



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



Ministero della Transizione Ecologica



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi, caratterizzazione e deposizione di film sottili dei complessi dello zinco(II)

V. Lino, S. Pedatella, P. Manini



Università degli Studi di
Napoli Federico II

Report RdS/PTR2021/126

SINTESI, CARATTERIZZAZIONE E DEPOSIZIONE DI FILM SOTTILI DEI COMPLESSI DELLO ZINCO(II)

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

Dicembre 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 - III 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: *LA2.16 – Sintesi, caratterizzazione e deposizione di film sottili dei complessi dello zinco(II)*

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 SINTESI, CARATTERIZZAZIONE E PROCESSING DI COMPLESSI DELLO ZINCO(II)	6
2.1 SINTESI DEI LEGANTI B-DICHETONICI DI ORIGINE NATURALE	6
2.2 SINTESI DEI LEGANTI ETEROCICLICI AZOTATI.....	8
2.3 SINTESI DEI COMPLESSI DELLO ZINCO(II)	13
2.4 ANALISI DELLE PROPRIETÀ FOTO-FISICHE DEI COMPLESSI DELLO ZINCO(II) SINTETIZZATI.....	18
2.5 DEPOSIZIONE DI FILM SOTTILI DEI COMPLESSI SINTETIZZATI.....	24
3 CONCLUSIONI.....	24
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	24
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	225
6 CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO.....	225

Sommario

Il gruppo di ricerca della Prof.ssa Manini del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II (UniNA-DSC) si occupa da tempo della 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).

Nell'ambito del PTR 2019-2021, l'attività svolta nelle prime due annualità è stata focalizzata sull'identificazione di nuove piattaforme eterocicliche, sia a base di metalli di transizione che metal-free, ottenute a partire da composti naturali o ispirate ad essi e caratterizzate da buone proprietà di emissione per fluorescenza/fosforescenza. Nella terza annualità sono state quindi esplorate in maniera più approfondita le potenzialità dei complessi dello zinco(II).

L'interesse verso questa tipologia di complessi è dettato innanzitutto dalla natura biocompatibile del metallo, lo zinco, largamente presente nel nostro organismo, e poi dai valori molto soddisfacenti di resa quantica di fluorescenza misurati in particolare nel caso dei suoi complessi con leganti polipiridinici e β -dichetonici.

Sulla base di tali premesse e dei risultati incoraggianti ottenuti in precedenza (attività di ricerca rendicontata nel PTR 2018), è stato ampliato il repertorio dei complessi luminescenti dello zinco(II) da testare come materiali emettitori in dispositivi OLED.

Sono state identificate due tipologie di complessi dello zinco(II) da sintetizzare: a) complessi che vedono il coinvolgimento dei composti naturali curcumina e 6-deidrogingerdione come leganti β -dichetonici; b) complessi che vedono il coinvolgimento solo di sistemi eterociclici azotati come leganti.

Facendo riferimento anche alla letteratura, sono state messe a punto procedure sintetiche per la preparazione dei complessi su larga scala.

La struttura di questi ultimi è stata caratterizzata mediante tecniche avanzate di risonanza magnetica nucleare mono- e bidimensionale e di spettrometria di massa.

Le proprietà foto-fisiche, determinate mediante spettroscopia di assorbimento e di emissione, hanno messo in evidenza le seguenti caratteristiche:

- 1) L'emissione dei complessi dello zinco con i leganti eterociclici azotati (**9-11**) cade nella regione del blu-violetto (436-444 nm), mentre nel caso dei complessi con i leganti β -dichetonici (**4a-b**, **5a-b**) la luce emessa è spostata a lunghezze d'onda più alte e cade nel verde (485-559 nm).
- 2) La tipologia di legante eterociclico azotato selezionato nel caso dei complessi dello zinco con la curcumina e il 6-deidrogingerdione influisce in maniera significativa sulla resa quantica della radiazione emessa; mentre il legante **3** abbatte sensibilmente la resa quantica del complesso rispetto a quella della curcumina e del 6-deidrogingerdione (**5a** 12% rispetto a **1** 35%, **5b** 8% rispetto a **2** 14%), **bpy** incrementa notevolmente i valori di Φ (**4a** 59% e **5b** 16%).
- 3) Nel caso dei complessi **9-11** si riscontra un aumento generalizzato delle rese quantiche rispetto al corrispondente legante (**9** 32% rispetto a **6** 19%, **10** 48% rispetto a **7** 33%, **11** 51% rispetto a **8** 35%).

Sulla base dei valori di resa quantica di fluorescenza, i complessi **4a**, **9**, **10**, **11** sono stati selezionati per mettere a punto le condizioni per deporre film sottili, nell'ottica futura di preparare dispositivi OLED.

1 Introduzione (stile Titolo 1)

Nell'ambito della ricerca sull'efficiamento energetico gli edifici, particolare attenzione è stata rivolta alla progettazione e sviluppo delle così dette "Finestre intelligenti - Smart Windows", ossia una categoria di vetri e/o materiali polimerici trasparenti polifunzionali. Recentemente particolare interesse si sta prestando alla possibilità di integrare nelle finestre intelligenti dispositivi OLED a basso consumo energetico in grado di modulare l'illuminazione degli interni contribuendo a migliorare l'estetica degli stessi edifici. In tale ottica, la ricerca di materiali altamente performanti, da un lato, in grado di migliorare la sostenibilità dei dispositivi, dall'altro, sembra essere determinante.

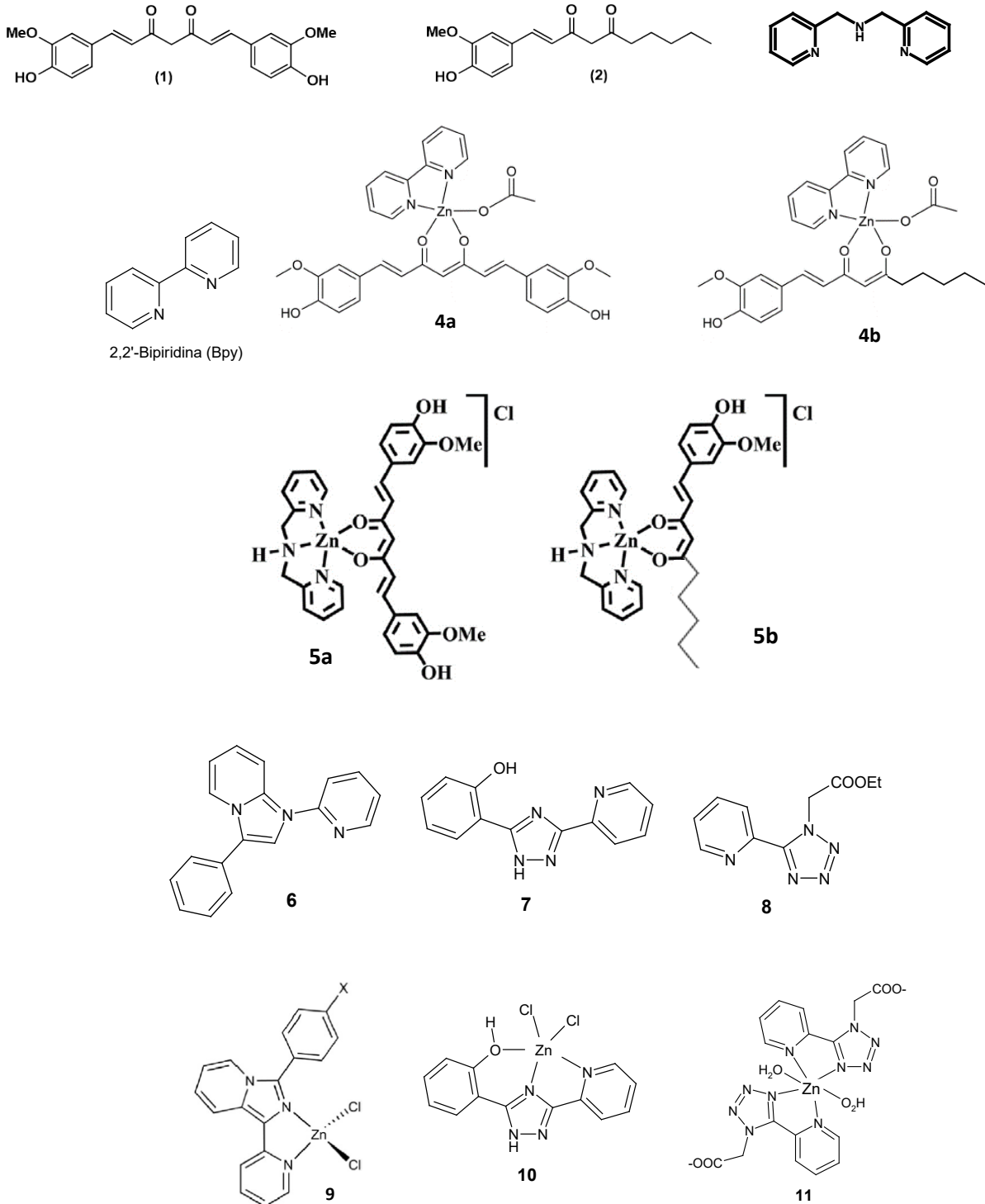


Figura 1. Strutture dei leganti e dei complessi sintetizzati.

In questo contesto si inserisce l'attività di ricerca svolta dal gruppo della Prof.ssa Manini del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II (DSC – UniNA), principalmente rivolta al design, sintesi, caratterizzazione e processing di nuovi materiali luminescenti da impiegare per la realizzazione di dispositivi OLED su larga area e altamente emissivi.

In particolare, l'attività svolta vuole coniugare l'ampia esperienza nella sintesi e caratterizzazione di sistemi eterociclici semplici e policondensati con la consolidata competenza nello studio della reattività di composti di origine naturale. L'obiettivo finale è quello di realizzare nuovi composti ispirati a sostanze di origine naturale caratterizzati da buone proprietà di emissione, per fluorescenza o fosforescenza, da impiegare per la realizzazione di OLED a ridotto impatto ambientale.

Sulla base di tali premesse, l'attività di ricerca svolta nell'ultima annualità del PTR 2019-2021 ha riguardato la sintesi e caratterizzazione strutturale e delle proprietà foto-fisiche di complessi dello zinco(II) fotoluminescenti. Facendo seguito ai risultati soddisfacenti ottenuti precedentemente (PTR 2018), è stato ampliato il repertorio dei complessi luminescenti dello zinco(II) da testare come materiali emettitori in dispositivi OLED.

Sono state identificate due tipologie di complessi dello zinco(II) da sintetizzare: a) complessi che vedono il coinvolgimento dei composti naturali curcumina (**1**) e 6-deidrogingerdione (**2**) come leganti β -dichetonici oltre a leganti azotati quali la 2,2'-bipiridina (**bpy**) o la bis-(2-piridilmetil)ammina (**3**) (complessi **4**, **5**); b) complessi che vedono il coinvolgimento solo di sistemi eterociclici azotati (**6-8**) come leganti (complessi **9-11**) (Figura 1).

Il vantaggio di utilizzare tali complessi sta nella natura biocompatibile del metallo che rende tali derivati e quindi i corrispondenti dispositivi OLED più eco-sostenibili rispetto a quelli ottenuti impiegando i classici complessi a base di iridio(III) e rutenio(II).

2 Sintesi, caratterizzazione e processing di complessi dello zinco(II)

2.1 Sintesi dei leganti β -dichetonici di origine naturale

A differenza della curcumina (**1**), il 6-deidrogingerdione (**2**) non è reperibile in commercio su larga scala e con costi contenuti, pertanto si è reso necessario procedere alla sua sintesi in laboratorio.

Per la sintesi è stata seguita una procedura basata sulla condensazione aldolica tra la vanillina e il 2,4-nonanedione (Figura 2); per indurre la formazione regioselectiva del carbanione sulla posizione C-1, il 2,4-nonanedione è stato prima trattato con anidride borica in *N,N*-dimetilformamide (DMF) a 90 °C per consentire la formazione del complesso *I*.

Il trattamento di quest'ultimo con isobutilammina (*i*-BuNH₂) e vanillina hanno portato alla formazione del prodotto desiderato, isolato dopo il trattamento con HCl 1M per promuovere la scissione del complesso del boro (Figura 2).

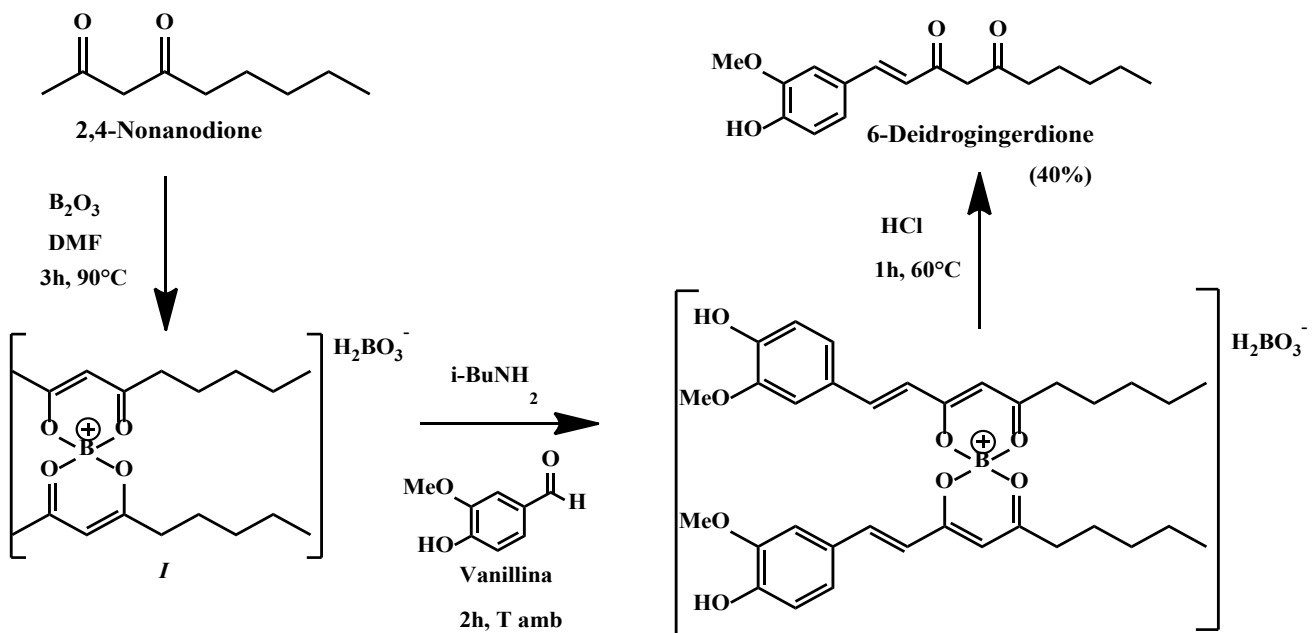


Figura 2. Sintesi del 6-Deidrogingerdione (2).

La purificazione del ligando è stata effettuata mediante estrazione liquido-liquido acqua/acetato di etile seguita da cromatografia liquida su gel di silice.

L'identità del prodotto è stata confermata mediante spettroscopia 1H e ^{13}C NMR mono- e bidimensionale. In dettaglio, lo spettro 1H NMR registrato in $CDCl_3$ (Figura 3) mostra tre segnali a 7.09, 7.02 e 6.93 ppm relativi al sistema di tipo ABX dell'anello aromatico, due doppietti a 7.54 e 6.35 accoppiati con una J trans (16 Hz) dovuti ai protoni del doppio legame, un singoletto a 5.64 ppm e un singoletto slargato a 15.54 ppm attribuibile ai protoni della funzionalità cheto-enolica, un singoletto a 3.93 ppm dovuto ai protoni del gruppo metossilico e un insieme di quattro segnali nella regione a campi alti dovuti ai protoni della catena alifatica.

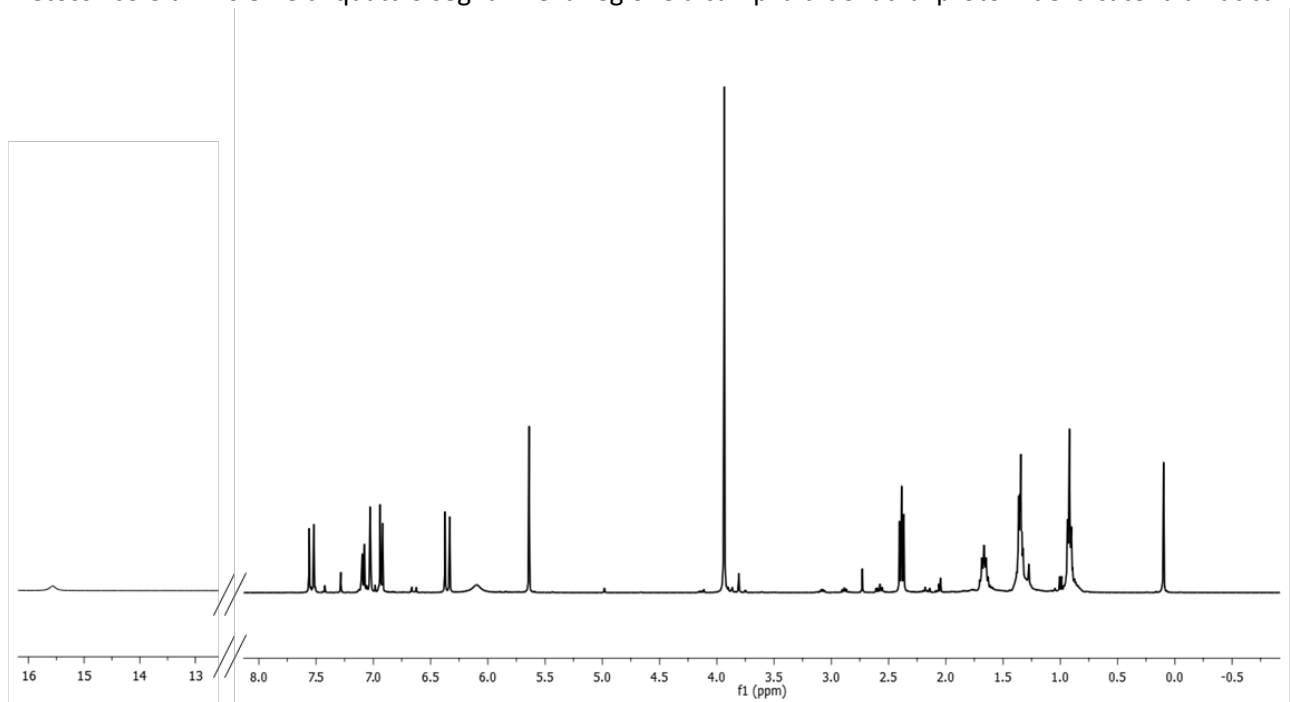


Figura 3. Spettro 1H NMR ($CDCl_3$) del ligando 2.

Lo spettro ^{13}C NMR (Figura 4) mostra la presenza di otto segnali nella regione 105-150 ppm, tre segnali a 100.2, 178.1 e 200.2 ppm dovuti ai carboni della funzionalità cheto-enolica, un segnale a 55.1 ppm dovuto al gruppo $-\text{OCH}_3$ e un set di cinque segnali nella regione 10-40 ppm dovuti ai carboni della catena alifatica.

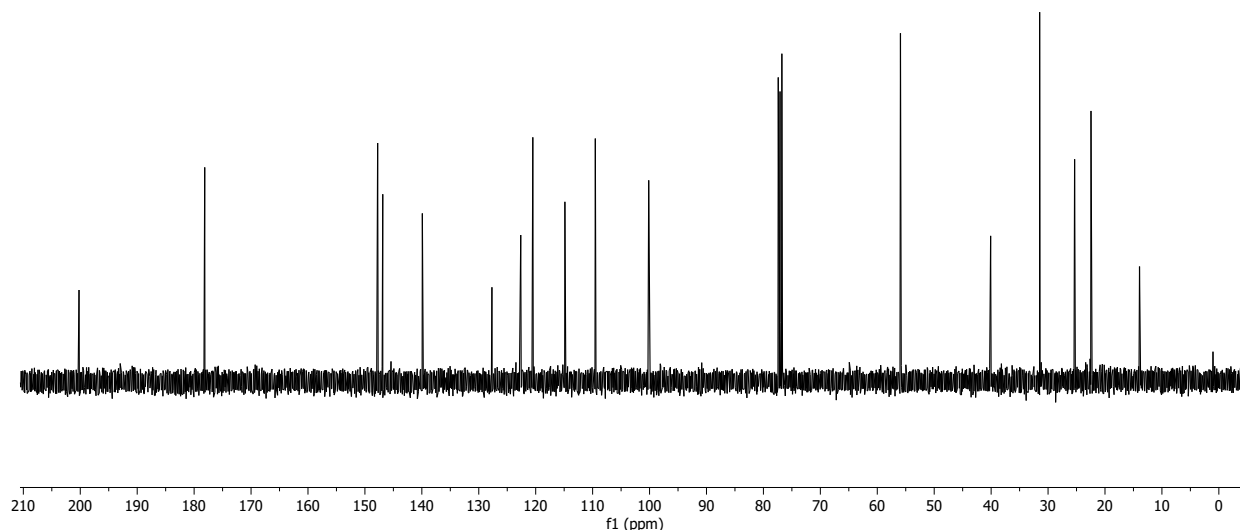


Figura 4. Spettro ^{13}C NMR (CDCl_3) del ligando 2.

Sulla base anche degli spettri ^1H , ^{13}C HSCQ e ^1H , ^{13}C HMBC, è stato possibile assegnare tutte le risonanze del 6-deidrogingerdione (Figura 5).

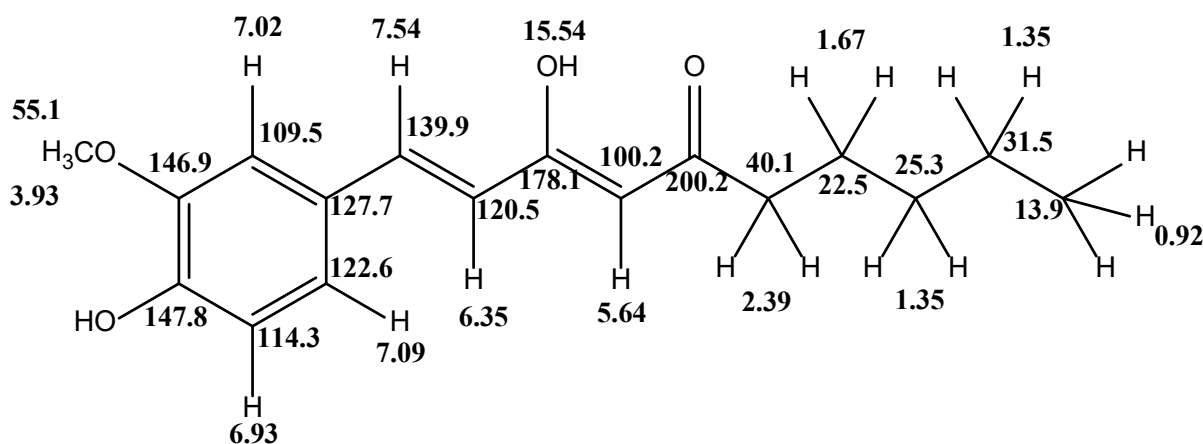


Figura 5. Assegnazione delle risonanze ^1H and ^{13}C del ligando 2.

2.2 Sintesi dei leganti eterociclici azotati

Per la sintesi dei complessi **4** e **5**, oltre alla preparazione dei leganti β -dichetonici, si è resa necessaria la preparazione del legante eterociclico azotato **3**, mentre la 2,2'-bipiridina risulta già disponibile in commercio. Per la sintesi dei complessi **9-11** sono stati invece preparati i leganti **6-8**.

Il legante **3** è stato sintetizzato utilizzando una procedura riportata in letteratura (Figura 6) [1]. In breve, una soluzione metanolica di 2-piridincarbossilaldeide posta in un bagno a ghiaccio è stata trattata con la 2-piridinmetilammina. Al termine dell'aggiunta, la miscela di reazione è stata portata a temperatura ambiente e dopo un'ora è stata nuovamente posta in un bagno a ghiaccio e trattata con boridruro di sodio. Al termine dell'aggiunta, la miscela di reazione è stata lasciata per 12 ore a temperatura ambiente e quindi interrotta con l'aggiunta di acido cloridrico fino al raggiungimento di un valore di pH pari a 4. La miscela è stata quindi evaporata a pressione ridotta e il residuo è stato ripreso in acqua e sottoposto ad estrazione liquido-liquido

con diclorometano. La fase acquosa recuperata è stata quindi portata a pH 10 con l'aggiunta di carbonato di sodio e nuovamente estratta con diclorometano. La fase organica così recuperata è stata anidrificata con solfato di sodio anidro ed evaporata a pressione ridotta per dare il composto desiderato con una resa del 50%.

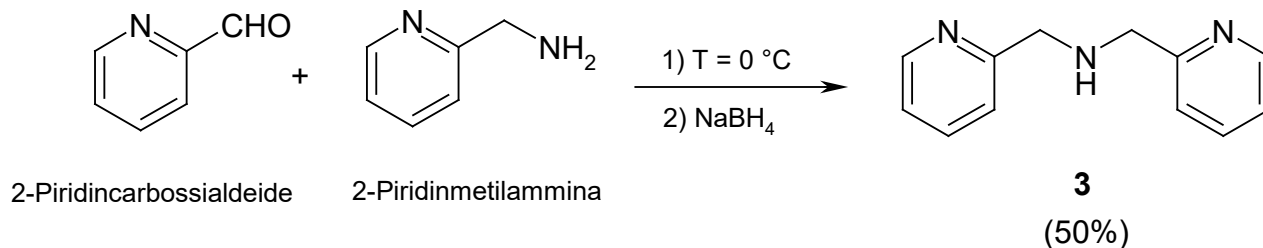


Figura 6. Sintesi del legante 3.

Il composto così ottenuto è stato sottoposto a spettroscopia NMR e spettrometria di massa per confermarne l'identità. Lo spettro ^1H NMR (Figura 7) mostrava la presenza di quattro segnali nella regione dei protoni aromatici relativi ai protoni dei due anelli piridinici monosostituiti simmetrici, un singoletto deschermato a circa 4 ppm relativo ai protoni benzilici e un singoletto slargato a circa 3 ppm relativo al protone legato all'atomo di azoto amminico.

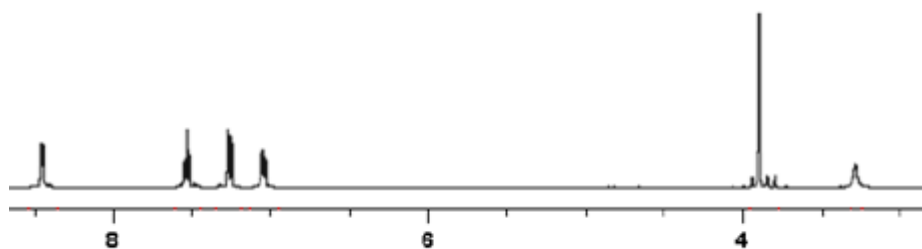


Figura 7. Spettro ^1H NMR del legante 3.

Lo spettro ^{13}C NMR mostrava la presenza di cinque segnali nella zona dei carboni aromatici, relativi ai carboni dei due anelli piridinici, e di un segnale a circa 55 ppm, relativo ai carboni dei due $-\text{CH}_2$ benzilici (Figura 8).

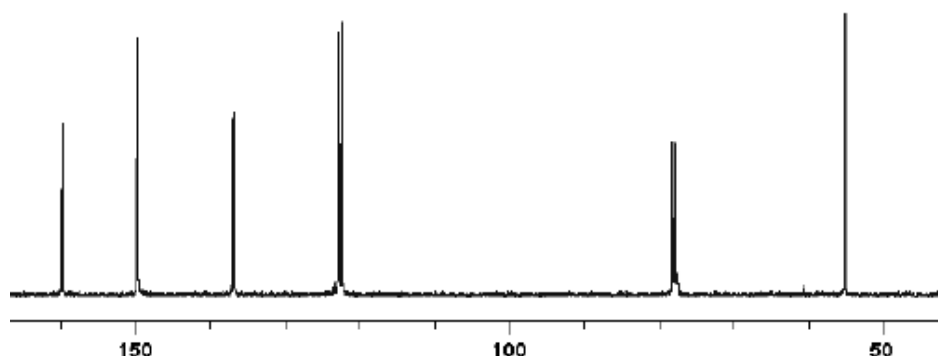


Figura 8. Spettro ^{13}C NMR del legante 3.

Ad ulteriore conferma dell'identità strutturale del composto isolato, lo spettro di massa registrato in modalità electrospray ionization (ESI) ioni positivi ha mostrato il picco dello ione pseudomolecolare ($[\text{M}+\text{H}]^+$) a valori di m/z pari a 200.

Per la sintesi del legante **6** è stata seguita una procedura riportata in letteratura [2]. In breve, il 2,2'-bipiridilchetone sciolto in acido acetico glaciale è trattato con benzaldeide e acetato di ammonio in atmosfera inerte e quindi portato a 110 °C. Dopo 5 ore, la miscela viene raffreddata, diluita con acqua fredda ed estratta con diclorometano. Le fasi organiche sono quindi riunite, anidificate su solfato di sodio anidro e sottoposte ad evaporazione a bassa pressione. Il residuo così ottenuto viene cristallizzato per dare il prodotto desiderato in buone rese (75%) (Figura 9).

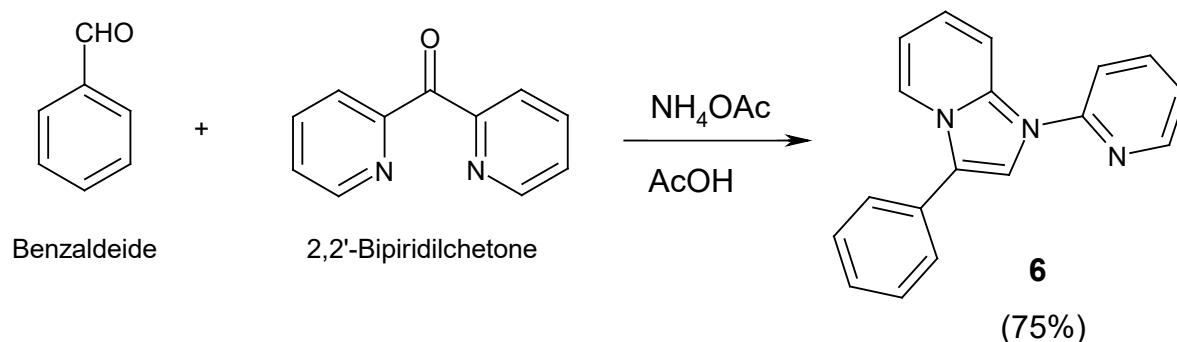


Figura 9. Sintesi del legante 6.

L'identità del composto è stata verificata mediante spettroscopia NMR e spettrometria di massa. In particolare, lo spettro ^1H NMR mostrava la presenza di segnali solo nella regione dei protoni aromatici, in accordo con la struttura del legante **6** (Figura 10).

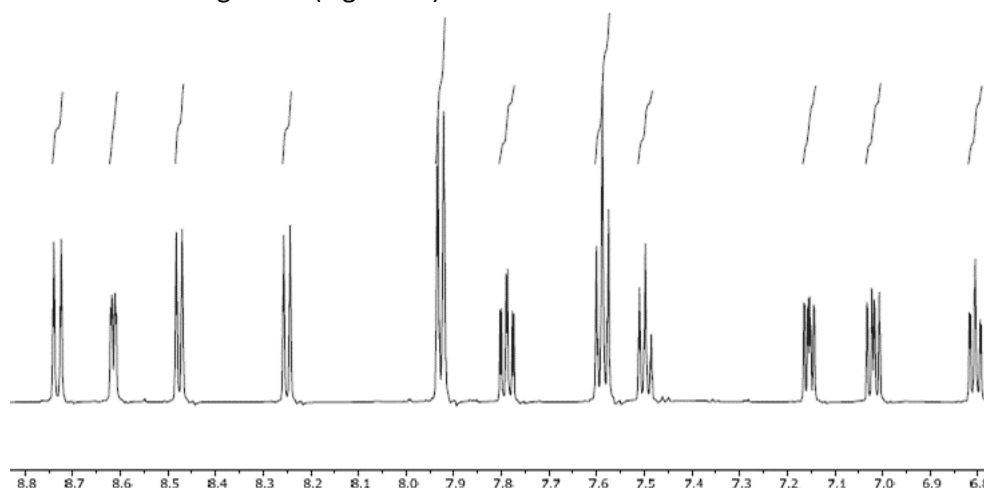


Figura 10. Spettro ^1H NMR del legante 6.

Dall'analisi dello spettro bidimensionale ^1H , ^1H -COSY è stato possibile identificare i segnali dei protoni dei due anelli piridinici, uno dei quali condensato con l'anello imidazolico, e quelli dell'anello fenilico (Figura 11).

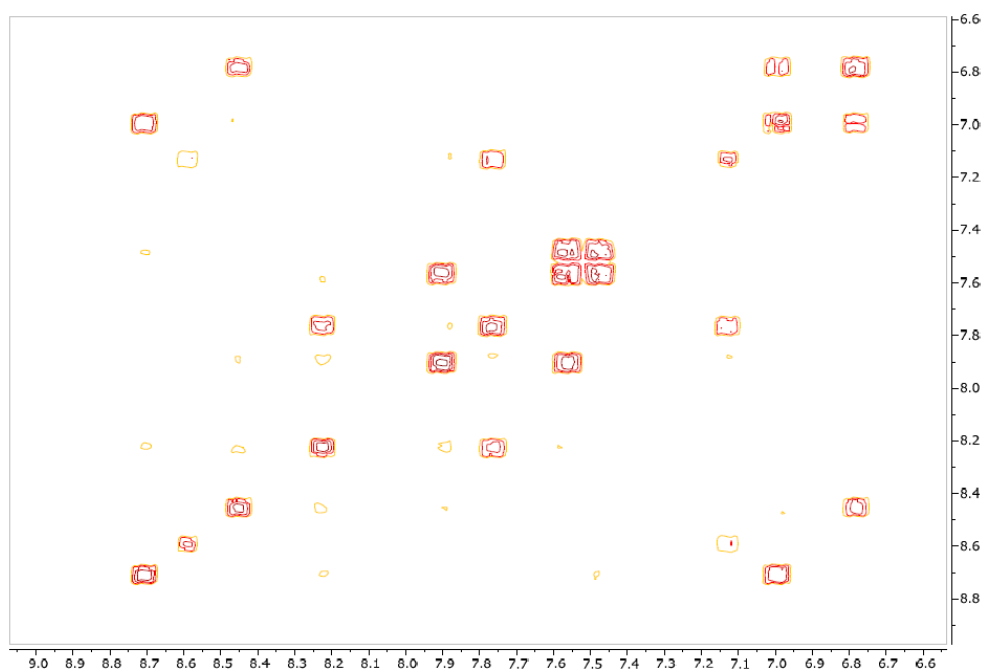


Figura 11. Spettro ^1H , ^1H COSY del legante 6.

Dall'esame dello spettro ^{13}C NMR (Figura 12) è stato possibile confermare l'identità dello scheletro carbonioso del legante 6.

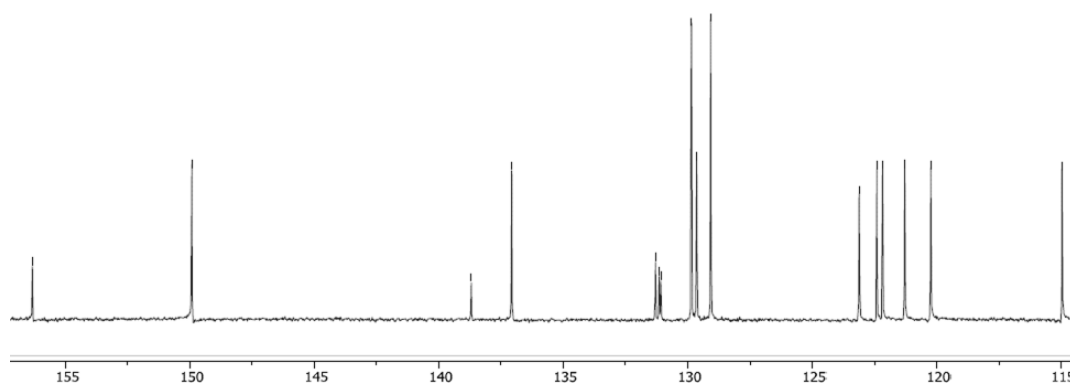


Figura 12. Spettro ^{13}C NMR del legante 6.

Infine, lo spettro di massa registrato in modalità electrospray ionization (ESI) ioni positivi ha definitivamente confermato l'identità del composto fornendo il picco dello ione pseudomolecolare ($[\text{M}+\text{H}]^+$) a valori di m/z pari a 272.

Per la sintesi del legante 7 è stata seguita una procedura riportata in letteratura e che si basa sulla reazione della 2-idrossibenzidrazide con la 2-cianopiridina (Figura 13) [3]. Entrambi i reagenti sono stati disciolti nel polietilenglicole (PEG-400) e lasciati sotto agitazione a 100 °C per 12 ore. Si ottiene così la formazione di una miscela molto viscosa che viene trattata con acqua per mezz'ora e quindi filtrata per recuperare un residuo solido dal colore giallo pallido. Il residuo viene sottoposto ad uno stadio di purificazione cromatografica su gel di silice che fornisce il prodotto desiderato puro e con una resa del 70 %.

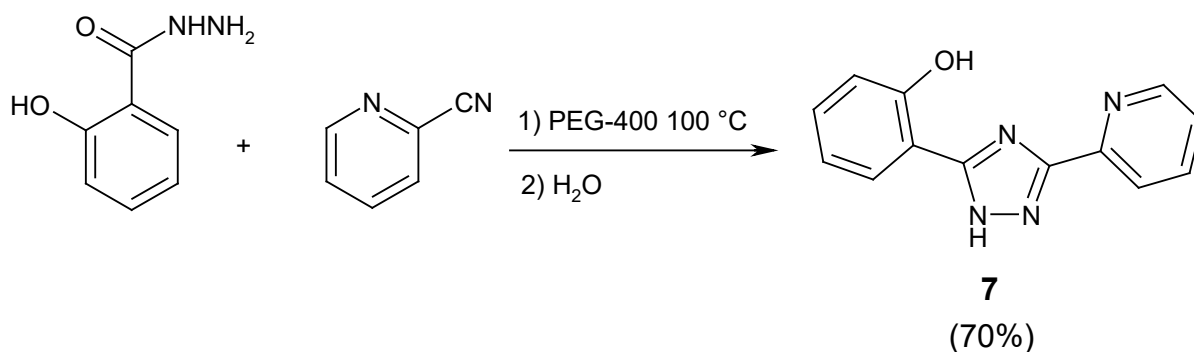


Figura 13. Sintesi del legante 7.

Per confermare l'identità del composto, quest'ultimo è stato sottoposto ad analisi NMR al protone e al carbonio. Come mostrato in Figura 14, lo spettro ^1H NMR mostrava la presenza solo di segnali particolarmente deschermati nella regione dei protoni aromatici, in accordo con la struttura eterociclica aromatica del composto, e di un segnale molto slargato a campi bassi relativo al protone legato all'azoto del sistema triazolico.

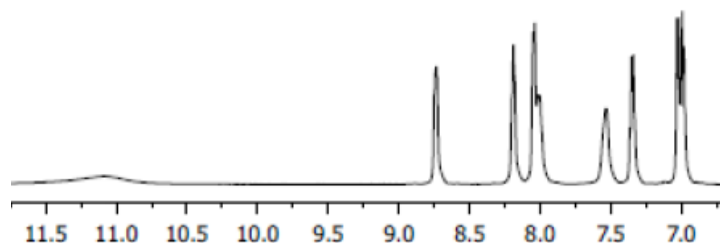


Figura 14. Spettro ^1H NMR del legante 7.

In accordo con lo spettro ^1H NMR, anche lo spettro ^{13}C NMR mostrava un set di segnali nella regione dei carboni aromatici accompagnato da alcuni segnali fortemente deschermati e relativi ai carboni dei sistemi eterociclici (Figura 15).

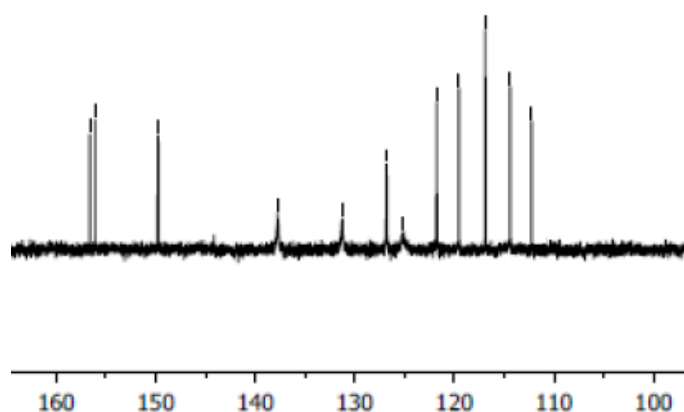


Figura 15. Spettro ^{13}C NMR del legante 7.

Infine, lo spettro di massa registrato in modalità electrospray ionization (ESI) ioni positivi ha definitivamente confermato l'identità del composto fornendo il picco dello ione pseudomolecolare ($[\text{M}+\text{H}]^+$) a valori di m/z pari a 239.

La sintesi del legante **8** è stata condotta facendo riferimento a dati di letteratura (Figura 16) [4]. In dettaglio, come composto di partenza è stata selezionata la 2-(2H-tetrazol-5-il)piridina che è stata inizialmente trattata con carbonato di potassio in acetonitrile e quindi portata a riflusso per 30 minuti. Sempre a ricadere, la miscela di reazione è stata trattata con bromoacetato di etile e lasciata a reagire per 24 ore. La risultante miscela è stata quindi raffreddata e filtrata per allontanare i residui solidi. Il surnatante è stato quindi concentrato e sottoposto a purificazione cromatografica su gel di silice per dare il prodotto desiderato con una resa del 50%.

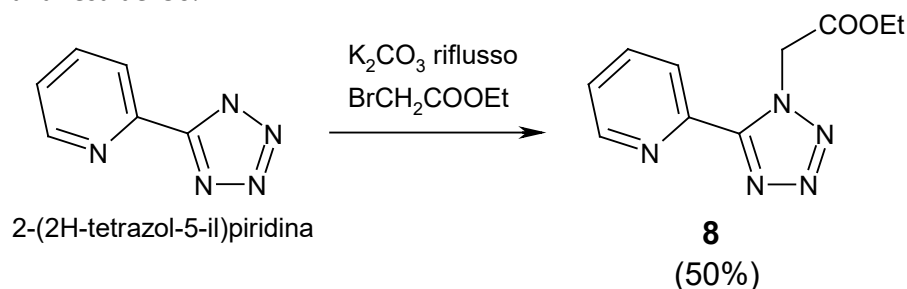


Figura 16. Sintesi del legante 8.

Lo spettro 1H NMR del composto isolato mostrava la presenza di quattro segnali nella regione dei protoni aromatici, attribuibili ai protoni dell'anello piridinico, e tre segnali a campi alti relativi ai protoni della catena di acetato di etile legata all'anello tetrazolico (Figura 17).

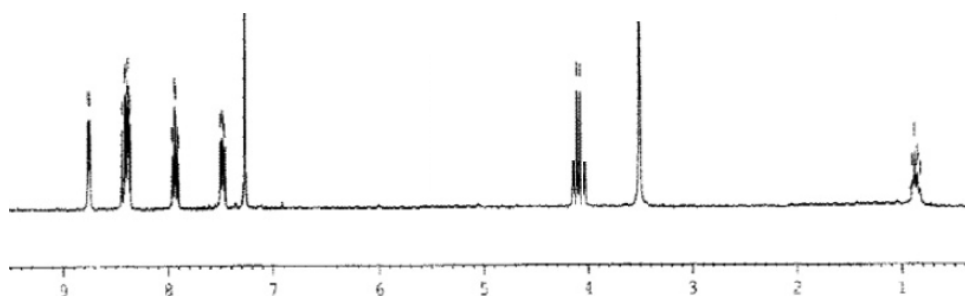


Figura 17. Spettro 1H NMR del legante 8.

A supporto dell'assegnazione strutturale, lo spettro di massa registrato in modalità electrospray ionization (ESI) ioni positivi ha evidenziato il picco dello ione pseudomolecolare ($[M+H]^+$) a valori di m/z pari a 234.

2.3 Sintesi dei complessi dello zinco(II)

Disponendo su larga scala dei leganti β -dichetonici ed eterociclici azotati, il secondo step dell'attività di ricerca ha riguardato la preparazione e la caratterizzazione, sia strutturale che delle proprietà foto-fisiche, dei relativi complessi dello zinco(II).

Per la preparazione del complesso **4a** è stata seguita una procedura riportata in letteratura (Figura 18) [5]. In breve, una soluzione di **bpy** in metanolo è aggiunta ad una soluzione di acetato di zinco ($Zn(AcO)_2$) in metanolo. Contemporaneamente, in un altro contenitore la curcumina (**1**) sospesa in metanolo è trattata con il bicarbonato di potassio. La sospensione progressivamente diviene rossa ed è quindi aggiunta alla soluzione di **bpy** e acetato di zinco. La miscela di reazione è tenuta sotto agitazione e alla temperatura di 45 °C per un'ora, al termine della quale viene filtrata. Il surnatante viene concentrato in volume e tenuto a 4 °C per favorire la cristallizzazione del complesso desiderato (resa complessiva 35%).

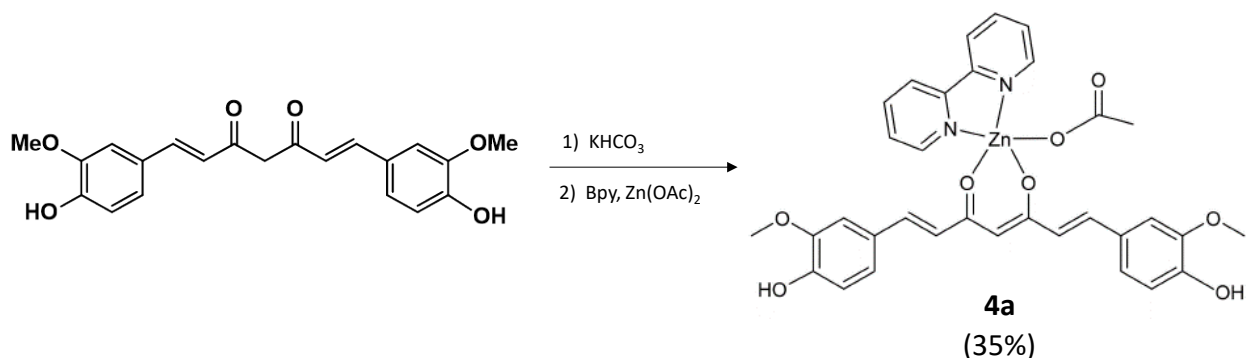


Figura 18. Sintesi del complesso 4a.

Il complesso è stato quindi sottoposto a caratterizzazione strutturale mediante spettroscopia NMR e spettrometria di massa. Lo spettro ^1H NMR (Figura 19) mostrava due singoletti a campi altri relativi ai protoni del $-\text{CH}_3$ del gruppo acetato (circa 1.8 ppm) e del $-\text{CH}_3$ del gruppo metossile (a circa 3.8 ppm), un singoletto slargato a circa 5.6 ppm relativo al protone enolico della curcumina, un singoletto slargato a circa 9.5 ppm dovuto al protone del gruppo $-\text{OH}$ fenolico e una serie di segnali nella regione compresa tra i 6.5-9 ppm relativi ai protoni della curcumina (da 6.5 a 7.5 ppm) e ai protoni degli anelli piridinici (da 7.5 a 9 ppm). Tale assegnazione è stata confermata anche dall'analisi dello spettro bidimensionale $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY (Figura 20).

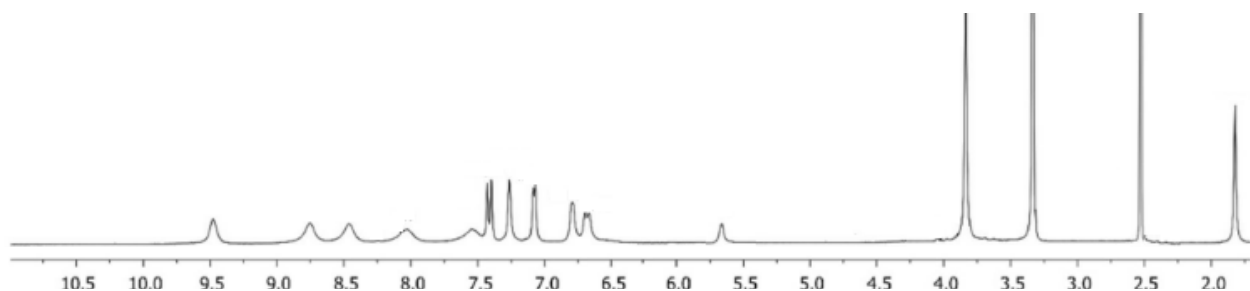


Figura 19. Spettro ^1H NMR del complesso 4a.

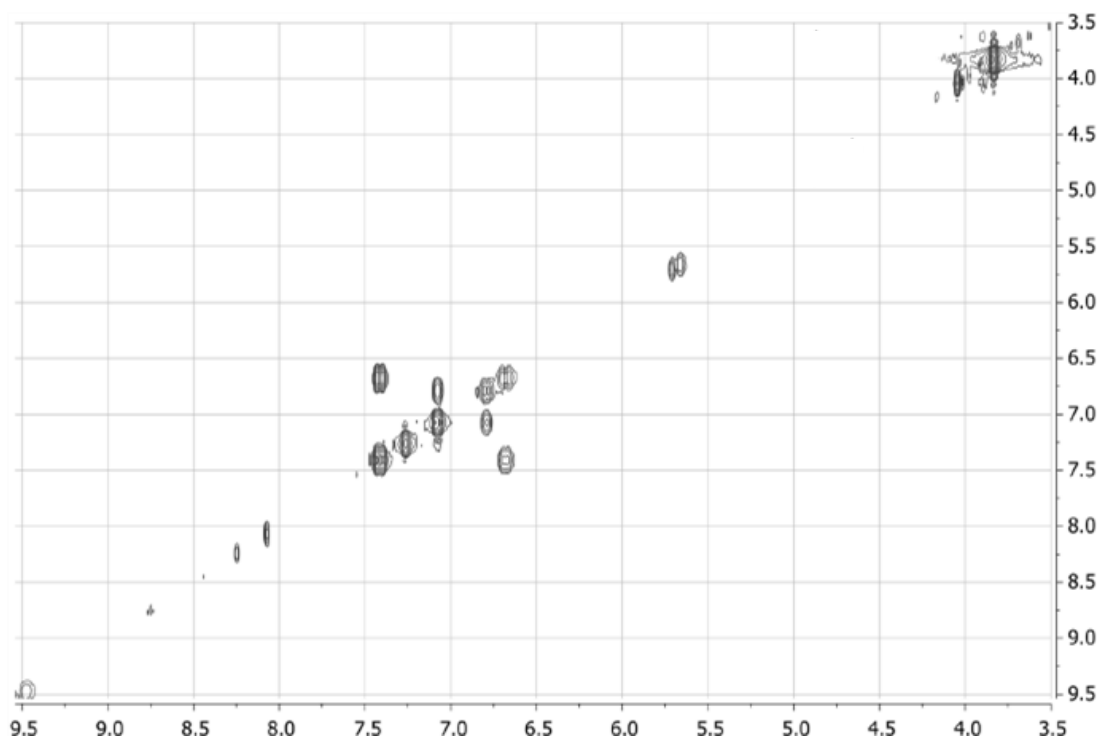


Figura 20. Spettro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY del complesso 4a.

Infine, l'identità strutturale è stata supportata anche dallo spettro di massa registrato in modalità MALDI (matrix assisted laser desorption) che mostrava il picco dello ione pseudomolecolare ($[\text{M}+\text{H}]^+$) a m/z 648.

Seguendo una procedura analoga a quella descritta per il complesso **4a** è stato sintetizzato anche il complesso **4b** in cui la curcumina (**1**) è sostituita dal 6-deidrogingerdione (**2**) (Figura 21).

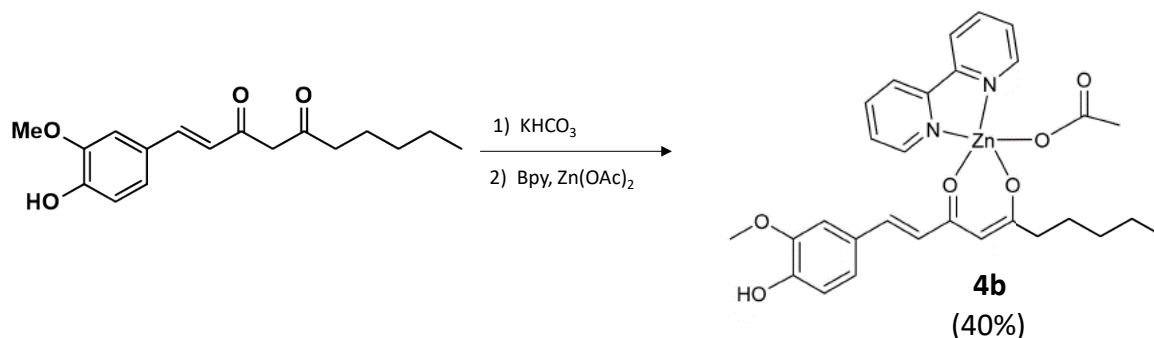


Figura 21. Sintesi del complesso 4b.

Anche in questo caso l'identità del complesso è stata confermata mediante analisi degli spettri NMR e di massa.

Il complesso **5a** è stato sintetizzato seguendo una procedura riportata in letteratura (Figura 22) [6]. In breve, una soluzione di curcumina (**1**) e di dipicolilammina (**3**) in una miscela di cloroformio-metanolo è aggiunta ad una soluzione di zinco cloruro anidro in metanolo in atmosfera inerte. La trietilammina è quindi aggiunta per innescare la reazione e la miscela è tenuta sotto agitazione per 24 ore a temperatura ambiente. Il solvente è quindi evaporato a pressione ridotta ed il residuo è sottoposto ad estrazione liquido-liquido con acqua e etere etilico per dare il complesso desiderato con una resa del 80%.

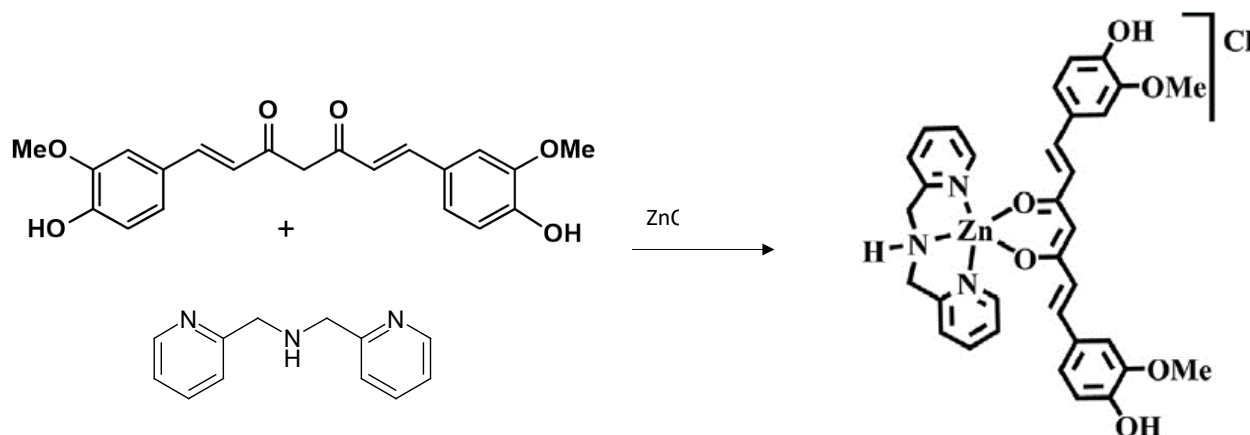


Figura 22. Sintesi del complesso 5a.

L'identità del composto è stata confermata dall'analisi degli spettri NMR e di massa. In dettaglio, lo spettro ^1H NMR (Figura 23) mostrava la presenza di: due singoletti deschermati a circa 3.8 e 4 ppm relativi ai protoni dei gruppi $-\text{OCH}_3$ e $-\text{CH}_2$ benzilici; due singoletti slargati a 5.8 e 5.9 ppm relativi al protone enolico della curcumina e al protone legato all'atomo di azoto; due doppietti a 6.5 e 7.6 ppm accoppiati con una costante $J = 16$ Hz tipica di olefine *trans*, relativi ai protoni sul legame doppio della curcumina; i tre segnali del sistema ABX degli anelli aromatici della curcumina tra 6.9 e 7.2 ppm; i quattro segnali relativi ai protoni degli anelli piridinici del legante eterociclico azotato tra 7.3 e 9.4 ppm.

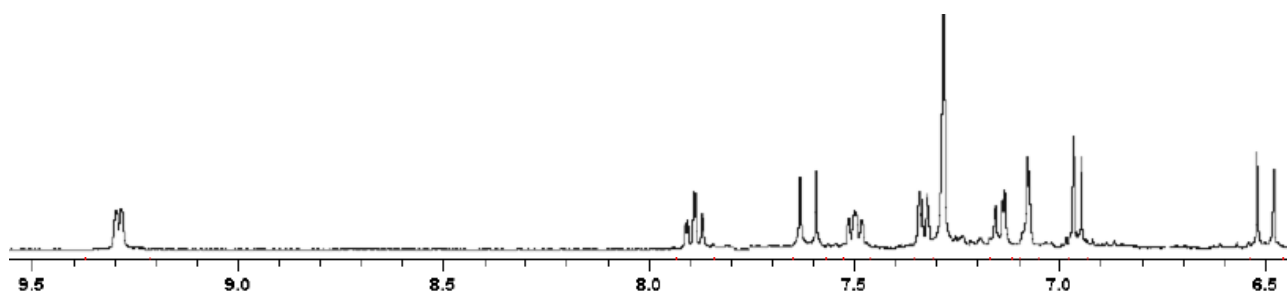


Figura 23. Spettro ^1H NMR del complesso **5a**.

In accordo con la struttura del complesso **5a**, lo spettro di massa registrato in modalità MALDI ha mostrato la presenza di un picco a m/z 632 relativo allo ione pseudomolecolare $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

Seguendo una procedura analoga a quella descritta per il complesso **5a** è stato sintetizzato anche il complesso **5b** in cui la curcumina (**1**) è sostituita dal 6-deidrogingerdione (**2**) (Figura 24).

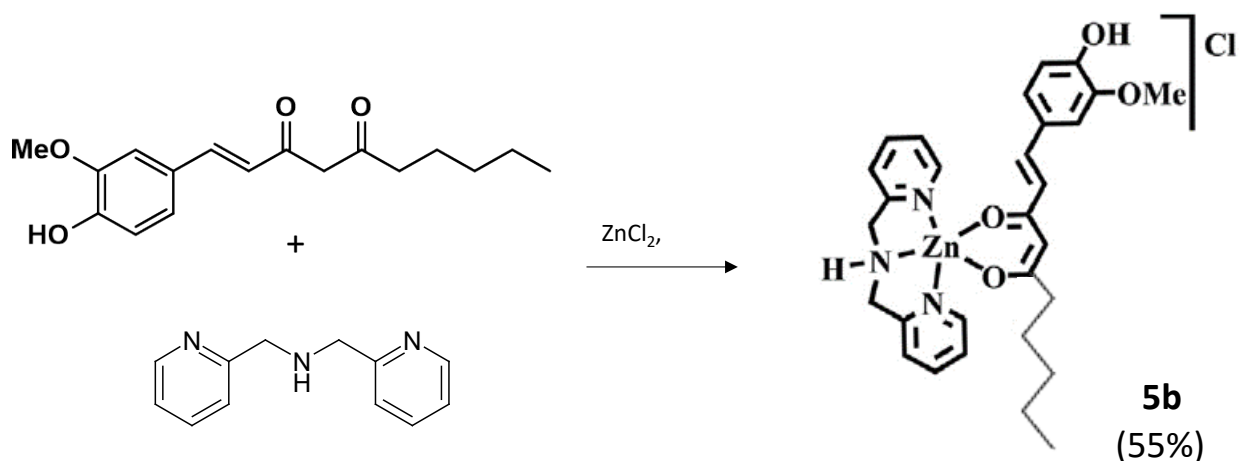


Figura 24. Sintesi del complesso **5b**.

Anche in questo caso l'identità del complesso è stata confermata mediante analisi degli spettri NMR e di massa.

Il complesso **9** è stato preparato trattando una sospensione di cloruro di zinco in metanolo con il legante azotato **6** (Figura 25). La miscela dopo 2 ore e mezza mostra la formazione di un precipitato giallo che viene recuperato per filtrazione e identificato come il complesso desiderato (**9**).

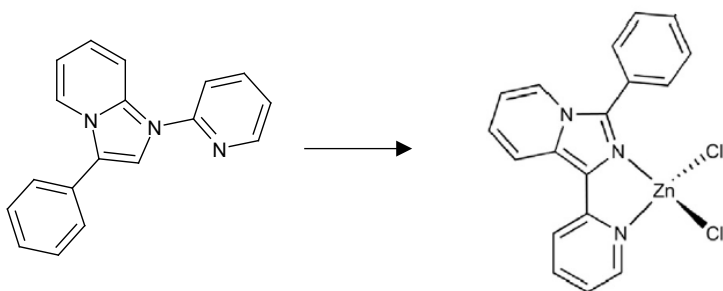


Figura 25. Sintesi del complesso 9.

A causa dell'elevata insolubilità del complesso in tutti i solventi organici, è stato possibile confermarne l'identità strutturale solo mediante spettrometria di massa. Lo spettro, registrato in modalità MALDI mostra la presenza di un segnale a m/z 370, relativo allo ione pseudomolecolare $[M-Cl]^+$.

Il complesso **10** è stato preparato trattando una soluzione del legante **7** in metanolo con il cloruro di zinco anidro (Figura 26). Si ottiene la formazione di un precipitato bianco che viene recuperato mediante filtrazione (resa 70%).

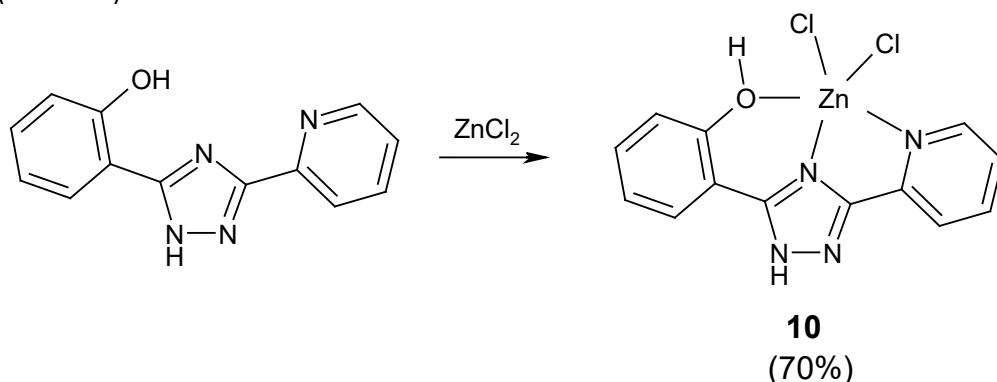


Figura 26. Sintesi del complesso 10.

Anche in questo caso, l'identità del solido isolato è stata confermata solo attraverso l'analisi dello spettro di massa a causa dell'elevata insolubilità. Quest'ultimo, registrato in modalità MALDI, presentava un segnale a m/z 337 relativo allo ione pseudomolecolare $[M-Cl]^+$.

Infine, per la sintesi del complesso **11** è stata seguita la seguente procedura (Figura 27). Una soluzione del legante **8** in acqua è trattata a refluxo con soda (NaOH). Dopo un'ora, la miscela di reazione viene trattata con una soluzione acquosa di cloruro di zinco e portata nuovamente a refluxo per un'ora al termine della quale la miscela viene portata a temperatura ambiente. Si ottiene così la formazione di un precipitato che viene isolato mediante filtrazione ed identificato quale il complesso desiderato (resa 30%).

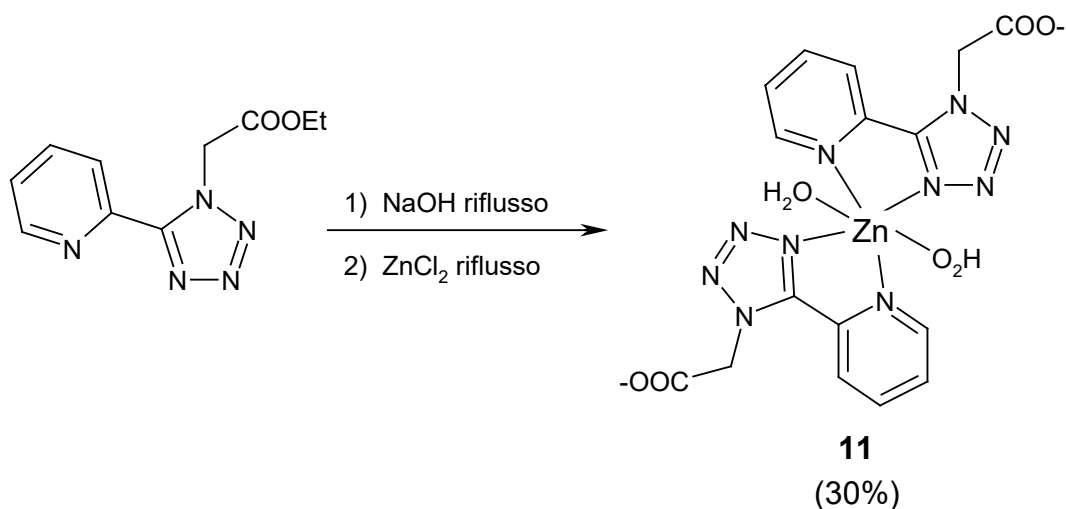


Figura 27. Sintesi del complesso 11.

A causa della sua elevata insolubilità, l'identità del composto è stata verificata solo mediante spettrometria di massa attraverso l'identificazione dello ione pseudomolecolare $[M+H]^+$ a m/z 510.

2.4 Analisi delle proprietà foto-fisiche dei complessi dello zinco(II) sintetizzati

Una volta ottimizzate le condizioni per la sintesi dei complessi dello zinco(II), è stata effettuata un'analisi comparativa delle loro proprietà foto-fisiche. Ciò è stato effettuato mediante spettroscopia UV-vis e di emissione per valutare: le proprietà di assorbimento ed emissione dei complessi; l'influenza delle diverse tipologie di leganti utilizzati sulla lunghezza d'onda della radiazione emessa e sul valore della resa quantica di fluorescenza.

Gli spettri UV-visibile sono stati registrati su soluzioni diluite (concentrazione 1×10^{-5} M) selezionando valori di assorbanza compresi tra 0.2 e 0.8, in modo da garantire la linearità della legge di Lambert Beer:

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l$$

con

A = assorbanza

ϵ = coefficiente di estinzione molare

C = concentrazione molare

l = lunghezza del cammino ottico

Anche gli spettri di emissione sono stati registrati su soluzioni diluite (concentrazione 1×10^{-5} M) per permettere di ottenere i valori della resa quantica di fluorescenza, definita come segue:

$$\Phi = \frac{\text{fotoni emessi}}{\text{fotoni assorbiti}}$$

In particolare, sono stati calcolati i valori di resa quantica di fluorescenza relativamente alla fluoresceina, selezionata come standard ($\Phi = 0.9$ in una soluzione 0.1 M di NaOH) seguendo la seguente formula:

$$\phi_x = \Phi_{st} \cdot \frac{B_x}{B_{st}} \cdot \frac{n^2 \text{ solv}_x}{n^2 \text{ solv}_{st}}$$

dove

Φ_x = resa quantica del composto x

Φ_{st} = resa quantica dello standard

B_x = integrale dello spettro di emissione del composto x / assorbanza del composto x alla λ_{ecc}

B_{st} = integrale dello spettro di emissione dello standard / assorbanza dello standard alla λ_{ecc}

$n^2_{solv_x}$ = indice di rifrazione del solvente in cui è stato sciolto il composto x

$n^2_{solv_{st}}$ = indice di rifrazione del solvente in cui è stato sciolto lo standard

I dati ottenuti dagli spettri di assorbimento ed emissione dei complessi dello zinco(II) sono stati confrontati anche con i dati foto-fisici dei corrispondenti leganti.

Tutti i dati raccolti sono riportati nella Tabella 1 e gli spettri UV-vis e di emissione riportati nelle Figure 28-39.

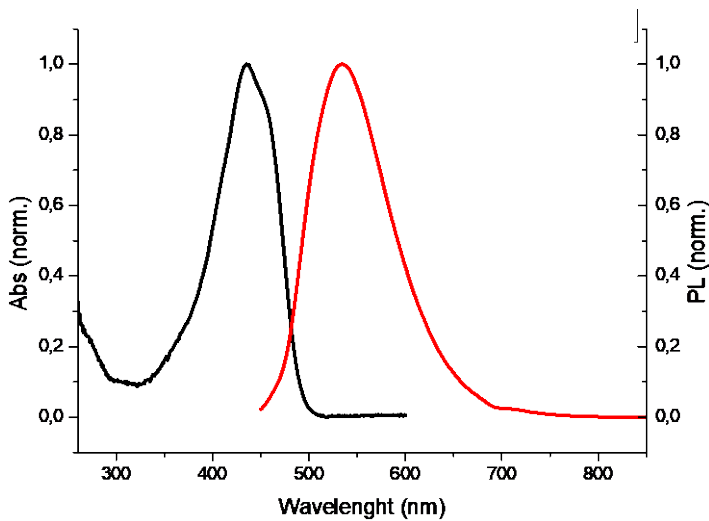


Figura 28. Spettri di assorbimento (traccia nera) e di emissione (traccia rossa) del legante 1.

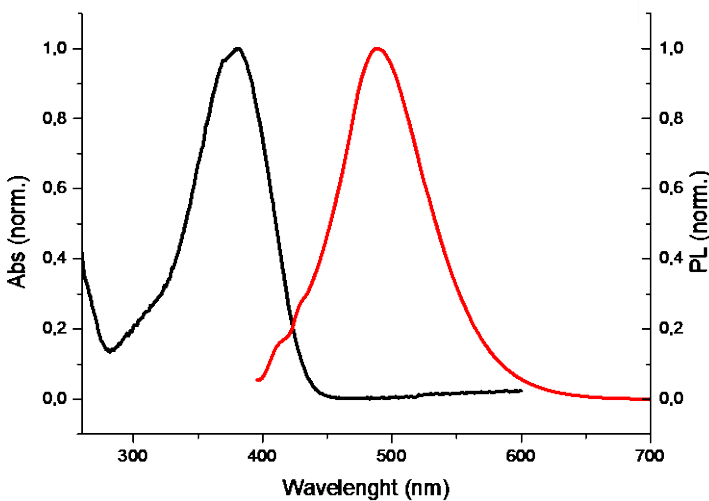


Figura 29. Spettri di assorbimento (traccia nera) e di emissione (traccia rossa) del legante 2.

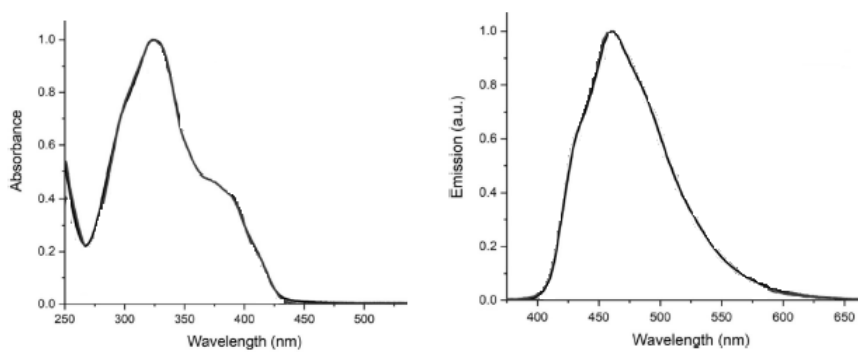


Figura 30. Spettri di assorbimento (sinistra) e di emissione (destra) del legante 6.

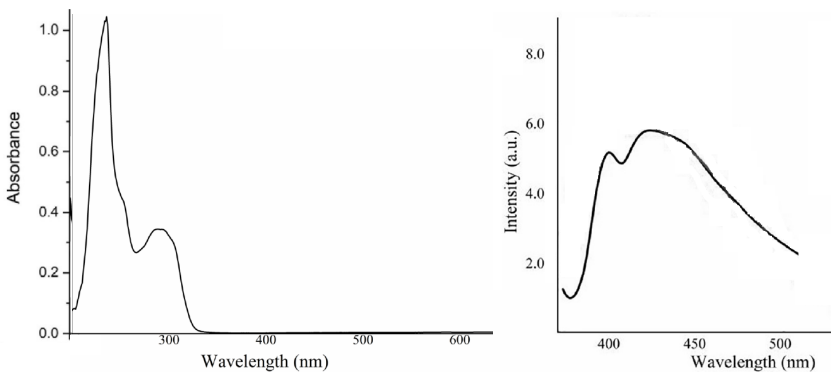


Figura 31. Spettri di assorbimento (sinistra) e di emissione (destra) del legante 7.

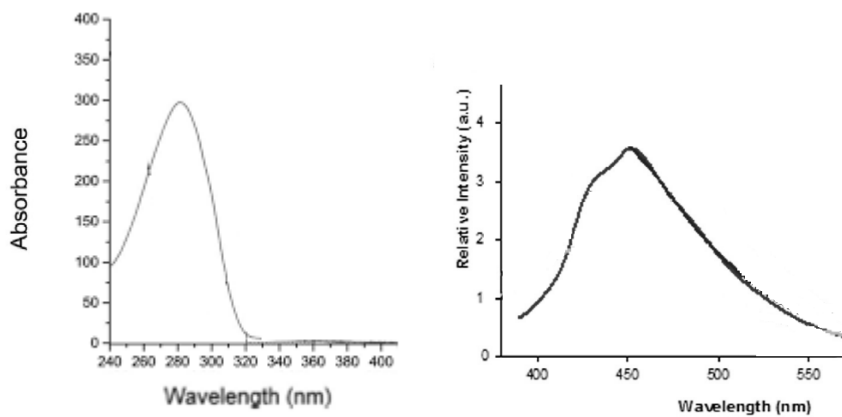


Figura 32. Spettri di assorbimento (sinistra) e di emissione (destra) del legante 8.

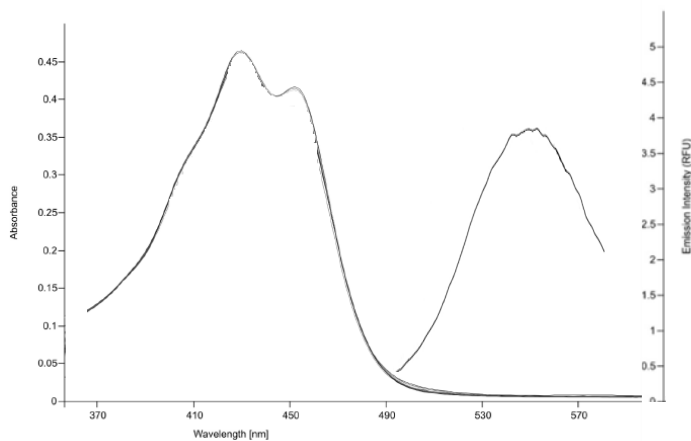


Figura 33. Spettri di assorbimento (sinistra) e di emissione (destra) del complesso 4a

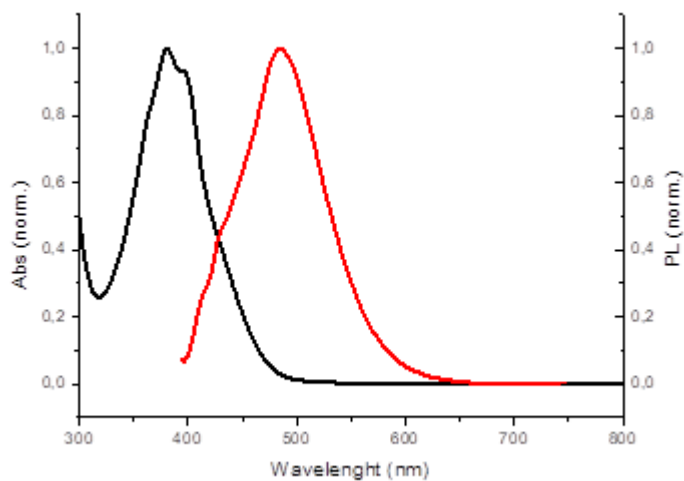


Figura 34. Spettri di assorbimento (traccia nera) e di emissione (traccia rossa) del complesso 4b.

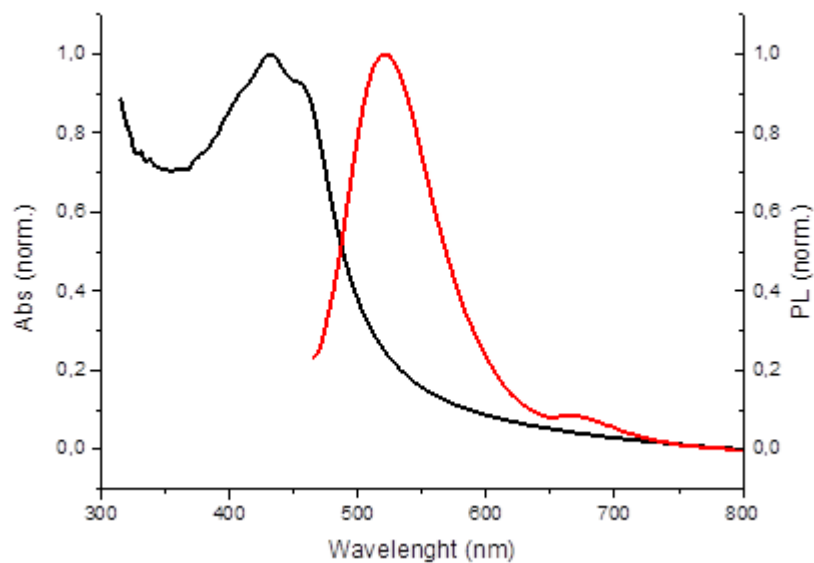


Figura 35. Spettri di assorbimento (traccia nera) e di emissione (traccia rossa) del complesso 5a.

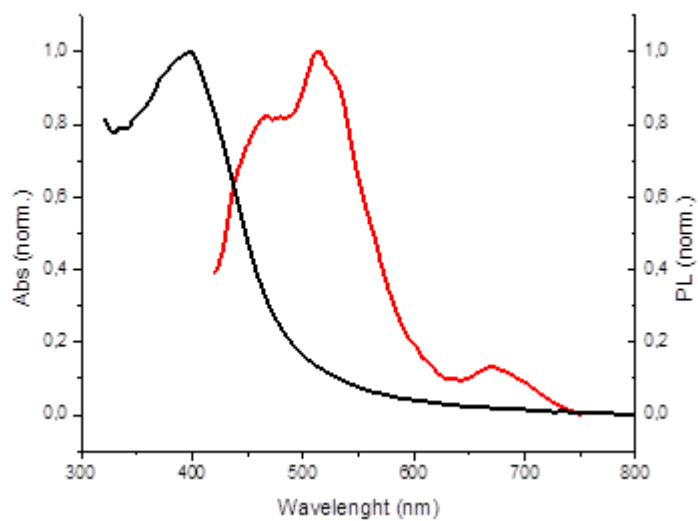
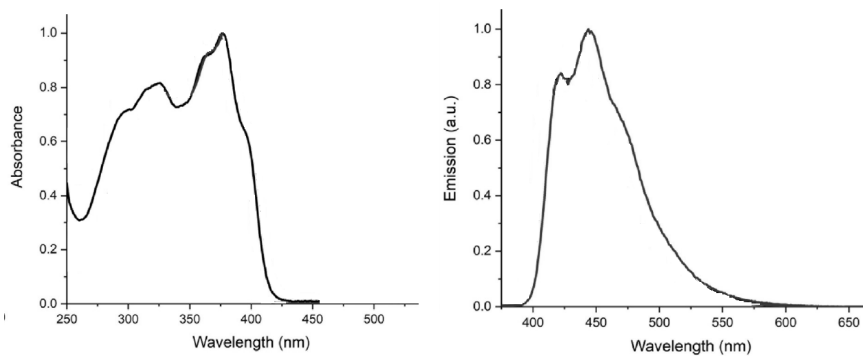


Figura 36. Spettri di assorbimento (traccia nera) e di emissione (traccia rossa) del complesso 5b.



complesso 9 dcm

Figura 37. Spettri di assorbimento (sinistra) e di emissione (destra) del complesso 9.

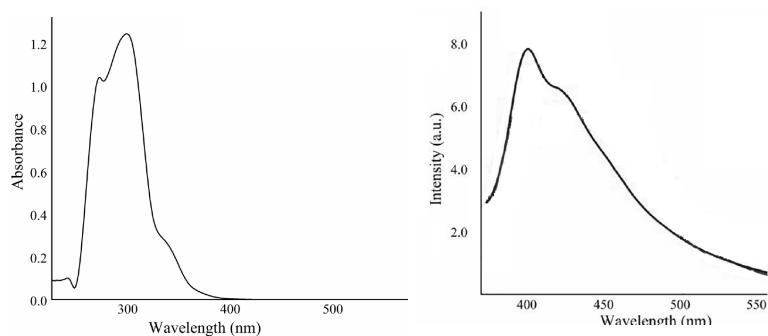


Figura 38. Spettri di assorbimento (destra) e di emissione (sinistra) del complesso 10.

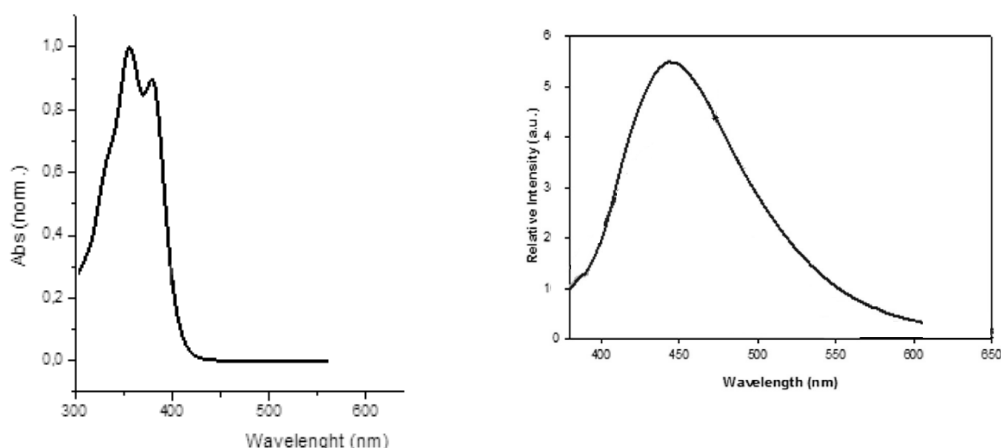


Figura 39. Spettri di assorbimento (sinistra) e di emissione (destra) del complesso 11.

Tabella 1. Dati foto-fisici dei leganti 1, 2, 6, 7, 8 e dei complessi 4a-b, 5a-b, 9, 10 e 11.

Composto	UV-vis λ_{\max} ($\log \epsilon$) ^a	PL λ_{em} (λ_{ecc}) ^a	Φ (λ_{em}) ^b
1	435 (4.11), 460 (sh)	535 (435)	35% (535)
2	369 (sh), 381 (4.36)	488 (381)	14% (488)
6	323 (3.44), 377 (sh)	463 (323)	19% (463)
7	288 (3.61)	395, 419 (280)	33% (419)
8	285 (3.35)	452 (290)	35% (450)
4a	432 (4.32), 455 (4.45)	559 (432)	59% (559)
4b	362 (sh), 381 (4.48), 398 (sh)	485 (398)	16% (485)
5a	261 (4.51), 426 (4.47), 463 (sh)	541 (426)	12% (541)
5b	370 (sh), 385 (sh), 398 (4.30)	468, 515, 670 (398)	8% (515)
9	325 (3.20), 362 (sh), 376 (3.74)	416, 440 (376)	32% (440)
10	272 (3.75), 298 (3.95), 331 (3.34)	416, 436 (368)	48% (436)
11	357 (3.44), 385 (3.58)	444 (350)	51% (440)

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

Dall'analisi comparativa degli spettri di assorbimento ed emissione dei complessi dello zinco sintetizzati e dei corrispondenti leganti emergono le seguenti conclusioni:

- Lo spettro di assorbimento dei complessi dello zinco con leganti β -dichetonici (**4a-b**, **5a-b**) non mostra significative differenze rispetto a quello dei corrispondenti leganti (**1**, **2**).
- Lo spettro di assorbimento dei complessi **10** e **11** risulta più articolato rispetto a quello dei corrispondenti leganti **7** e **8** che mostrano un solo massimo slargato; non sono apprezzabili differenze significative nel caso del complesso **9** e del suo legante **6**.
- L'emissione dei complessi dello zinco con i leganti eterociclici azotati (**9-11**) cade nella regione del blu-violetto (436-444 nm), mentre nel caso dei complessi con i leganti β -dichetonici (**4a-b**, **5a-b**) la luce emessa è spostata a lunghezze d'onda più alte e cade nel verde (485-559 nm).
- La tipologia di legante eterociclico azotato selezionato nel caso dei complessi dello zinco con la curcumina e il 6-deidrogingerdione influisce in maniera significativa sulla resa quantica della radiazione emessa; mentre il legante **3** abbassa sensibilmente la resa quantica del complesso rispetto a quella della curcumina e del 6-deidrogingerdione (**5a** 12% rispetto a **1** 35%, **5b** 8% rispetto a **2** 14%), **bpy** incrementa notevolmente i valori di Φ (**4a** 59% e **5b** 16%).
- Nel caso dei complessi **9-11** si riscontra un aumento generalizzato delle rese quantiche rispetto al corrispondente legante (**9** 32% rispetto a **6** 19%, **10** 48% rispetto a **7** 33%, **11** 51% rispetto a **8** 35%).

2.5 Deposizione di film sottili dei complessi sintetizzati

Sulla base dei dati spettroscopici registrati per i complessi sintetizzati, si è deciso di focalizzare l'attenzione sui complessi dello zinco(II) con i leganti eterociclici azotati (**9-10**) e sul complesso dello zinco(II) con la curcumina (**4a**) in quanto caratterizzati da valori di resa quantica di fluorescenza particolarmente elevati.

Per la deposizione dei film sottili è stata selezionata la tecnica dello spin-coating, largamente utilizzata per il processing da soluzione.

Risultati soddisfacenti sono stati ottenuti seguendo il seguente protocollo: 1) è stata preparata una soluzione 10 mg/mL del complesso in clorobenzene; 2) la soluzione così ottenuta è stata filtrata su PTFE (0.45 µm) per rimuovere impurezze solide in tracce; 3) la soluzione è stata deposta mediante spin coating utilizzando la seguente programmata di spin: velocità = 3000 rpm, accelerazione = 500 rpm^s⁻¹, tempo = 30 s; 4) il film sottile così ottenuto è stato sottoposto ad annealing termico a 120 °C in atmosfera inerte.

In questo modo è stato possibile ottenere film sottili dei complessi dello zinco(II) selezionati caratterizzati da uno spessore variabile nel range 50-100 nm, come dedotto da misure effettuate mediante il profilometro ottico.

Le condizioni messe a punto saranno quindi sfruttate per deporre i complessi come strato emettitore in dispositivi di tipo OLED.

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 dell'ultima annualità del PAR 2019-2021 sono state esplorate in maniera più approfondita le potenzialità dei complessi dello zinco(II) quali materiali luminescenti per dispositivi OLED sostenibili.

Sia i ligandi che i relativi complessi dello zinco(II) sono stati sintetizzati in buone rese e su larga scala e sono stati sottoposti a caratterizzazione spettroscopica. È stata eseguita, successivamente, l'analisi comparativa delle loro proprietà foto-fisiche mediante spettroscopia UV-visibile e di emissione. Ne è emerso che: 1) l'emissione dei complessi dello zinco(II) con i leganti eterociclici azotati (**9-11**) cade nella regione del blu-violetto (436-444 nm), mentre nel caso dei complessi con i leganti β-dichetonici (**4a-b**, **5a-b**) la luce emessa è spostata a lunghezze d'onda più alte e cade nel verde (485-559 nm); 2) la tipologia di legante eterociclico azotato selezionato nel caso dei complessi dello zinco(II) con la curcumina e il 6-deidrogingerdione influisce in maniera significativa sulla resa quantica della radiazione emessa; 3) nel caso dei complessi **9-11** si riscontra un aumento generalizzato delle rese quantiche rispetto al corrispondente legante (**9** 32% rispetto a **6** 19%, **10** 48% rispetto a **7** 33%, **11** 51% rispetto a **8** 35%).

Sulla base dei valori di resa quantica di fluorescenza, i complessi **4a**, **9**, **10**, **11** sono stati selezionati per mettere a punto le condizioni per deporre film sottili, nell'ottica futura di preparare dispositivi OLED.

4 Riferimenti bibliografici

1. M.F. Nakedia Carvalho, A. Horn Jr., A. J. Bortoluzzi, V. Drago, O. A. C. Antunes, "Synthesis and characterization of three mononuclear Fe(III) complexes containing bipodal and tripodal ligands: X-ray molecular structure of the dichloro[N-propanamide-N,N-bis-(2-pyridylmethyl)amine]iron(III) perchlorate" *Inorganica Chimica Acta* 2006, 359, 90–98.
2. J. Wang, L. Dyers Jr., R. Mason Jr., P. Amoyaw, X. R. Bu, "Highly Efficient and Direct Heterocyclization of Dipyrindyl Ketone to N,N-Bidentate Ligands" *J. Org. Chem.* 2005, 70, 2353-2356.
3. A. Mandal, B. K. Patel, "Molecular structures and fluorescence property of Zn(II), Cd(II) complexes of 3-pyridyl-5-aryl-(1H)-1,2,4-triazoles" *Polyhedron* 2017, 132, 112–122.
4. U. Sheridan, J. F. Gallagher, M. J. Bjerrum, A. Fleming, F. Kelleher, J. McGinley "Metal–organic frameworks based on pyridyl-tetrazole ligands containing ester or carboxylate pendant arms" *Inorganica Chimica Acta* 2014, 421, 200–209.

5. S. Grabner, B. Modec, "Zn(II) Curcumin Complexes with 2,2-bipyridine and Carboxylates" *Molecules* 2019, 24, 2540.
6. A. Bhattacharyya, A. Jameei, A. A. Karande, A. R. Chakravarty, "BODIPY-attached zinc(II) complexes of curcumin drug for visible light assisted photo-sensitization, cellular imaging and targeted PDT" *European Journal of Medicinal Chemistry* 2021, 220 113438.

5 Abbreviazioni ed acronimi

ESI	electrospray ionization
MALDI	matrix-Assisted Laser Desorption Ionization
NMR	nuclear magnetic resonance
COSY	correlation spectroscopy
OLED	organic light emitting diode
Bpy	2,2' bipyridina
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformammide
DMSO	dimetilsolfossido

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.