



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLA TRANSIZIONE ECOLOGICA



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di strategie sintetiche per la preparazione di nuovi materiali fluorescenti ispirati a composti di origine naturale di interesse per la realizzazione di dispositivi OLED

V. Lino, S. Pedatella, P. Manini



Università degli Studi di
Napoli Federico II

Report RdS/PTR2020/129

SVILUPPO DI STRATEGIE SINTETICHE PER LA PREPARAZIONE DI NUOVI MATERIALI FLUORESCENTI ISPIRATI A COMPOSTI DI ORIGINE NATURALE DI INTERESSE PER LA REALIZZAZIONE DI DISPOSITIVI OLED

V. Lino, S. Pedatella, P. Manini (Dip. Scienze Chimiche – Univ. Napoli Federico II)

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico (oggi Ministero della Transizione Ecologica) - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II 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: *LA2.15 – Sintesi, caratterizzazione e deposizione di film sottili di pigmenti naturali fluorescenti/fosforescenti per applicazioni in dispositivi OLED*

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: Dr Maria Grazia Maglione

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

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE DI DERIVATI BIS(INDOLIL)FENILMETENICI.....	6
2.2 DEPOSIZIONE DEI DERIVATI BIS(INDOLIL)FENILMETENICI COME FILM SOTTILI	14
2.3 STUDIO DELLE PROPRIETÀ FOTO-FISCHE DEI DERIVATI BIS(INDOLIL)FENILMETENICI.....	1ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.
2.4 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE DI DERIVATI PIRIDOFENOSSAZINONICI.....	22
2.5 DEPOSIZIONE DEI DERIVATI PIRIDOFENOSSAZINONICI COME FILM SOTTILI	28
2.6 STUDIO DELLE PROPRIETÀ FOTO-FISCHE DEI DERIVATI PIRIDOFENOSSAZINONICI.....	28
3 CONCLUSIONI.....	30
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	30
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	30
6 CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO	30

Sommario

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 eco-friendly).

L'attività svolta nella seconda annualità del PTR 2019-2021 ha riguardato il design e lo sviluppo di procedure sintetiche per la preparazione di materiali innovativi fluorescenti ispirati a composti naturali. Nel dettaglio sono stati sintetizzati una serie di composti caratterizzati da uno scheletro bisindolilfenilmetenico e piridofenossazinonico.

I derivati bisindolilfenilmetenici sono stati preparati a partire da derivati del 5,6-diidrossindolo, precursore biosintetico delle eumelanine, i principali pigmenti scuri che si rinvencono nell'iride, nei peli e nella pelle dei mammiferi; i derivati piridofenossazinonici si rinvencono in Natura tra gli ommocromi e le ommeine, i pigmenti responsabile della colorazione degli occhi di alcuni insetti.

I composti sintetizzati sono stati ottenuti con buone rese e su larga scala e sono stati sottoposti a caratterizzazione spettroscopica. Lo studio delle loro proprietà foto-fisiche ha messo in evidenza le seguenti caratteristiche:

- 1) i derivati bisindolilfenilmetenici sono caratterizzati da intensi massimi di assorbimento nel visibile ($\epsilon > 2000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$).
- 2) I derivati **4c** e **4d** hanno mostrato un'emissione nella regione del verde-giallo con massimi centrati a 565 e 575 nm, rispettivamente.
- 3) i derivati piridofenossazinonici sono caratterizzati da massimi di assorbimento nel visibile particolarmente intensi ($\epsilon > 10000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$).
- 4) I derivati piridofenossazinonici hanno mostrato un'emissione caratterizzata da due massimi nella regione compresa tra i 500 e i 600 nm.

Sulla base di tali evidenze, i derivati bisindolilfenilmetenici **4c** e **4d** e i derivati piridofenossazinonici **5a-d** saranno testati come materiali luminescenti per applicazioni in dispositivi OLED.

1 Introduzione

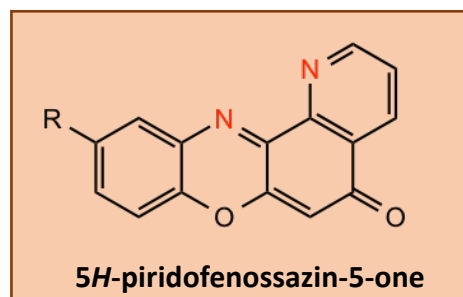
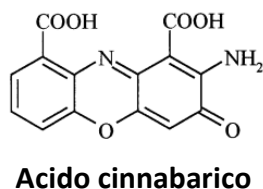
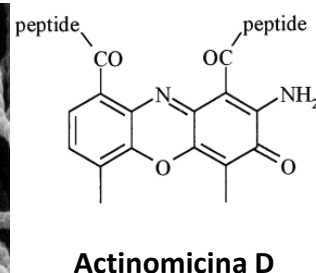
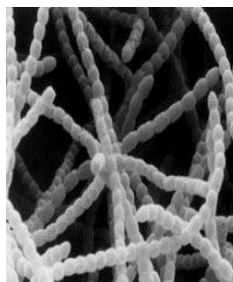
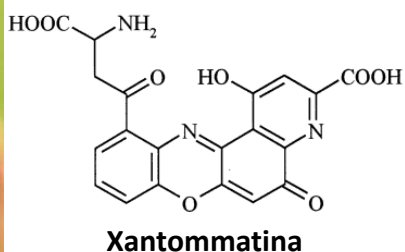
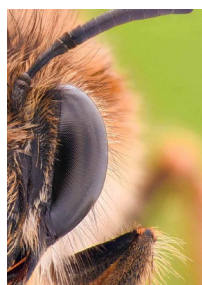
L'attività di ricerca svolta dal gruppo della Prof. Manini del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II (UniNA-DSC) è mirata alla progettazione, sintesi e caratterizzazione di materiali innovativi ispirati a composti di origine naturale con proprietà foto-fisiche tali da 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 eco-friendly).

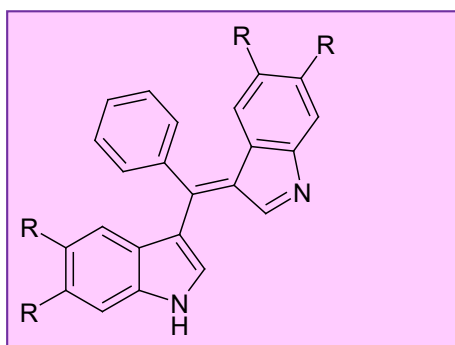
Il valore aggiunto dell'attività di ricerca svolta dal gruppo della Prof. Manini è quello di implementare l'ecosostenibilità dei dispositivi smart da integrare in strutture architettoniche con l'uso di nuove tipologie di materiali luminescenti bio-compatibili che garantiscano nello stesso elevate prestazioni di illuminazione a fronte di un ridotto impatto ambientale.

A tale scopo, l'attività di ricerca svolta nella seconda annualità del presente accordo è stata rivolta al design, sintesi e caratterizzazione delle proprietà foto-fisiche di una serie di composti luminescenti di origine naturale o ispirati a composti di origine naturale. In particolare, l'attenzione è stata focalizzata sulle seguenti due classi di composti: i bis(indolil)fenilmeteni e i 5*H*-piridofenossazin-5-oni.

I piridofenossazinoni sono composti naturali. Tra i composti a struttura piridofenossazinonica, e più in generale fenossazinonica, che si rinvencono in Natura ritroviamo ad esempio gli ommocromi e le ommine, i pigmenti responsabile della colorazione degli occhi di alcuni crostacei e insetti, le cinnabarine, metaboliti fungini, le actinomicine, potenti antibiotici prodotti da alcune specie di streptomiceti (Figura 1).



I bis(indolil)fenilmeteni oggetto di interesse nella presente attività di ricerca sono stati preparati a partire da composti naturali. In particolare, i derivati bis(indolil)fenilmetenici sono stati sintetizzati a partire dal 5,6-diidrossiindolo, precursore biosintetico delle eumelanine, i principali pigmenti scuri che si rinvencono nell'iride, nei peli e nella pelle dei mammiferi (Figura 2).



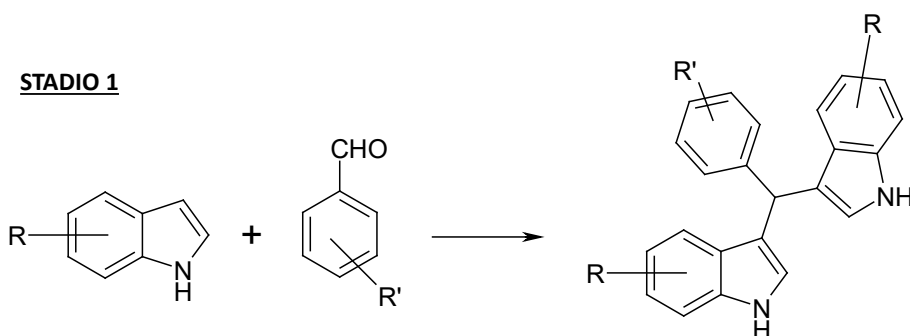
2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sintesi e caratterizzazione strutturale di derivati bis(indolil)fenilmetenici

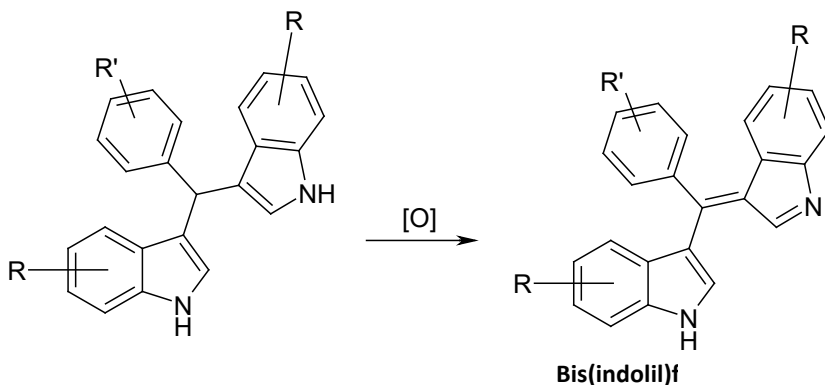
La prima parte dell'attività di ricerca ha riguardato la sintesi di una serie di composti a struttura bis(indolil)fenilmetenica ottenuti a partire dal 5,6-diidrossiindolo, precursore biosintetico delle eumelanine, i principali pigmenti scuri che si rinvencono nell'iride, nei peli e nella pelle dei mammiferi (Figura 2).

La strategia sintetica adottata prevede due stadi: nel primo un derivato indolico viene fatto reagire con un'aldeide aromatica per formare un derivato bis(indolil)fenilmetanico che, nel secondo, stadio viene ossidato con 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzochinone (DDQ) per generare il corrispondente derivato bis(indolil)fenilmetenico (Figura 3) [1,2].

STADIO 1



STADIO 2



Seguendo questo approccio sono state effettuate una serie di reazioni sintetiche utilizzando come derivati indolici il 5,6-diidrossiindolo (**1a**), il 5,6-dimetossiindolo (**1b**), il 6-idrossiindolo (**1c**) e l'indolo (**1d**), e come aldeidi aromatiche la benzaldeide (**2a**) e la 4-*N,N*-dimetilamminobenzaldeide (**2b**) (Figura 4).

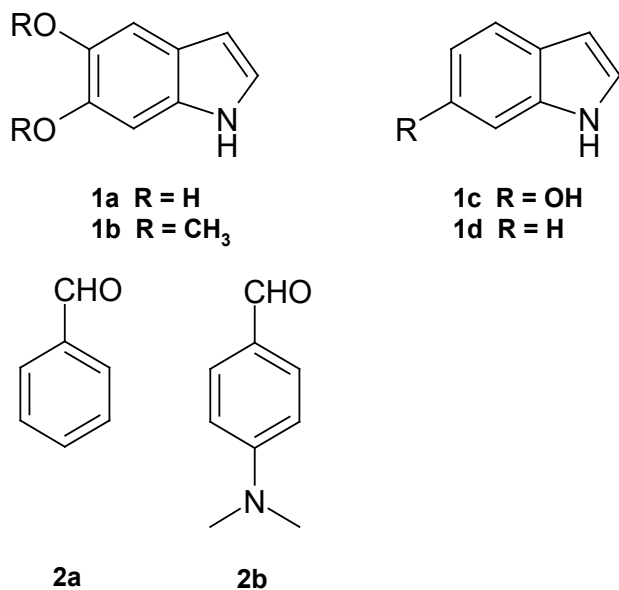


Figura 4. Indoli e aldeidi aromatiche impiegate per la sintesi dei derivati bis(indolil)fenilmetanici 3x-x e bis(indolil)fenilmetanici 4x-x.

Al fine di ottimizzare le rese di isolamento dei bis(indolil)fenilmetani, sono state esplorate una serie di condizioni di reazione, variando in particolare il solvente di reazione, la natura del catalizzatore e la temperatura (Tabella 1).

Tabella 1. Condizioni di reazione esplorate per la sintesi dei derivati bis(indolil)fenilmetanici

Solvente	Catalizzatore	Temperatura/atmosfera
Metanolo anidro	Bu ₄ N ⁺ HSO ₄ ⁻	r.t. / Ar
Metanolo anidro	Bu ₄ N ⁺ HSO ₄ ⁻	riflusso / Ar
Metanolo anidro	CF ₃ COOH	r.t. / Ar
Metanolo anidro	CF ₃ COOH	riflusso / Ar
Tampone fosfato 0.1 M pH 7	-	r.t. / Ar
Tampone fosfato 0.1 M pH 7	-	riflusso / Ar
Tetraidrofurano anidro	Bu ₄ N ⁺ HSO ₄ ⁻	r.t. / Ar
Tetraidrofurano anidro	Bu ₄ N ⁺ HSO ₄ ⁻	riflusso / Ar
Tetraidrofurano anidro	CF ₃ COOH	r.t. / Ar

Tetraidrofurano anidro	CF ₃ COOH	riflusso / Ar
------------------------	----------------------	---------------

Il risultato di tale investigazione ha permesso di identificare le seguenti condizioni di reazione come ottimali per l'ottenimento dei bis(indolil)fenilmetani **3a-f** (Figura 5).

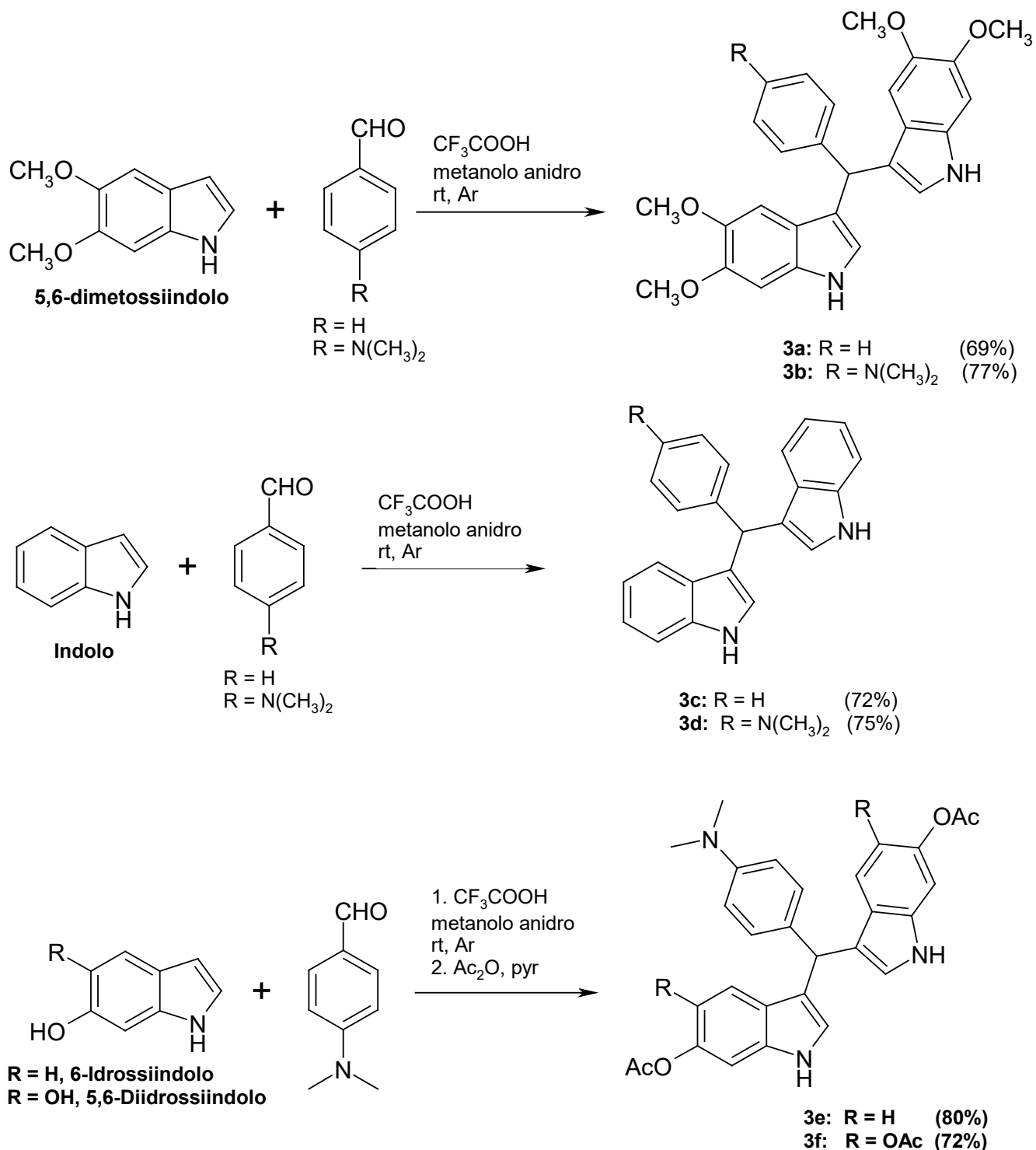


Figura 5. Procedure sintetiche messe a punto per la preparazione dei derivati bis(indolil)fenilmetanici **3a-f**.

I composti ottenuti (**3a-f**) sono stati isolati in forma pura mediante cromatografia liquida su gel di silice e la loro identità è stata confermata mediante risonanza magnetica nucleare (NMR) (Figure 6-12).

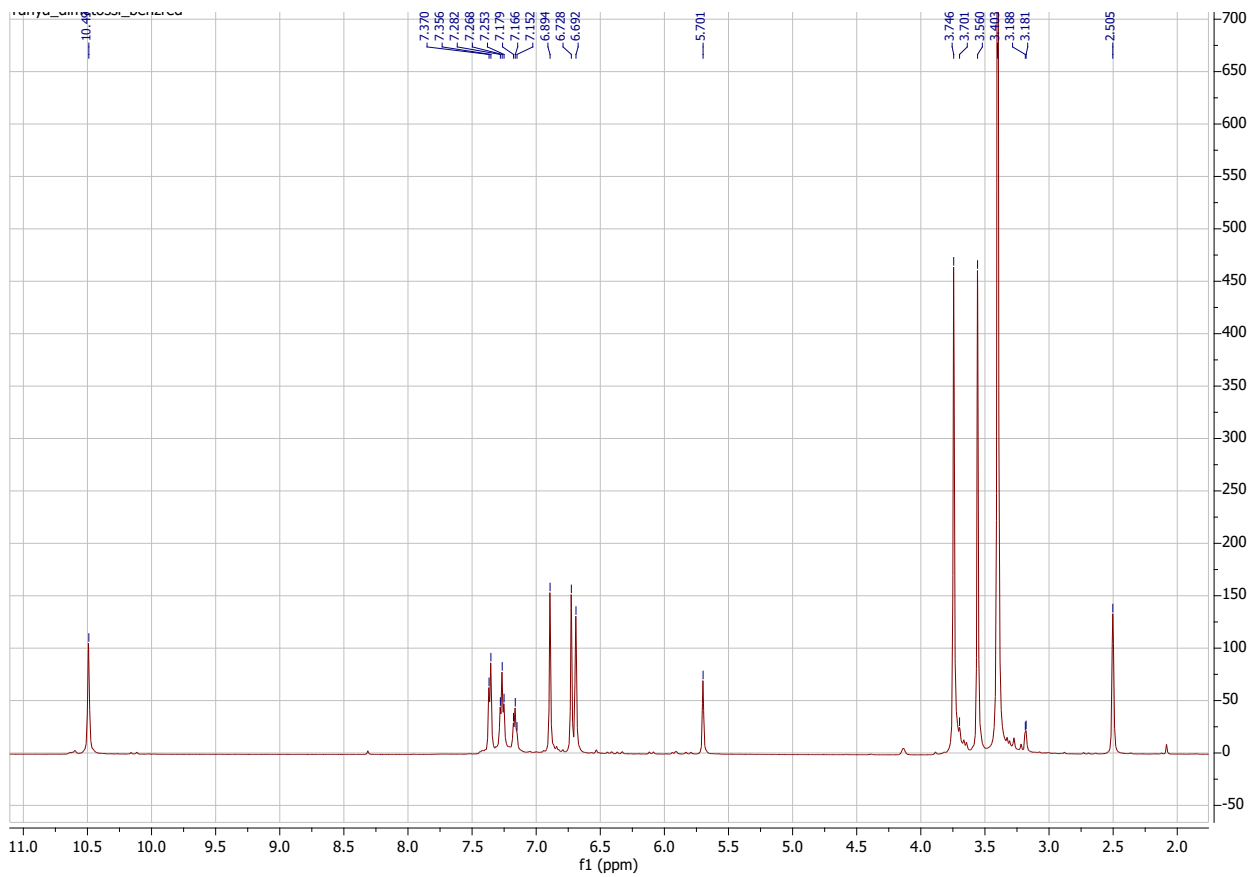


Figura 6. ¹H NMR spectrum (DMSO-*d*₆) of compound 3a.

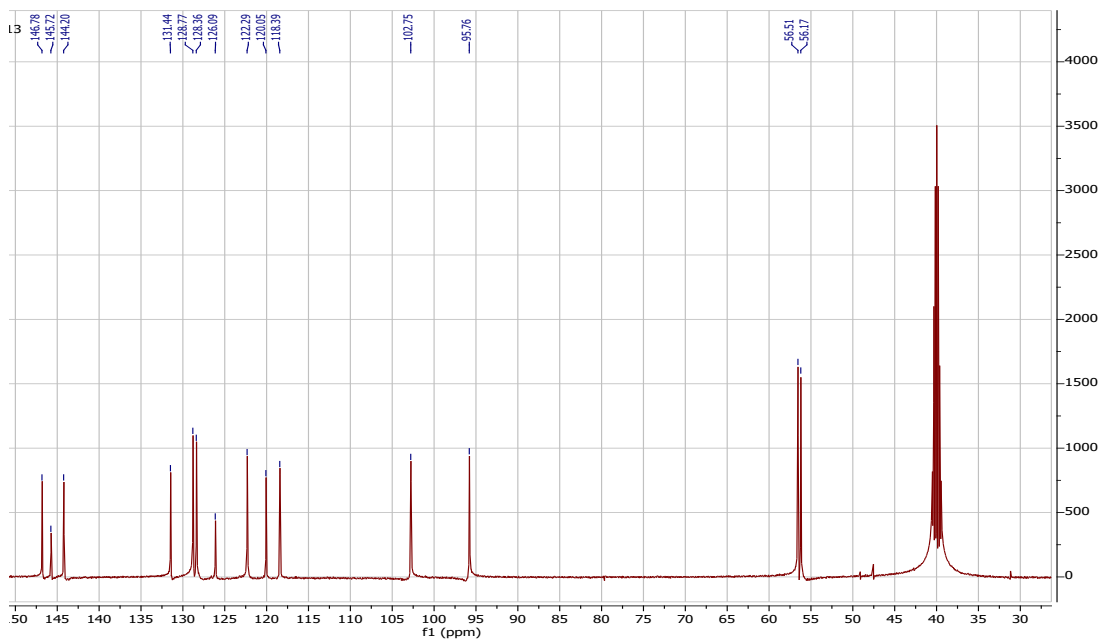


Figura 7. ¹³C NMR spectrum (DMSO-*d*₆) of compound 3a.

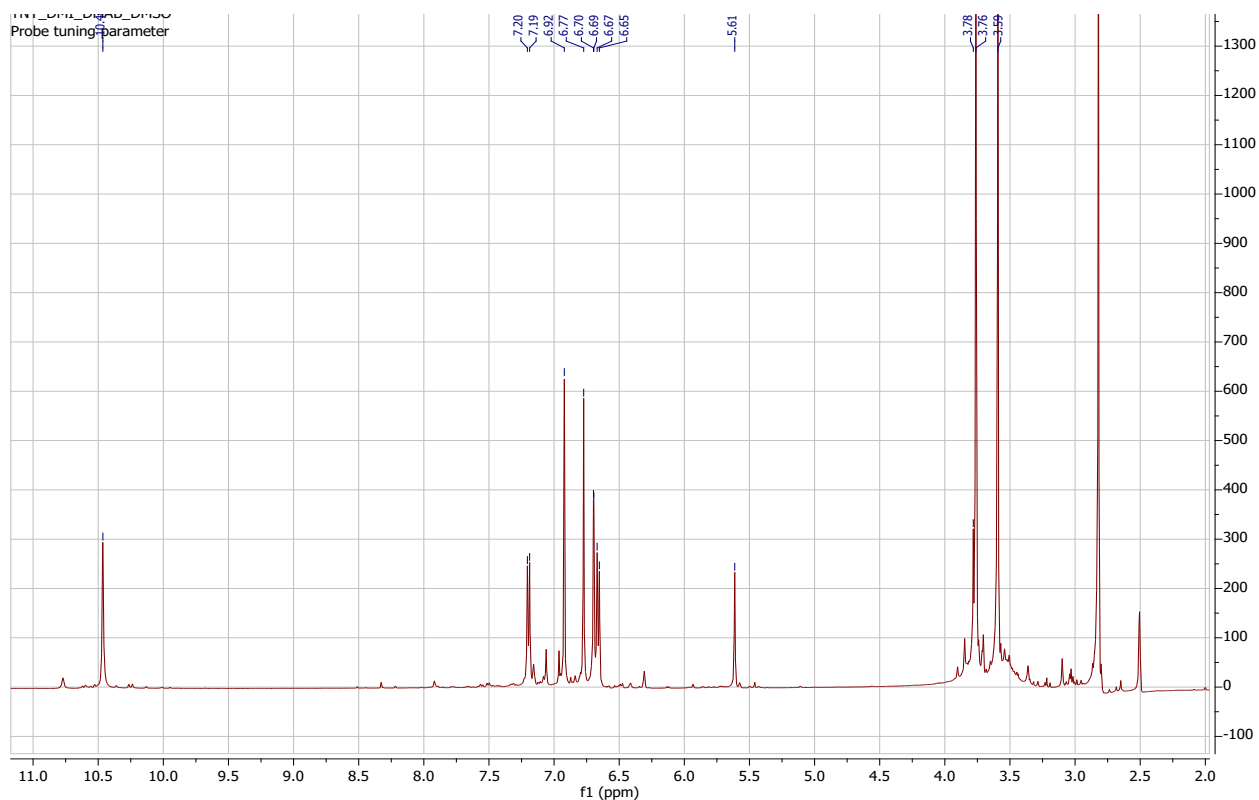


Figura 8. ^1H NMR spectrum ($\text{DMSO}-d_6$) of compound 3b.

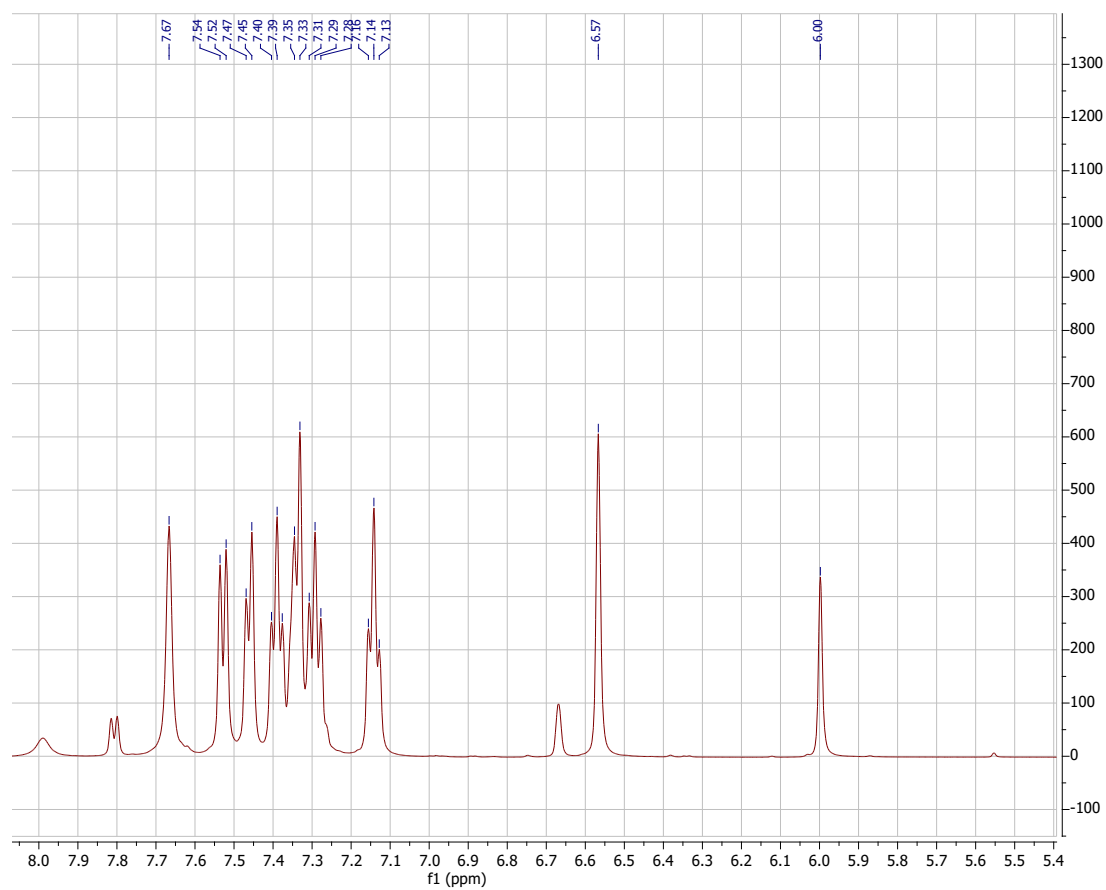


Figura 9. ^1H NMR spectrum (CDCl_3) of compound 3c.

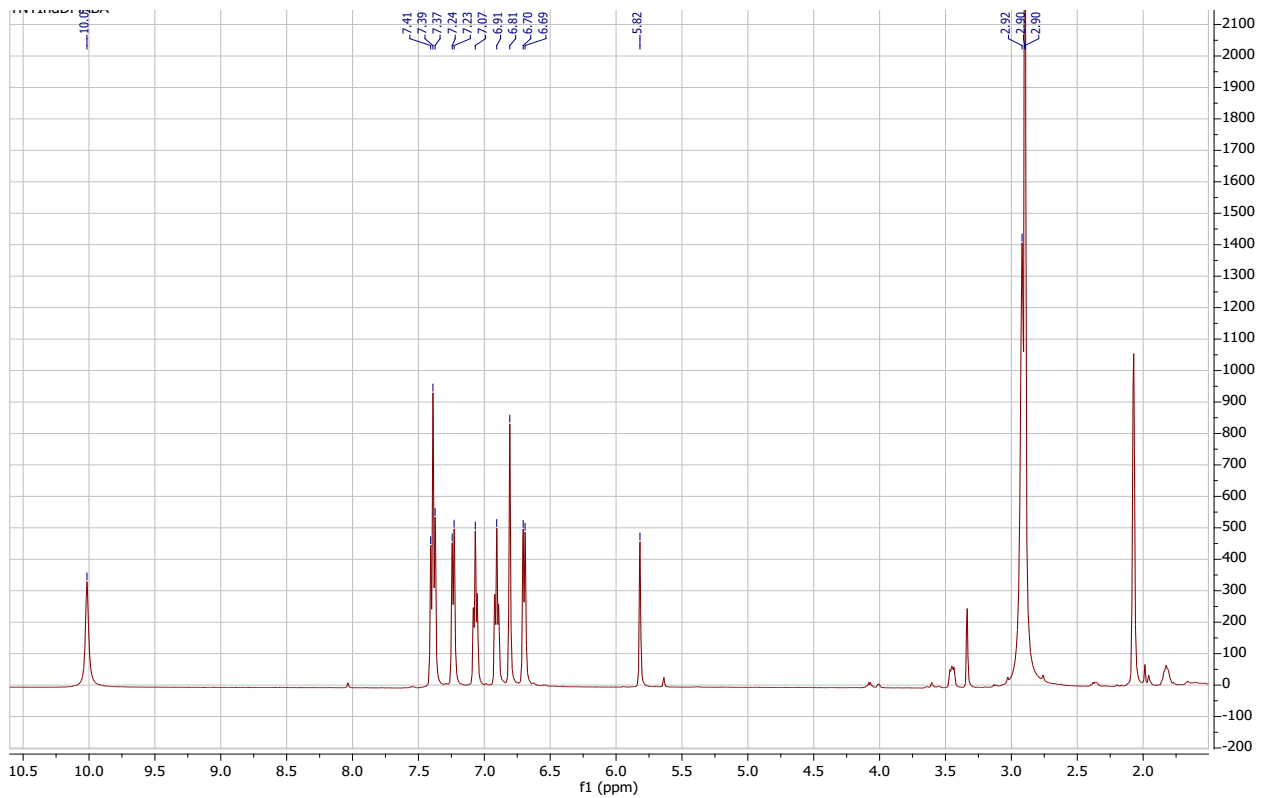


Figura 10. ¹H NMR spectrum (Acetone-*d*₆) of compound 3d.

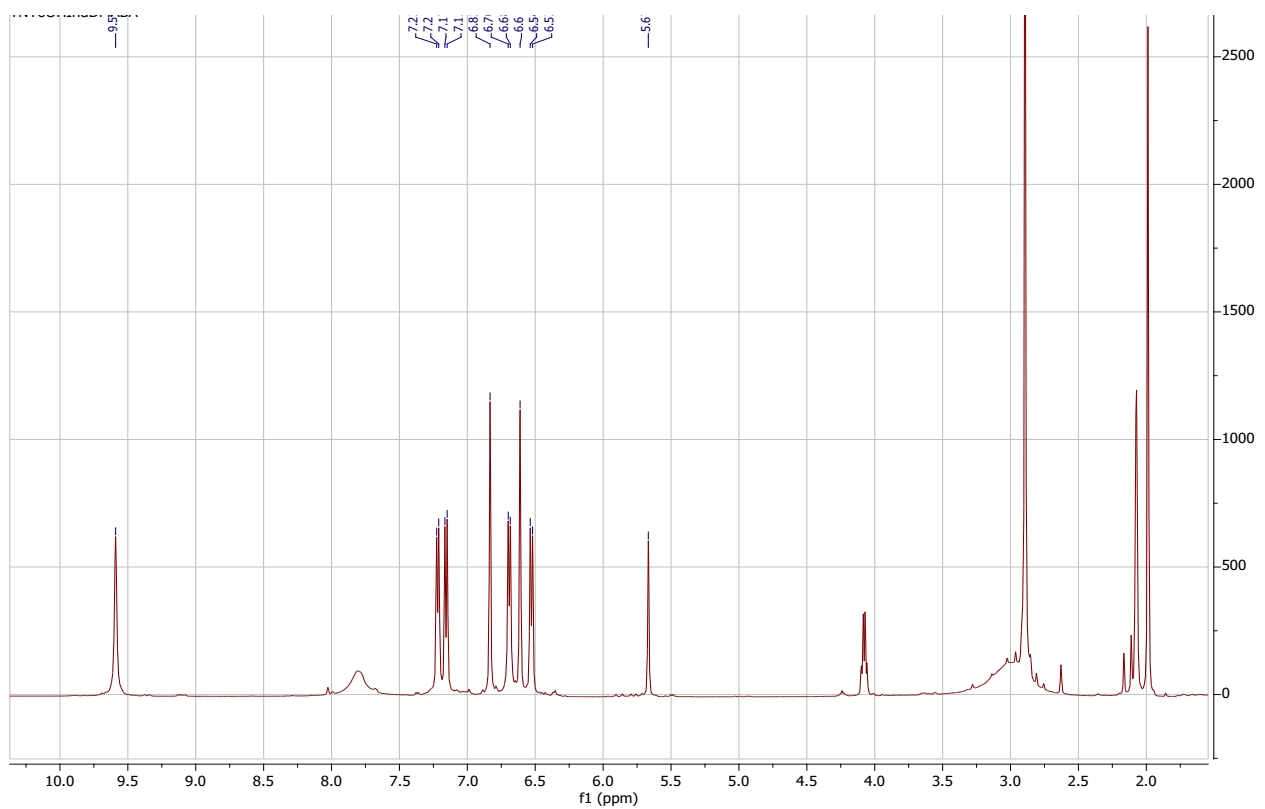


Figura 11. ¹H NMR spectrum (Acetone-*d*₆) of compound 3e.

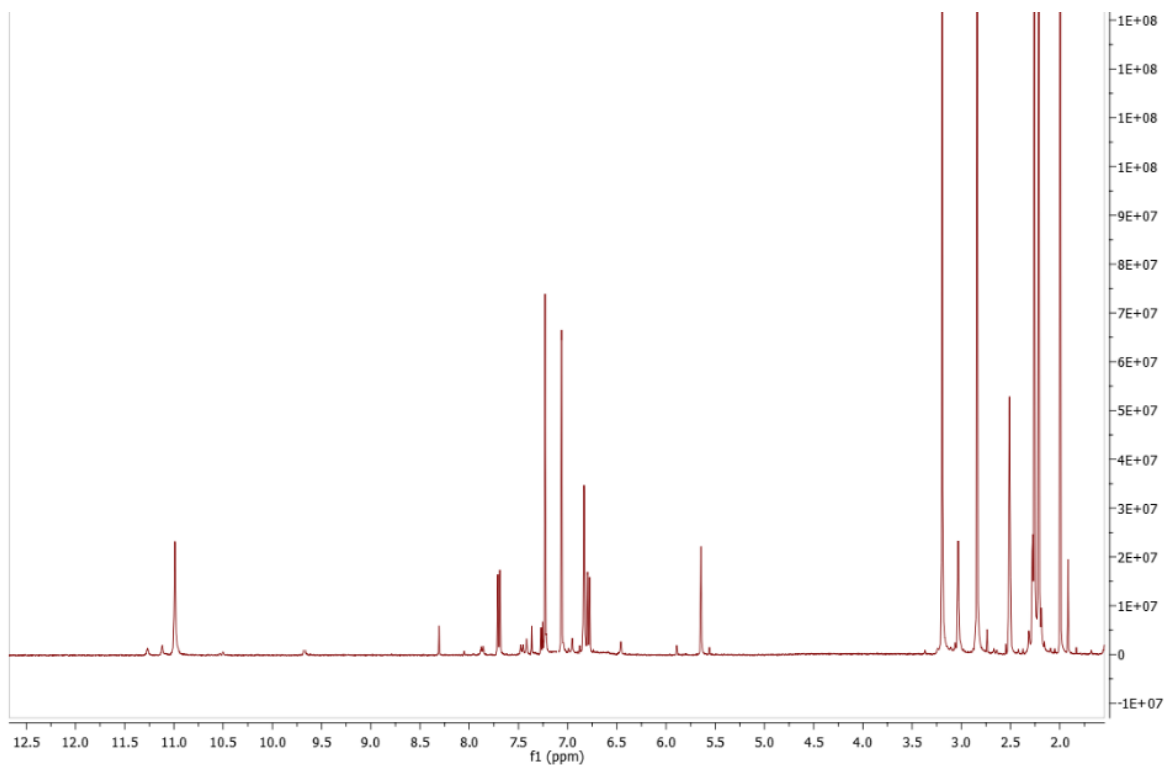
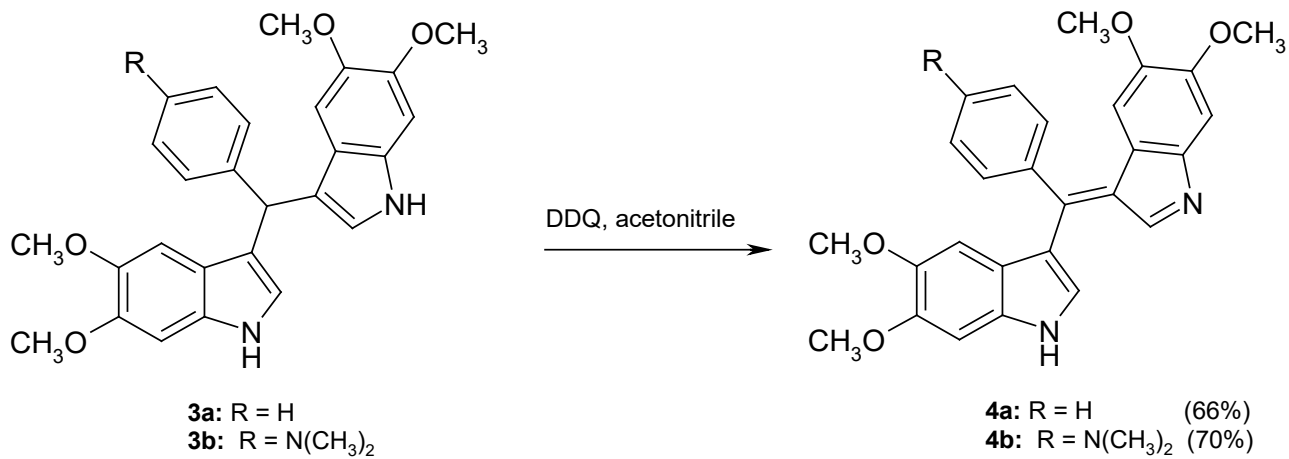


Figura 12. ^1H NMR spectrum ($\text{DMSO}-d_6$) of compound **3f**.

I composti **3a-f** sono stati quindi sottoposti ad ossidazione con 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzochinone (DDQ) per generare in rese soddisfacenti i derivati bis(indolil)fenilmetenici desiderati (**4a-f**) (Figura 13).



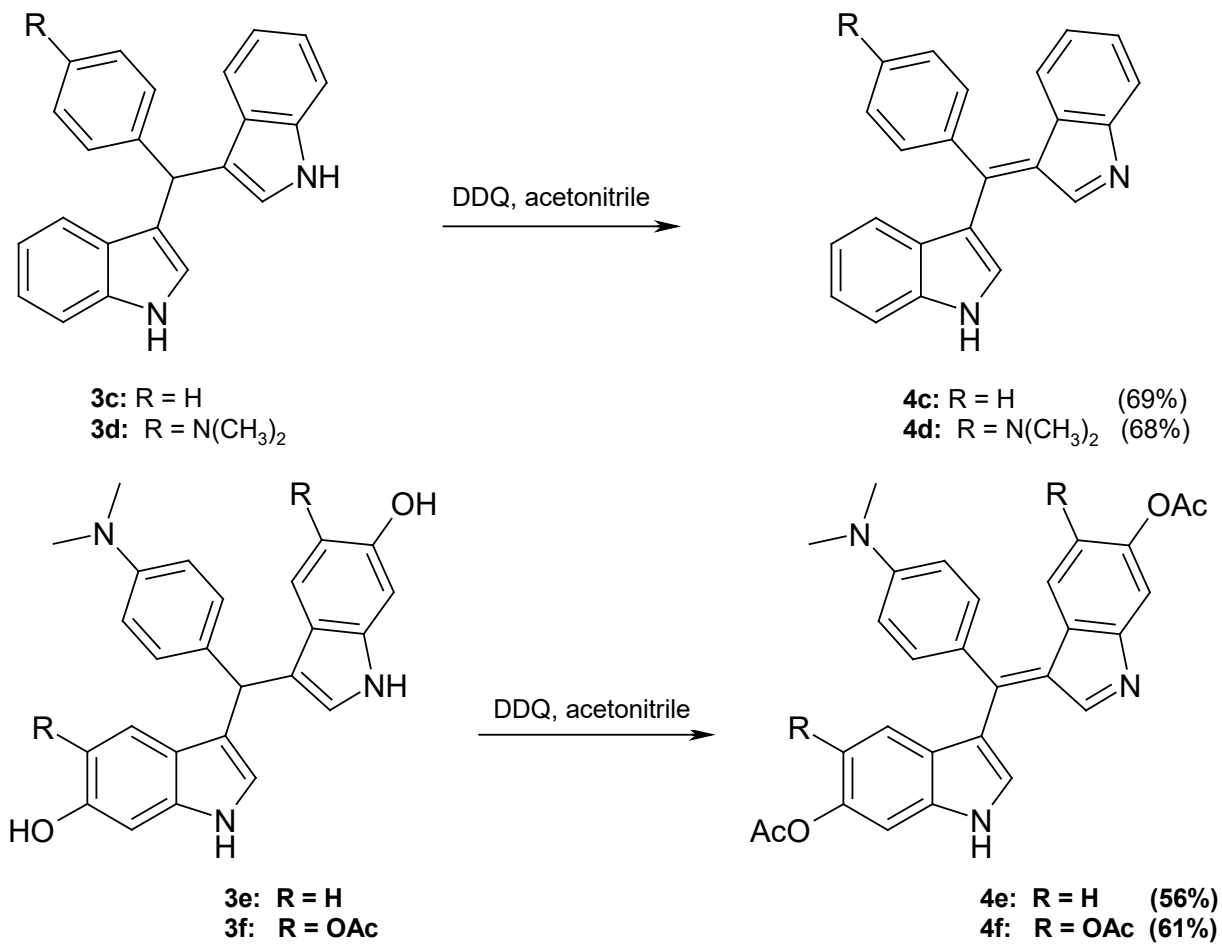


Figura 13. Procedure sintetiche messe a punto per la preparazione dei derivati bis(indolil)fenilmetenici 4a-f.

Anche in questo caso l'identità dei composti è stata confermata mediante analisi NMR (Figure 14 e 15).

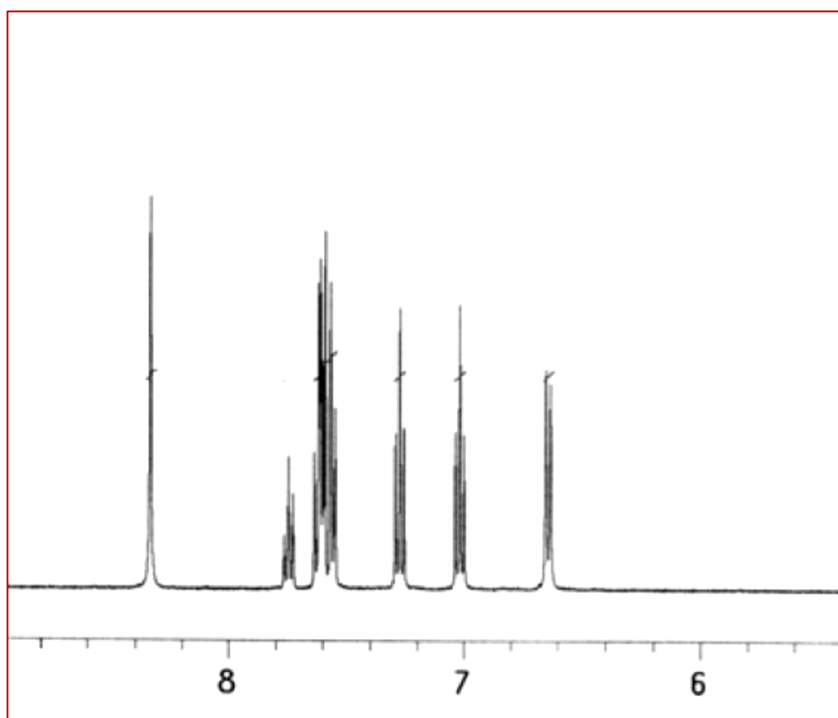


Figura 14. ^1H NMR spectrum ($\text{DMSO}-d_6$) of compound 4c (selected region).

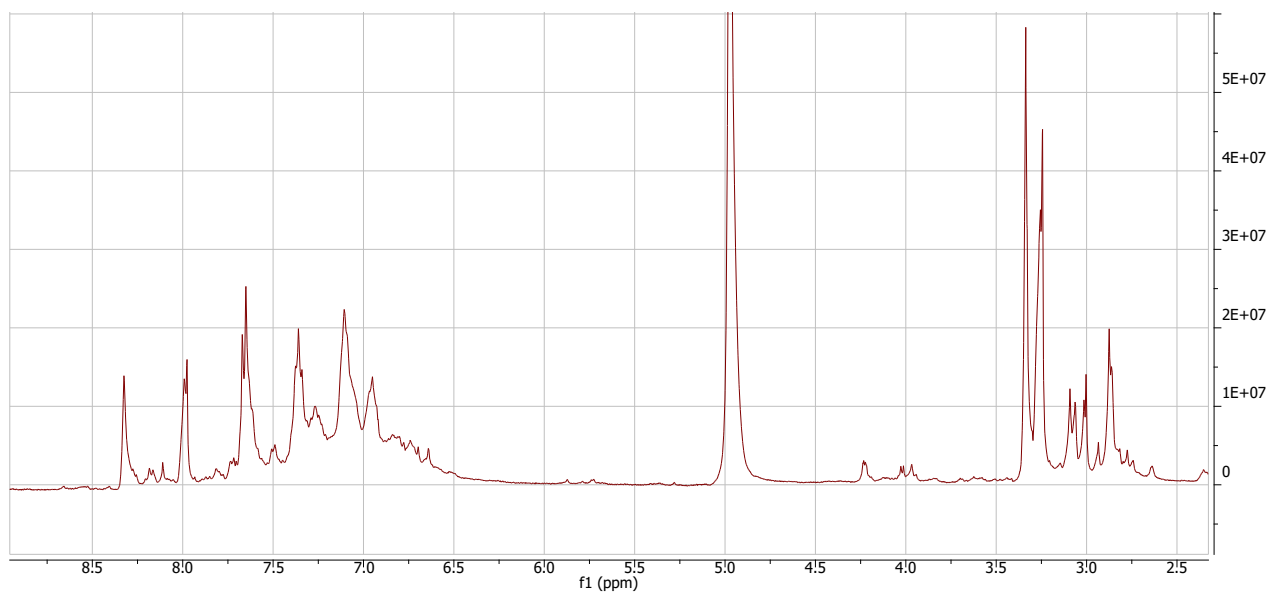


Figura 15. ^1H NMR spectrum (CD_3OD) of compound 4d.

2.2 Deposizione dei derivati bis(indolil)fenilmetenici come film sottili

Al fine di utilizzare i derivati bis(indolil)fenilmetenici 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.

Come tecnica di deposizione è stata selezionata lo spin-coating, una delle tecniche largamente utilizzata per il *processing* da soluzione (Figura 16).

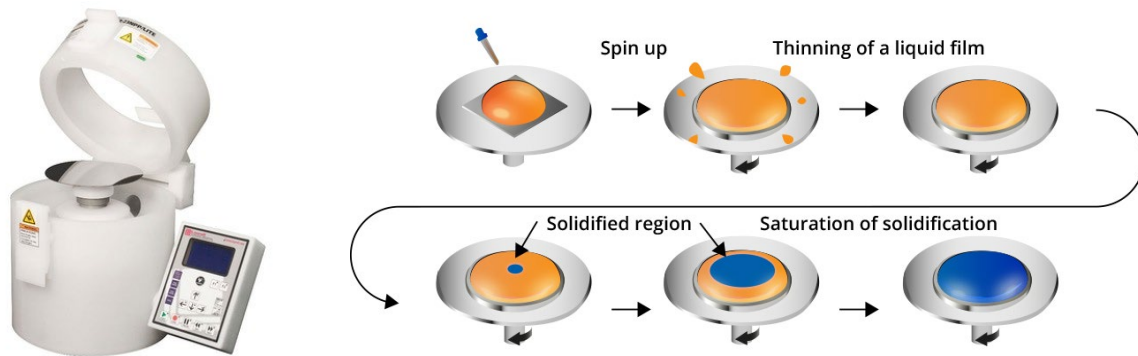


Figura 16. Spin coater (sinistra) e fasi del processo di deposizione mediante spin coating (destra).

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 soluzioni dei derivati bis(indolil)fenilmetenici in metanolo (10 mg/mL) ed il seguente programma di spin:

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

2.3 Studio delle proprietà foto-fisiche dei derivati bis(indolil)fenilmetenici

I derivati bis(indolil)fenilmetenici 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 metanolo (concentrazione 1×10^{-5} M) dei derivati **4a-f**. I dati raccolti sono stati confrontati anche con i dati foto-fisici dei precursori **3a-f** registrati in cloroformio.

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

I valori dei coefficienti di assorbività molare (ϵ) sono stati calcolati secondo la legge di Lambert-Beer che mette in relazione di proporzionalità diretta l'assorbanza e la concentrazione di un dato composto che assorbe nello spettro UV-visibile. Secondo tale legge:

$$A = \epsilon b c$$

dove:

ϵ = assorbività molare

b = lunghezza del percorso ottico attraverso il campione

c = concentrazione molare della specie assorbente

Tutti i dati raccolti sono riportati nella Tabella 2 e gli spettri UV-visibile e di emissione riportati nelle Figure 17-30.

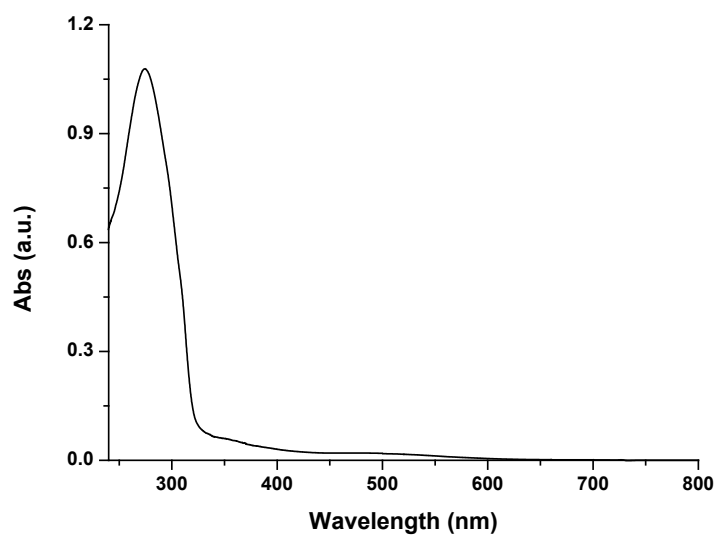


Figura 17. Spettro UV-visibile (cloroformio) del composto 3a.

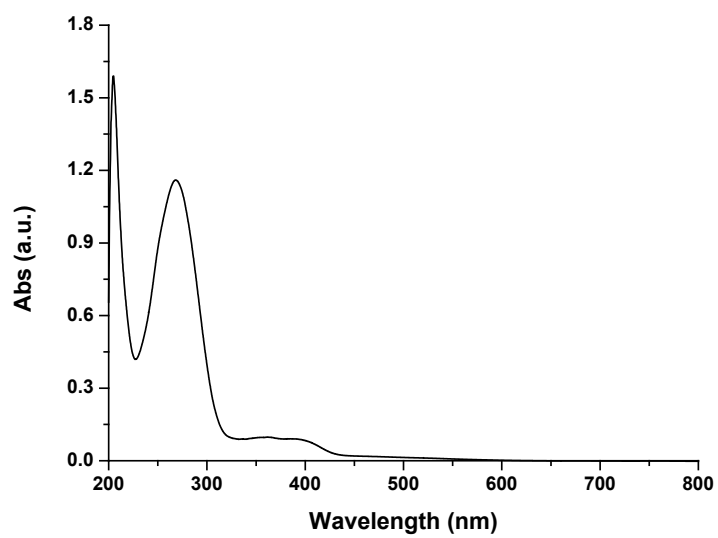


Figura 18. Spettro UV-visibile (cloroformio) del composto 3b.

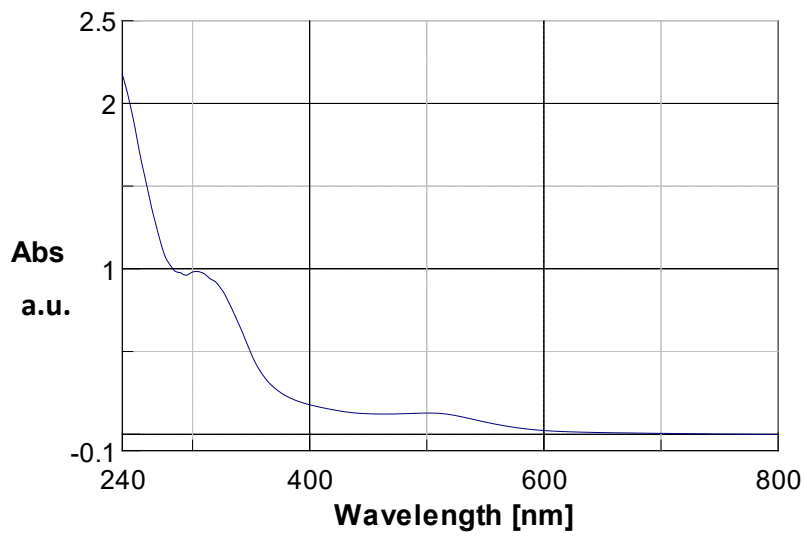


Figura 19. Spettro UV-visibile (cloroformio) del composto 3c.

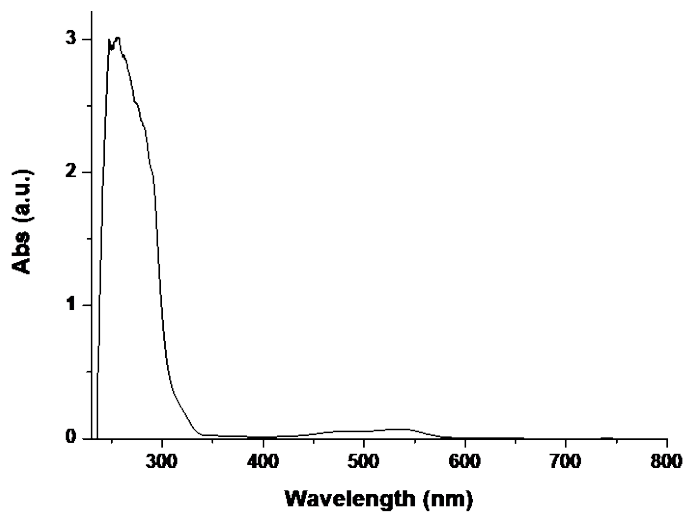


Figura 20. Spettro UV-visibile (cloroformio) del composto 3d.

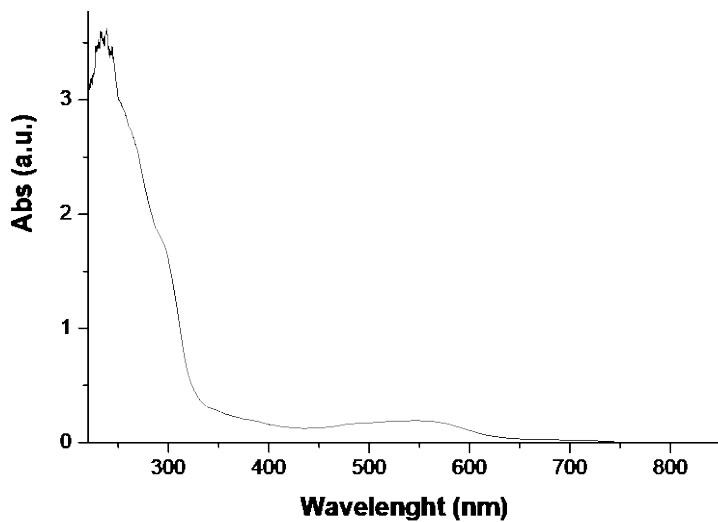


Figura 21. Spettro UV-visibile (cloroformio) del composto 3e.

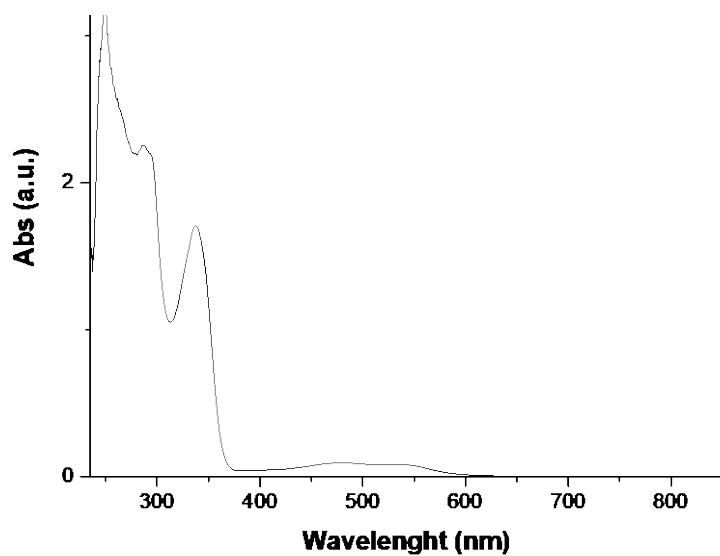


Figura 22. Spettro UV-visibile (cloroformio) del composto 3f.

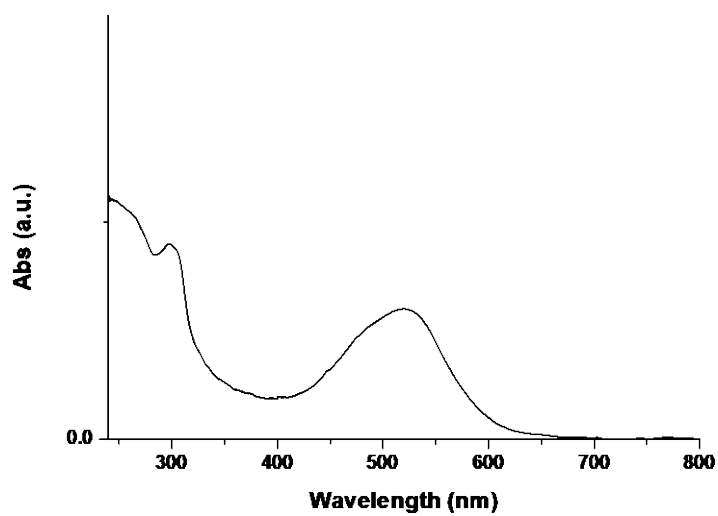


Figura 23. Spettro UV-visibile (metanolo) del composto 4a.

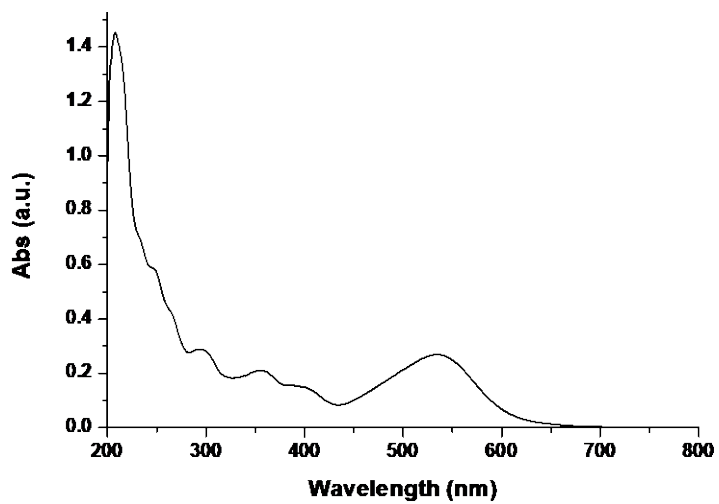


Figura 24. Spettro UV-visibile (metanolo) del composto 4b.

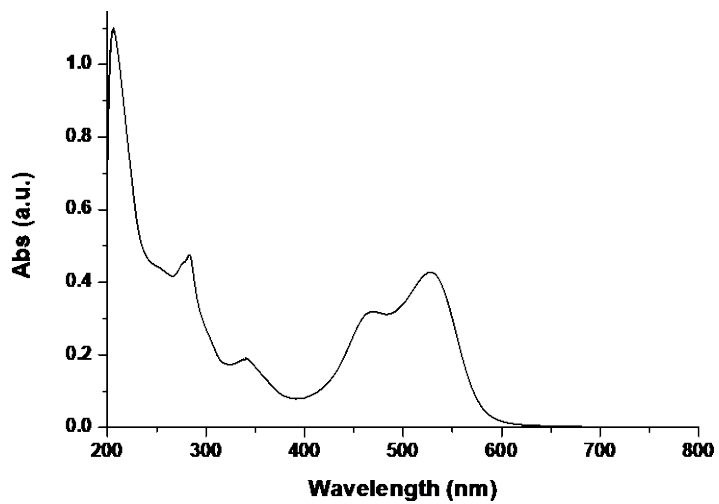


Figura 25. Spettro UV-visibile (metanolo) del composto 4c.

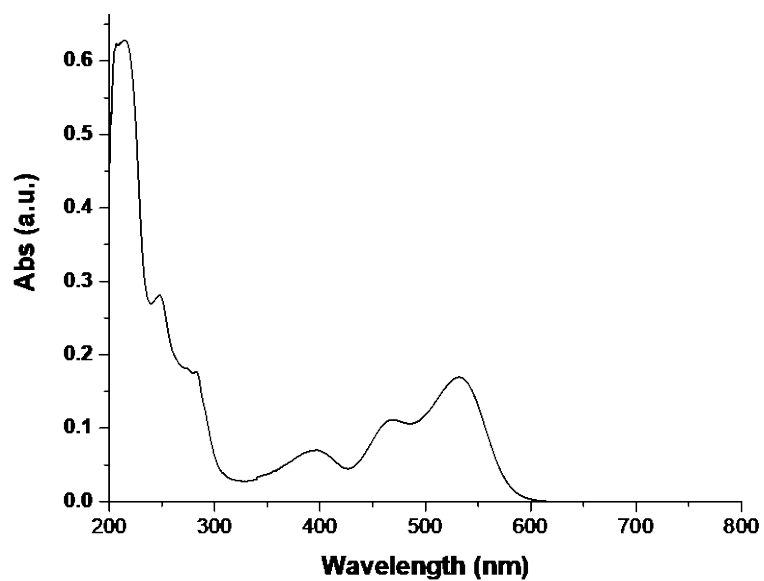


Figura 26. Spettro UV-visibile (metanolo) del composto 4d.

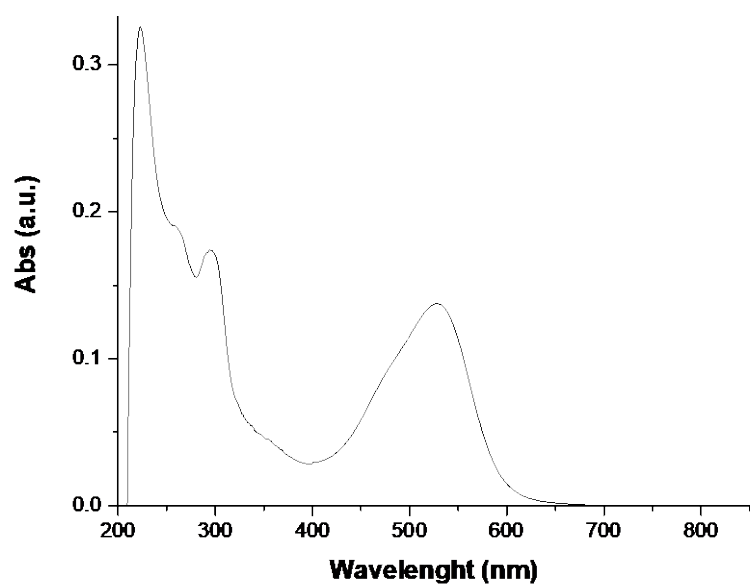


Figura 27. Spettro UV-visibile (metanolo) del composto 4e.

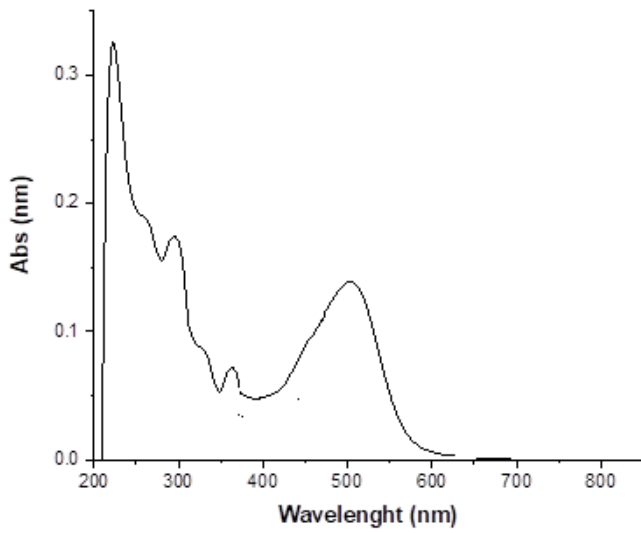


Figura 28. Spettro UV-visibile (metanolo) del composto 4f.

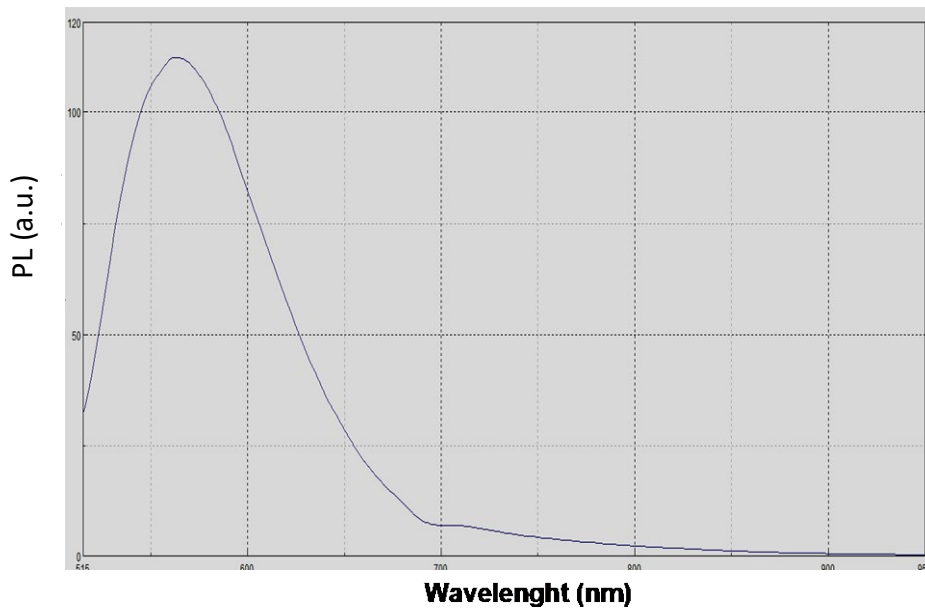


Figura 29. Spettro di emissione (metanolo) del composto 4c.

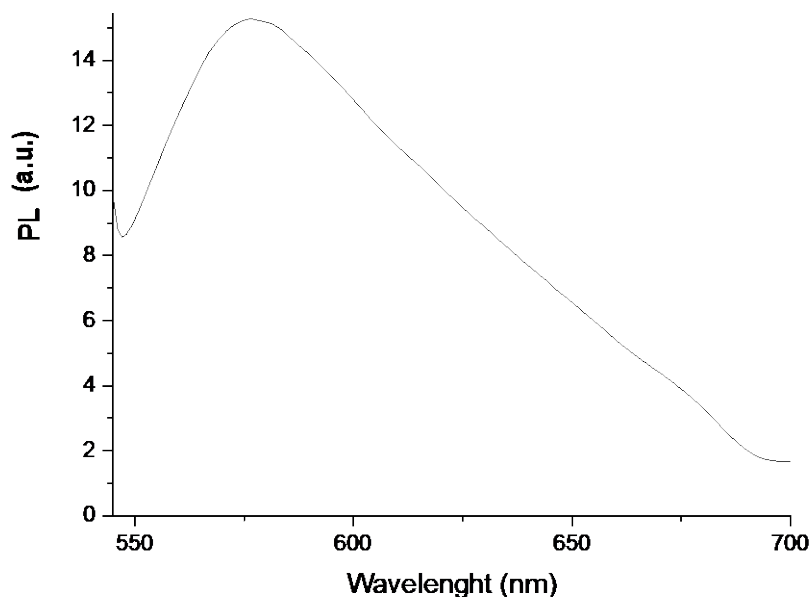


Figura 30. Spettro di emissione (metanolo) del composto 4d.

Tabella 2. Dati foto-fisici dei composti 4a-f e dei precursori 3a-f.

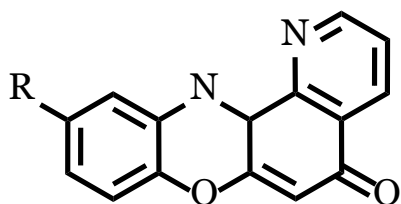
Composto	UV-vis λ_{\max} (log ϵ) ^a	UV-vis λ_{\max} ^c	PL λ_{em} (λ_{ecc})
3a	288 (4.22)	299	
3b	278 (4.38), 352 (2.21), 385 (2.23)	280, 360, 389	
3c	307 (3.31)	313	
3d	260 (4.10), 288 (sh)	266, 293	
3e	244 (4.20), 258 (sh), 280 (sh)	250, 261, 286	
3f	295 (4.20), 336 (4.05)	300, 345	
Composto	UV-vis λ_{\max} (log ϵ) ^b	UV-vis λ_{\max} ^c	PL λ_{em} (λ_{ecc})
4a	298 (3.92), 520 (3.80)	302, 525	
4b	297 (4.38), 355 (3.91), 399 (sh), 540 (3.99)	300, 360, 402, 545	
4c	282 (4.12), 345 (3.40), 460 (3.75), 525 (4.09)	285, 353, 465, 530	565 (525)
4d	245 (4.39), 278 (sh), 398 (1.50), 466 (2.48), 528 (3.90)	280, 404, 472, 535	575 (528)
4e	245 (sh), 290 (3.45), 485 (sh), 530 (3.35)	295, 490, 535	
4f	266 (sh), 298 (3.91), 310 (sh), 359 (3.11), 501 (3.86)	270, 302, 315, 362, 505	

^a Determinato in soluzioni diluite in cloroformio (1×10^{-6} M); ^b determinato in soluzioni diluite in metanolo (1×10^{-6} M); ^c determinato su film sottili

2.4 Sintesi e caratterizzazione strutturale di derivati piridofenossazinici

La seconda parte dell'attività di ricerca ha riguardato la sintesi di una serie di composti a struttura 5H-piridofenossazin-5-onica variamente funzionalizzati. In particolare, sono stati preparati i derivati mostrati in

Figura 31 in cui lo scheletro fenossazininico non presenta sostituenti (**5a**) o in cui è stato inserito in posizione 10 un gruppo metilico (**5b**), un nitrogruppo (**5c**) o un atomo di fluoro (**5d**).



5a R = H

5b R = CH₃

5c R = NO₂

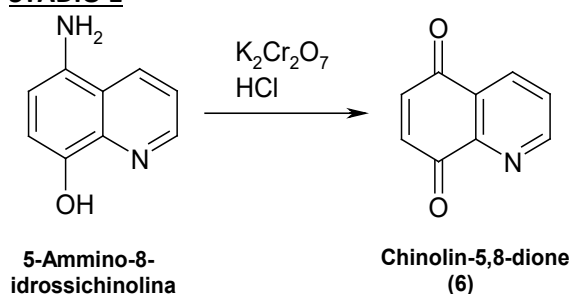
5d R = F

Figura 31. Strutture dei derivati piridofenossazininici sintetizzati.

La procedura sintetica messa a punto prevede due stadi: il primo rivolto alla sintesi del chinolin-5,8-dione (**6**) ed il secondo che porta alla formazione del sistema piridofenossazininico mediante reazione del chinolin-5,8-dione con un derivato 2-amminofenolico opportunamente sostituito (Figura 32) [3].

In questo modo è stato possibile isolare, previa purificazione cromatografica su gel di silice, i derivati piridofenossazininici **5a-d**.

STADIO 1



STADIO 2

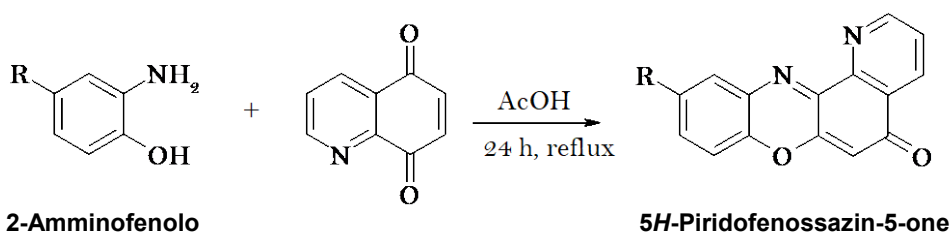


Figura 32. Procedura sintetica messa a punto per la sintesi dei derivati piridofenossazininici 5a-d.

Date le scarse rese riscontrate nel secondo stadio sinteticò, sono state esplorate diverse condizioni di reazione. I risultati migliori sono stati ottenuti grazie all'impiego delle microonde. Come è noto, le microonde generano un surriscaldamento del mezzo di reazione immediato e localizzato che garantisce un trattamento termico più uniforme con conseguente riduzione dei fenomeni di dispersione di calore (Figura 33).

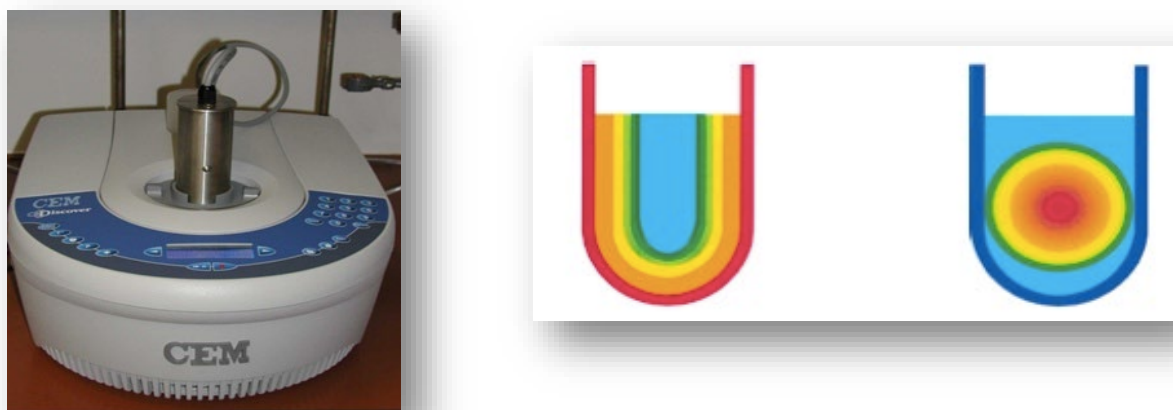


Figura 33. Foto del reattore a microonde utilizzato (sinistra) e rappresentazione delle modalità di riscaldamento termico (centro) e con le microonde (sinistra).

Come si evince dalla Tabella 3, conducendo la reazione del chinolin-5,8-dione con i derivati 2-amminofenolici **6a-d** sotto l'azione delle microonde (potenza = 50 W), non solo si riscontra un significativo incremento delle rese di formazione dei derivati piridofenossazinonici **5a-d**, ma si riduce apprezzabilmente il tempo di reazione che passa dalle 24 h ai 30 minuti.

Tabella 3. Rese di isolamento dei derivati piridofenossazinonici **5a-d** preparati in acido acetico a riflusso (AcOH, riflusso) e in acido acetico con le microonde (AcOH, μ W).

Derivati 2-amminofenolici	Rese di isolamento dei derivati piridofenossazinonici	
	AcOH, riflusso	AcOH, μ W
<chem>Nc1ccc(O)cc1</chem> 6a	12%	78%
<chem>Cc1cc(N)cc(O)c1</chem> 6b	5%	41%
<chem>[O-][N+](=O)c1cc(N)cc(O)c1</chem> 6c	4%	65%
<chem>Fc1cc(N)cc(O)c1</chem> 6d	1%	35%

Pertanto, l'isolamento su larga scala dei derivati piridofenossazinonici **5a-d** è stato effettuato secondo le condizioni mostrate in Figura 34.

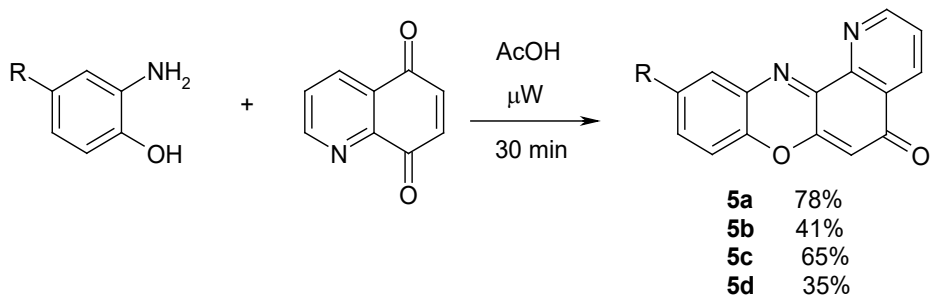


Figura 34. Procedura sintetica ottimizzata per la preparazione dei derivati piridofenossazinici 5a-d.

L'identità dei composti sintetizzati è stata confermata dall'analisi NMR mono e bidimensionale (Figura 35-39).

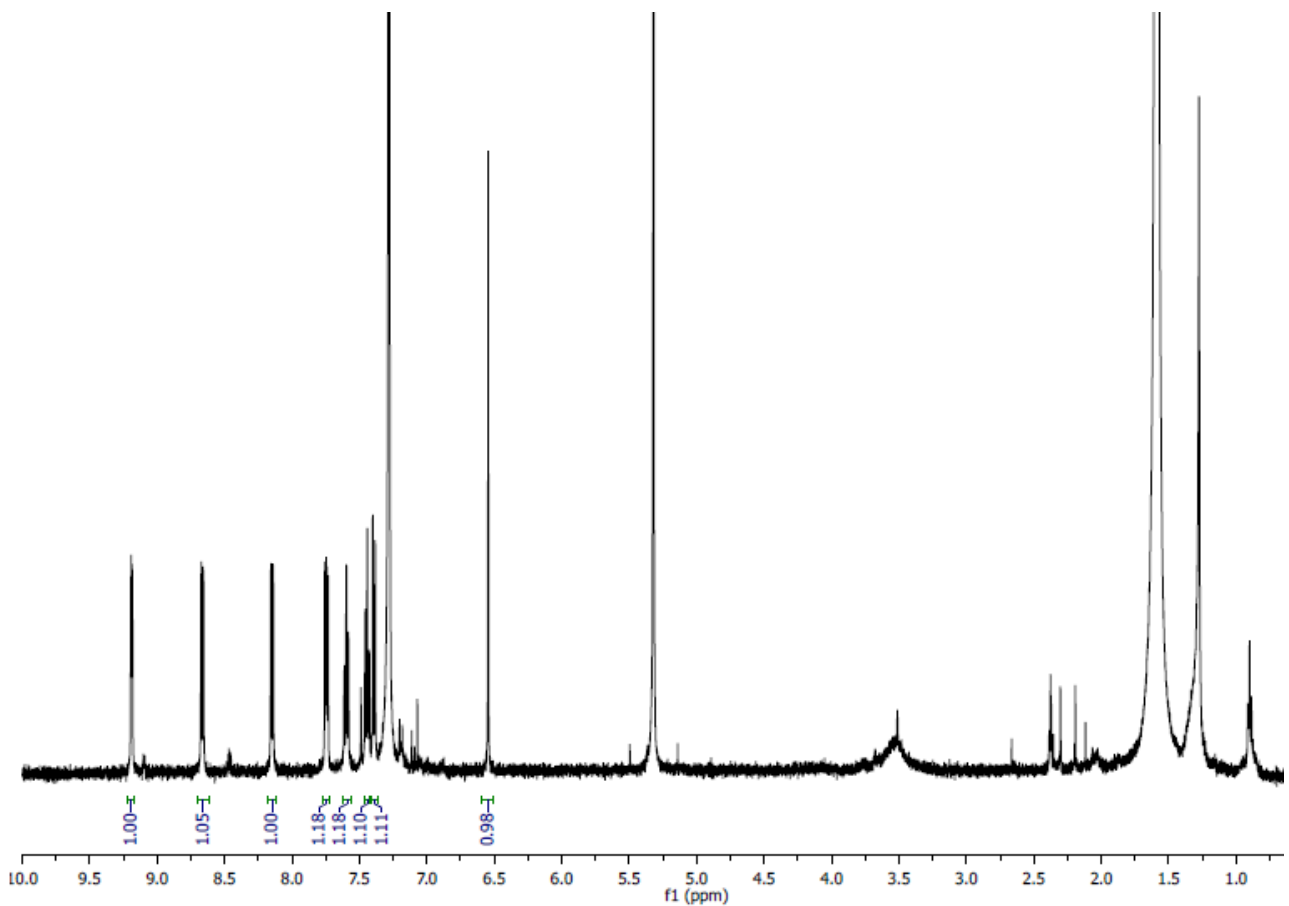


Figura 35. ^1H NMR spectrum (CDCl₃) of compound 5a.

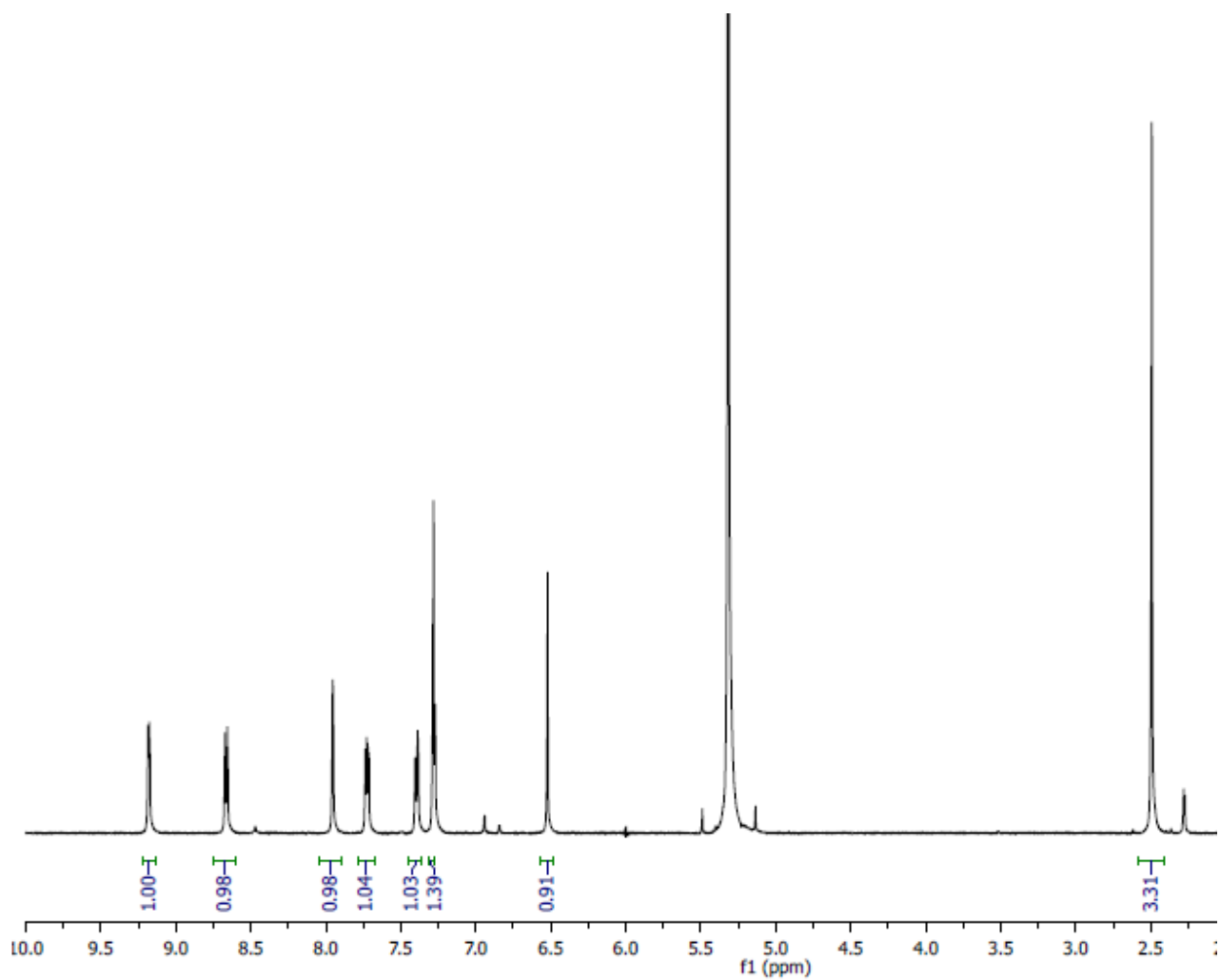


Figura 36. ¹H NMR spectrum (CDCl₃) of compound 5b.

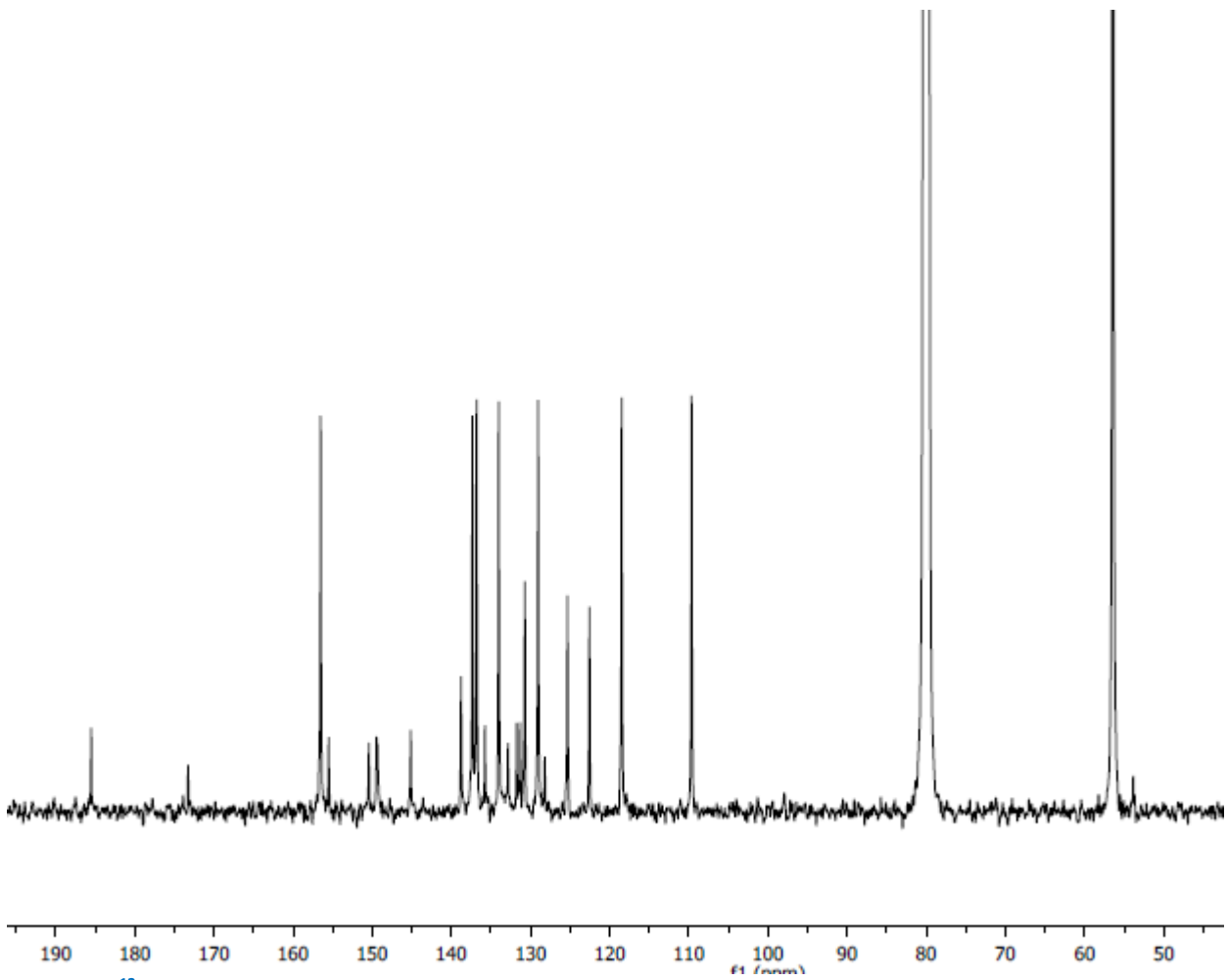


Figura 37. ^{13}C NMR spectrum (CDCl_3) of compound 5b.

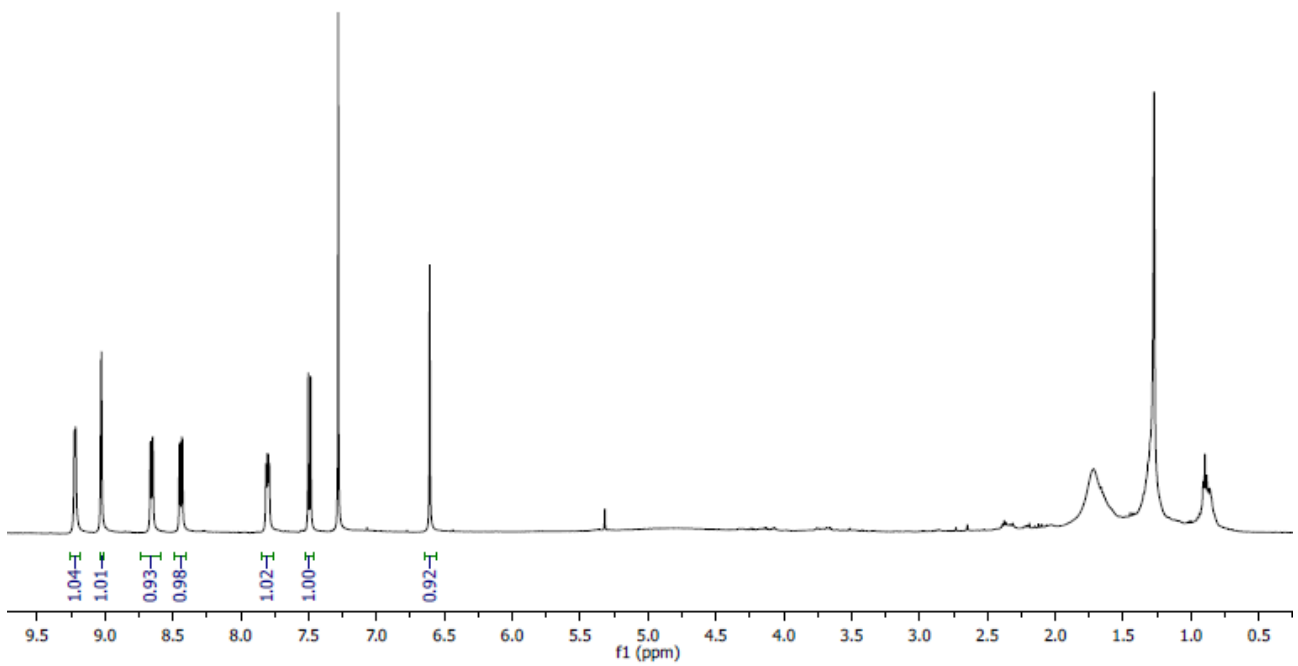


Figura 38. ^1H NMR spectrum (CDCl_3) of compound 5c.

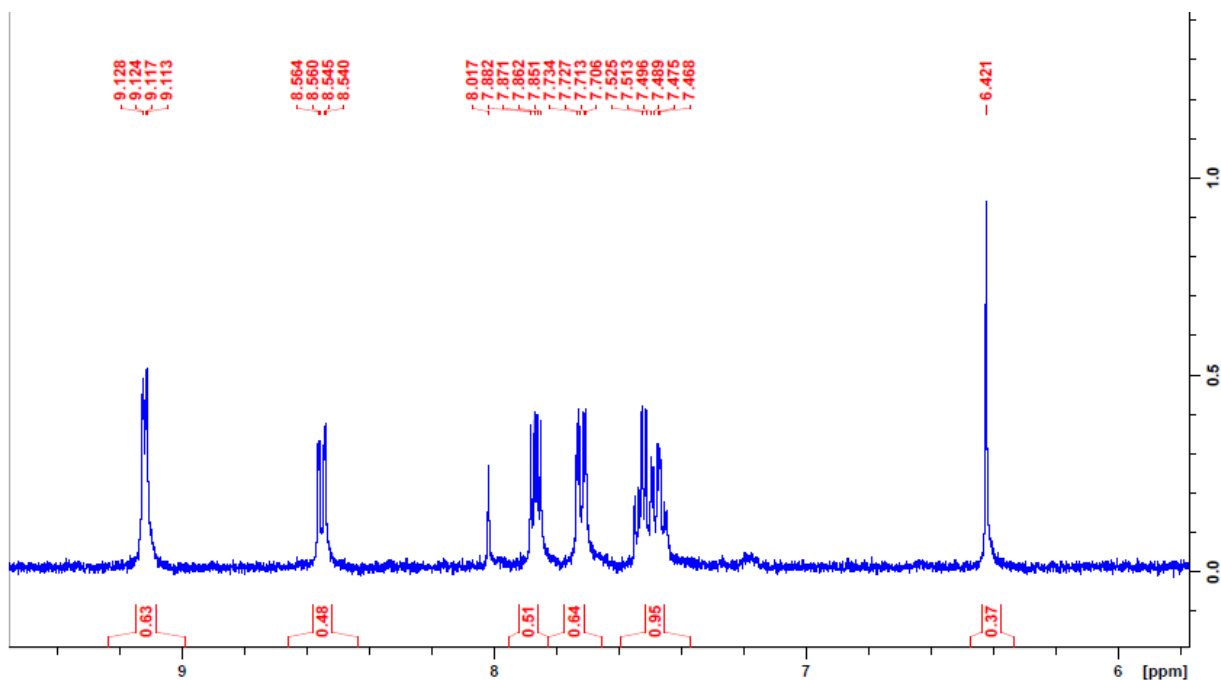


Figura 39. ^1H NMR spectrum (CDCl_3) of compound 5d.

2.5 Deposizione dei derivati piridofenossazinonici come film sottili

Al fine di utilizzare i derivati piridofenossazinonici 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. Anche in questo caso come tecnica di deposizione è stata selezionata lo spin-coating. I migliori risultati in termini di omogeneità e spessore del film sono stati ottenuti impiegando soluzioni dei derivati piridofenossazinonici in cloroformio (10 mg/mL) ed il seguente programma di spin:

velocità: 3000 rpm; **accelerazione:** 500 rpm^{-1} ; **tempo:** 15 s

2.6 Studio delle proprietà foto-fisiche dei derivati piridofenossazinonici

I derivati piridofenossazinonici 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 cloroformio (concentrazione 1×10^{-5} M) dei derivati **5a-d**.

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

I valori dei coefficienti di assorbività molare (ϵ) sono stati calcolati secondo la legge di Lambert-Beer che mette in relazione di proporzionalità diretta l'assorbanza e la concentrazione di un dato composto che assorbe nello spettro UV-visibile. Secondo tale legge:

$$A = \epsilon b c$$

dove:

ϵ = assorbività molare

b = lunghezza del percorso ottico attraverso il campione

c = concentrazione molare della specie assorbente

Tutti i dati raccolti sono riportati nella Tabella 4 e gli spettri UV-vis e di emissione riportati nella Figura 40.

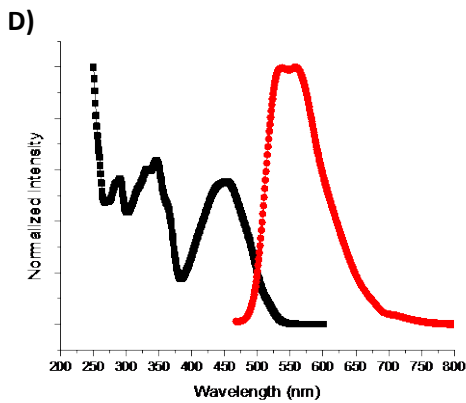
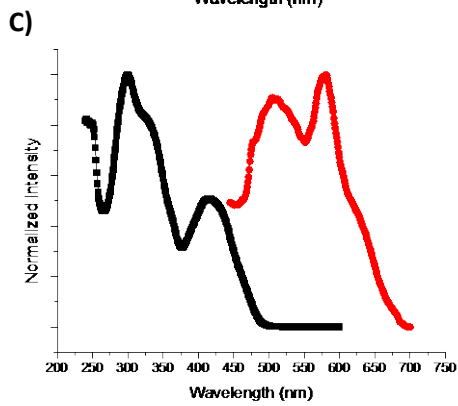
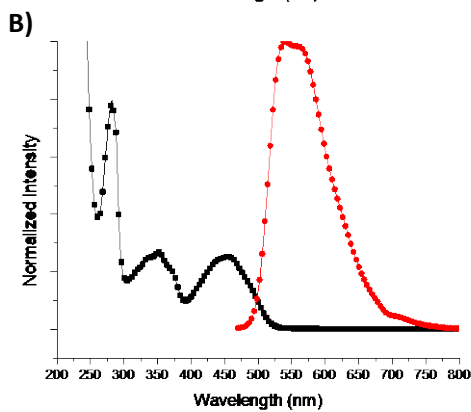
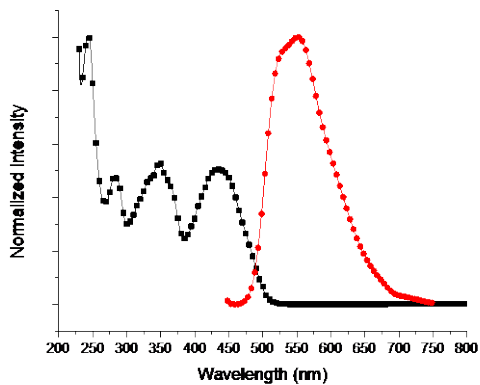


Figura 40. Spettri di assorbimento UV-visibile (traccia nera) e di emissione (traccia rossa) di soluzioni diluite di 5a (A), 5b (B), 5c (C) e 5d (D) in cloroformio.

Tabella 4. Dati foto-fisici dei composti 5a-d

Composto	UV-vis λ_{\max} ($\log \epsilon$) ^a	UV-vis λ_{\max} ^b	PL λ_{em} (λ_{ecc}) ^a
5a	283 (4.03), 348 (4.08), 433 (4.06)	289, 355, 440	555, 535 (433)
5b	284 (4.02), 351 (3.96), 454 (4.03)	289, 359, 458	565, 541 (454)
5c	303 (4.26), 330 (sh), 415 (3.97)	288, 353, 424	581, 513 (415)
5d	290 (4.00), 330 (sh), 350 (4.05), 370 (sh), 452 (3.99)	295, 350, 460	560, 545 (452)

^a Determinato in soluzioni diluite in cloroformio (1×10^{-6} M); ^b determinato su film sottili

3 Conclusioni

L'attività svolta nella seconda annualità del PTR 2019-2021 ha riguardato il design e lo sviluppo di procedure sintetiche per la preparazione di materiali innovativi fluorescenti ispirati a composti naturali. Nel dettaglio sono stati sintetizzati una serie di composti caratterizzati da uno scheletro bisindolilfenilmetenico e piridofenossazinico.

I derivati bisindolilfenilmetenici sono stati preparati a partire da derivati del 5,6-diidrossindolo, precursore biosintetico delle eumelanine, i principali pigmenti scuri che si rinvergono nell'iride, nei peli e nella pelle dei mammiferi; i derivati piridofenossazinici si rinvergono in Natura tra gli ommocromi e le ommeine, i pigmenti responsabile della colorazione degli occhi di alcuni insetti.

I composti sintetizzati sono stati ottenuti con buone rese e su larga scala e sono stati sottoposti a caratterizzazione spettroscopica. Lo studio delle loro proprietà foto-fisiche ha messo in evidenza le seguenti caratteristiche:

- 5) i derivati bisindolilfenilmetenici sono caratterizzati da intensi massimi di assorbimento nel visibile ($\epsilon > 2000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$).
- 6) I derivati **4c** e **4d** hanno mostrato un'emissione nella regione del verde-giallo con massimi centrati a 565 e 575 nm, rispettivamente.
- 7) i derivati piridofenossazinici sono caratterizzati da massimi di assorbimento nel visibile particolarmente intensi ($\epsilon > 10000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$).
- 8) I derivati piridofenossazinici hanno mostrato un'emissione caratterizzata da due massimi nella regione compresa tra i 500 e i 600 nm.

Sulla base di tali evidenze, i derivati bisindolilfenilmetenici **4c** e **4d** e i derivati piridofenossazinici **5a-d** saranno testati come materiali luminescenti per applicazioni in dispositivi OLED.

4 Riferimenti bibliografici

1. L. Wang, X. He, Y. Guo, J. Xua, S. Shao, "Tris(indolyl)methene molecule as an anion receptor and colorimetric chemosensor: tunable selectivity and sensitivity for anions", *Org. Biomol. Chem.*, 9 (2011), 752–757.
2. X. He, S. Hu, K. Liu, Y. Guo, J. Xu, S. Shao, "Oxidized Bis(indolyl)methane: A Simple and Efficient Chromogenic-Sensing Molecule Based on the Proton Transfer Signaling Mode", *Org. Lett.*, 8 (2006), 333-336.
3. M. De Nisco, A. Bolognese, M. Sala, S. Pedatella, M. Manfra, "Microwave - Assisted Synthesis of Pyridophenoxazinones, a Class of Antiproliferative Compounds", *Chemistry Select*, 1 (2016), 1292-1295.

5 Abbreviazioni ed acronimi

Se nel rapporto si fa uso di molte abbreviazioni e acronimi si suggerisce di inserire un elenco alla fine del documento, i termini devono comunque essere definiti anche all'interno del testo la prima volta che vengono utilizzati.

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, dalla Dr Silvana Pedatella 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 74 pubblicazioni (H-index 20, >1200 citazioni) comprendenti articoli originali su riviste internazionali, 7 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.

L'attività scientifica della Dr **Silvana Pedatella** iniziata nel 1991, si colloca prevalentemente nell'ambito del settore della sintesi organica. Speciale attenzione è stata, infatti, rivolta alla messa a punto di nuove reazioni di interesse sintetico e alla loro applicazione nella sintesi di molecole biologicamente attive, sia nel campo dei carboidrati naturali e non naturali che degli amminoacidi non naturali. Particolare interesse è stato posto allo studio di nuove reazioni di sintesi asimmetrica e più di recente alla organocatalisi enantioselettiva.

La Dr **Valeria Lino** nel marzo 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. Nel giugno 2018 è risultata vincitrice di una borsa di studio per la seguente attività di ricerca "Sintesi e proprietà foto-fisiche di complessi dello zinco(II) con la curcumina e il 6-deidrogingerdione di potenziale interesse per applicazioni in dispositivi OLED" da svolgersi presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II sotto la supervisione della Prof. Paola Manini nell'ambito dell'accordo stipulato con l'ENEA dal titolo "Sintesi e proprietà foto-fisiche di complessi dello zinco(II) con la curcumina e il 6-deidrogingerdione di potenziale interesse per applicazioni in dispositivi OLED". Nell'ottobre 2018 è risultata vincitrice di una borsa di studio per lo svolgimento di un corso di Dottorato di Ricerca in Astrochimica presso la Scuola Normale Superiore di Pisa.