



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di strategie sintetiche per la preparazione di complessi di metalli di transizione con leganti ispirati a composti di origine naturale ad elevate prestazioni per la fabbricazione di OLED su larga area

V. Lino, A. Pezzella, P. Manini



Università degli Studi di
Napoli Federico II

SVILUPPO DI STRATEGIE SINTETICHE PER LA PREPARAZIONE DI COMPLESSI DI METALLI DI TRANSIZIONE CON LEGANTI ISPIRATI A COMPOSTI DI ORIGINE NATURALE AD ELEVATE PRESTAZIONI PER LA FABBRICAZIONE DI OLED SU LARGA AREA

V. Lino, A. Pezzella, P. Manini (Università degli Studi di Napoli Federico II – Dipartimento di Scienze Chimiche)

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *N. 1 - Tecnologie*

Progetto: *1.5 - Tecnologie, tecniche e materiali per l'efficienza energetica ed il risparmio di energia negli usi finali elettrici degli edifici nuovi ed esistenti*

Work package: *2 - Materiali e soluzioni innovative per ottimizzare l'isolamento dell'involucro edilizio*

Linea di attività: *LA2.14 - Sintesi, caratterizzazione e deposizione di film sottili dei complessi dell'iridio(III)*

Responsabile del Progetto: Giovanni Puglisi, ENEA

Responsabile del Work package: Giovanni Puglisi, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Sviluppo di strategie sintetiche per la preparazione di complessi di metalli di transizione con leganti ispirati a composti di origine naturale ad elevate prestazioni per la fabbricazione di OLED su larga area"*

Responsabile scientifico ENEA: Maria Grazia Maglione

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

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE	8
2.1 SINTESI DEI LEGANTI β -DICHETONICI FUNZIONALIZZATI	8
2.2 SINTESI DEI COMPLESSI DELL'IRIDIO(III) CON LIGANDI β -DICHETONICI FUNZIONALIZZATI.....	21
2.3 DEPOSIZIONE DEI COMPLESSI SINTETIZZATI COME FILM SOTTILI	35
2.4 STUDIO DELLE PROPRIETÀ FOTO-FISICHE DEI COMPLESSI DELL'IRIDIO(III) SINTETIZZATI	36
3 CONCLUSIONI.....	43
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	43
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	44
6 CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO.....	44

Sommario

Nell'ambito del presente accordo l'attività di ricerca svolta dal gruppo della Prof. Manini del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II (UniNA-DSC) è stata rivolta alla progettazione, sintesi e caratterizzazione di materiali innovativi ispirati a composti di origine naturale con proprietà foto-fisiche tali da permetterne il loro impiego in dispositivi luminosi a basso impatto ambientale e consumo energetico, quali gli OLED (diodi organici ad emissione di luce). I dispositivi OLED così ottenuti saranno successivamente integrati in finestre intelligenti per migliorare l'efficienza energetica degli edifici.

Nel dettaglio l'attività svolta nella prima annualità del PTR 2019-2021, che rappresenta un approfondimento dell'attività di ricerca svolta da UniNA-DSC nel precedente accordo di programma, ha riguardato la sintesi e caratterizzazione di complessi luminescenti dell'iridio(III) con derivati della curcumina e del 6-deidrogingerdione, due leganti β -dichetonici che si rinvergono nel rizoma di piante appartenenti alla famiglia delle *Zingiberaceae*, opportunamente funzionalizzati con catene di acidi grassi naturali (acido palmitico e acido stearico). La funzionalizzazione, che si è resa necessaria al fine di migliorare le proprietà di solubilità dei complessi e quindi la realizzazione di film sottili omogenei per dispositivi efficienti, è stata realizzata con derivati di acidi grassi naturali, in particolare l'acido stearico e l'acido palmitico, al fine di rispondere ai requisiti di eco-compatibilità e sostenibilità dei materiali.

Sia i leganti β -dichetonici che i relativi complessi dell'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 tutti e quattro i complessi sintetizzati esibiscono un'emissione verde (515-527 nm) ed efficienze quantiche che raggiungono il 2.7%.

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.

1 Introduzione

Nell'ambito del presente accordo l'attività di ricerca svolta dal gruppo della Prof. Manini del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II (UniNA-DSC) è mirata alla progettazione, sintesi e caratterizzazione di materiali innovativi ispirati a composti di origine naturale con proprietà foto-fisiche tali da permetterne il loro impiego in dispositivi luminosi a basso impatto ambientale e consumo energetico, quali gli OLED (diodi organici ad emissione di luce).

L'attività è parte di un progetto più ampio rivolto allo sviluppo di tecnologie, tecniche e materiali per l'efficienza energetica ed il risparmio di energia negli usi finali elettrici degli edifici nuovi ed esistenti, e ha come obiettivo in particolare la realizzazione di dispositivi elettroluminescenti trasparenti da impiegare in finestre intelligenti, ai fini di una migliore efficienza energetica degli edifici (edifici ecofriendly).

Come noto, le finestre intelligenti sono soluzioni edilizie all'avanguardia, in grado di rispondere in maniera innovativa a esigenze di tipo qualitativo-ambientale per migliorare le prestazioni energetiche degli edifici, potendo supportare l'abbattimento dei consumi per riscaldamento, aria condizionata ed illuminazione, migliorando l'isolamento termico e complessivamente il benessere abitativo.

Inserendo OLED trasparenti nelle finestre risulta possibile osservare la scena presente al di là della finestra, senza perder la funzionalità di questa, ma aggiungendo la possibilità di mantenere il livello desiderato di luminosità all'interno degli ambienti al crepuscolo o di sera, integrando la quantità di luce che attraversa la finestra con la luce prodotta dalle sorgenti in essa inserite, generata in modo controllato.

Se poi i dispositivi OLED sono realizzati con materiali eco-compatibili e/o bio-degradabili, la finestra intelligente acquisisce il valore aggiunto di essere sostenibile sia per l'ambiente che per gli esseri umani.

Sulla base di tali premesse, la linea di attività 1 portata avanti nella prima annualità del PTR 2019-2021 rappresenta un approfondimento dell'attività di ricerca svolta da UniNA-DSC nel precedente accordo di programma. Nello specifico, sono stati sintetizzati e caratterizzati complessi luminescenti dell'iridio(III) con derivati della curcumina (1) e del 6-deidrogingerdione (2), due leganti β -dichetonici che si rinvencono nel rizoma di piante appartenenti alla famiglia delle *Zingiberaceae* (Figura 1).^{1,2}

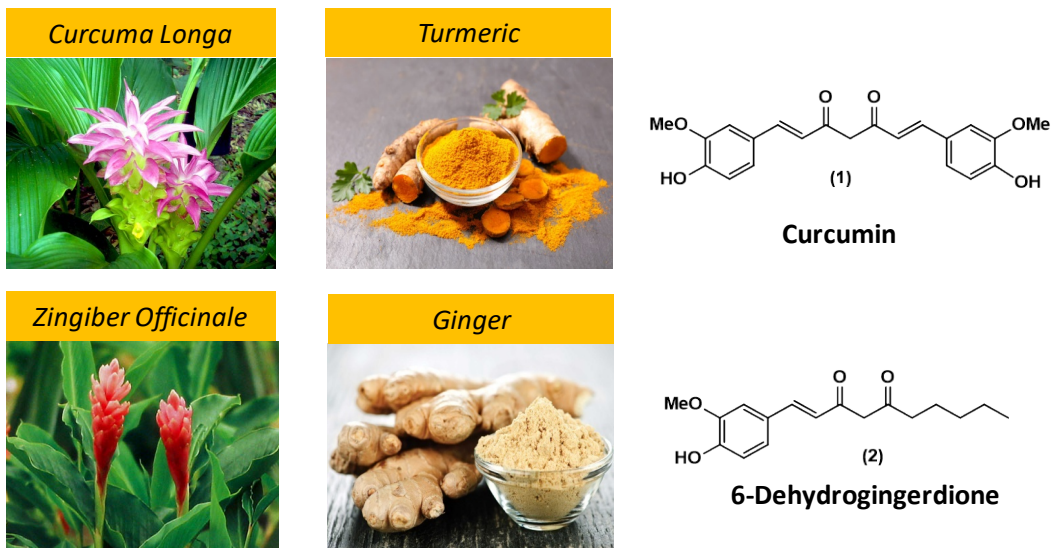


Figura 1. Leganti β -dichetonici naturali selezionati per la sintesi dei complessi dell'iridio(III).

Come già discusso nei report precedente, grazie all'equilibrio tra la forma dichetonica e la forma chetonicica (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

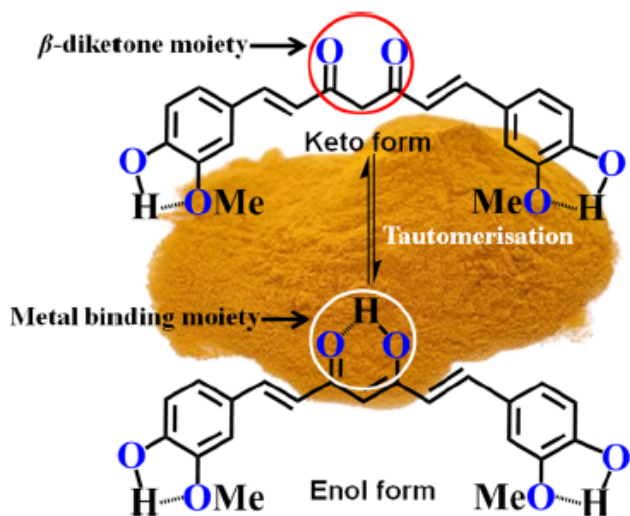


Figura 2. Tautomeria cheto-enolica della curcumina.

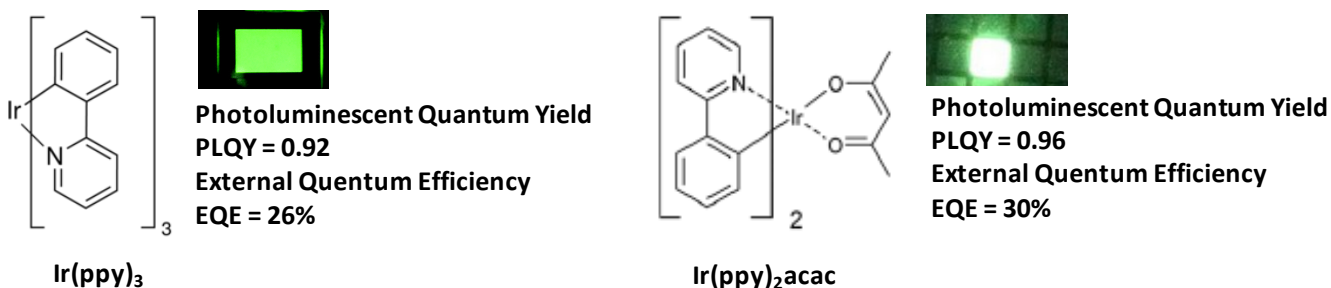


Figura 3. Confronto delle prestazioni dei dispositivi OLED fabbricati utilizzando Ir(ppy)₃- e Ir(ppy)₂acac- come materiali emettitori.

Sia i dati ottenuti dall'analisi delle proprietà opto-elettroniche che le prestazioni dei dispositivi OLED fabbricati, avevano messo in evidenza le potenzialità dei complessi **3** e **4** (Figura 4) come materiali emettitori. 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.

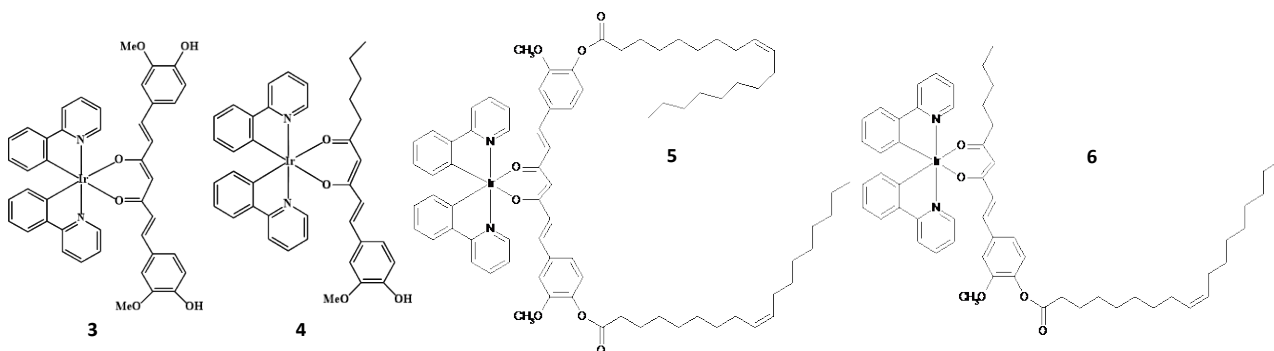


Figura 4. Complessi dell'iridio(III) precedentemente sintetizzati.

Risultati incoraggianti, sia in termini di solubilità del complesso che di luminescenza allo stato solido, sono stati ottenuti funzionalizzando il gruppo fenolico dei leganti β -dichetonici con un residuo di acido oleico (complessi **5** e **6**, Figura 4).

Sulla base di tali evidenze, pertanto, in questa annualità si è deciso di sintetizzare i complessi **7-10** (Figura 5) con il duplice scopo di studiarne l'andamento delle proprietà foto-fisiche al variare della struttura della catena alifatica inserita su **1** e **2** e di iniziare a creare una libreria di complessi luminescenti bio-ispirati di potenziale interesse per applicazioni in dispositivi OLED.

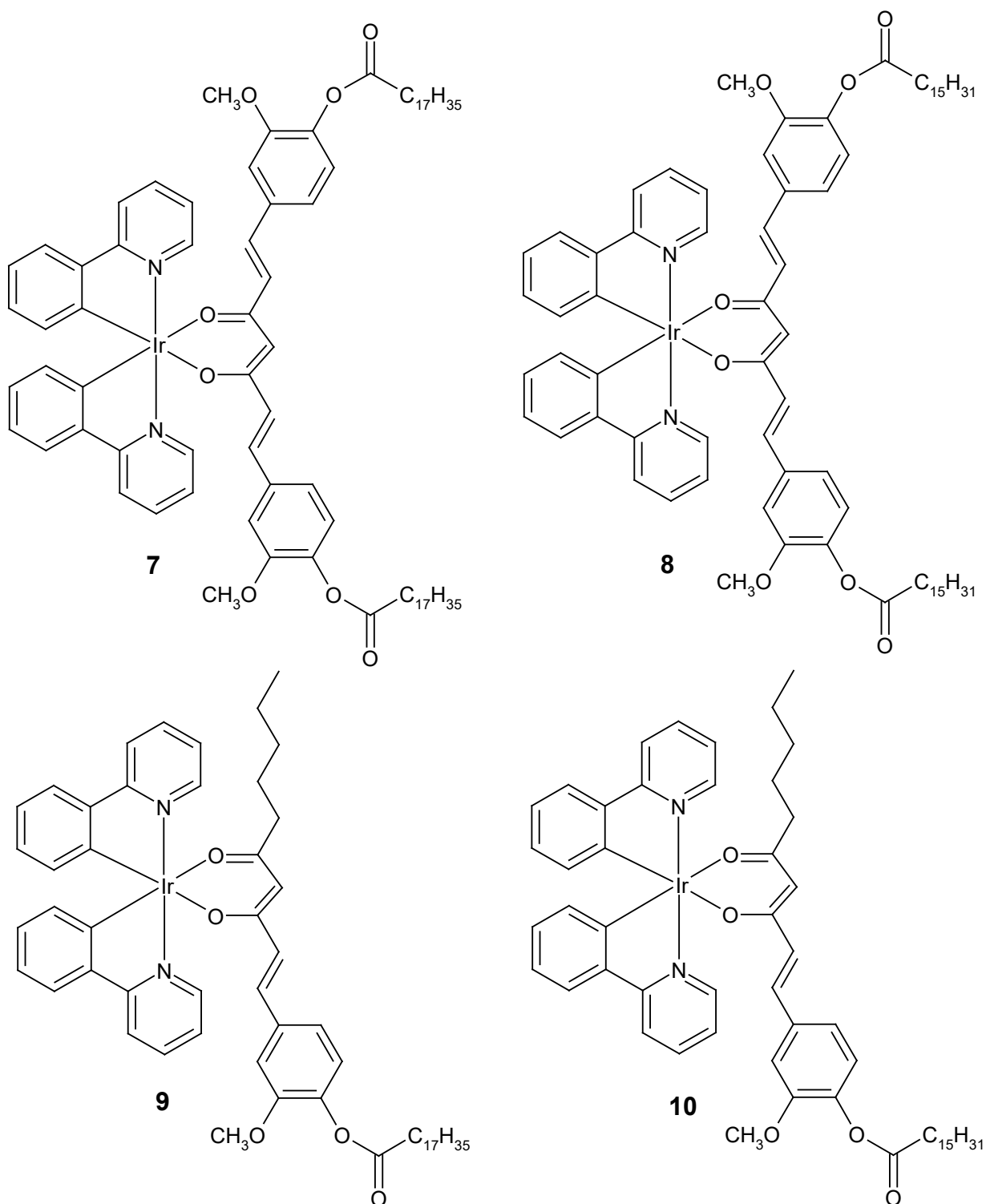


Figura 5. Complessi dell'iridio(III) sintetizzati.

2 Sintesi e caratterizzazione strutturale

2.1 Sintesi dei leganti β -dichetonici funzionalizzati

Visti i risultati incoraggianti, sia in termini di solubilità del complesso che di luminescenza allo stato solido, ottenuti funzionalizzando il gruppo fenolico dei leganti β -dichetonici con un residuo di acido oleico, per poter rispondere sempre ai requisiti di bio- ed eco-compatibilità dei complessi sintetizzati, si è deciso di progettare la sintesi di una serie di derivati di **1** e **2** funzionalizzati con altri due acidi grassi naturali. Nello specifico sono stati selezionati l'acido stearico **11**, che esibisce una catena di 18 atomi di carbonio, e l'acido palmitico **12**, che esibisce una catena di 16 atomi di carbonio (Figura 6); entrambi differiscono dall'acido oleico per la mancanza di insaturazioni sulla catena carboniosa.

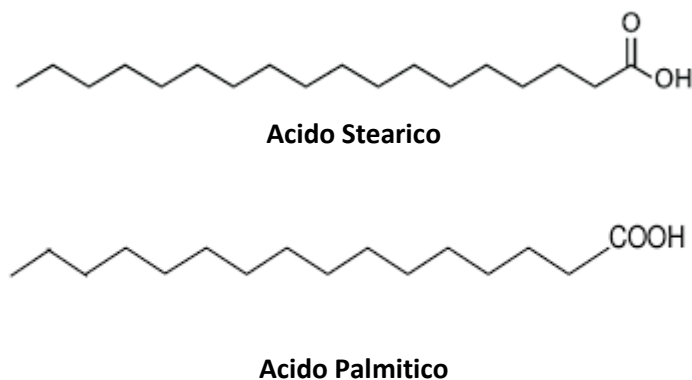


Figura 6. Acidi grassi naturali selezionati per la funzionalizzazione di 1 e 2.

Per la funzionalizzazione dei derivati β -dichetonici 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 grasso selezionato, in presenza di trietilammina a basse temperature e in atmosfera di argon. La reazione ha portato all'isolamento in buone rese dei prodotti desiderati, **13** e **14** a partire da **1** (Figura 7) e **15** e **16** a partire da **2** (Figura 8).

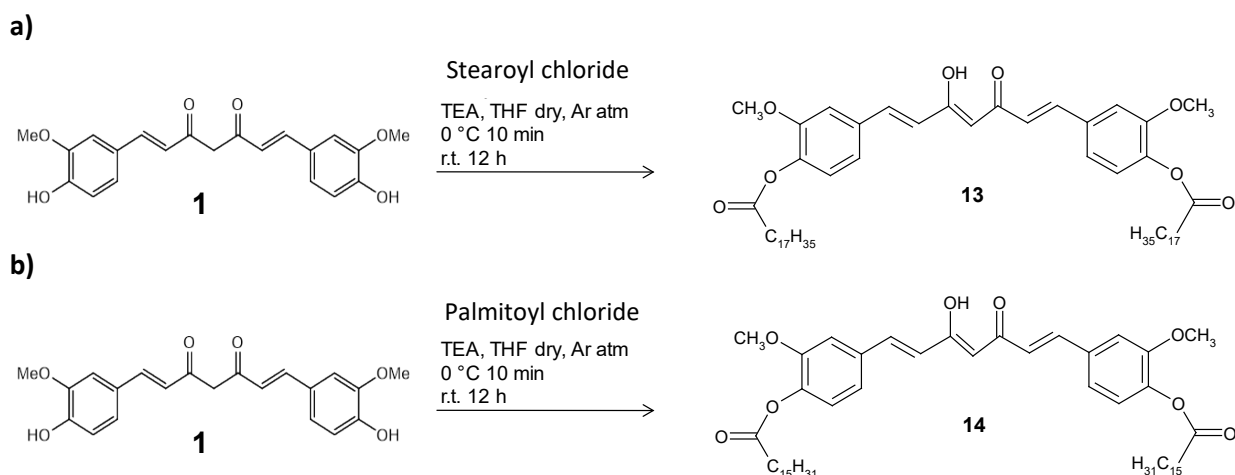


Figura 7. Procedura sintetica per la preparazione di 13 (a) e 14 (b) a partire da 1.

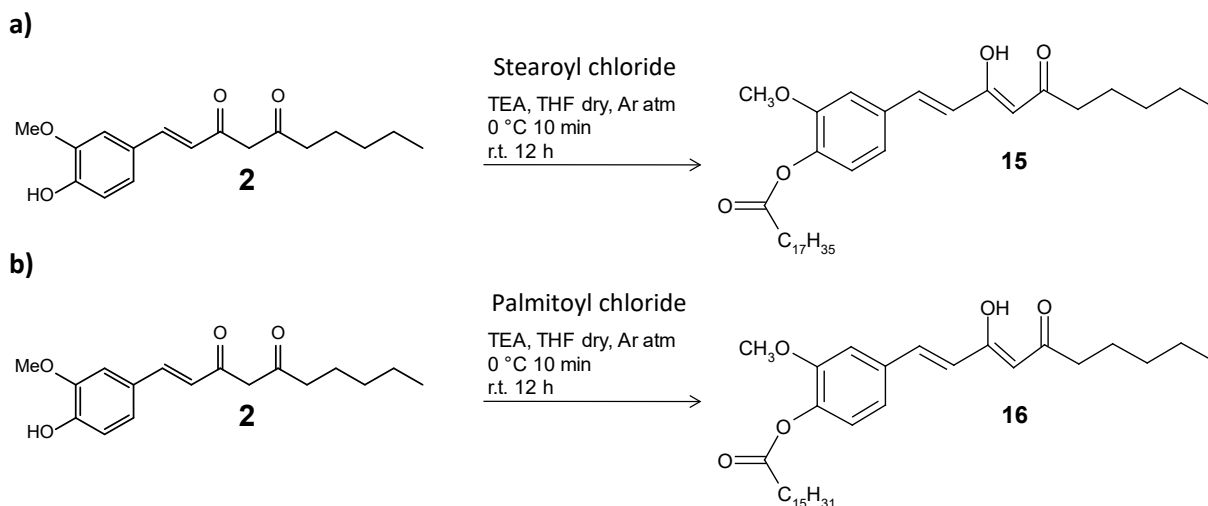


Figura 8. Procedura sintetica per la preparazione di 15 (a) e 16 (b) a partire da 2.

Per tutte e quattro le reazioni, le miscele dopo 12 h sono state estratte con una soluzione acquosa di cloruro di ammonio e acetato di etile e le fasi organiche sono state sottoposte successivamente a purificazione mediante cromatografia liquida su gel di silice che ha permesso di ottenere i composti **13-16** in forma pura.

L'identità dei composti è stata quindi confermata mediante spettroscopia NMR mono- e bidimensionale e mediante spettrometria di massa registrata in modalità MALDI.

Lo spettro ^1H NMR di **13** registrato in CDCl_3 (Figura 9) mostra tre segnali a 7.05, 7.10 e 7.20 ppm relativi al sistema di tipo ABX dell'anello aromatico, due doppietti a 7.69 e 6.61 accoppiati con una J trans (16 Hz) dovuti ai protoni del doppio legame, un singoletto a 5.89 ppm e un singoletto slargato a 15.89 ppm attribuibile ai protoni della funzionalità cheto-enolica, un singoletto a 3.91 ppm dovuto ai protoni del gruppo metossilico, un tripletto a 2.35 ppm relativo ai protoni del metilene dell'acido stearico in alfa al gruppo estereo e un insieme di segnali nella regione a campi alti dovuti ai protoni della catena alifatica dell'acido stearico.

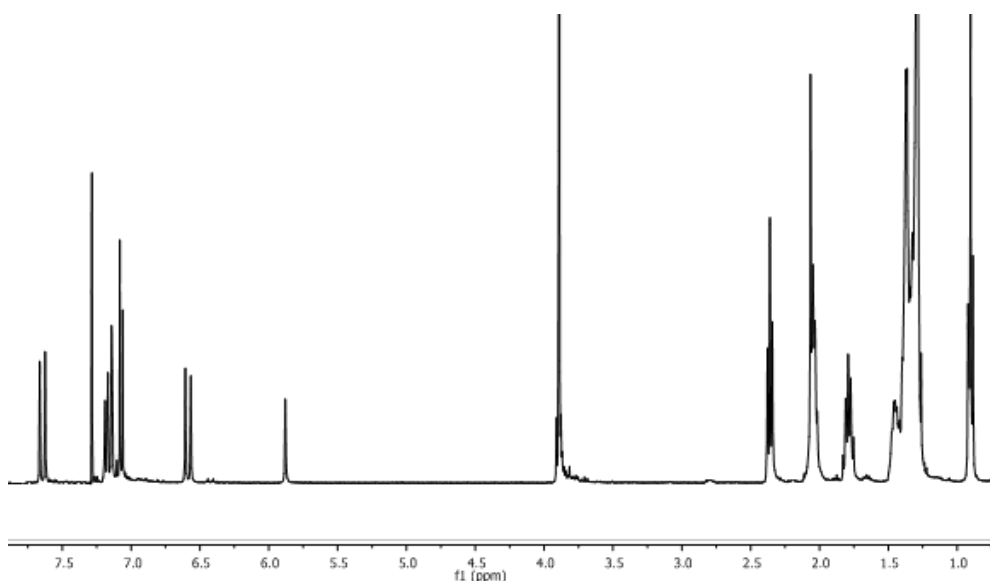


Figura 9. Spettro ^1H NMR (CDCl_3) del ligando 13.

Lo spettro ^{13}C NMR (Figura 10) mostra la presenza di otto segnali nella regione 110-155 ppm, due segnali a 101.5 e 184.2 ppm dovuti ai carboni della funzionalità cheto-enolica e un segnale a 171.3 relativo al carbonio del gruppo estereo dello stearico, un segnale a 56.1 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 stearico.

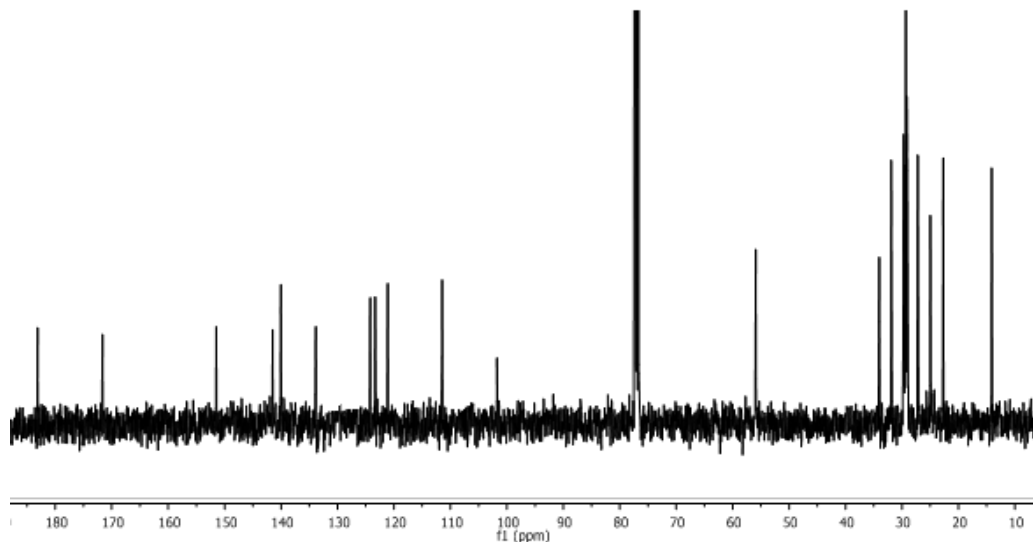


Figura 10. Spettro ^{13}C NMR (CDCl_3) del ligando 13.

Sulla base anche degli spettri $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY (Figura 11), $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ HSCQ (Figura 12) e $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ HMBC (Figura 13), è stato possibile confermare la struttura del ligando 13.

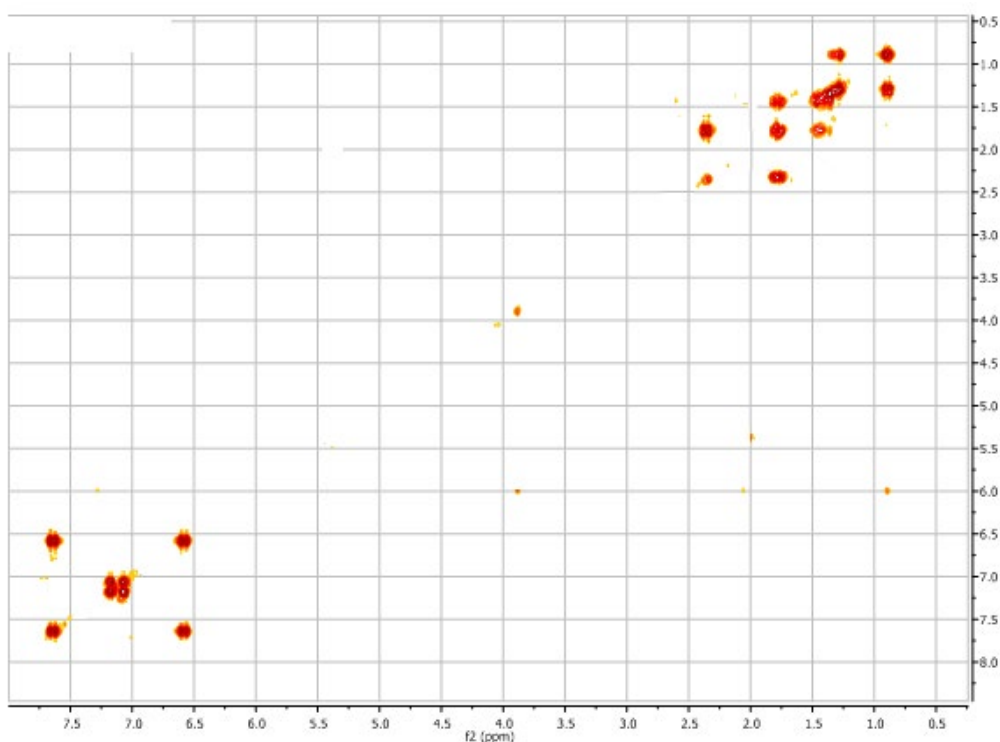


Figura 11. Spettro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY (CDCl_3) del ligando 13.

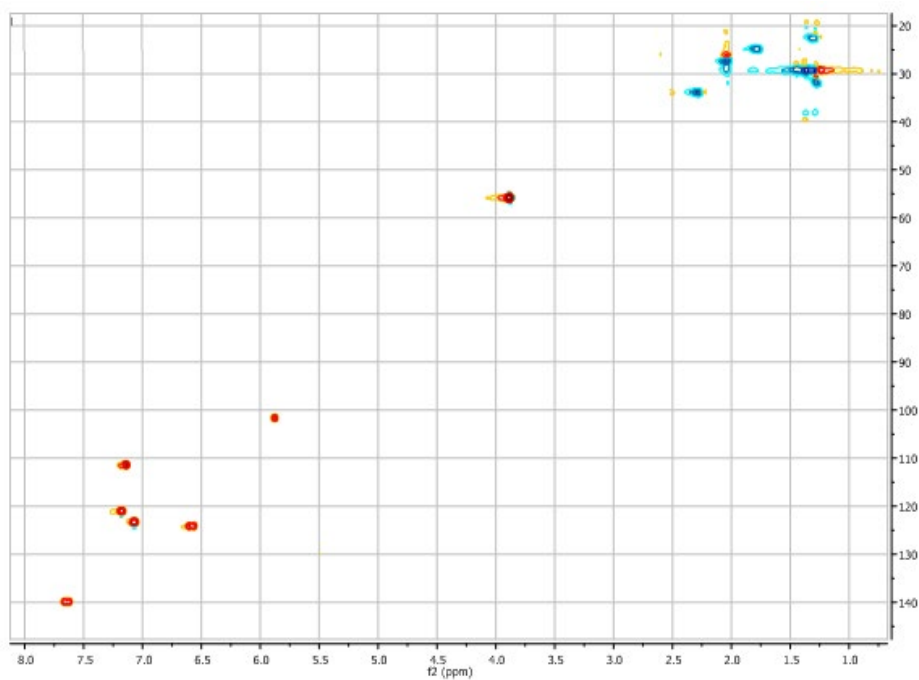


Figura 12. Spettro $^1\text{H},^{13}\text{C}$ HSQC (CDCl_3) del ligando 13.

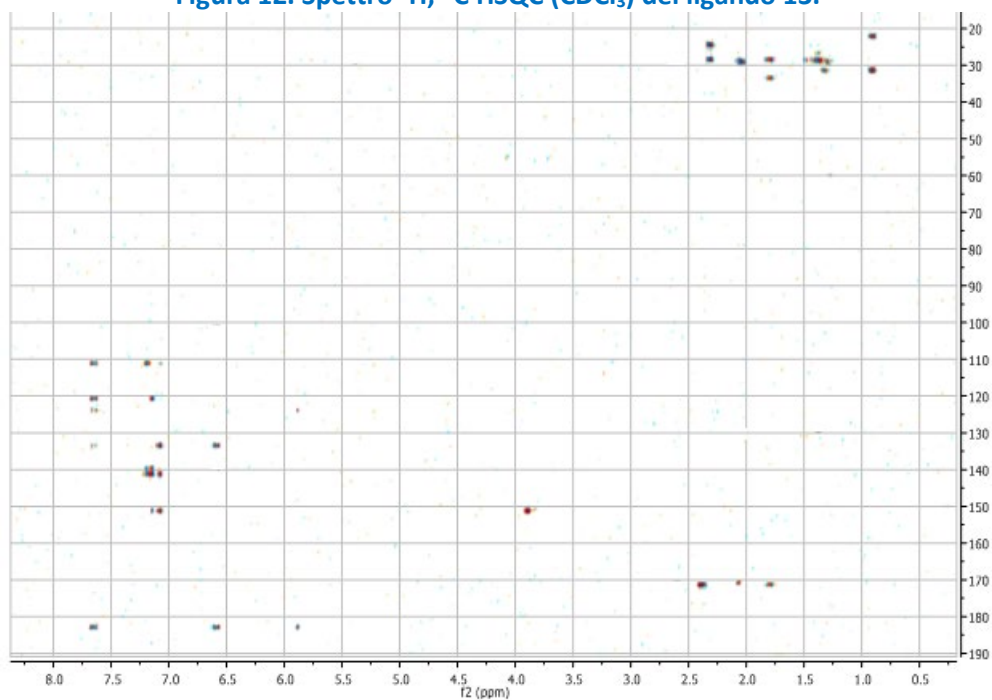


Figura 13. Spettro $^1\text{H},^{13}\text{C}$ HMBC (CDCl_3) del ligando 13.

A supporto delle assegnazioni delle strutture dei ligandi anche i dati emersi dagli spettri di massa, eseguiti in modalità MALDI. Nel caso del ligando **13** (Figura 14), lo spettro mostra il picco dello ione pseudomolecolare $[\text{M}+\text{H}]^+$ a m/z 901.3

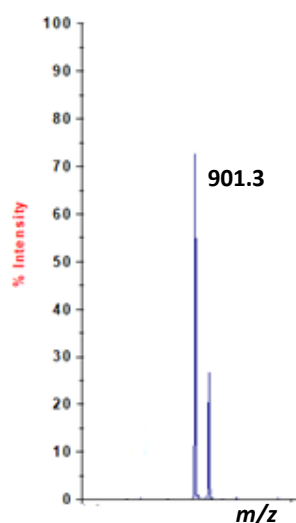


Figura 14. Spettro MALDI-MS del ligando 13.

Gli spettri registrati per il ligando **14** risultano molto simili a quelli registrati per il ligando **13**, data l'analogia delle strutture. In particolare, lo spettro ^1H NMR di **14** registrato in CDCl_3 (Figura 15) mostra tre segnali a 7.06, 7.11 e 7.15 ppm relativi al sistema di tipo ABX dell'anello aromatico, due doppietti a 7.70 e 6.55 accoppiati con una J trans (16 Hz) dovuti ai protoni del doppio legame, un singoletto a 5.86 ppm e un singoletto slargato a 15.87 ppm attribuibile ai protoni della funzionalità cheto-enolica, un singoletto a 3.88 ppm dovuto ai protoni del gruppo metossilico, un tripletto a 2.38 ppm relativo ai protoni del metilene dell'acido palmitico in alfa al gruppo estereo e un insieme di segnali nella regione a campi alti dovuti ai protoni della catena alifatica dell'acido palmitico.

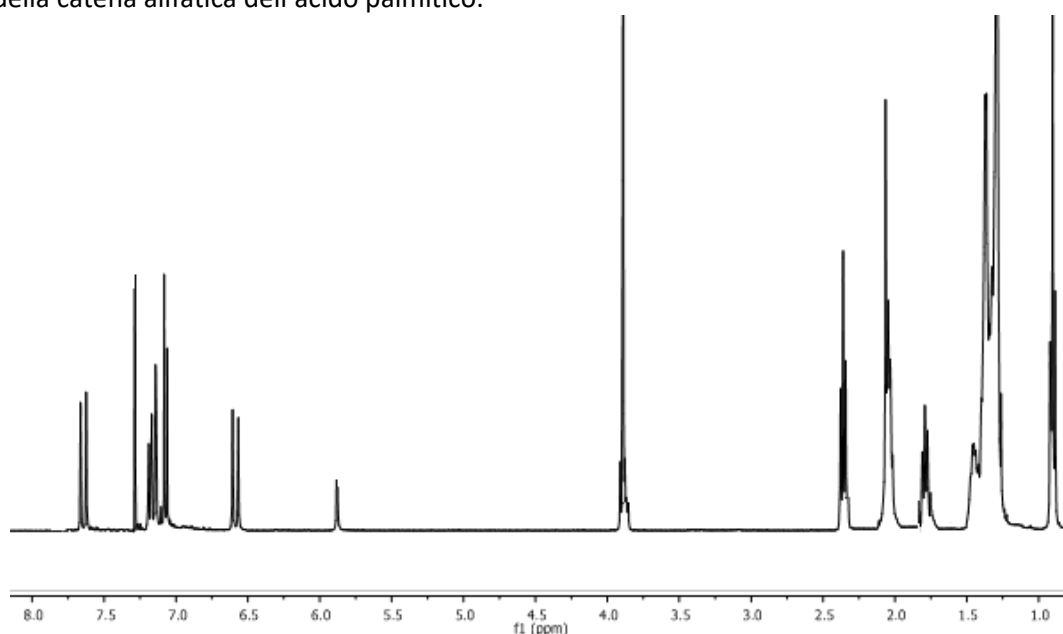


Figura 15. Spettro ^1H NMR (CDCl_3) del ligando 14.

Lo spettro ^{13}C NMR (Figura 16) mostra la presenza di otto segnali nella regione 110-155 ppm, due segnali a 102.5 e 184.1 ppm dovuti ai carboni della funzionalità cheto-enolica e un segnale a 172.3 relativo al carbonio del gruppo estereo del palmitico, un segnale a 55.7 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 palmitico.

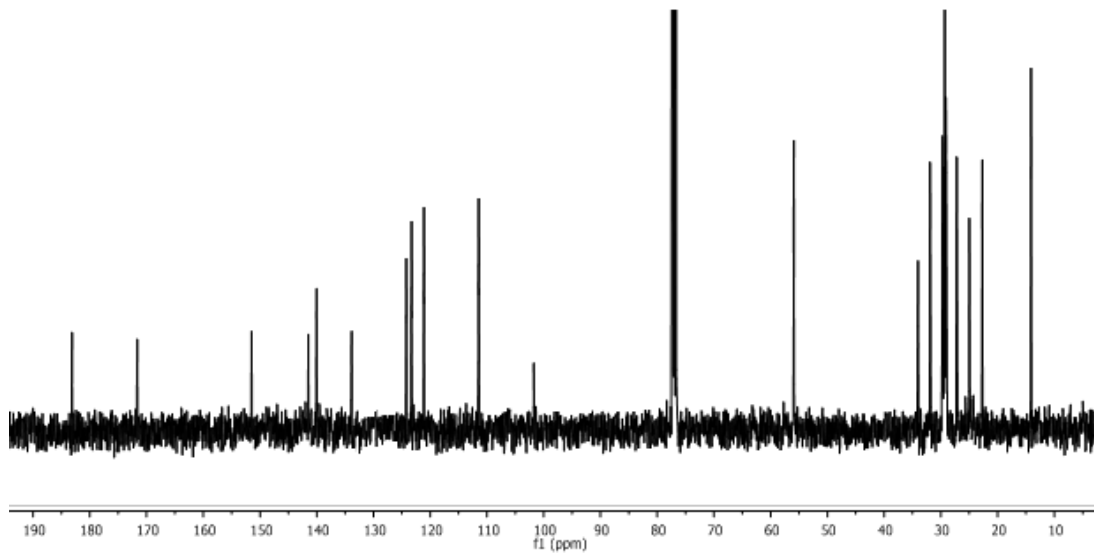


Figura 16. Spettro ^{13}C NMR (CDCl_3) del ligando 14.

Sulla base anche degli spettri ^1H , ^1H COSY (Figura 17), ^1H , ^{13}C HSCQ (Figura 18) e ^1H , ^{13}C HMBC (Figura 19), è stato possibile confermare la struttura del ligando 14.

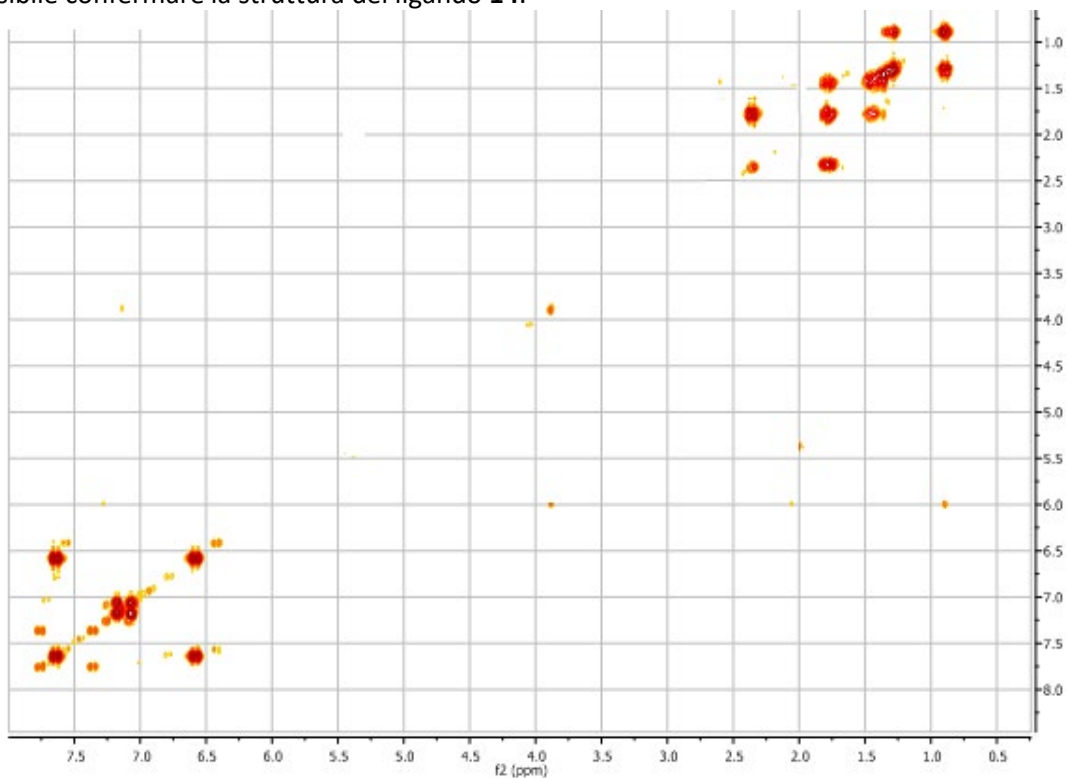


Figura 17. Spettro ^1H , ^1H COSY (CDCl_3) del ligando 14.

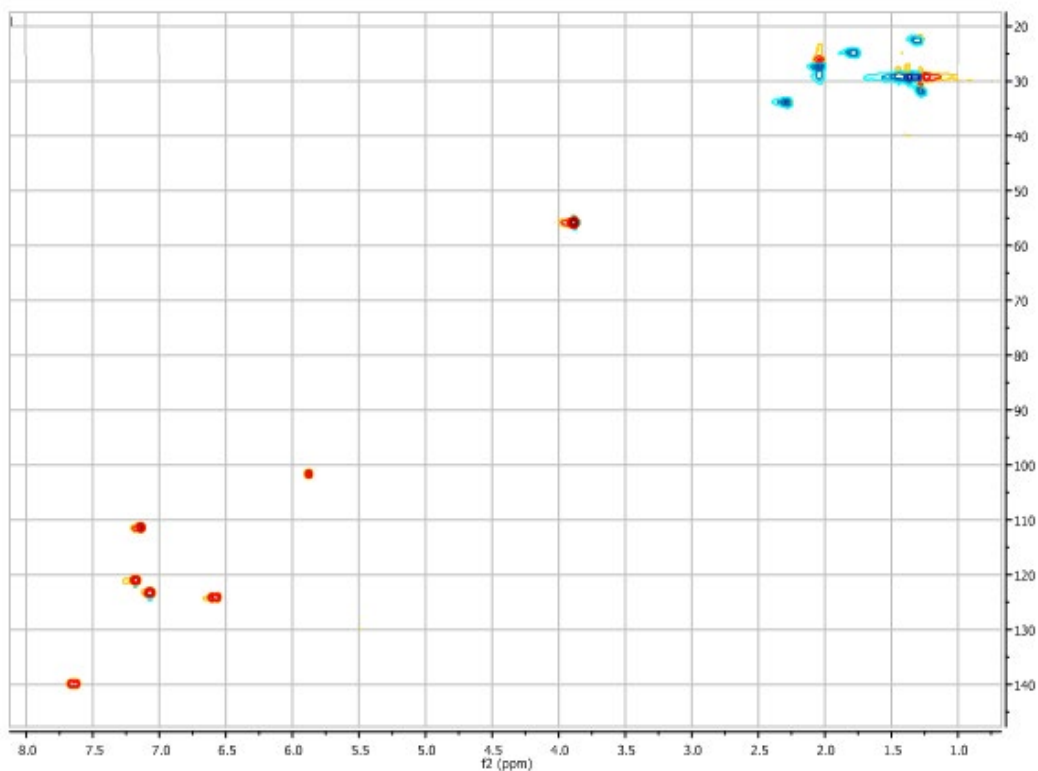


Figura 18. Spettro $^1\text{H},^{13}\text{C}$ HSQC (CDCl_3) del ligando 14.

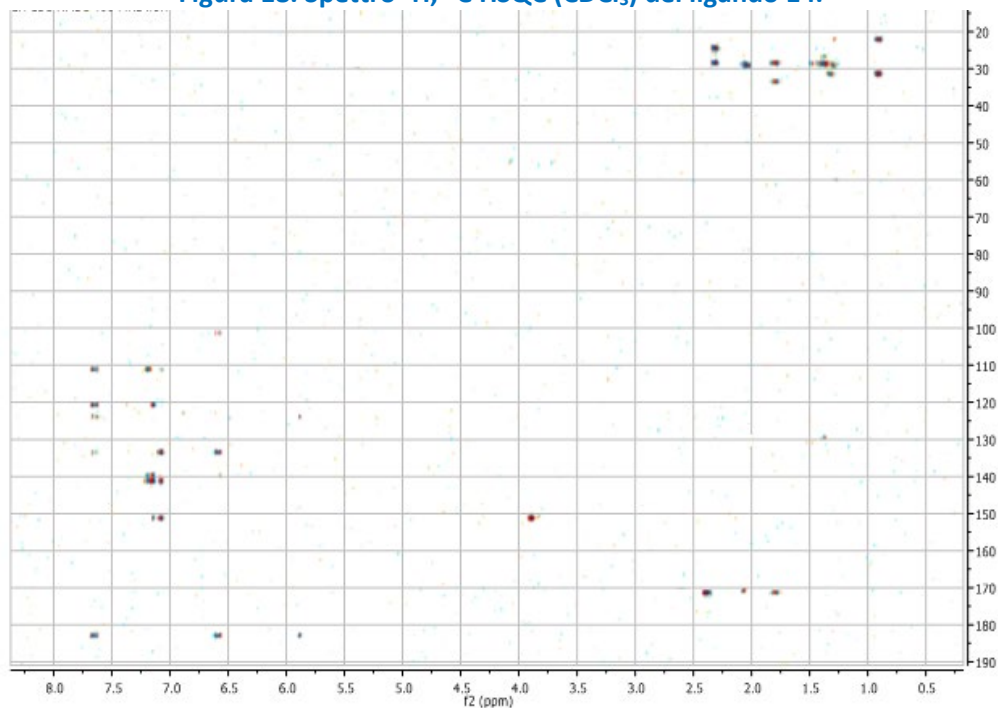


Figura 19. Spettro $^1\text{H},^{13}\text{C}$ HMBC (CDCl_3) del ligando 14.

Lo spettro di massa eseguito in modalità MALDI mostra, infine, nel caso del ligando **14** il picco dello ione pseudomolecolare $[\text{M}+\text{H}]^+$ a m/z 845.4 (Figura 20).

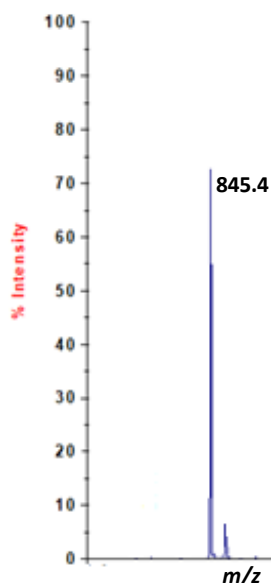


Figura 20. Spettro MALDI-MS del ligando 14.

Lo spettro ^1H NMR di **15** registrato in CDCl_3 (Figura 21) mostra tre segnali a 7.02, 7.09 e 7.15 ppm relativi al sistema di tipo ABX dell'anello aromatico, due doppietti a 7.53 e 6.48 accoppiati con una J trans (16 Hz) dovuti ai protoni del doppio legame, un singoletto a 5.71 ppm e un singoletto slargato a 15.53 ppm attribuibile ai protoni della funzionalità cheto-enolica, un singoletto a 3.89 ppm dovuto ai protoni del gruppo metossilico, due tripletti a 2.25 e 2.32 ppm relativi ai protoni dei metileni dell'acido stearico 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-deidrogeningerdione e dell'acido stearico.

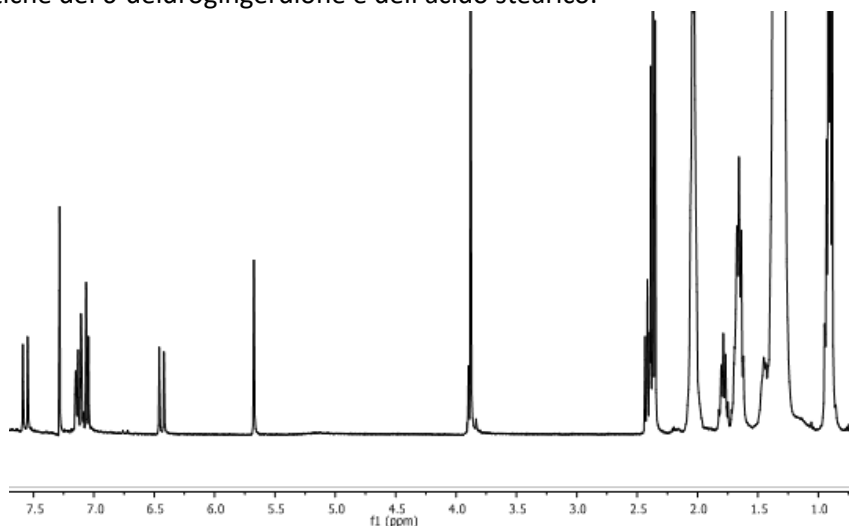


Figura 21. Spettro ^1H NMR (CDCl_3) del ligando 15.

Lo spettro ^{13}C NMR (Figura 22) mostra la presenza di otto segnali nella regione 110-155 ppm, tre segnali a 100.5, 177.2 e 201.4 ppm dovuti ai carboni della funzionalità cheto-enolica e un segnale a 172.1 relativo al carbonio del gruppo estereo dello stearico, un segnale a 55.6 ppm dovuto al gruppo $-\text{OCH}_3$ e un set di segnali nella regione 10-40 ppm dovuti ai carboni delle catene alifatiche del 6-deidrogeningerdione e dell'acido stearico.

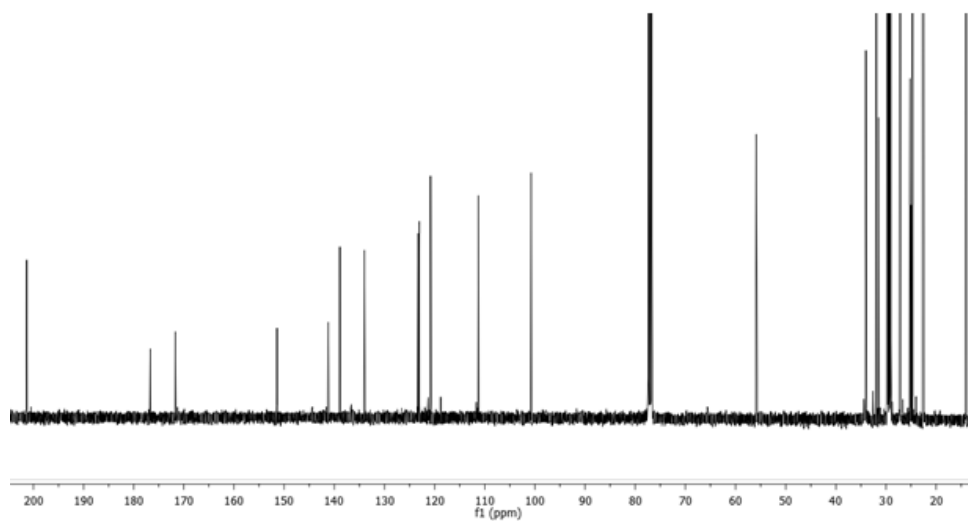


Figura 22. Spettro ^{13}C NMR (CDCl_3) del ligando 15.

Sulla base anche degli spettri ^1H , ^1H COSY (Figura 23), ^1H , ^{13}C HSCQ (Figura 24) e ^1H , ^{13}C HMBC (Figura 25), è stato possibile confermare la struttura del ligando 15.

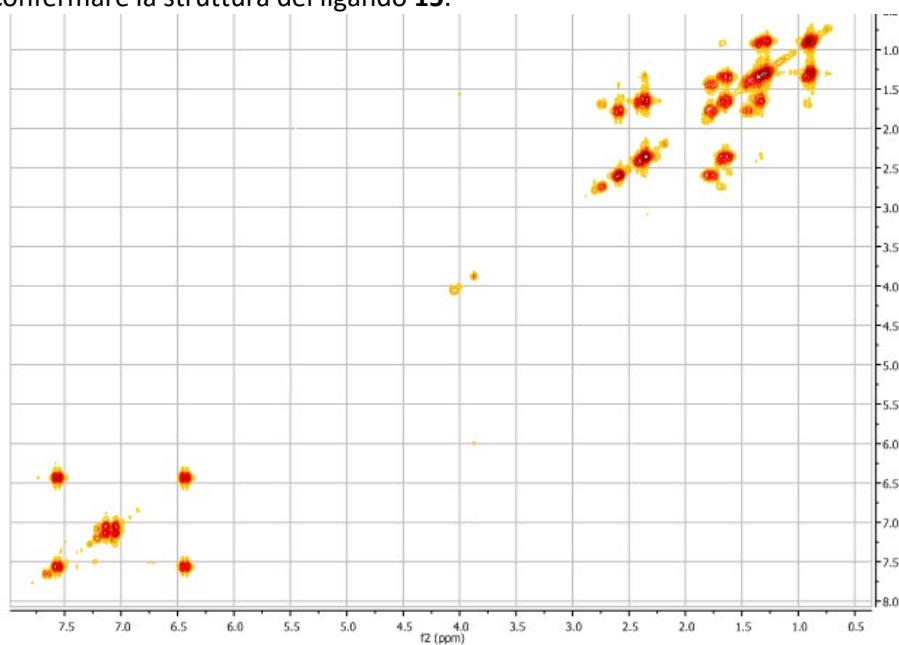


Figura 23. Spettro ^1H , ^1H COSY (CDCl_3) del ligando 15.

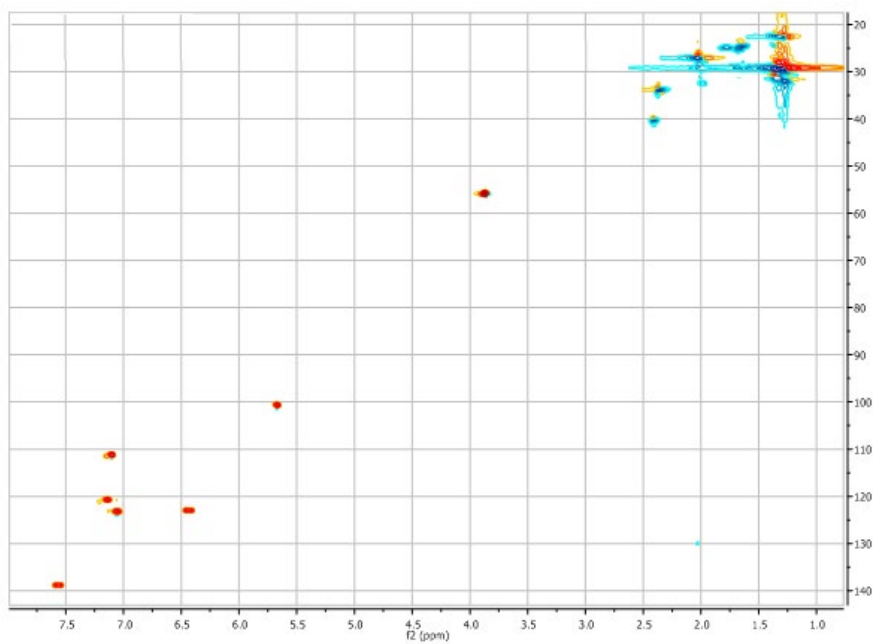


Figura 24. Spettro $^1\text{H},^{13}\text{C}$ HSQC (CDCl_3) del ligando 15.

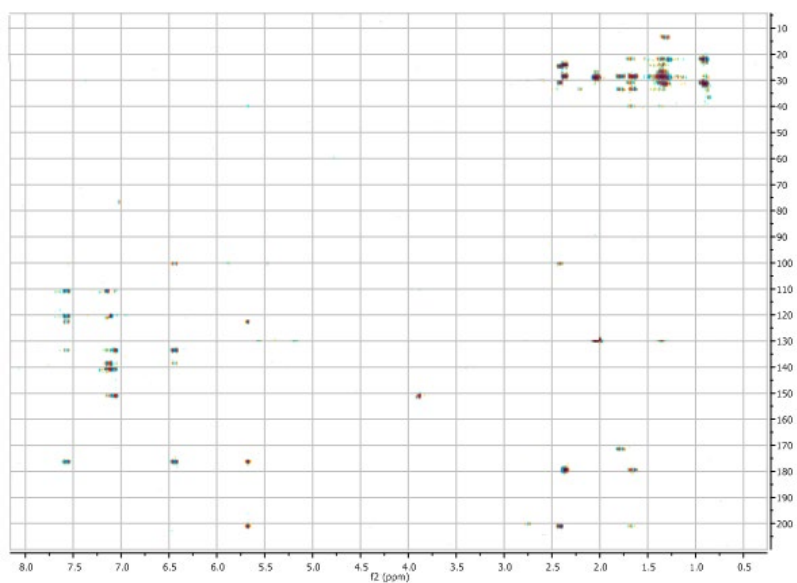


Figura 25. Spettro $^1\text{H},^{13}\text{C}$ HMBC (CDCl_3) del ligando 15.

Lo spettro di massa eseguito in modalità MALDI mostra, nel caso del ligando **15**, il picco dello ione pseudomolecolare $[\text{M}+\text{H}]^+$ a m/z 557.1 (Figura 26).

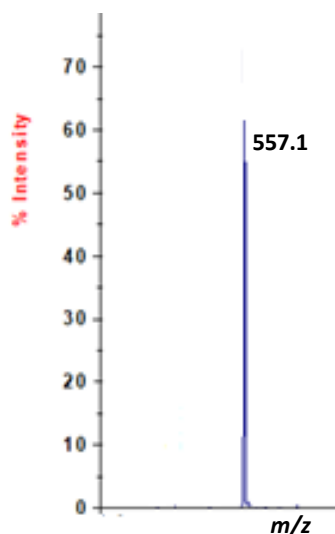


Figura 26. Spettro MALDI-MS del ligando 15.

Anche in questo caso, data la somiglianza delle strutture dei due ligandi, gli spettri NMR del ligando **16** sono molto simili a quelli del ligando **15**. Nel dettaglio, lo spettro ^1H NMR di **16** registrato in CDCl_3 (Figura 27) mostra tre segnali a 7.06, 7.09 e 7.12 ppm relativi al sistema di tipo ABX dell'anello aromatico, due doppietti a 7.55 e 6.47 accoppiati con una J trans (16 Hz) dovuti ai protoni del doppio legame, un singoletto a 5.69 ppm e un singoletto slargato a 15.51 ppm attribuibile ai protoni della funzionalità cheto-enolica, un singoletto a 3.87 ppm dovuto ai protoni del gruppo metossilico, due tripletti a 2.25 e 2.32 ppm relativi ai protoni dei metileni dell'acido palmitico 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 palmitico.

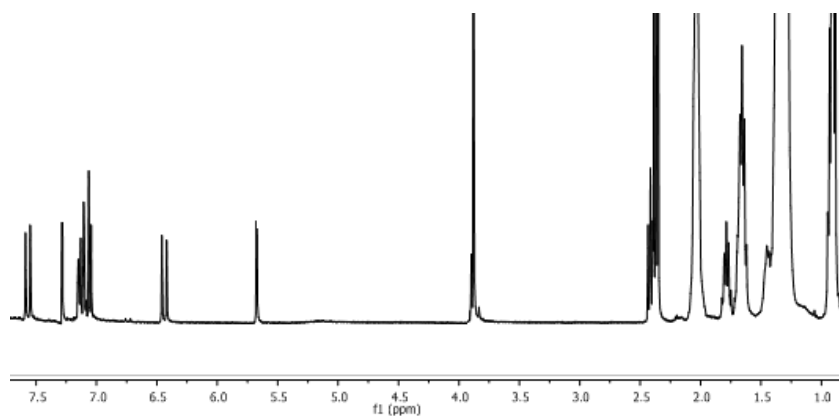


Figura 27. Spettro ^1H NMR (CDCl_3) del ligando 16.

Lo spettro ^{13}C NMR (Figura 28) mostra la presenza di otto segnali nella regione 110-155 ppm, tre segnali a 100.3, 177.3 e 201.8 ppm dovuti ai carboni della funzionalità cheto-enolica e un segnale a 172.0 relativo al carbonio del gruppo estereo del palmitico, un segnale a 55.6 ppm dovuto al gruppo $-\text{OCH}_3$ e un set di segnali nella regione 10-40 ppm dovuti ai carboni delle catene alifatiche del 6-deidrogingerdione e dell'acido palmitico.

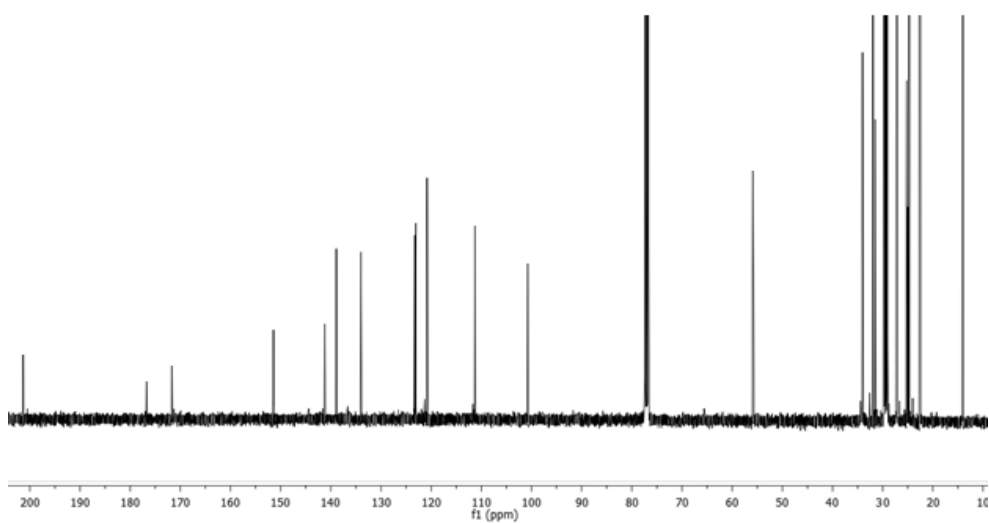


Figura 28. Spettro ^{13}C NMR (CDCl_3) del ligando 16.

Sulla base anche degli spettri ^1H , ^1H COSY (Figura 29), ^1H , ^{13}C HSCQ (Figura 30) e ^1H , ^{13}C HMBC (Figura 31), è stato possibile confermare la struttura del ligando 16.

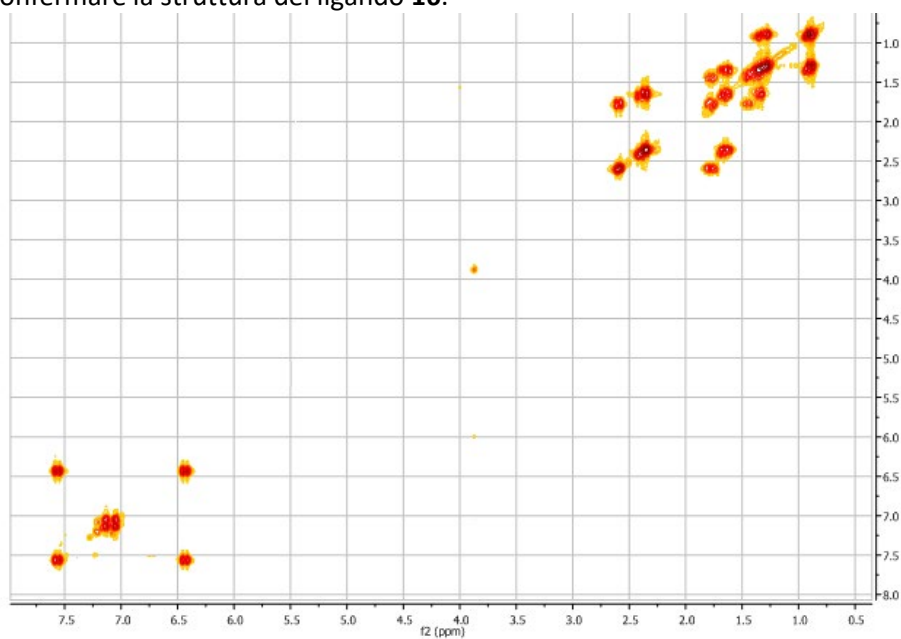


Figura 29. Spettro ^1H , ^1H COSY (CDCl_3) del ligando 16.

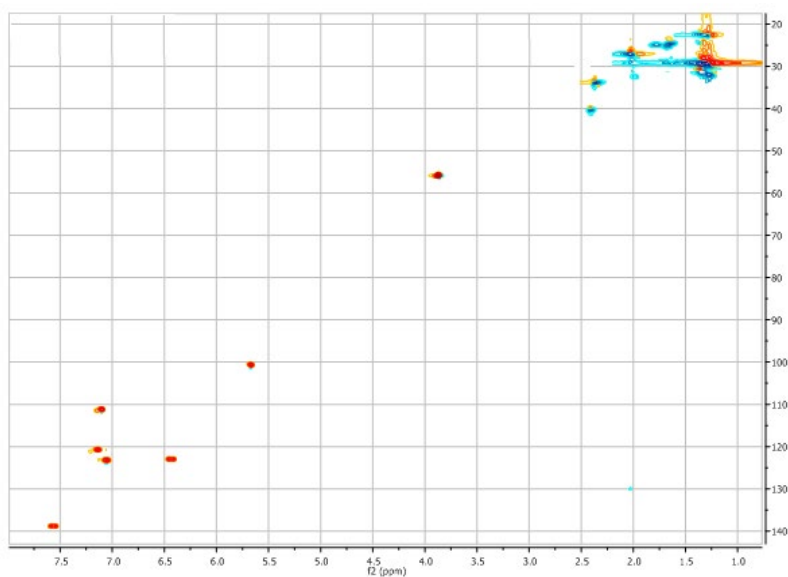


Figura 30. Spettro ^1H , ^{13}C HSQC (CDCl_3) del ligando 16.

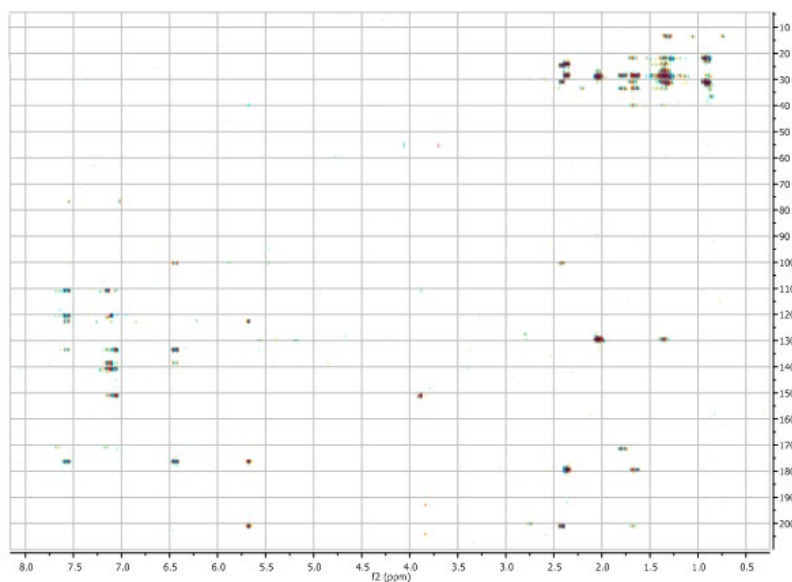


Figura 31. Spettro ^1H , ^{13}C HMBC (CDCl_3) del ligando 16.

Lo spettro di massa eseguito in modalità MALDI mostra, nel caso del ligando 16, il picco dello ione pseudomolecolare $[\text{M}+\text{H}]^+$ a m/z 527.4 (Figura 32).

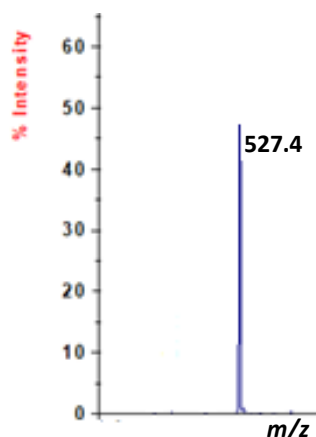


Figura 32. Spettro MALDI-MS del ligando 16.

2.2 Sintesi dei complessi dell'iridio(III) con i ligandi β -dichetonici funzionalizzati

Nella seconda parte l'attività sperimentale è stata rivolta alla sintesi dei complessi dell'iridio(III) con i ligandi β -dichetonici ottenuti dalla funzionalizzazione della curcumina e del 6-deidrogingerdione. A tale scopo è stata seguita una procedura sintetica che consta di due step: 1) sintesi del complesso dinucleare a ponte dell'iridio(III) $[\text{Irppy}_2\text{Cl}]_2$ (**17**); 2) inserzione dell'opportuno ligando β -dichetonico.

Per la preparazione di **17** è stata seguita una procedura sintetica riportata in letteratura che prevede la reazione tra il tricloruro di iridio e la 2-fenilpiridina (ppy) in una miscela di acqua e etossietanolo a ricadere e in atmosfera di argon (Figura 33). Dopo 18 h è stato possibile recuperare il complesso **17** come solido giallo mediante filtrazione e verificarne la sua identità e purezza confrontando i dati ^1H NMR con quelli riportati in letteratura.

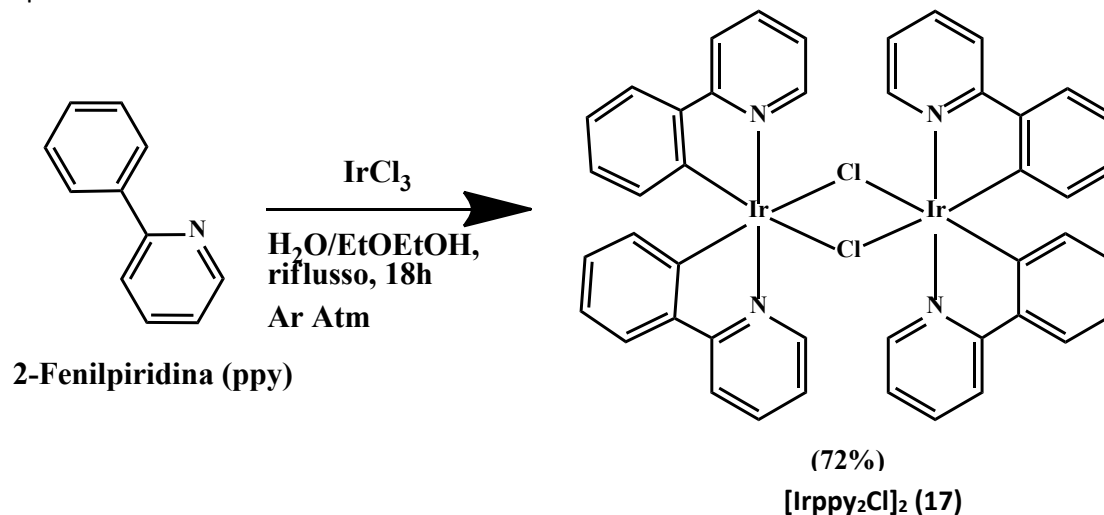


Figura 33. Sintesi del complesso dinucleare $[\text{Irppy}_2\text{Cl}]_2$.

Seguendo una procedura riportata in letteratura,⁴ l'inserzione dei ligandi β -dichetonici è avvenuta trattando una soluzione del complesso **17** in diclorometano con una soluzione del ligando appropriato in etanolo in presenza della base tetrabuttilammonio idrossido (Bu_4NOH) in condizioni di riflusso e in atmosfera inerte (Figura 34-37).

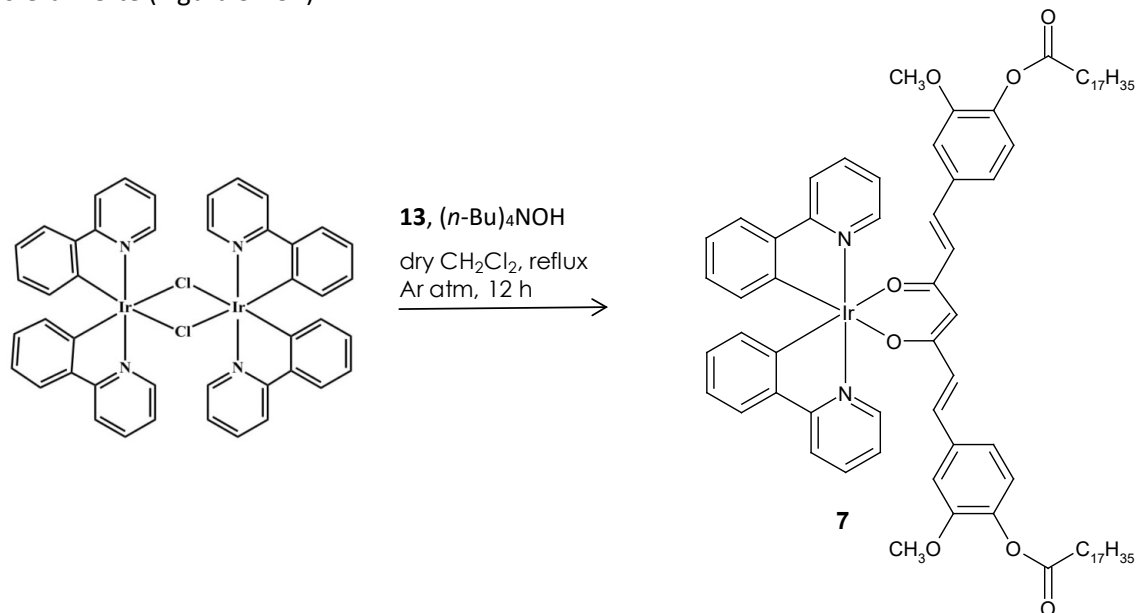


Figura 34. Sintesi del complesso **7**.

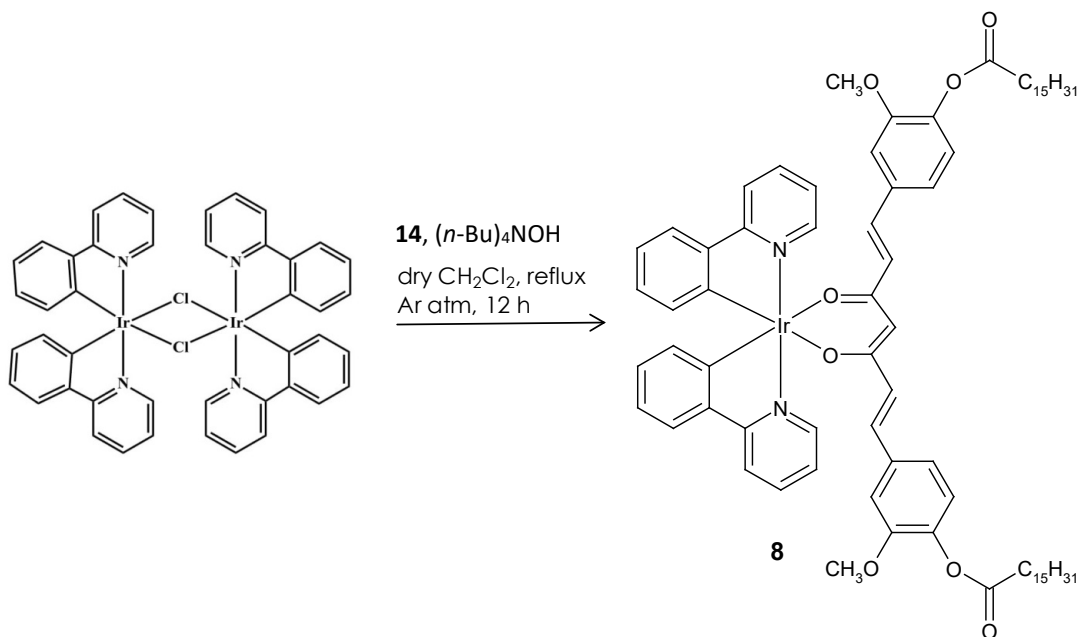


Figura 35. Sintesi del complesso **8**.

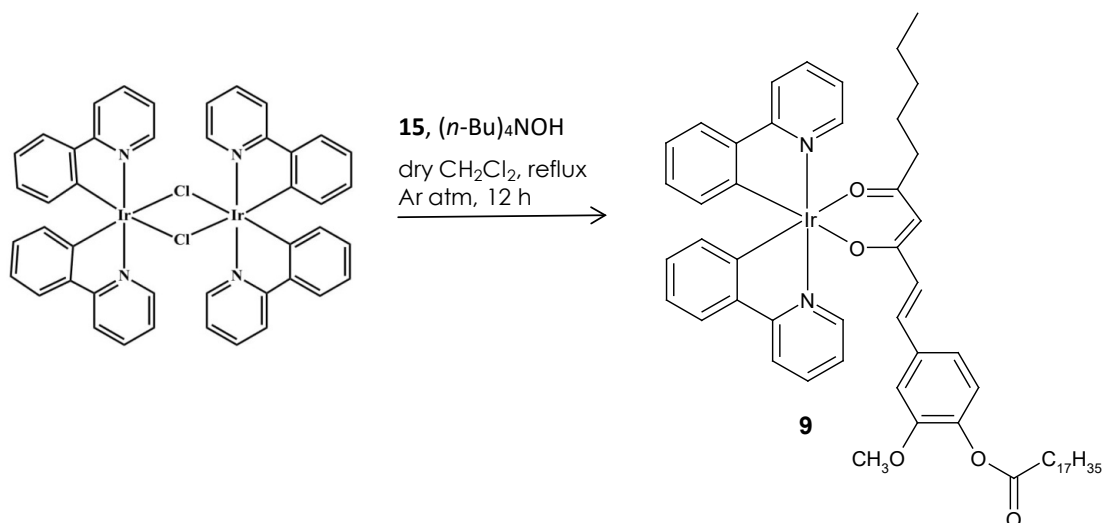


Figura 36. Sintesi del complesso 9.

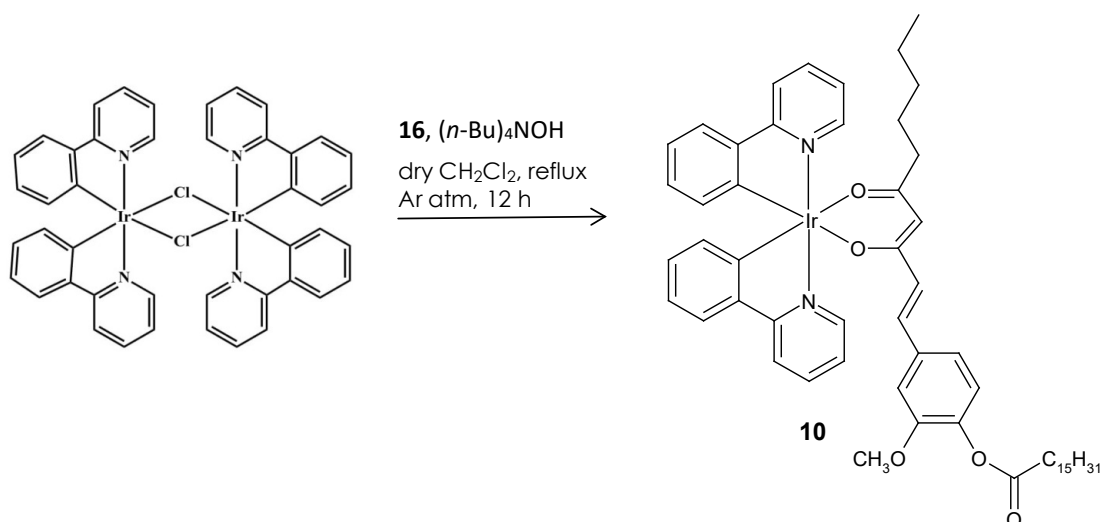


Figura 37. Sintesi del complesso 10.

Per tutte e quattro le reazioni è stata seguita la stessa procedura per il work-up; nel dettaglio, le miscele di reazione sono state estratte con una soluzione acquosa di cloruro di ammonio e acetato di etile e le fasi organiche sono state sottoposte successivamente a purificazione mediante cromatografia liquida su gel di silice che ha permesso di ottenere i complessi **7-10** in forma pura con rese del 48% per **7**, 52% per **8**, 55% per **9** e 49% per **10**.

I complessi isolati sono stati quindi sottoposti a caratterizzazione spettroscopica mediante NMR mono- e bidimensionale e mediante spettrometria di massa registrata in modalità MALDI.

Lo spettro ¹H NMR del complesso **7**, registrato in CDCl₃ (Figura 38), 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 e ai protoni olefinici e aromatici dell'unità di curcumina. La presenza del singoletto a 5.83 ppm e la scomparsa del singoletto slargato a 15 ppm confermano che la funzionalità cheto-enolica della curcumina è coinvolta nella chelazione del metallo. Sono inoltre visibili una serie di segnali nella regione dei protoni alifatici attribuibili alla catena dell'acido stearico.

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*.

L'ipotesi strutturale è stata supportata anche: a) dallo spettro ¹³C NMR, che mostra i segnali relativi ai carboni delle due unità di 2-fenilpiridina, della curcumina e dell'acido stearico (Figura 39); b) dall'analisi degli spettri bidimensionali ¹H, ¹H COSY (Figura 40), ¹H, ¹³C HSQC (Figura 41) e ¹H, ¹³C HMBC (Figura 42); c) dallo spettro di massa registrato in modalità MALDI che mostra il picco dello ione pseudomolecolare [M+H]⁺ a *m/z* 1398.2 (Figura 43).

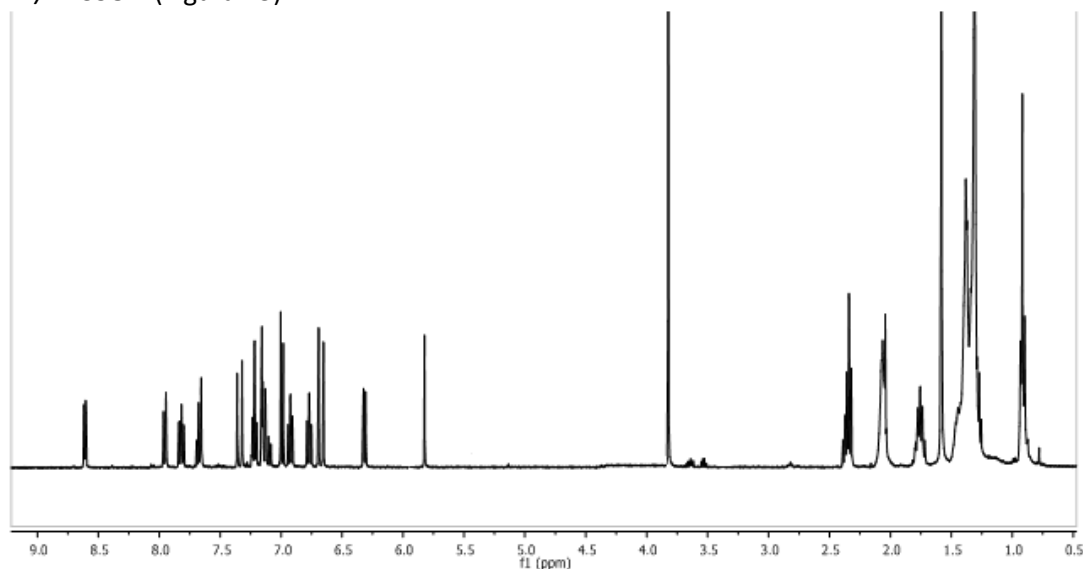


Figura 38. Spettro ¹H NMR (CDCl₃) del complesso 7.

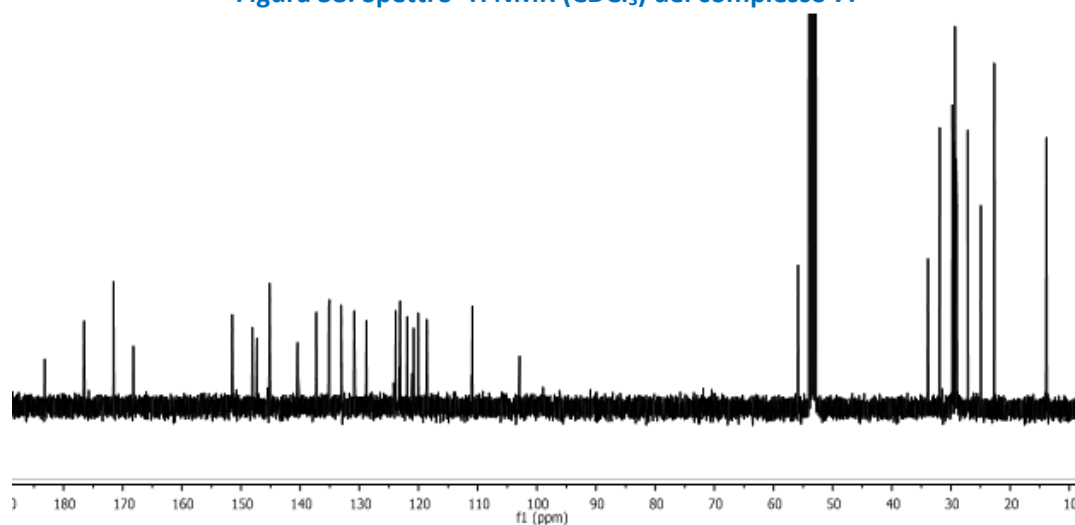


Figura 39. Spettro ¹³C NMR (CDCl₃) del complesso 7.

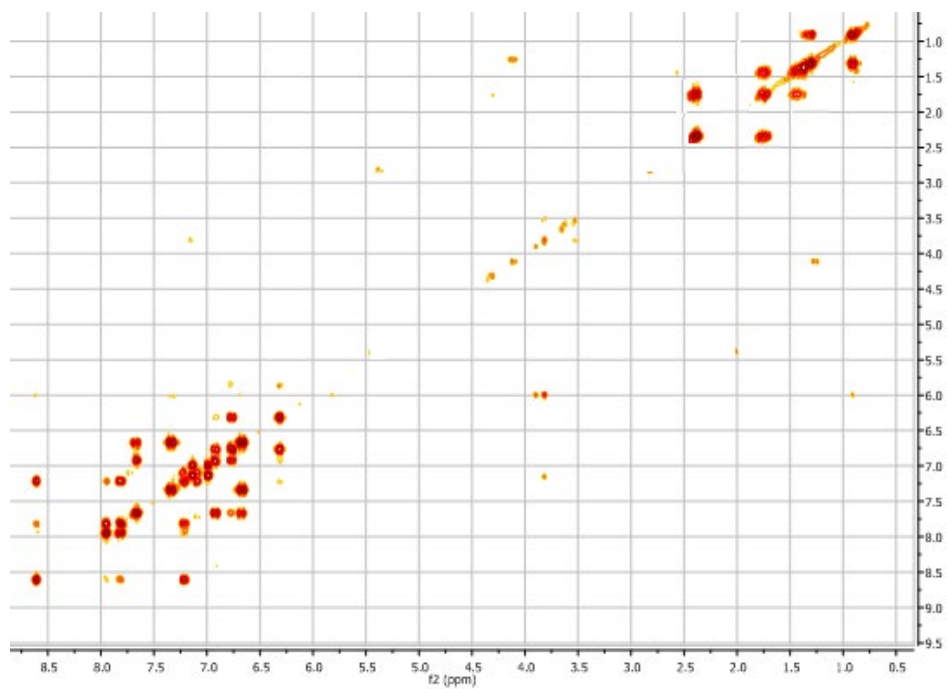


Figura 40. Spettro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY (CDCl_3) del complesso 7.

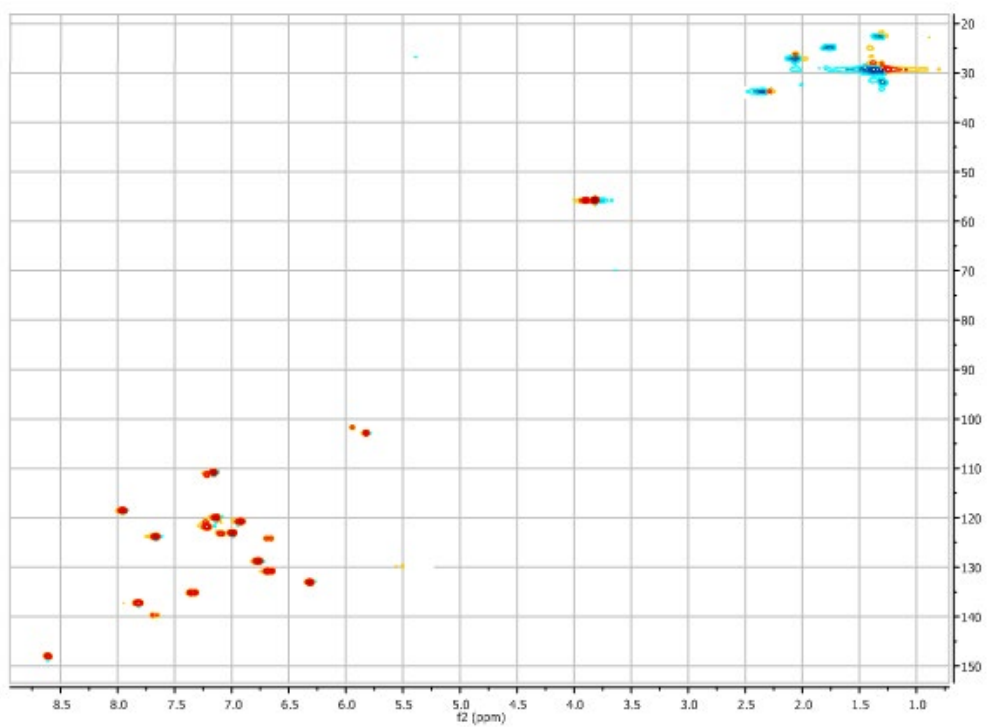


Figura 41. Spettro $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ HSQC (CDCl_3) del complesso 7.

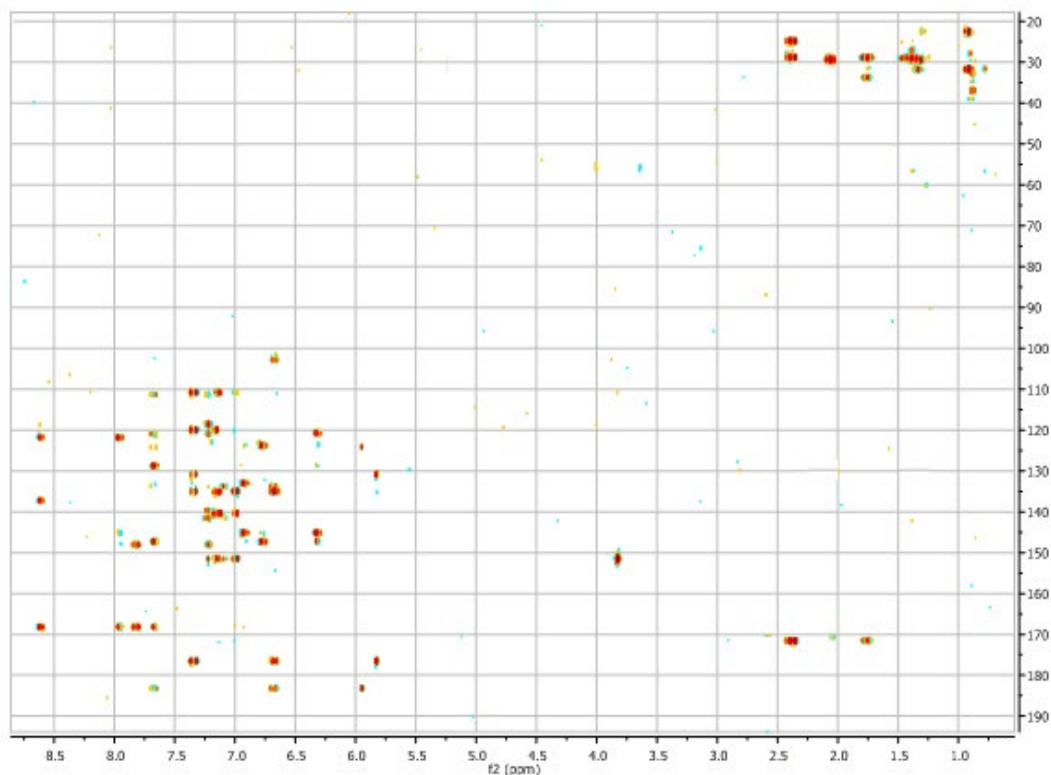


Figura 42. Spettro $^1\text{H},^{13}\text{C}$ HMBC (CDCl_3) del complesso 7.

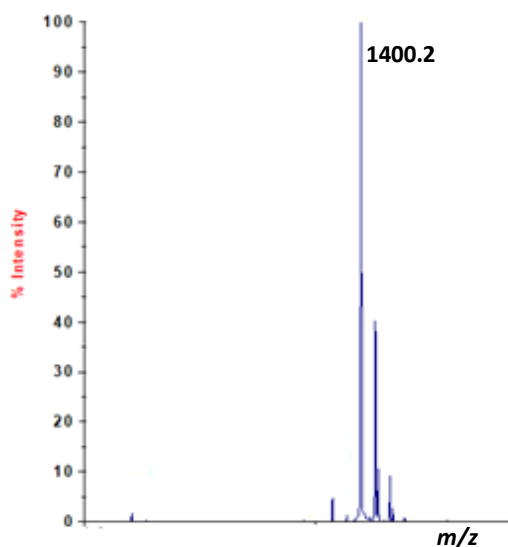


Figura 43. Spettro MALDI-MS del complesso 7.

Analogo discorso vale per il complesso **8**. Lo spettro ^1H NMR, registrato in CDCl_3 (Figura 44), 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 e ai protoni olefinici e aromatici dell'unità di curcumina. La presenza del singoletto a 5.83 ppm e la scomparsa del singoletto slargato a 15 ppm confermano che la funzionalità cheto-enolica della curcumina è coinvolta nella chelazione del metallo. Sono inoltre visibili una serie di segnali nella regione dei protoni alifatici attribuibili alla catena dell'acido palmitico. Anche in questo caso è visibile un singolo pattern di risonanze (otto segnali) relativo alle due unità di fenilpiridina, suggerendo la configurazione *trans* dei due ligandi $\text{C}^{\wedge}\text{N}$.

A supporto di ciò: a) lo spettro ^{13}C NMR presenta i segnali relativi ai carboni delle due unità di 2-fenilpiridina, della curcumina e dell'acido stearico (Figura 45); b) l'analisi degli spettri bidimensionali ^1H , ^1H COSY (Figura 46), ^1H , ^{13}C HSQC (Figura 47) e ^1H , ^{13}C HMBC (Figura 48); c) lo spettro di massa registrato in modalità MALDI mostra il picco dello ione pseudomolecolare $[\text{M}+\text{H}]^+$ a m/z 1370.4 (Figura 49).

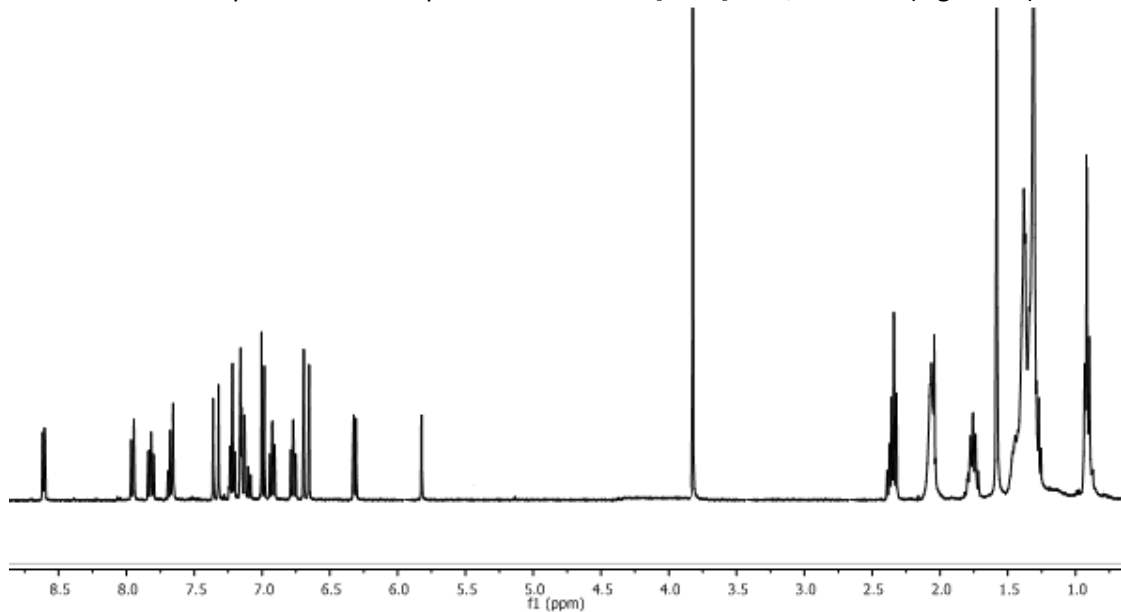


Figura 44. Spettro ^1H NMR (CDCl_3) del complesso 8.

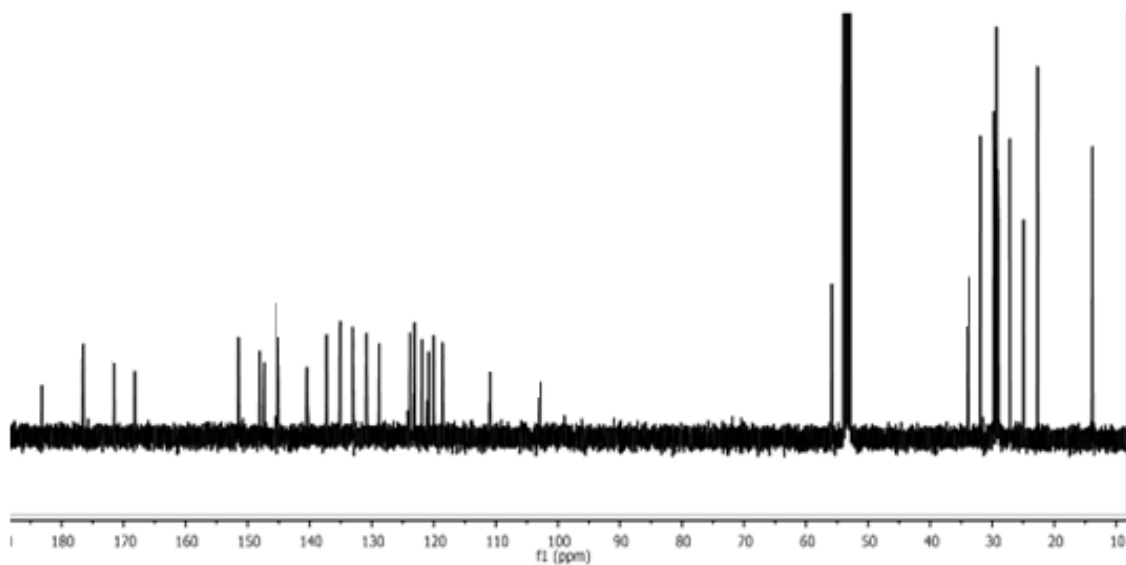


Figura 45. Spettro ^{13}C NMR (CDCl_3) del complesso 8.

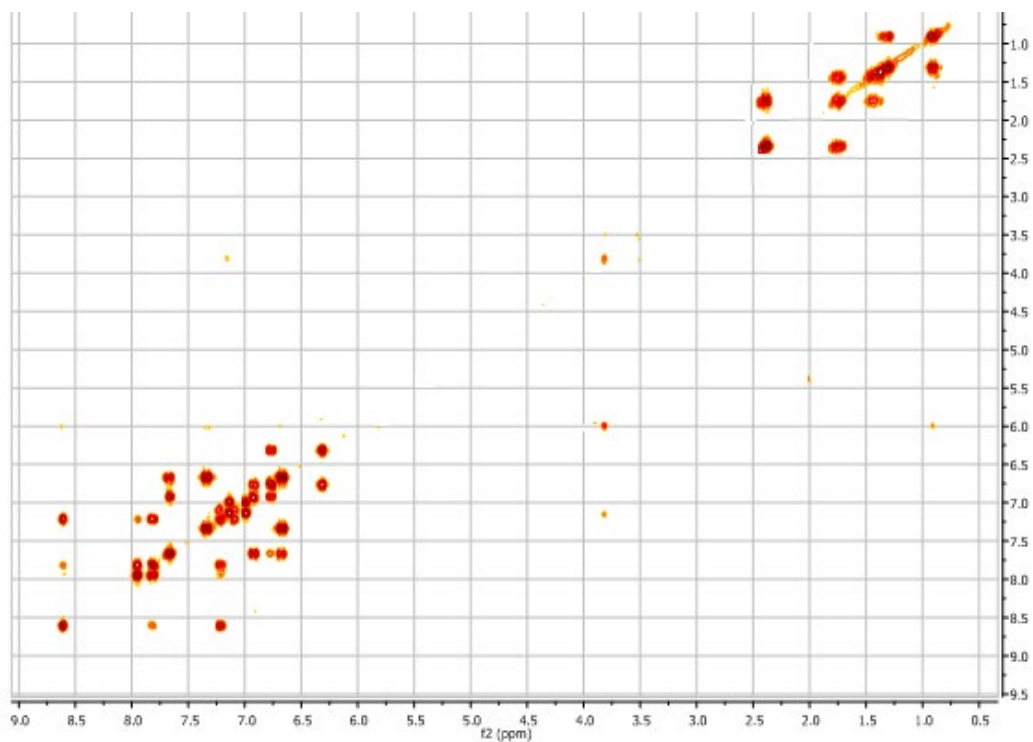


Figura 46. Spettro ^1H , ^1H COSY (CDCl_3) del complesso 8.

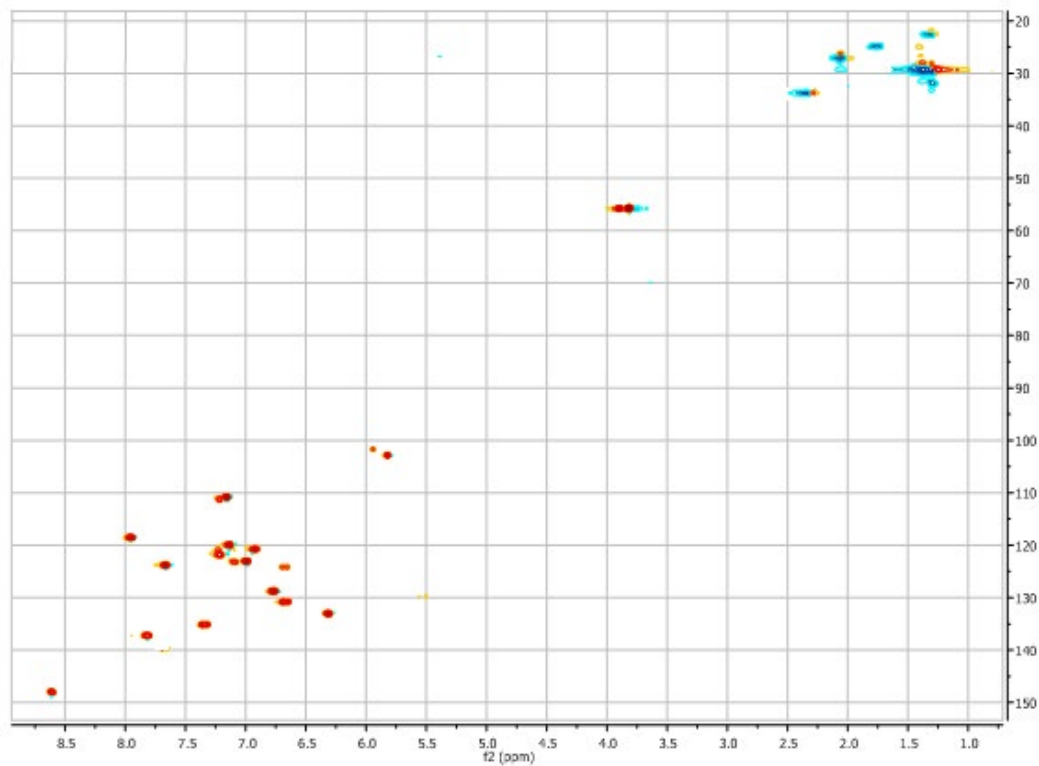


Figura 47. Spettro ^1H , ^{13}C HSQC (CDCl_3) del complesso 8.

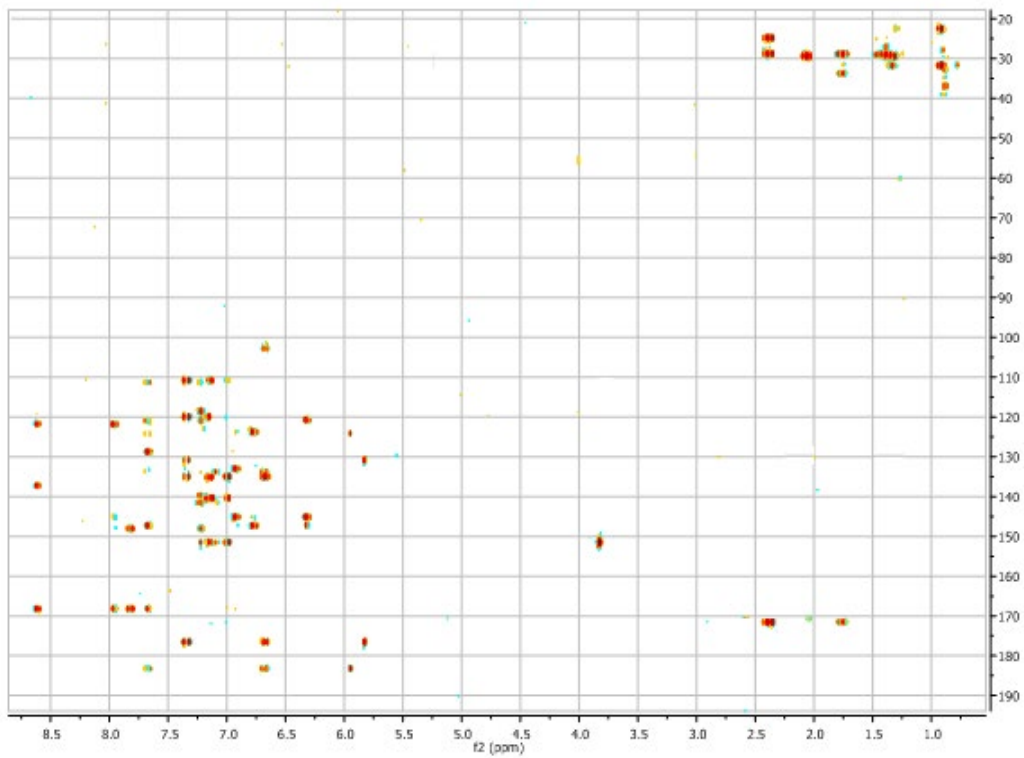


Figura 48. Spettro ^1H , ^{13}C HMBC (CDCl_3) del complesso 8.

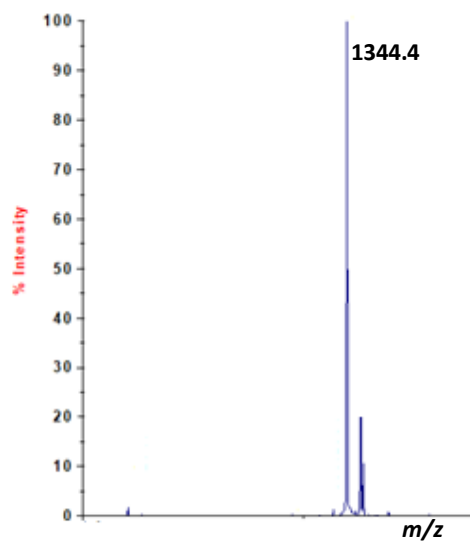


Figura 49. Spettro MALDI-MS del complesso 8.

Come previsto data l'asimmetria dei ligandi ottenuti dal 6-deidrogingerdione, lo spettro ^1H NMR del complesso **9**, registrato in CDCl_3 (Figura 50), si è rivelato più complesso, mostrando, nella regione compresa tra 8.7 e 6.2 ppm, un singolo set di segnali corrispondenti ai protoni delle due unità di piridina magneticamente equivalenti di ppy e due diversi set di segnali attribuibili ai protoni dei due gruppi fenili di ppy, e infine i protoni olefinici e aromatici del 6-deidrogingerdione. 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 stearico. La presenza del singoletto a 5.57 ppm e la scomparsa del singoletto slargato a 15 ppm confermarono che la funzionalità cheto-enolica del 6-deidrogingerdione era coinvolta nella chelazione del metallo.

Lo spettro ^1H , ^1H NOESY ha rivelato contatti tra l'H-6 dell'anello piridinico a 8.57 ppm e il protone enolico a 5.57 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 $\text{O}^{\wedge}\text{O}$; 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 H-3' dell'anello fenilico delle ppy, suggerivano un'assetto *trans* delle due unità di ppy.

L'ipotesi strutturale è stata ulteriormente supportata dall'analisi degli spettri ^{13}C NMR, ^1H , ^1H COSY (Figura 51), ^1H , ^{13}C HSQC (Figura 52) e ^1H , ^{13}C HMBC (Figura 53); c) dallo spettro di massa registrato in modalità MALDI che mostra il picco dello ione pseudomolecolare $[\text{M}+\text{H}]^+$ a m/z 1055.1 (Figura 54).

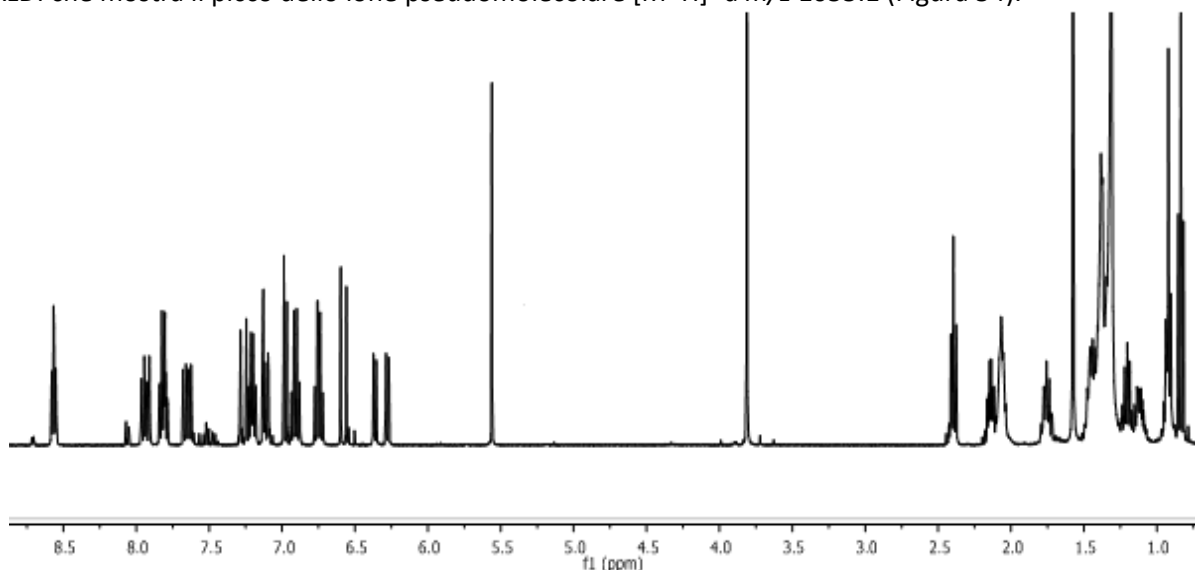


Figura 50. Spettro ^1H NMR (CDCl_3) del complesso **9**.

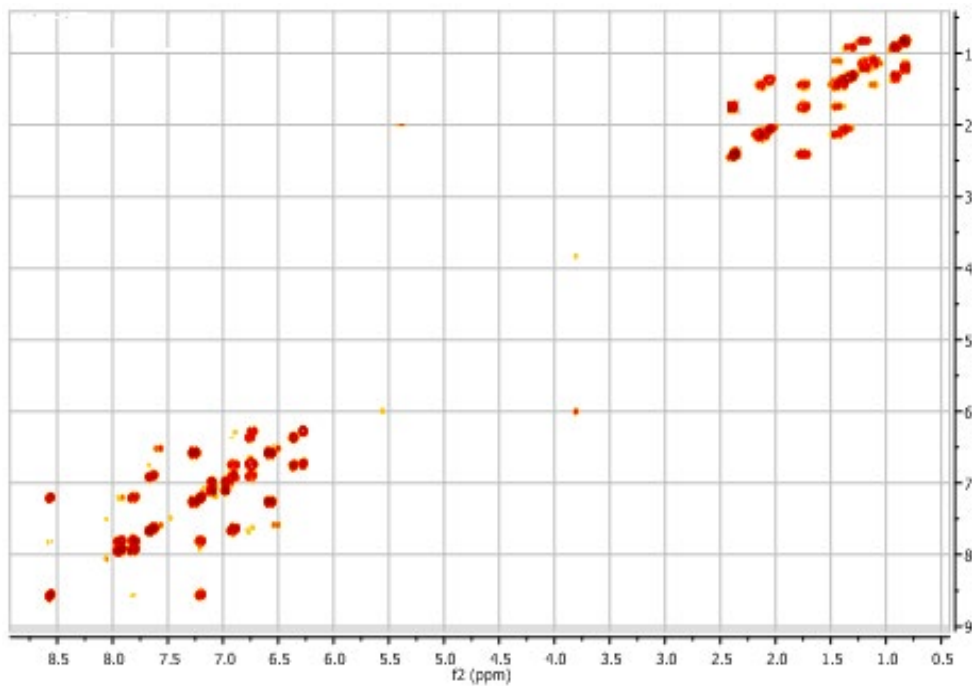


Figura 51. Spettro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY (CDCl_3) del complesso 9.

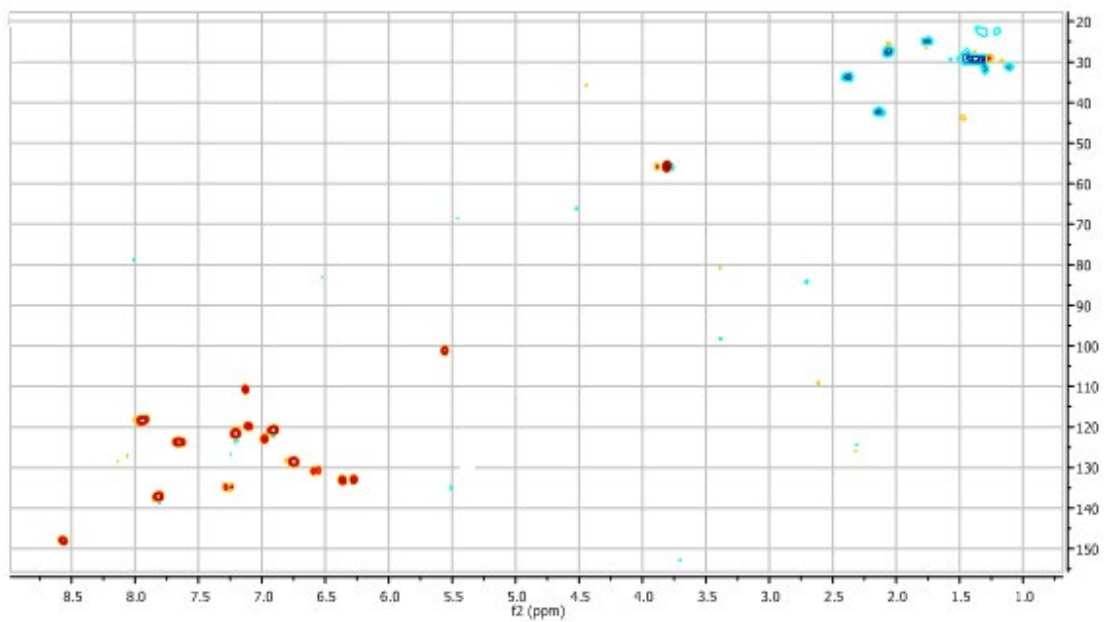


Figura 52. Spettro $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ HSQC (CDCl_3) del complesso 9.

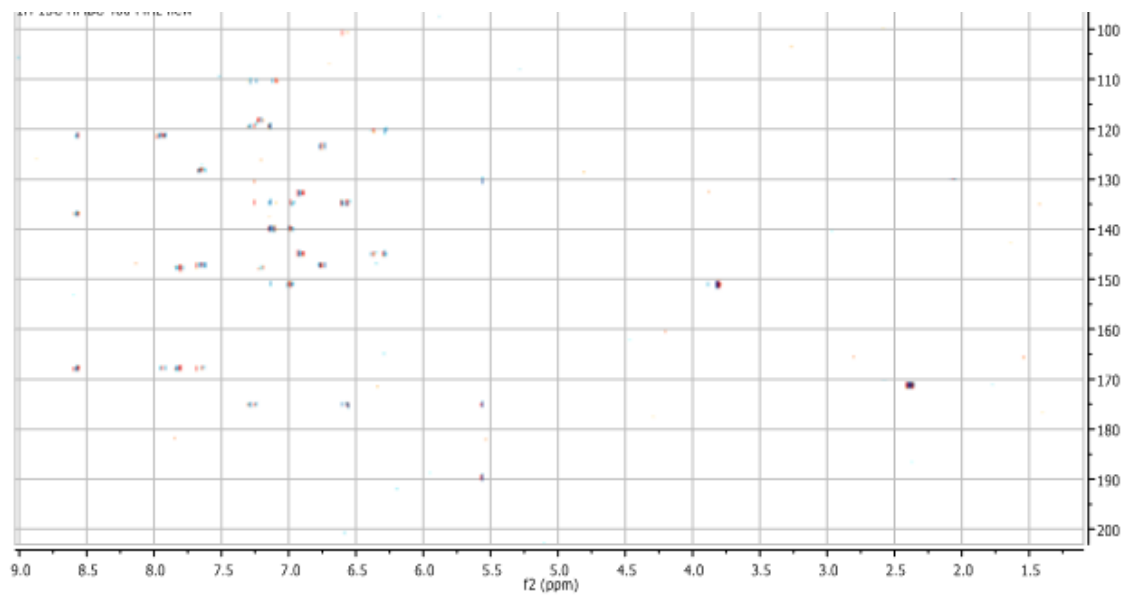


Figura 53. Spettro ^1H , ^{13}C HMBC (CDCl_3) del complesso 9.

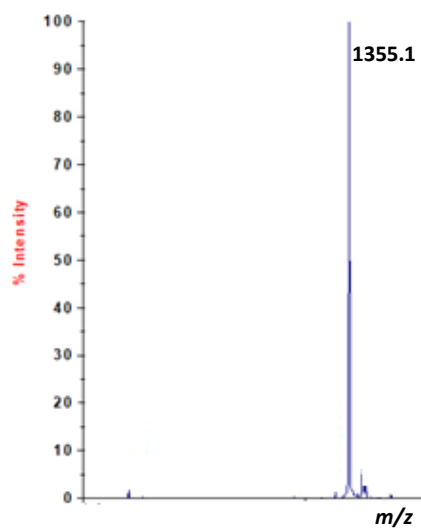


Figura 54. Spettro MALDI-MS del complesso 9.

Anche per il complesso **10**, il profilo degli spettri NMR mono- e bidimensionali è molto simile a quello riscontrato per il complesso **9**. Nello specifico, lo spettro ^1H NMR, registrato in CDCl_3 (Figura 55), si è rivelato più complesso, mostrando, nella regione compresa tra 8.7 e 6.2 ppm, un singolo set di segnali corrispondenti ai protoni delle due unità di piridina magneticamente equivalenti di ppy e due diversi set di segnali attribuibili ai protoni dei due gruppi fenili di ppy, e infine i protoni olefinici e aromatici del 6-deidrogingerdione. 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 palmitico. La presenza del singoletto a 5.55 ppm e la scomparsa del singoletto slargato a 15 ppm confermarono che la funzionalità cheto-enolica del 6-deidrogingerdione era coinvolta nella chelazione del metallo.

Lo spettro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ NOESY ha rivelato contatti tra l'H-6 dell'anello piridinico a 8.57 ppm e il protone enolico a 5.55 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 H-3' dell'anello fenilico delle ppy, suggerivano un'assetto *trans* delle due unità di ppy.

L'ipotesi strutturale è stata ulteriormente supportata dall'analisi degli spettri ^{13}C NMR, ^1H , ^1H COSY (Figura 56), ^1H , ^{13}C HSQC (Figura 57) e ^1H , ^{13}C HMBC (Figura 58); c) dallo spettro di massa registrato in modalità MALDI che mostra il picco dello ione pseudomolecolare $[\text{M}+\text{H}]^+$ a m/z 1027.3 (Figura 59).

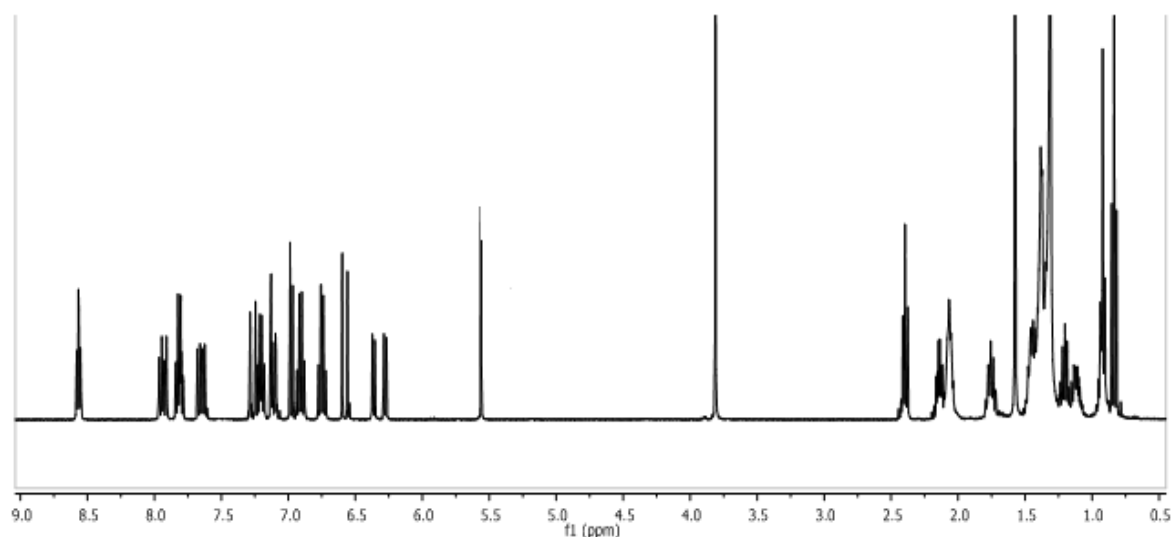


Figura 55. Spettro ^1H NMR (CDCl_3) del complesso 10.

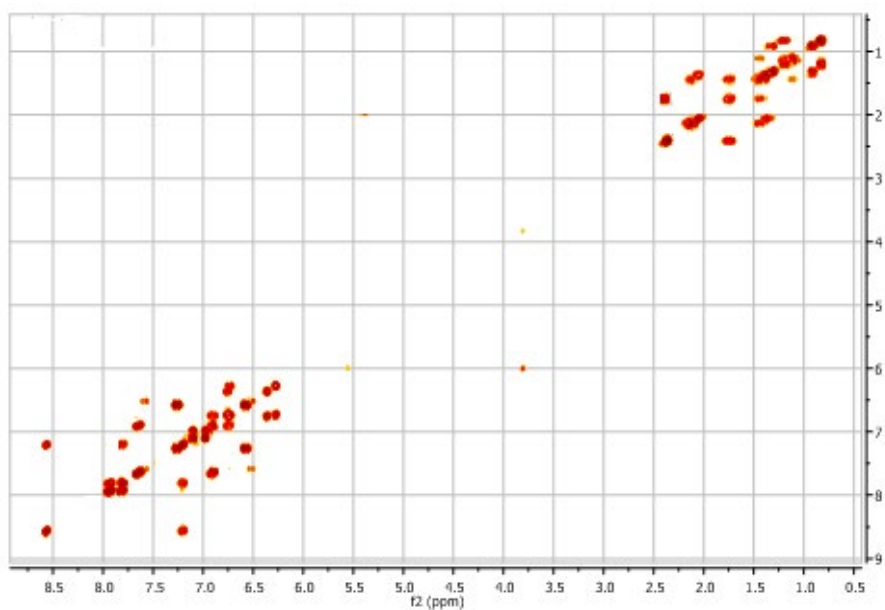


Figura 56. Spettro ^1H , ^1H COSY (CDCl_3) del complesso 10.

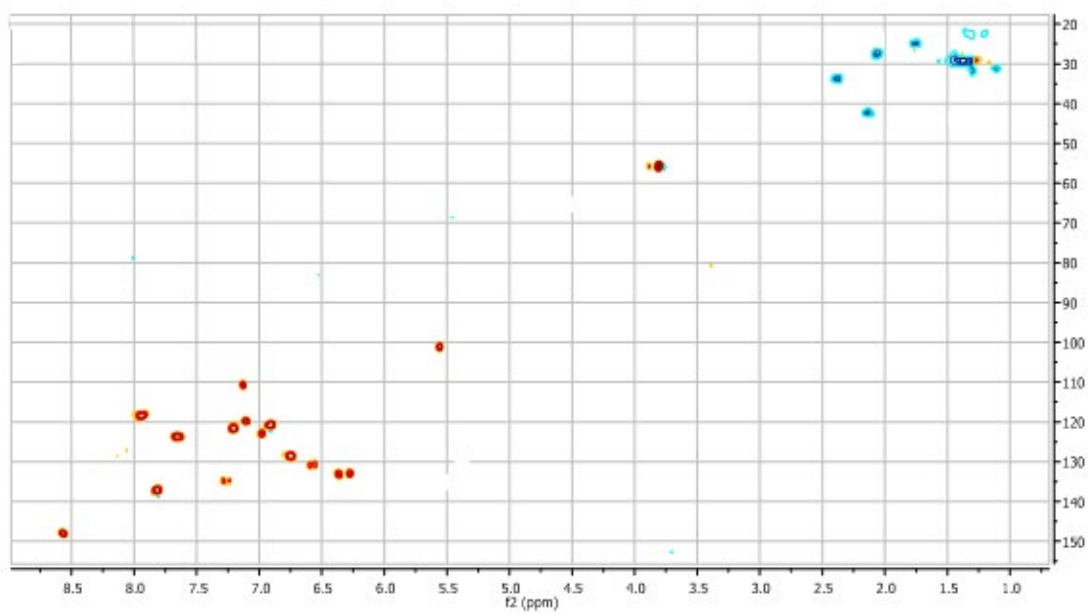


Figura 57. Spettro ^1H , ^{13}C HSQC (CDCl_3) del complesso 10.

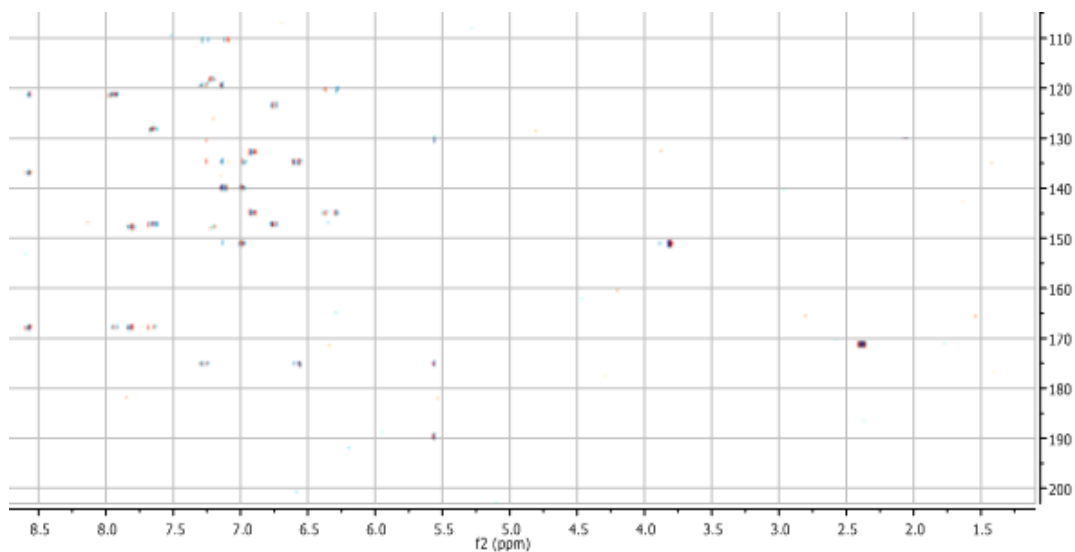


Figura 58. Spettro ^1H , ^{13}C HMBC (CDCl_3) del complesso 10.

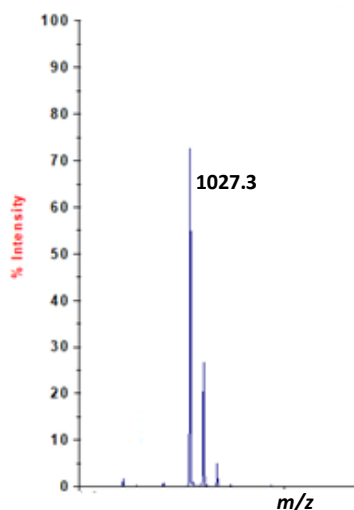


Figura 59. Spettro MALDI-MS del complesso 10.

2.3 Deposizione dei complessi sintetizzati come film sottili

Al fine di utilizzare i complessi dell'iridio(III) sintetizzati come materiali emettitori in dispositivi OLED, parte dell'attività di ricerca è stata rivolta alla definizione dei parametri di processing per l'ottenimento di film sottili omogenei.

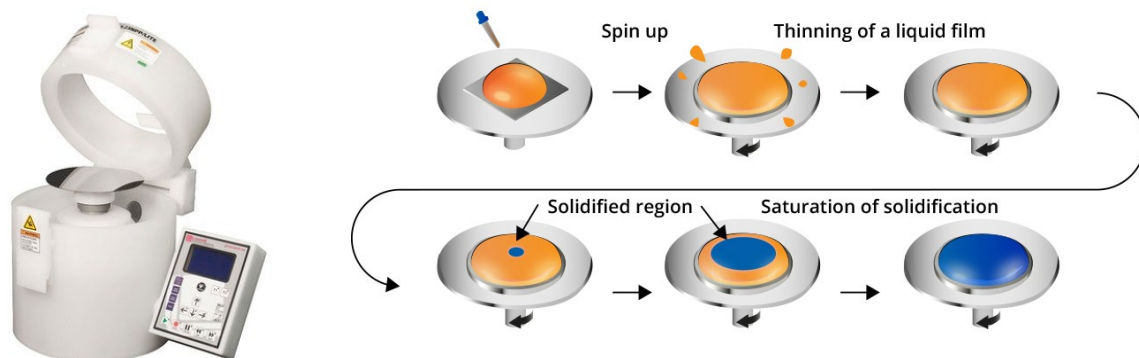


Figura 60. Spin coater (sinistra) e fasi del processo di deposizione mediante spin coating (destra).

Come tecnica di deposizione è stata selezionata lo spin-coating, una delle tecniche largamente utilizzata per il *processing* da soluzione (Figura 60).

Selezionando opportunamente la velocità di rotazione, l'accelerazione e il tempo di deposizione, unitamente al solvente e alla concentrazione della soluzione da deporre, è possibile ottenere film sottili omogenei adatti al buon funzionamento del dispositivo.

I migliori risultati in termini di omogeneità e spessore del film sono stati ottenuti impiegando una soluzione del complesso di iridio(III) in metanolo (10 mg/mL) ed il seguente programma di spin:

velocità: 3000 rpm; **accelerazione:** 500 rpm^s⁻¹; **tempo:** 30 s

2.4 Studio delle proprietà foto-fisiche dei complessi dell'iridio(III) sintetizzati

I complessi dell'iridio(III) sintetizzati sono stati sottoposti a caratterizzazione delle proprietà foto-fisiche: nello specifico, sono stati registrati gli spettri di assorbimento UV-visibile sia in soluzione che in film sottili, e gli spettri di emissione in soluzione.

Per quanto riguarda gli spettri registrati in soluzione, sono state preparate soluzioni diluite in diclorometano (concentrazione 1×10^{-5} M) dei complessi **7-10**. I dati raccolti sono stati confrontati anche con i dati foto-fisici dei corrispondenti ligandi **13-16**.

Per quanto riguarda gli spettri registrati su film sottili sono stati preparati dei campioni su quarzo seguendo le procedure descritte nella sezione precedente.

Tutti i dati raccolti sono riportati nella Tabella 1 e gli spettri UV-vis e di emissione riportati nelle Figure 61-72.

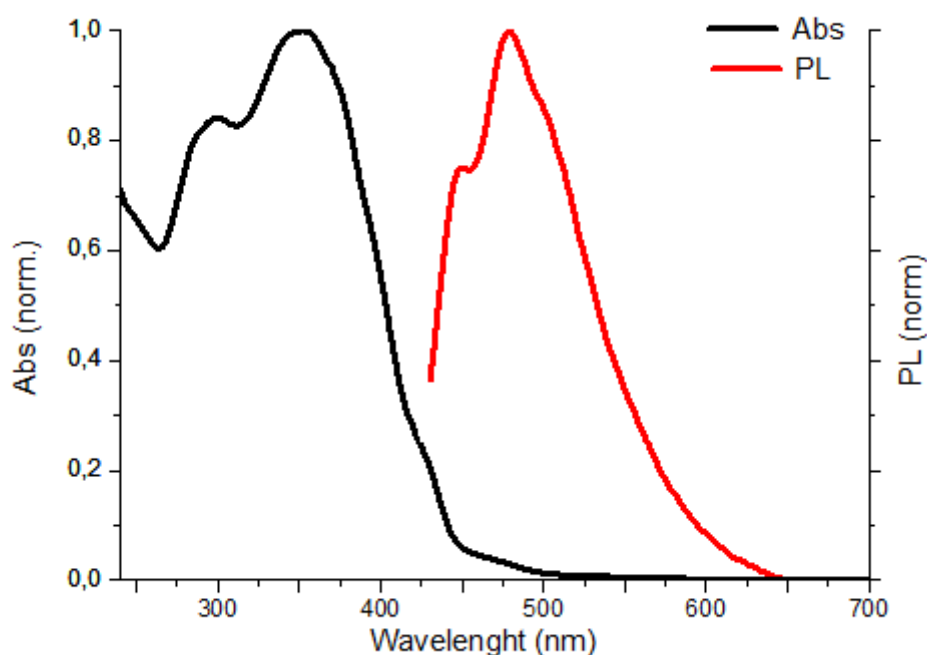


Figura 61. Spettri UV-visibile (traccia nera) e di emissione (traccia rossa) in CHCl₃ del ligando 13.

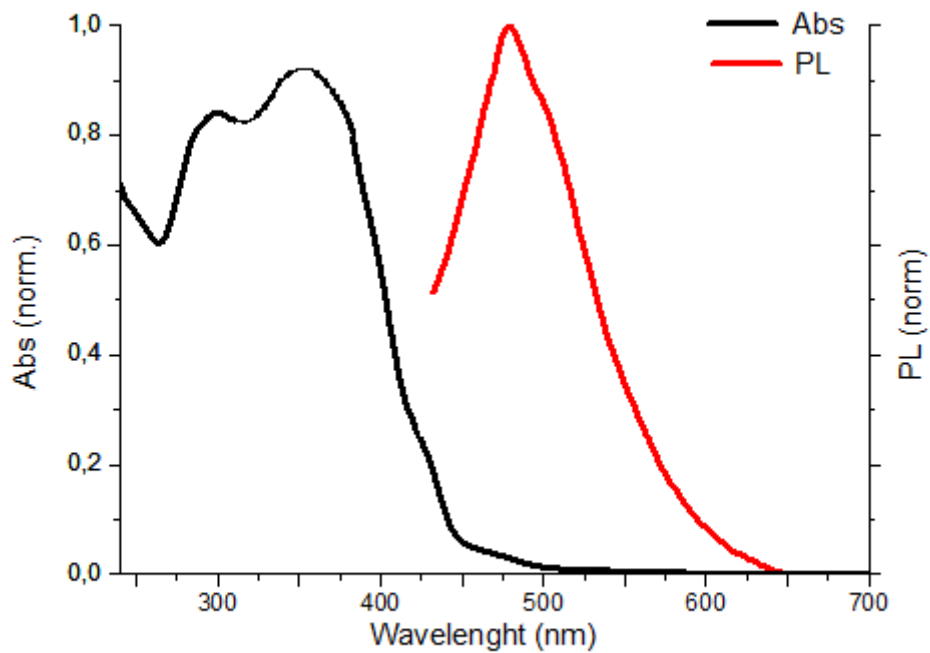


Figura 62. Spettri UV-visibile (traccia nera) e di emissione (traccia rossa) in CHCl_3 del ligando 14.

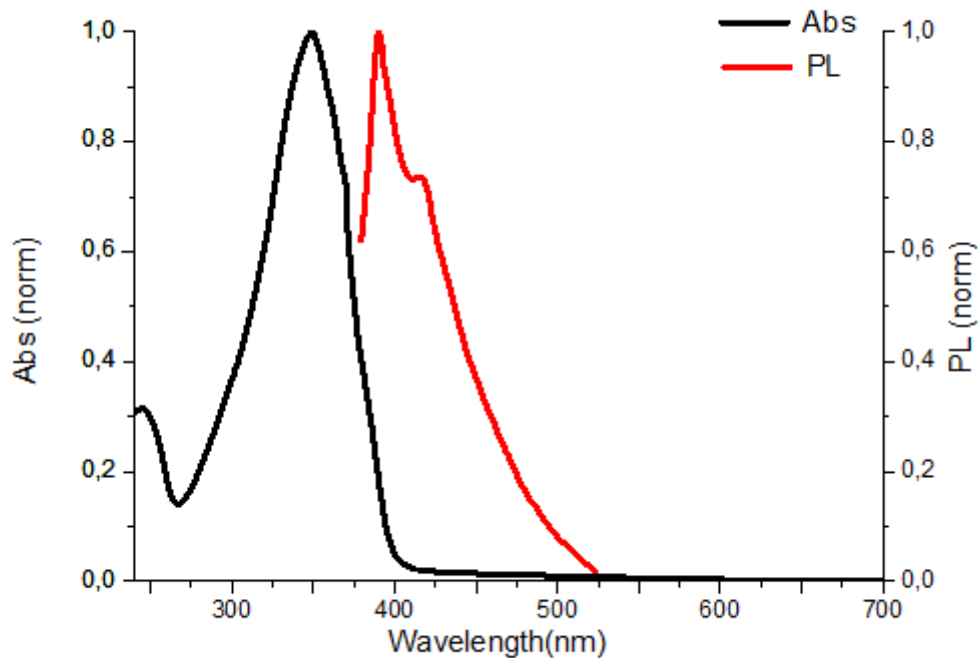


Figura 63. Spettri UV-visibile (traccia nera) e di emissione (traccia rossa) in CHCl_3 del ligando 15.

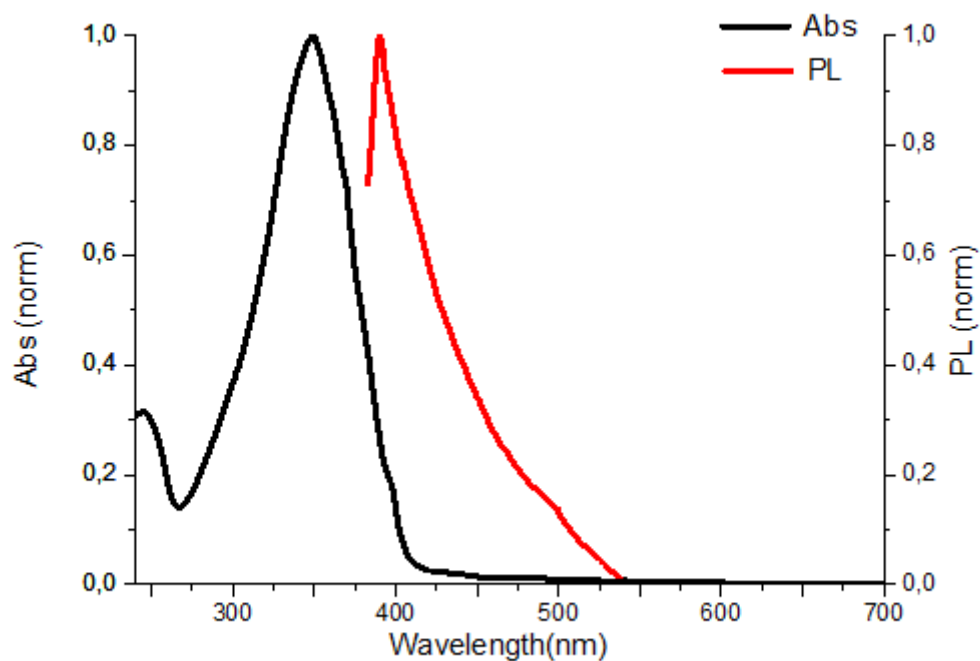


Figura 64. Spettri UV-visibile (traccia nera) e di emissione (traccia rossa) in CHCl_3 del ligando 16.

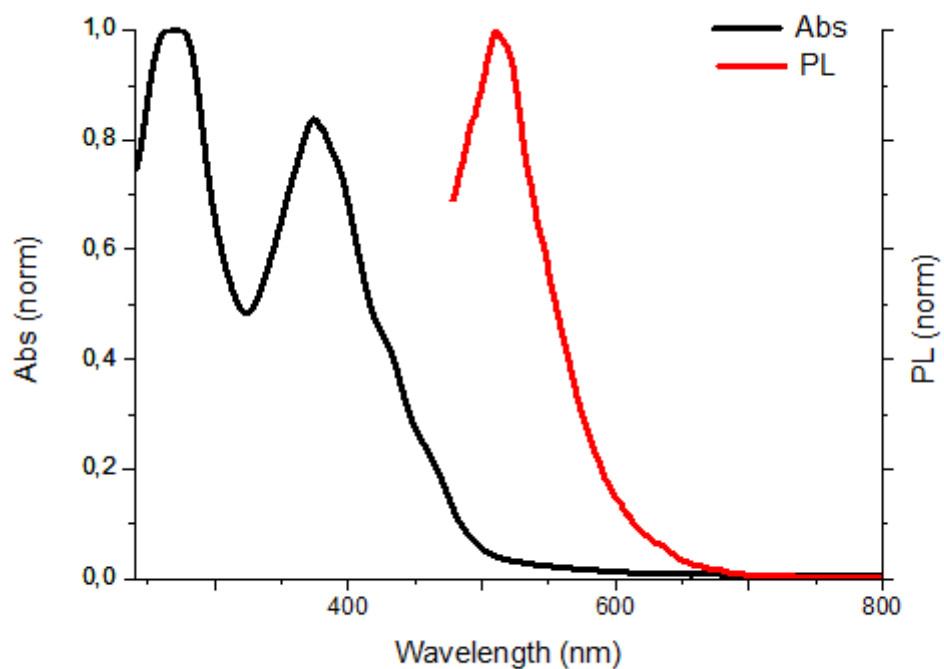


Figura 65. Spettri UV-visibile (traccia nera) e di emissione (traccia rossa) in CHCl_3 del complesso 7.

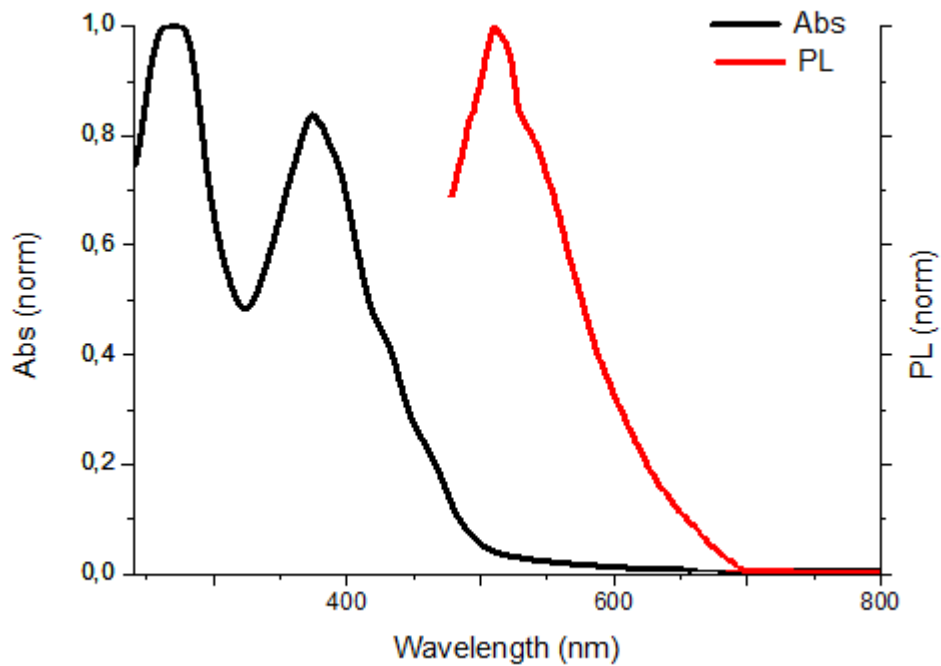


Figura 66. Spettri UV-visibile (traccia nera) e di emissione (traccia rossa) in CHCl_3 del complesso 8.

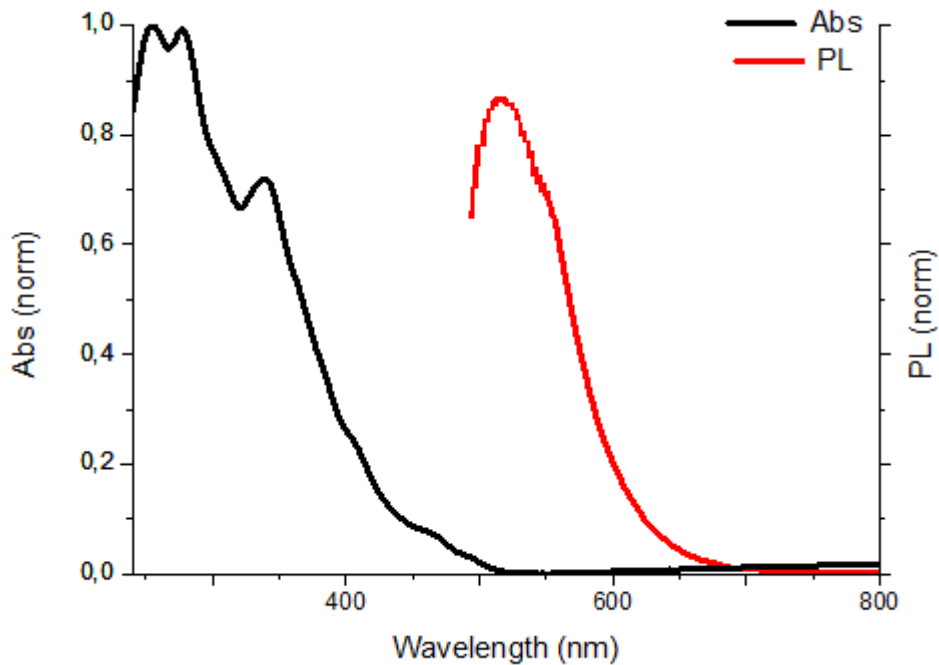


Figura 67. Spettri UV-visibile (traccia nera) e di emissione (traccia rossa) in CHCl_3 del complesso 9.

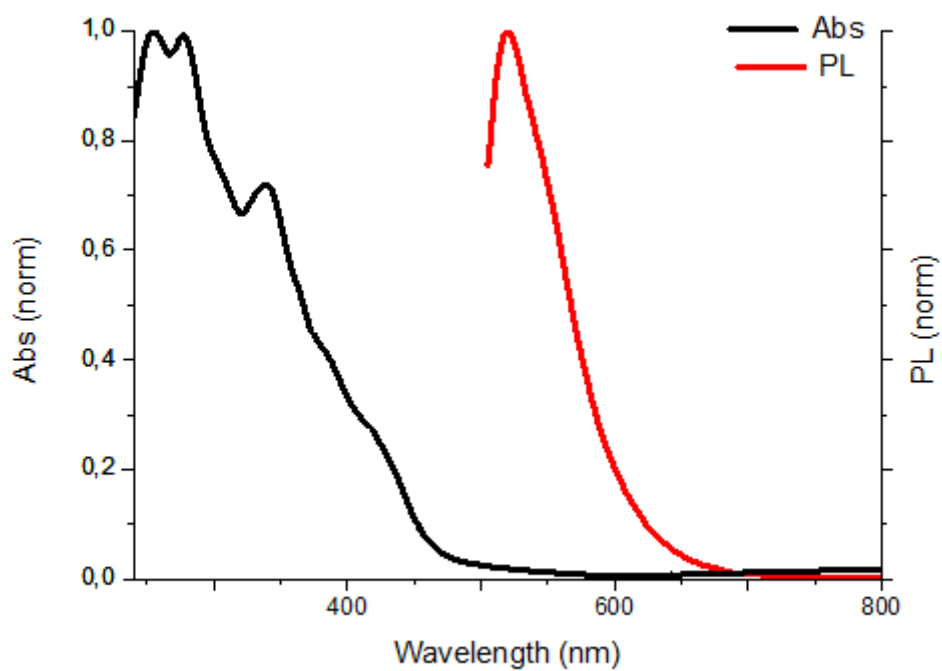


Figura 68. Spettri UV-visibile (traccia nera) e di emissione (traccia rossa) in CHCl₃ del complesso 10.

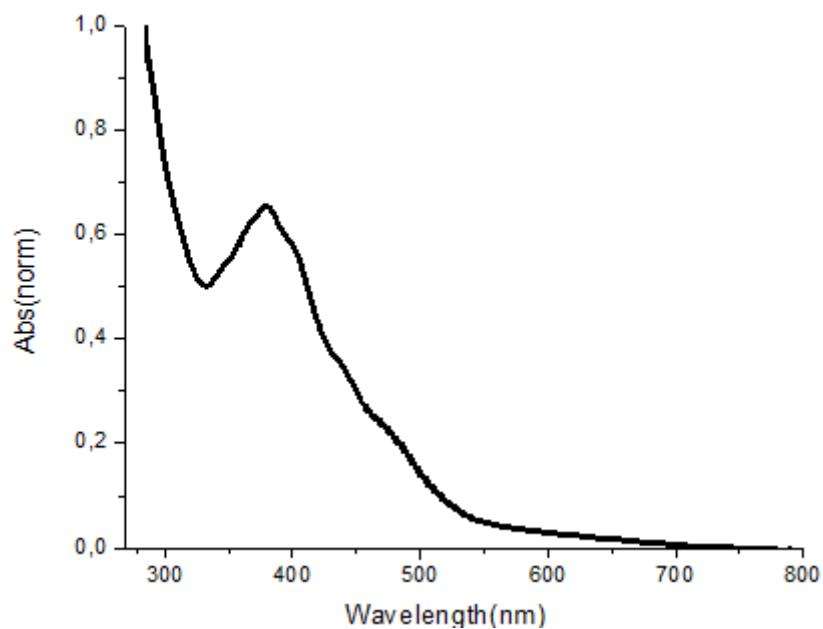


Figura 69. Spettro UV-visibile del complesso 7 in film sottile.

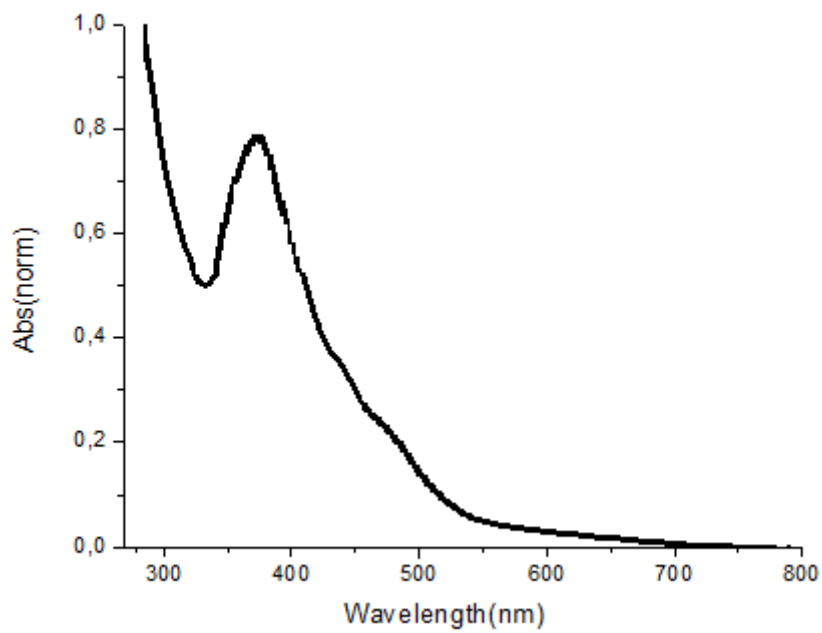


Figura 70. Spettro UV-visibile del complesso 8 in film sottile.

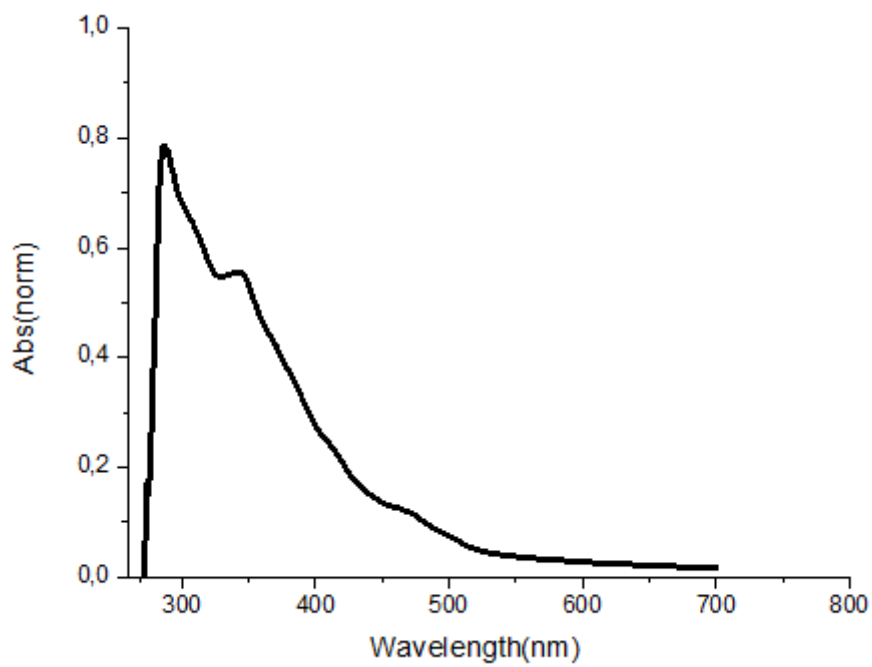


Figura 71. Spettro UV-visibile del complesso 9 in film sottile.

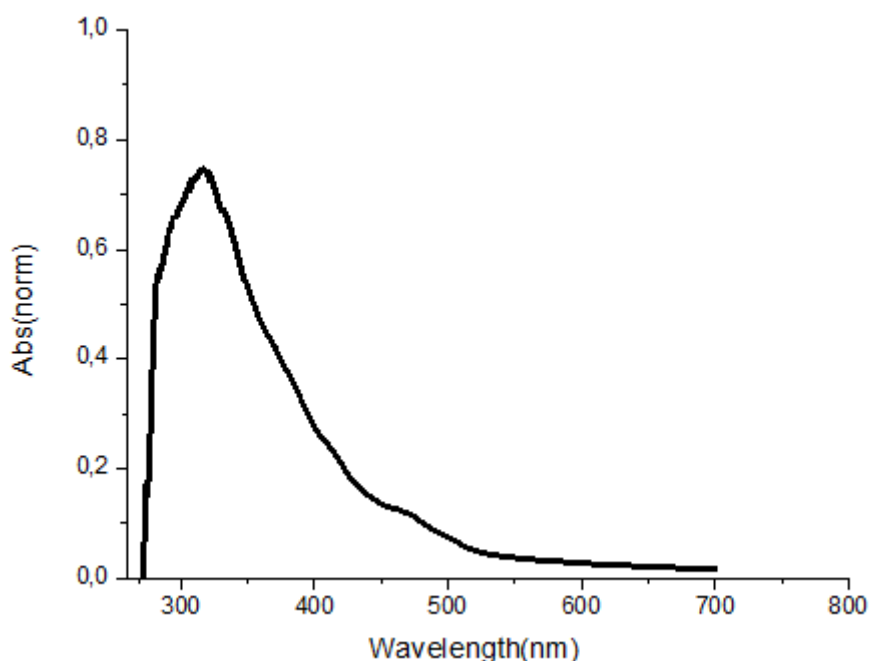


Figura 72. Spettro UV-visibile del complesso 10 in film sottile.

Tabella 1. Dati foto-fisici dei complessi 7-10 e dei corrispondenti ligandi β -dichetonici 13-16.

Composto	UV-vis λ_{\max} ($\log \epsilon$) ^a	UV-vis λ_{\max} ($\log \epsilon$) ^b	PL λ_{em} (λ_{ecc}) ^a	Φ (λ_{em}) ^c
7	278 (4.22), 378 (3.80), 412 (sh), 425 (sh), 493 (sh)	389, 433, 455, 540	516 (490)	0.4% (516)
8	270 (4.38), 375 (3.93), 410 (sh), 428 (sh), 488 (sh)	380, 442, 459, 532	515 (490)	0.2% (515)
9	252 (4.42), 283 (4.40), 353 (3.75), 392 (sh), 438 (sh), 492 (sh)	353, 401, 442, 524	525 (490)	2.7% (525)
10	255 (4.41), 288 (4.39), 348 (3.71), 381 (sh), 418 (sh), 480 (sh)	344, 404, 442, 518	527 (490)	2.3% (527)
13	290 (3.90), 352 (4.31), 420 (sh), 445 (sh), 496 (sh)		490 (350)	2.2% (490)
14	295 (3.91), 356 (4.11), 415 (sh), 450 (sh), 496 (sh)		496 (350)	2.4% (496)
15	344 (4.17)		402 (350)	1.9% (402)
16	355 (3.84), 402 (sh)		405 (350)	1.1% (405)

^a Determinato in soluzioni diluite in diclorometano (1×10^{-6} M); ^b determinato su film sottili; ^c determinato in relativo rispetto alla fluoresceina ($\Phi = 0.9$ per una soluzione in 0.1 M di NaOH)

Dall'esame degli spettri UV-visibile mostrati nelle Figure 65-68 appare evidente come i profili di assorbimento dei quattro complessi dell'iridio(III) sintetizzati siano molto simili tra loro e in particolare caratterizzati dalle seguenti features: a) un massimo intenso tra i 250 e i 300 nm assegnato alla transizione spin-permessa π - π^* ligando-centrata (LC), attribuibile ai ligandi ppy, caratterizzata da un elevato coefficiente di estinzione molare ($\log \epsilon > 4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$); b) un massimo di assorbimento slargato nella regione compresa tra i 300 e i 400 nm relativo sia alle transizioni tipiche del ligando β -dichetonico, come confermato anche dal confronto dello spettro con quello dei corrispondenti ligandi **13-16** (Figura 61-64), che a transizioni a trasferimento di carica metallo-ligando di tipo $^1\text{MLCT}$; c) una serie di massimi di

assorbimento meno intensi nella regione compresa tra i 400 e i 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 tutti i quattro complessi dell'iridio(III) sintetizzati un'emissione nel verde con massimi centrati a 516 nm per **7**, 515 nm per **8**, 525 nm per **9** e 527 nm per **10** (Figure 65-68). Le rese quantiche delle emissioni dei complessi sono risultate soddisfacenti (0.4% per **7**, 0.2% per **8**, 2.7% per **9** e 2.3% per **10**, rispetto alla fluoresceina selezionata come standard interno) e in buon accordo con quelle riportate in letteratura per complessi simili; anche in questo caso sono state ottenute rese quantiche più elevate nel caso di complessi preparati con derivati del 6-deidrogingerdione e di ordine di grandezza paragonabile a quella esibita dal complesso $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{acac}$ (2.4%). Gli spettri UV-vis dei complessi **7-10** sono stati registrati anche su film sottile; come mostrato in Figura 69-72, si osserva in ogni caso un apprezzabile shift batocromico dei massimi di assorbimento rispetto a quelli registrati in soluzione, indicativo di fenomeni di aggregazione allo stato solido.

3 Conclusioni

Nell'ambito del presente accordo l'attività di ricerca svolta dal gruppo della Prof. Manini del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II (UniNA-DSC) è stata rivolta alla progettazione, sintesi e caratterizzazione di materiali innovativi ispirati a composti di origine naturale con proprietà foto-fisiche tali da permetterne il loro impiego in dispositivi luminosi a basso impatto ambientale e consumo energetico, quali gli OLED (diodi organici ad emissione di luce). I dispositivi OLED così ottenuti saranno successivamente integrati in finestre intelligenti per migliorare l'efficienza energetica degli edifici.

Nel dettaglio l'attività svolta nella prima annualità del PTR 2019-2021, che rappresenta un approfondimento dell'attività di ricerca svolta da UniNA-DSC nel precedente accordo di programma, ha riguardato la sintesi e caratterizzazione di complessi luminescenti dell'iridio(III) con derivati della curcumina e del 6-deidrogingerdione, due leganti β -dichetonici che si rinvergono nel rizoma di piante appartenenti alla famiglia delle *Zingiberaceae*, opportunamente funzionalizzati con catene di acidi grassi naturali (acido palmitico e acido stearico). La funzionalizzazione, che si è resa necessaria al fine di migliorare le proprietà di solubilità dei complessi e quindi la realizzazione di film sottili omogenei per dispositivi efficienti, è stata realizzata con derivati di acidi grassi naturali, in particolare l'acido stearico e l'acido palmitico, al fine di rispondere ai requisiti di eco-compatibilità e sostenibilità dei materiali.

Sia i leganti β -dichetonici che i relativi complessi dell'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 tutti e quattro i complessi sintetizzati esibiscono un'emissione verde (515-527 nm) ed efficienze quantiche che raggiungono il 2.7%.

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.

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
OLED	organic light emitting diode
Acac	acetilacetone
Ppy	2'-fenilpiridina
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 e dalla Dr Valeria Lino.

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.