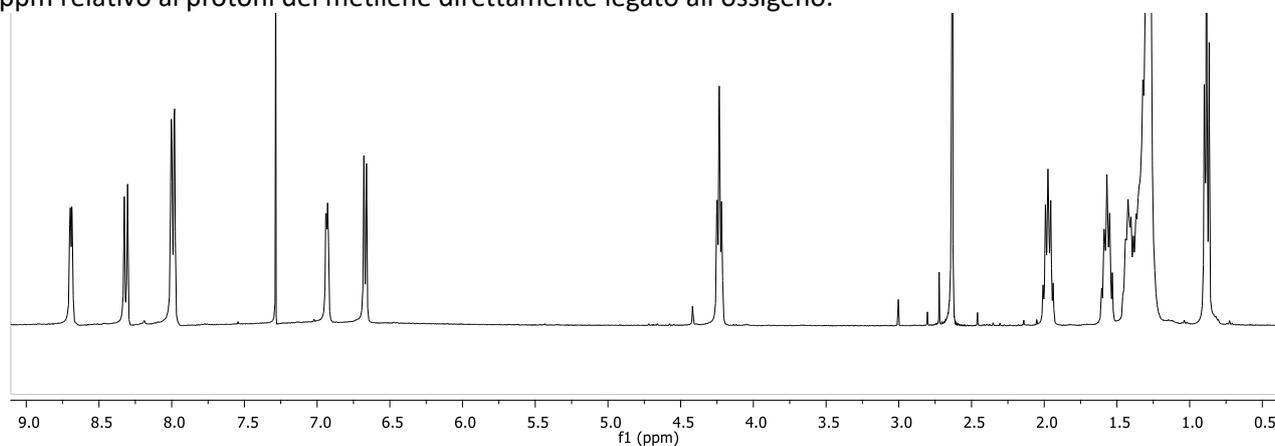


Figura 38. Spettro 1H NMR ($CDCl_3$) del composto **13**.

Lo spettro ^{13}C NMR di **13** (Figura 39) mostrava: a) nella regione dei carboni sp^2 12 segnali relativi ai carboni dello scheletro dell'1,10-fenantrolina, di cui uno particolarmente deschermato a 177.8 ppm, relativo al carbonio del carbonile α,β -insaturo; b) nella regione dei carboni alifatici i segnali relativi agli undici carboni della catena alifatica, di cui uno più deschermato a 69.2 ppm relativo al carbonio del metilene direttamente legato all'ossigeno.

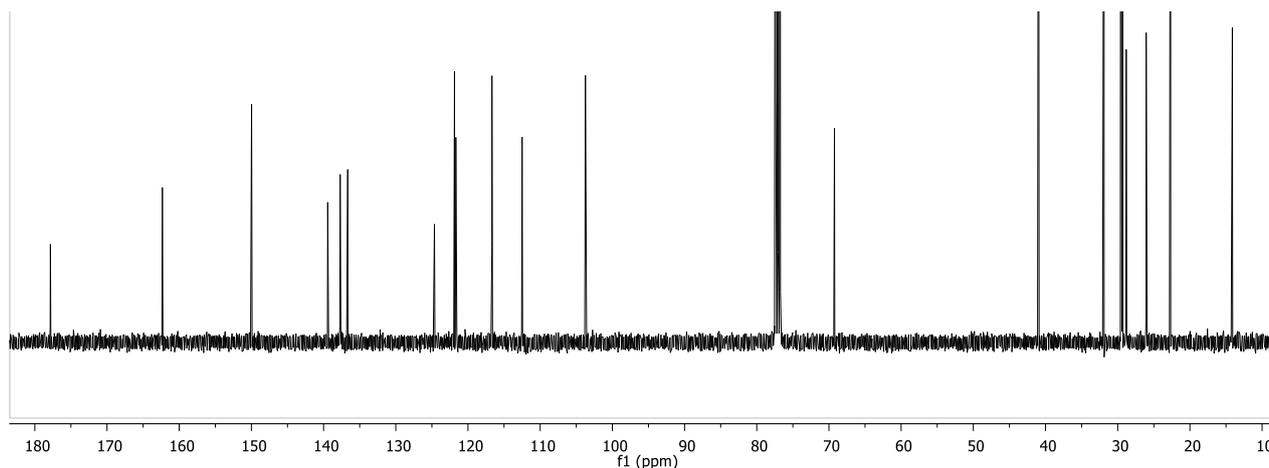


Figura 39. Spettro ^{13}C NMR (CDCl_3) del composto 13.

L'ipotesi strutturale è stata ulteriormente supportata dall'analisi degli spettri NMR bidimensionali $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY (Figura 40), $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ HSQC (Figura 41) e $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ HMBC (Figura 42), e dallo spettro di massa registrato in modalità MALDI che mostra i picchi degli ioni pseudomolecolari $[\text{M}+\text{H}]^+$, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ e $[\text{M}+\text{K}]^+$ a m/z 367.28, 389.27 e 405.24, rispettivamente (Figura 43).

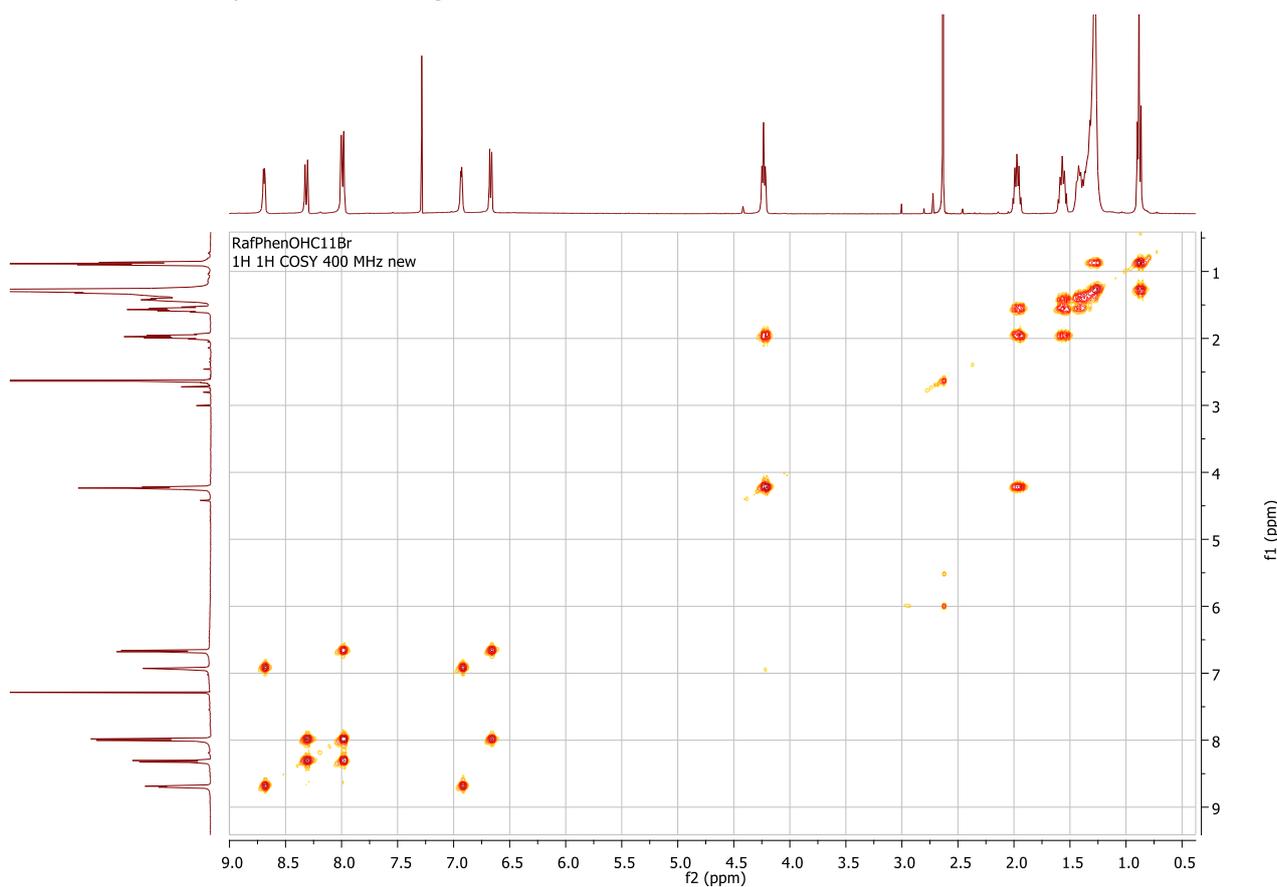


Figura 40. Spettro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY (CDCl_3) del composto 13.

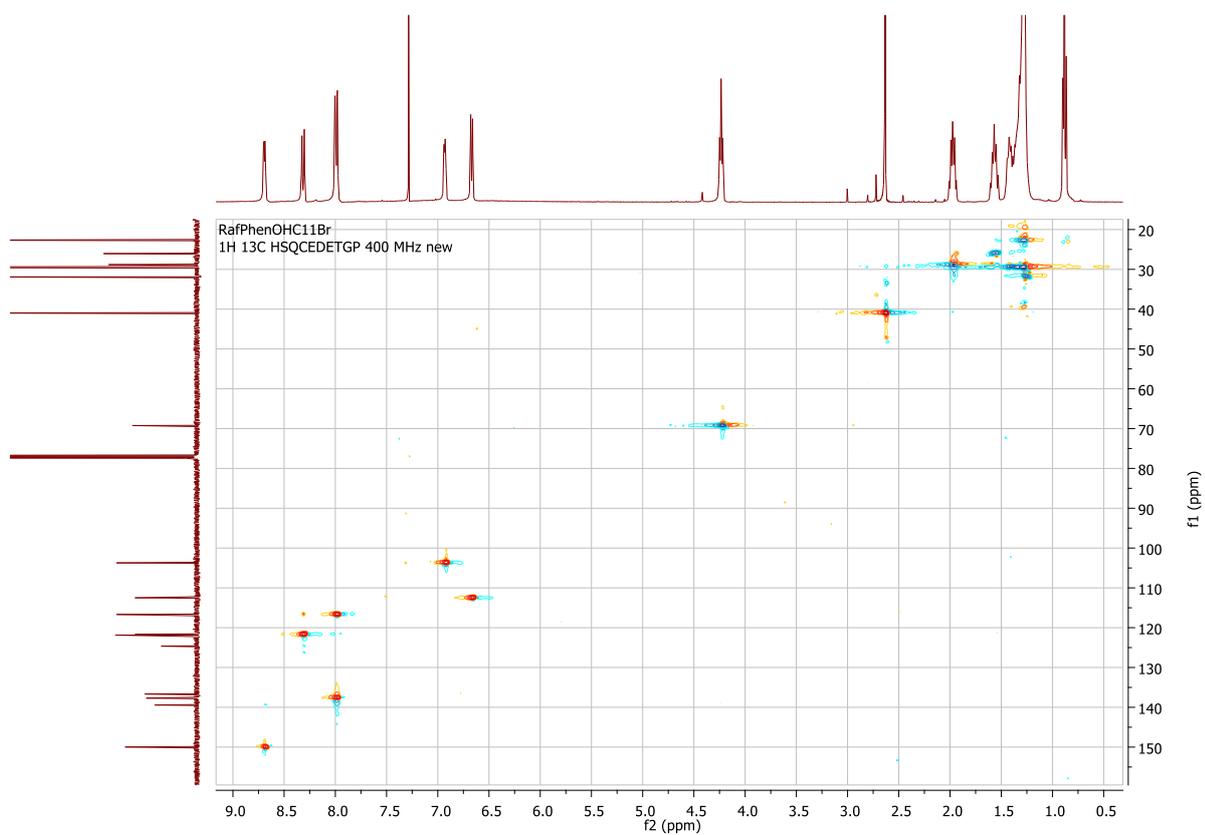


Figura 41. Spettro ^1H , ^{13}C HSQC (CDCl_3) del composto 13.

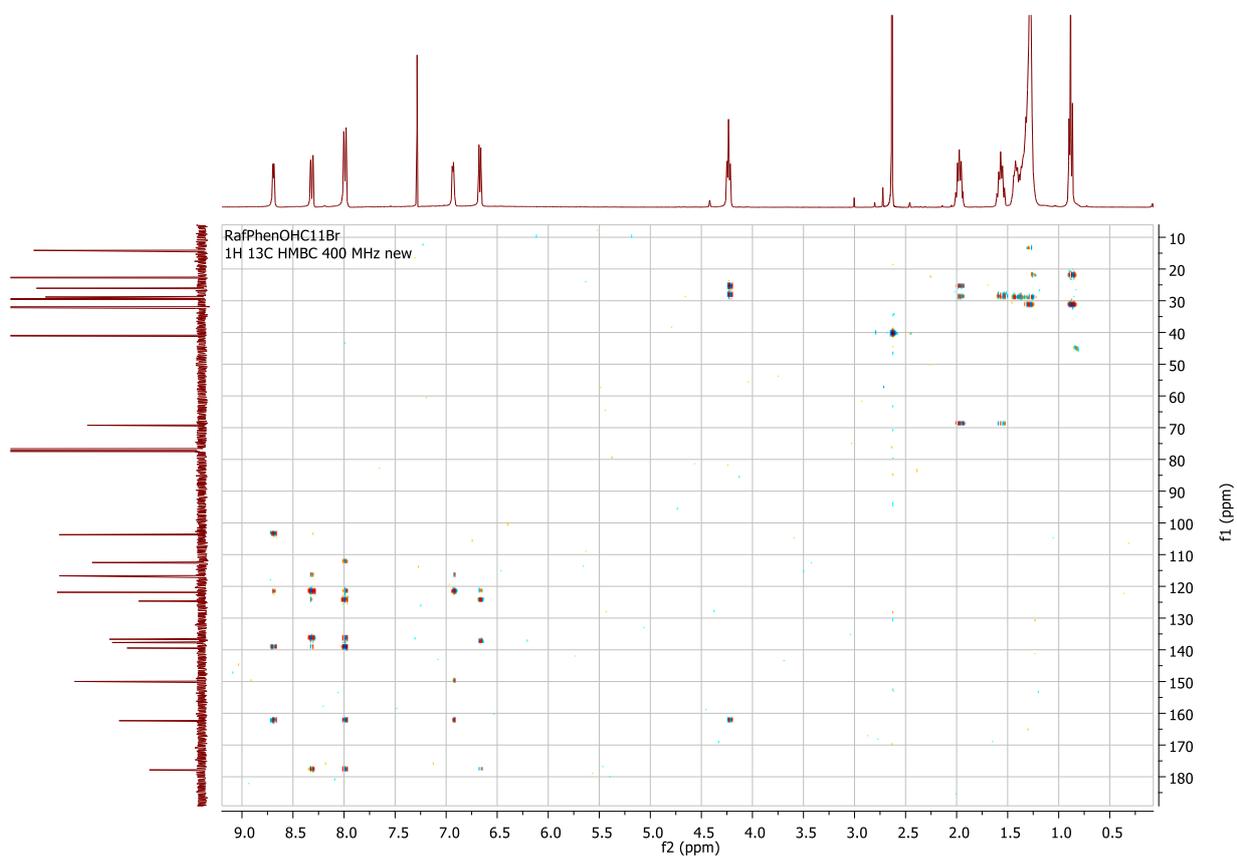


Figura 42. Spettro ^1H , ^{13}C HMBC (CDCl_3) del composto 13.

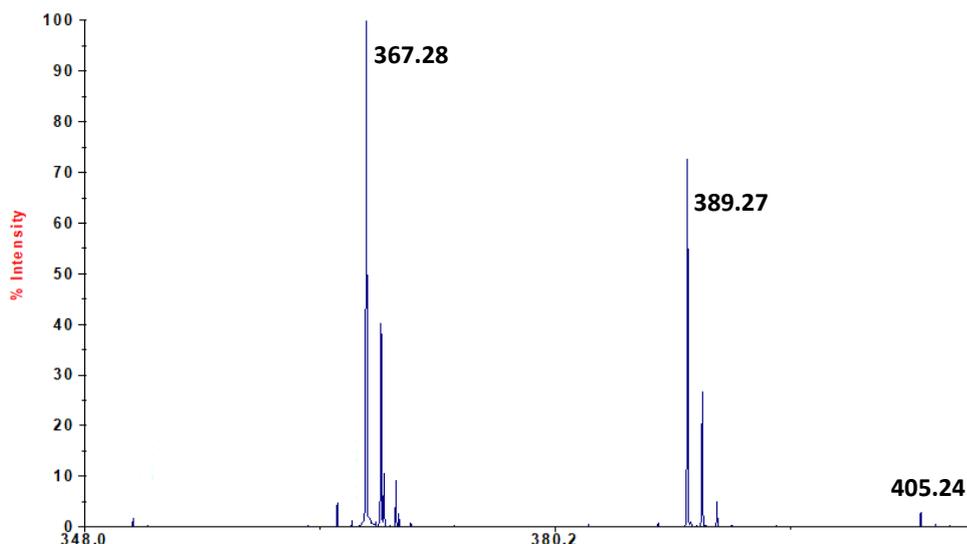


Figura 43. Spettro MALDI-MS del composto **13**.

2.4 Sintesi e caratterizzazione strutturale del complesso dello zinco(II) con il ligando **13**.

Una volta sintetizzato, il ligando **13** è stato impiegato per preparare il relativo complesso dello zinco(II) **14**. La reazione è stata effettuata trattando il cloruro di zinco con una soluzione della fenantrolina **13** in cloroformio (Figura 44). Il complesso **14** è stato isolato come solido bianco in buone rese.

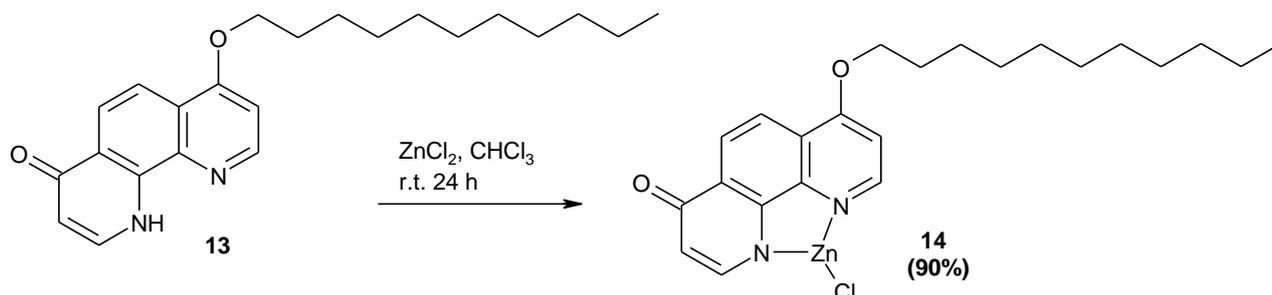


Figura 44. Sintesi del complesso **14**.

L'identità del complesso **14** è stata assegnata mediante analisi degli spettri NMR mono e bidimensionali. Lo spettro ^1H NMR di **14** (Figura 45) mostrava: a) nella regione compresa tra i 7 e 9 ppm i segnali dei 6 protoni aromatici della 4,7-diidrossi-1,10-fenantrolina; b) nella regione dei protoni alifatici i segnali relativi ai protoni della catena C11, di cui uno più deschermato a 4.47 ppm relativo ai protoni del metilene direttamente legato all'ossigeno.

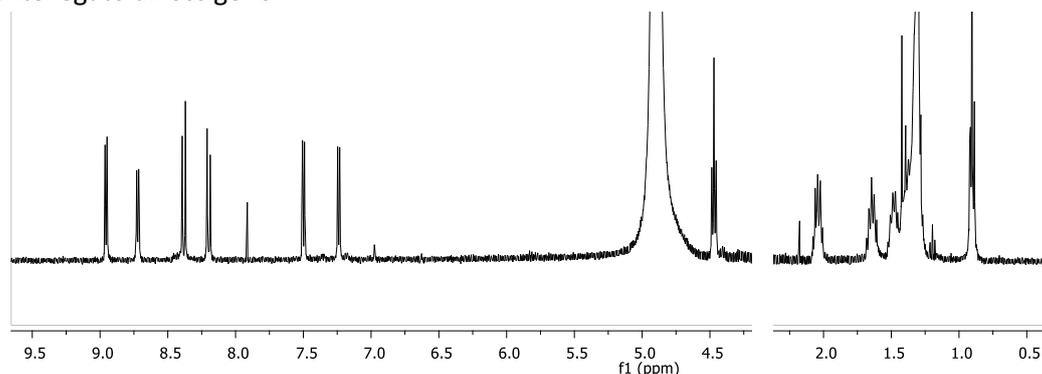


Figura 45. Spettro ^1H NMR (CD_3OD) del complesso **14**.

L'ipotesi strutturale è stata ulteriormente supportata dall'analisi degli spettri NMR bidimensionali $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY (Figura 46), $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ HSQC (Figura 47) e $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ HMBC (Figura 48).

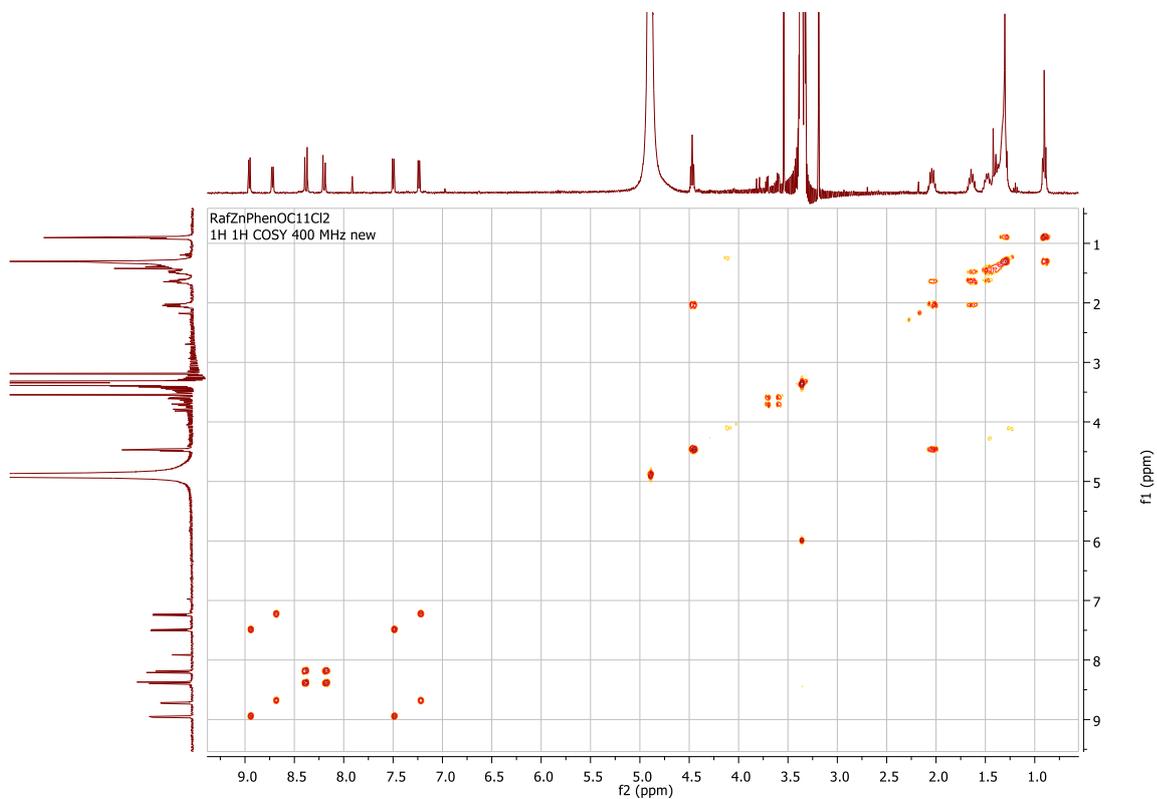


Figura 46. Spettro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY (CD_3OD) del complesso 14.

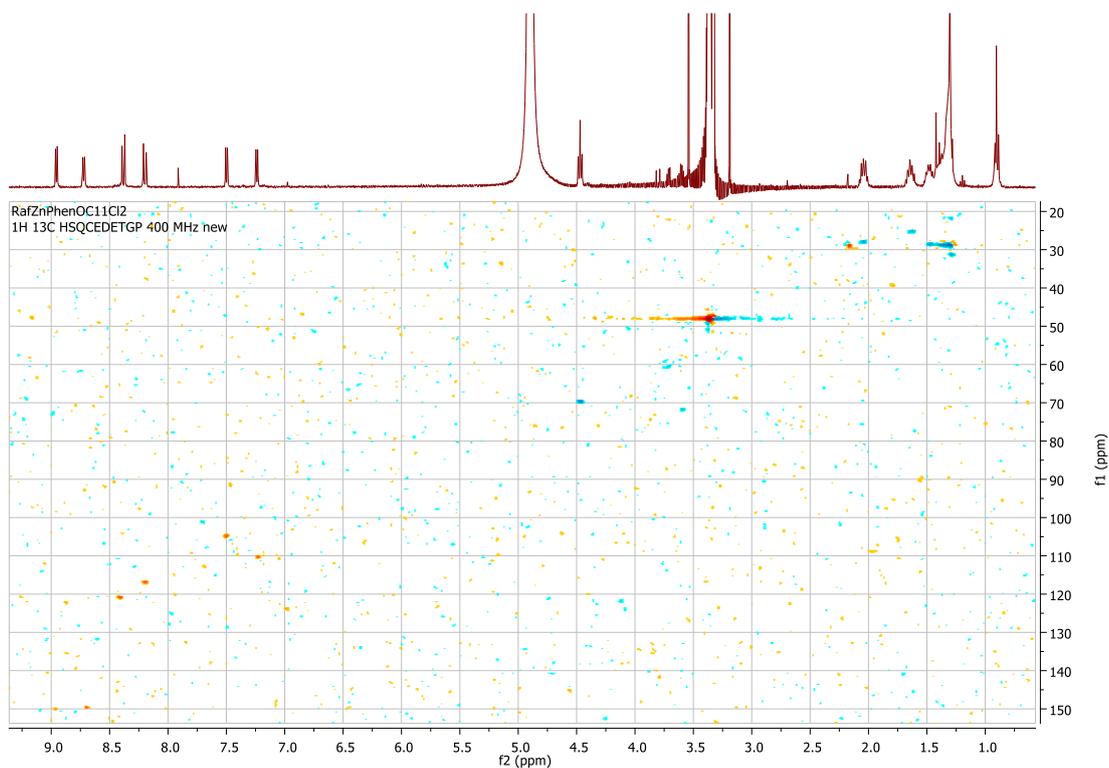


Figura 47. Spettro $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ HSQC (CD_3OD) del complesso 14.

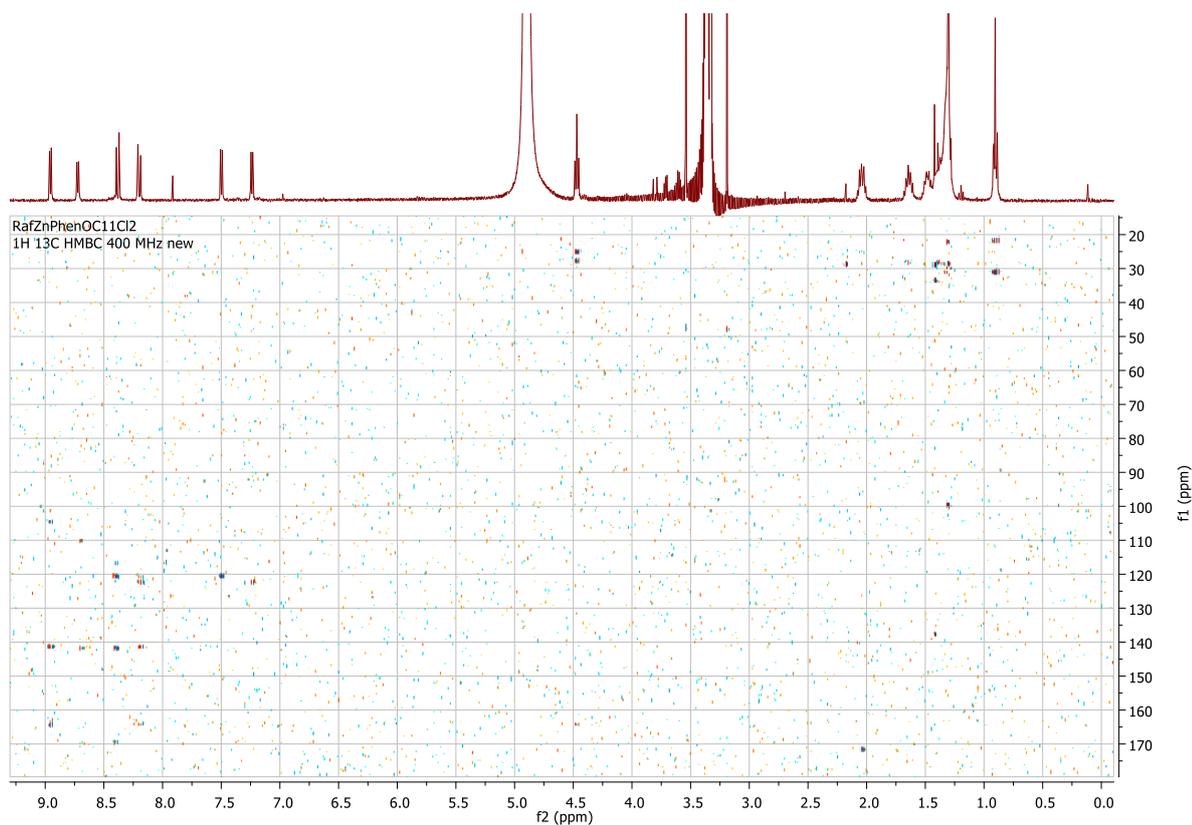


Figura 48. Spettro ^1H , ^{13}C HMBC (CD_3OD) del complesso 14.

4700 Reflector S pec #1[B P = 465.

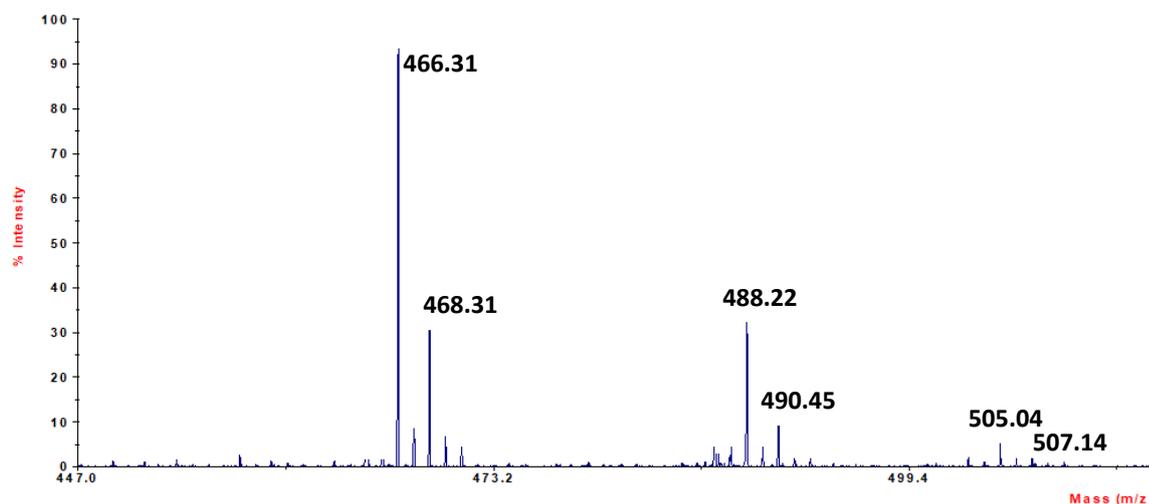


Figura 49. Spettro MALDI-MS del complesso 14.

L'analisi di massa, che sono state eseguite in modalità MALDI (Figura 49), hanno rivelato la presenza degli ioni pseudomolecolari $[\text{M}+\text{H}]^+$, $[\text{M} + \text{Na}]^+$ e $[\text{M}+\text{K}]^+$ a m/z 466.31, 488.22 e 505.04, ciascuno accompagnato dal corrispondente picco isotopico dovuto alla presenza di ^{35}Cl e ^{37}Cl .

2.5 Analisi delle proprietà foto-fisiche dei complessi dell'iridio(III) 11 e 12.

Una volta ottimizzate le condizioni per la sintesi dei complessi dell'iridio(III), è stata effettuata un'analisi comparativa delle loro proprietà foto-fisiche. Ciò è stato effettuato mediante spettroscopia UV-vis, sia in soluzione che su film sottile, e spettroscopia

A tale scopo sono state preparate soluzioni diluite in diclorometano (concentrazione 1×10^{-5} M) di entrambi i complessi dell'iridio(III) **11** e **12**; le soluzioni sono state quindi sottoposte ad analisi UV-visibile e di emissione. I risultati sono stati confrontati anche con i dati foto-fisici dei corrispondenti ligandi **9** e **10**.

Tutti i dati raccolti sono riportati nella Tabella 1 e gli spettri UV-vis e di emissione riportati nelle Figure 50-52.

Come mostrato nella Figura 51, lo spettro UV-vis del complesso **11** presenta il profilo tipico dei complessi ciclometallati dell'iridio(III). In dettaglio, è stato possibile notare la presenza di:

- 1) un massimo intenso al di sotto di 300 nm assegnato alla transizione spin-permessa $\pi-\pi^*$ ligando-centrata (LC), relativa ai ligandi ppy, caratterizzata da un alto coefficiente di estinzione molare ($\log \epsilon > 4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$);
- 2) un massimo di assorbimento centrato a 370 nm relativo all'unità di curcumina (vedi Figura 50);
- 3) una serie di massimi di assorbimento meno intensi nella regione 400-500 nm, riconducibili alle transizioni a trasferimento di carica metallo-ligando spin-proibite ($^3\text{MLCT}$).

Analogo discorso vale per lo spettro UV-visibile del complesso **12** (Figura 51). Anche in questo caso si riscontrano un massimo intenso al di sotto di 300 nm assegnato alla transizione spin-permessa $\pi-\pi^*$ ligando-centrata (LC), relativa ai ligandi ppy, caratterizzata da un alto coefficiente di estinzione molare ($\log \epsilon > 4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), un massimo di assorbimento centrato a 338 nm relativo all'unità di 6-deidrogingerdione (vedi Figura 59), una serie di massimi di assorbimento meno intensi nella regione 400-500 nm, riconducibili alle transizioni a trasferimento di carica metallo-ligando spin-proibite ($^3\text{MLCT}$).

Gli spettri di emissione registrati in soluzioni diluite di CH_2Cl_2 hanno mostrato per i due complessi un'emissione verde (Figura 51), con massimi centrati a i 512 nm per **11** e 520 per **12**.

Le rese quantiche delle emissioni dei complessi risultano soddisfacenti (0.1% per **11** e 2.5% per **12**, rispetto alla fluoresceina selezionata come standard interno) e in buon accordo con quelle riportate in letteratura per complessi simili e nel caso di **12** paragonabili a quella esibita dal complesso $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{acac}$ (2.4%).

Gli spettri UV-vis e di emissione dei complessi **11** e **12** registrati su film sottile (Figura 52) mostrano un apprezzabile shift batocromico dei massimi di assorbimento e di emissione rispetto a quelli registrati in soluzione, indicativo di fenomeni di aggregazione allo stato solido.

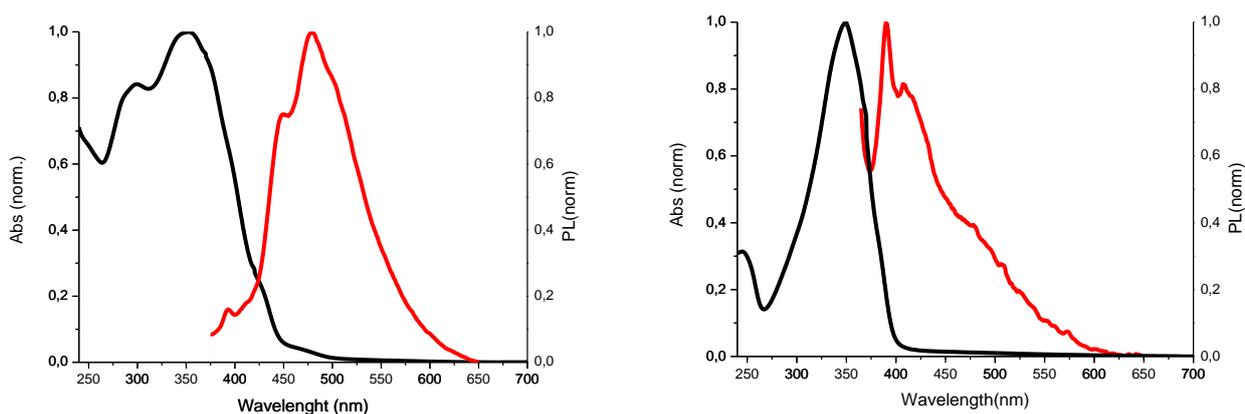


Figura 50. Spettri UV-visibile (traccia nera) e di emissione (traccia rossa) in CHCl_3 dei leganti **9 (sinistra) e **10** (destra).**

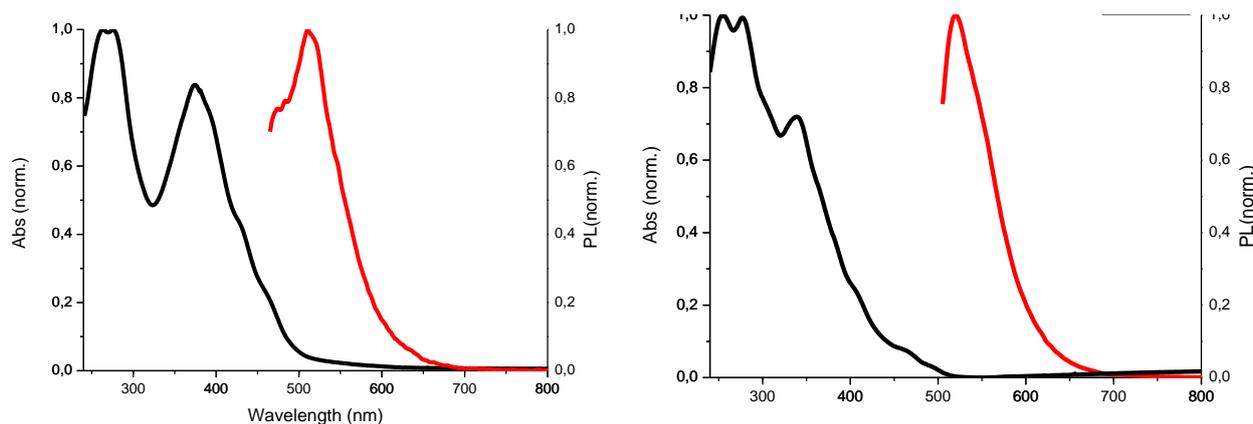


Figura 51. Spettri UV-visibile (traccia nera) e di emissione (traccia rossa) in CHCl_3 dei complessi 11 (sinistra) e 12 (destra).

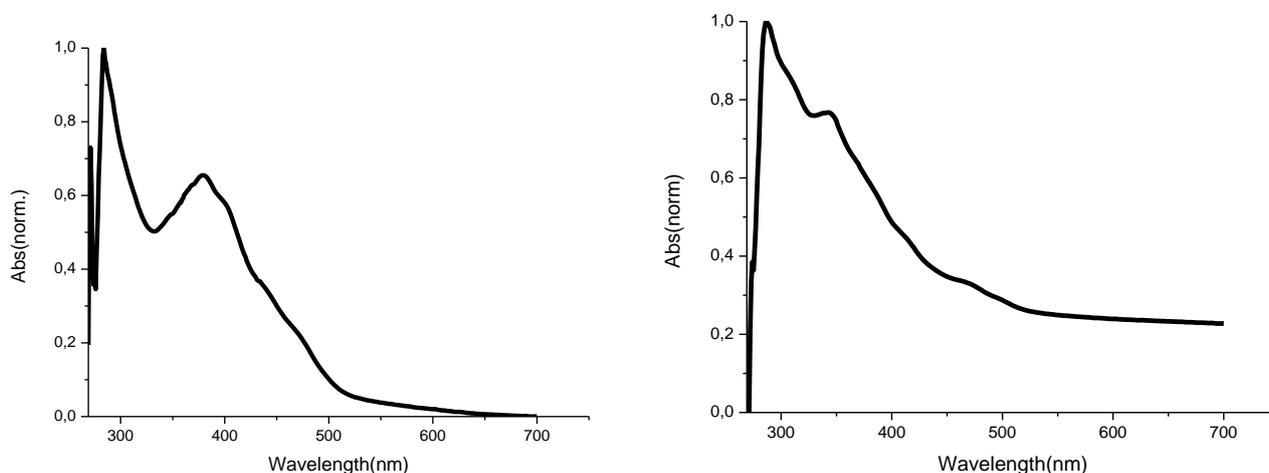


Figura 52. Spettri UV-visibile dei complessi 11 (sinistra) e 12 (destra) in film sottile.

3 Conclusioni

L'attività di ricerca del DSC – UniNA è rivolta alla progettazione, sintesi e caratterizzazione di materiali bio-ispirati fotoluminescenti da utilizzare in dispositivi OLED più sostenibili. In particolare, nell'ambito del PAR 2017 sono state testate le potenzialità della curcumina (**1**) e del 6-deidrogingerdione (**2**) come ligandi β -dichetonici di origine naturale nei complessi dell'iridio(III) e nei complessi dello zinco (II).

Ben noti per le loro proprietà antiossidanti, antinfiammatorie e antitumorali, la curcumina si rinviene nel rizoma della *Curcuma longa* ed è il componente principale della curcumina, mentre il 6-deidrogingerdione si rinviene nel rizoma della *Zingiber officinale* ed è il componente principale dello zenzero.

In questo ultimo trimestre sono state messe a punto delle procedure sintetiche per inserire catene alifatiche sulla curcumina e sul 6-deidrogingerdione, al fine di ottenere complessi maggiormente solubili. Come catena alifatica è stato selezionato l'acido oleico, per poter rispondere ai requisiti di bio- ed eco-compatibilità dei complessi sintetizzati.

Sia i ligandi β -dichetonici che i relativi complessi con l'iridio(III) sono stati sintetizzati in buone rese e su larga scala e sono stati sottoposti a caratterizzazione spettroscopica. E' stata inoltre eseguita l'analisi delle proprietà foto-fisiche sia in soluzioni diluite che su film sottile mediante spettroscopia UV-visibile e di emissione. Ne è emerso che i due complessi presentano un'emissione verde (512 nm e 520 nm) ed efficienze quantiche che raggiungono il 2.5%. I complessi sintetizzati mostrano proprietà opto-elettroniche

di rilevante interesse ed esibiscono una migliore solubilità in solvente organico, pertanto se ne suggerisce l'impiego come materiali elettroluminescenti in dispositivi OLED per testarne le potenzialità.

Per quanto riguarda la sintesi di complessi con metalli bio-compatibili, seguendo un approccio analogo è stata sintetizzata una 9,10-fenantrolina funzionalizzata con una catena alifatica mediante reazione con l'1-bromo-*n*-undecano; questa è stata impiegata per preparare il relativo complesso con lo zinco(II). In esperimenti futuri, questo complesso sarà trattato con i ligandi β -dichetonici precedentemente sintetizzati per ottenere complessi luminescenti di potenziale interesse per applicazioni in dispositivi OLED.

Tabella 1. Dati foto-fisici dei complessi 11 e 12 e dei ligandi 9 e 10.

Compound	UV-vis λ_{\max} , nm ($\log \epsilon$, $M^{-1} \text{cm}^{-1}$)	PL λ_{em} , nm (λ_{ecc})	Φ (λ_{ecc})	UV-vis λ_{\max} , nm
	SOLUTION			FILM
9	299 (4.16) 352 (4.24) 427 (sh) 465 (sh)	477 (352)	2.66% (352)	/
10	245 (sh) 350 (4.16) 370 (sh)	390 (350)	0.19% (350)	/
11	264 (4.75) 276 (4.73) 374 (4.62) 429 (sh) 461 (sh)	512 (450)	0.10 % (450)	271 284 403 (sh) 435 (sh) 473 (sh)
12	254 (4.63) 277 (4.63) 338 (4.47) 409 (sh) 463 (sh)	520 (490)	2.47% (490)	287 306 (sh) 345 (sh) 414 (sh) 468 (sh)

4 Riferimenti bibliografici

1. Christian C. Carmona-Vargas, a Leandro de C. Alves, Timothy J. Brocksoma and Kleber T. de Oliveira, The Royal Society of Chemistry 2017.
2. Barbara Gro blacher, Veronika Maier, Olaf Kunert, and Franz Bucar, J. Nat. Prod. 2012; 75, 1393–1399.
3. Kwon-Hyeon Kim , Chang-Ki Moon , Jeong-Hwan Lee , Sei-Yong Kim , and Jang-Joo Kim, Adv. Mater. 2014; 26, 3844–3847.
4. Lei He, Lian Duan, Juan Qiao, Guifang Dong, Liduo Wang, and Yong Qiu, Chem. Mater. 2010; 22, 3535–3542 3535.

5 Abbreviazioni ed acronimi

MALDI	matrix-Assisted Laser Desorption Ionization
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
Acac	acetilacetone
Ppy	2'-fenilpiridina
Phen	1,10 fenantrolina
DMSO	dimetilsolfossido
MLCT	metal ligand charge transfer
LC	ligand-centred

6 Curriculum scientifico del gruppo di lavoro

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

La **Prof. 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. Nel 2006 è ricercatrice confermata presso il Dipartimento di Scienze Chimiche (prima Dipartimento di Chimica Organica e Biochimica). Dal 2018 ad oggi è Professore Associato presso il Dipartimento di Scienze Chimiche.

L'attività scientifica della Prof. Manini è documentata da 61 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 Prof. 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 Lino** nel 2018 ha conseguito la laurea in scienze chimiche presso l'Università di Napoli Federico II discutendo una tesi dal titolo "sintesi e studio delle proprietà foto-fisiche di complessi di metalli di transizione luminescenti ottenuti con leganti β -dichetonici di origine naturale" sotto la supervisione della Dr Paola Manini.

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.