



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi, caratterizzazione e proprietà foto-fisiche di complessi di metalli di transizione ottenuti con leganti β -dichettonici di origine naturale

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



Università degli Studi di
Napoli Federico II

Report RdS/PAR2017/089

SINTESI, CARATTERIZZAZIONE E STUDIO DELLE PROPRIETA' FOTOFISICHE DI COMPLESSI DI METALLI DI TRANSIZIONE OTTENUTI CON LEGANTI β -DICETONICI DI ORIGINE NATURALE

V. Lino (Dip. Scienze Chimiche – Univ. Napoli Federico II), C. T. Prontera (Dip. Scienze Chimiche – Univ. Napoli Federico II), A. Pezzella (Dip. Scienze Chimiche – Univ. Napoli Federico II), P. Manini (Dip. Scienze Chimiche – Univ. Napoli Federico II)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

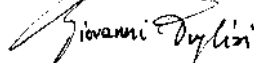
Piano Annuale di Realizzazione 2017

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

Progetto: D1 "Tecnologie per costruire gli edifici del futuro"

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

Responsabile del Progetto: Giovanni Puglisi ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Sintesi, caratterizzazione e proprietà foto-fisiche di complessi di metalli di transizione ottenuti con leganti β -dichetonici di origine naturale*"

Responsabile scientifico ENEA: Maria Grazia Maglione

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

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	8
2.1 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE DEL LIGANDO 6-DEIDROGINGERDIONE	8
2.2 SINTESI, CARATTERIZZAZIONE E PROPRIETÀ FOTO-FISICHE DEI COMPLESSI DELL'IRIDIO(III) CON LIGANDI B-DICHETONICI DI ORIGINE NATURALE.....	10
2.1 SINTESI, CARATTERIZZAZIONE E PROPRIETÀ FOTO-FISICHE DEI COMPLESSI DELLO ZINCO(II) CON LIGANDI B-DICHETONICI DI ORIGINE NATURALE.....	26
3 CONCLUSIONI.....	45
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	46
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	46

Sommario

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

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

Sia i ligandi che i relativi complessi con l'iridio(III) e lo 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 proprietà foto-fisiche sia in soluzioni diluite che su film sottile mediante spettroscopia UV-visibile e di emissione: tutti i complessi presentano un'emissione verde (da 480 a 524 nm) e efficienze quantiche fino all'1,7% per i complessi di iridio e fino al 78% per i complessi di zinco.

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

1 Introduzione

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

In tale contesto si inserisce l'attività di ricerca svolta dal gruppo della Dott.ssa Paola Manini del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II (DSC – UniNA) che è rivolta alla sintesi e alla caratterizzazione delle proprietà foto-fisiche di materiali elettroluminescenti ispirati a sostanze di origine naturale, da impiegare per la realizzazione di dispositivi OLED altamente emissivi e a ridotto impatto ambientale. In particolare, l'attività dell'annualità 2017/2018 qui riportata è stata incentrata sulla sintesi e caratterizzazione di complessi dell'iridio(III) e dello zinco(II) con due ligandi β -dichetonici di origine naturale, la curcumina e il 6-deidrogingerdione. Ben noti per le loro proprietà antiossidanti, antinfiammatorie e antitumorali,^{1,2} la curcumina si rinviene nel rizoma della *Curcuma longa* ed è il componente principale della curcuma, e il 6-deidrogingerdione si rinviene nel rizoma della *Zingiber officinale* ed è il componente principale dello zenzero (Figura 1).

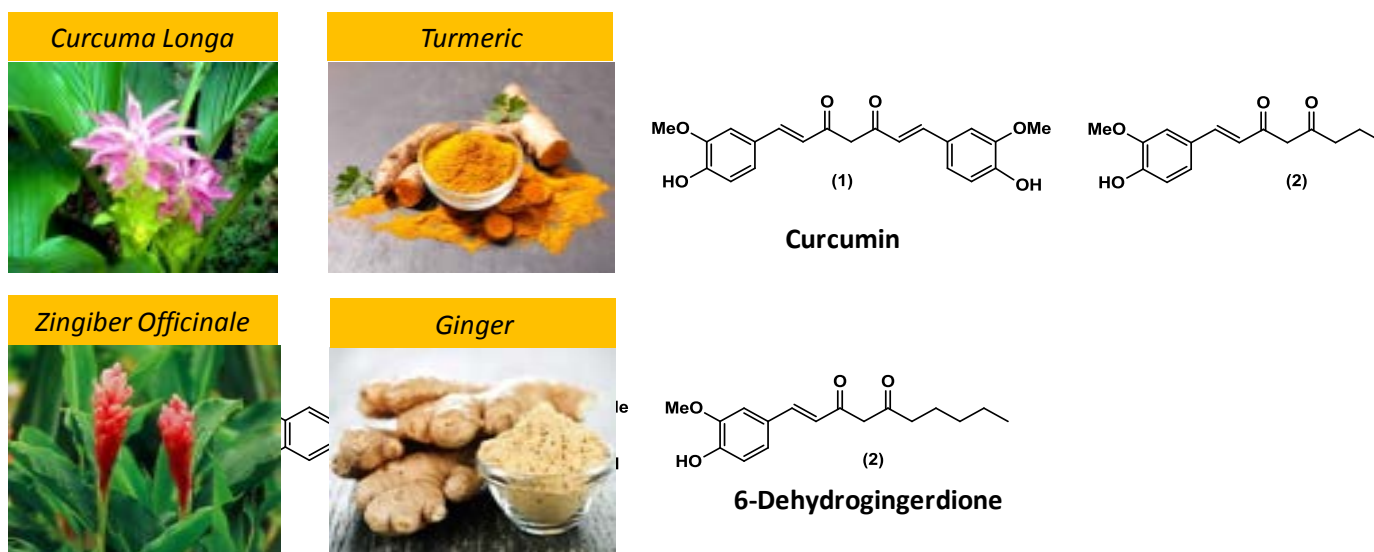


Figura 1. Leganti β -dichetonici naturali selezionati per la sintesi dei complessi dell'iridio(III) e dello zinco(II).

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



Figura 2. Tautomeria cheto-enolica della curcumina.

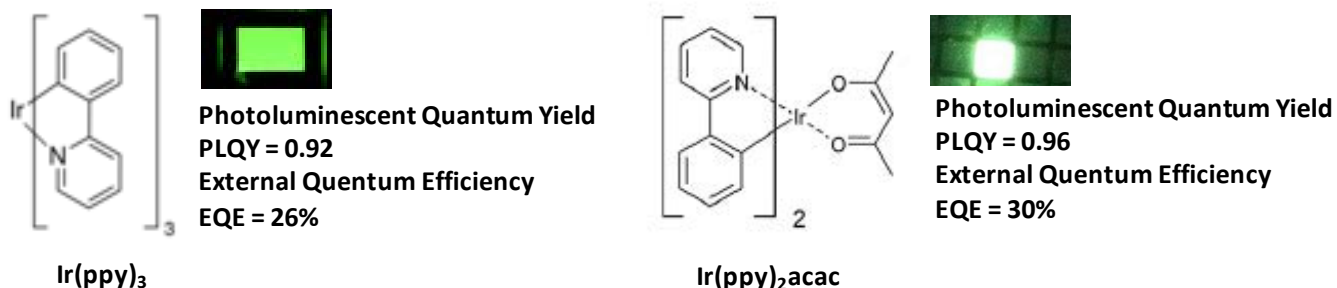


Figura 3. Confronto delle prestazioni dei dispositivi OLED fabbricati utilizzando Ir(ppy)₃- e Ir(ppy)₂acac-come materiali emettitori.

Sulla base di tali presupposti, in questo lavoro è stata sfruttata la funzionalità cheto-enolica dei leganti 1 e 2 per sintetizzare i complessi dell'iridio(III) e dello zinco(II) riportati in Figura 4.

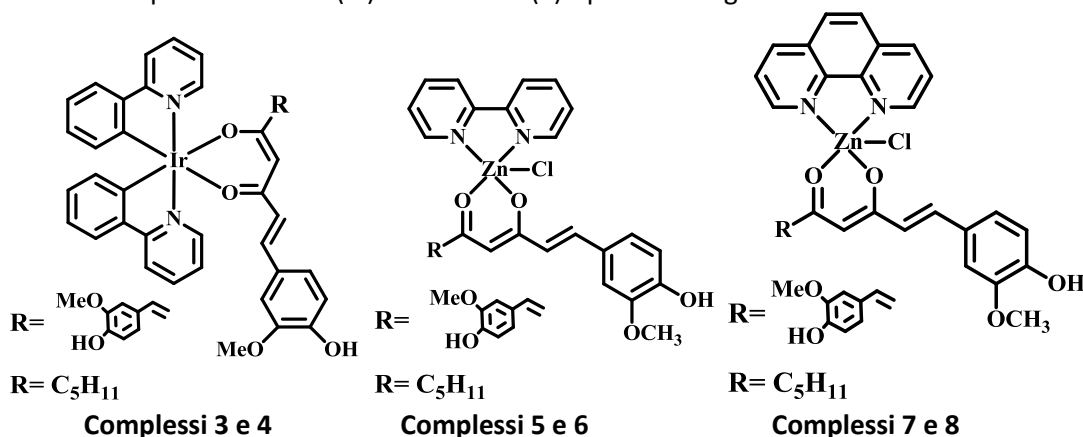


Figura 4. Complessi di metalli di transizione sintetizzati.

L'interesse suscitato dai complessi dell'iridio è strettamente correlato: 1) al loro assetto elettronico e geometrico che consente forti accoppiamenti spin-orbita portando ad elevate rese quantiche di fosforescenza; 2) alla loro elevata stabilità rispetto ad altri complessi di metalli di transizione; 3) ai tempi di vita molto brevi degli stati di tripletto; 4) alla possibilità di modularne facilmente le proprietà foto-fisiche. L'estensione di tale studio anche ai complessi dello zinco(II) punta all'esplorazione del potenziale di complessi sempre più bio-compatibili quali materiali elettroluminescenti.

Nel dettaglio l'attività di ricerca del DSC-UniNA può essere così riassunta:

- Sintesi del ligando β -dichetonico di origine naturale 6-deidrogingerdione;
- Caratterizzazione strutturale e foto-fisica dei ligandi ancillari β -dichetonici, curcumina e 6-deidrogingerdione;
- Sintesi dei complessi dell'iridio(III) a struttura $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{O}^{\wedge}\text{O})$ (ppy = 2-fenilpiridina; $\text{O}^{\wedge}\text{O}$ = legante ancillare β -dichetonico)
- Sintesi dei complessi dello zinco(II) a struttura $\text{Zn}(\text{bpy})(\text{O}^{\wedge}\text{O})\text{Cl}$ e $\text{Zn}(\text{phen})(\text{O}^{\wedge}\text{O})\text{Cl}$ ottenuti utilizzando curcumina e 6-deidrogingerdione come ligandi ancillari di origine naturale;
- Caratterizzazione strutturale e foto-fisica dei complessi ottenuti;
- Deposizione e caratterizzazione morfologica dei film sottili dei complessi sintetizzati: un approccio preliminare verso la realizzazione di dispositivi OLEDs eco-compatibili con i nuovi materiali di sintesi.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sintesi e caratterizzazione strutturale del ligando 6-deidrogingerdione

Il primo step del lavoro ha riguardato la sintesi del 6-deidrogingerdione che, a differenza della curcumina, non è reperibile in commercio su larga scala e con costi contenuti.

Per la sintesi è stata seguita una procedura riportata in letteratura⁴ con qualche modifica. La procedura è basata sulla condensazione aldolica tra la vanillina e il 2,4-nonanodione (Figura 5); per indurre la formazione regioselettiva del carbanione sulla posizione C-1, il 2,4-nonanodione 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 ($i\text{-BuNH}_2$) 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 5).

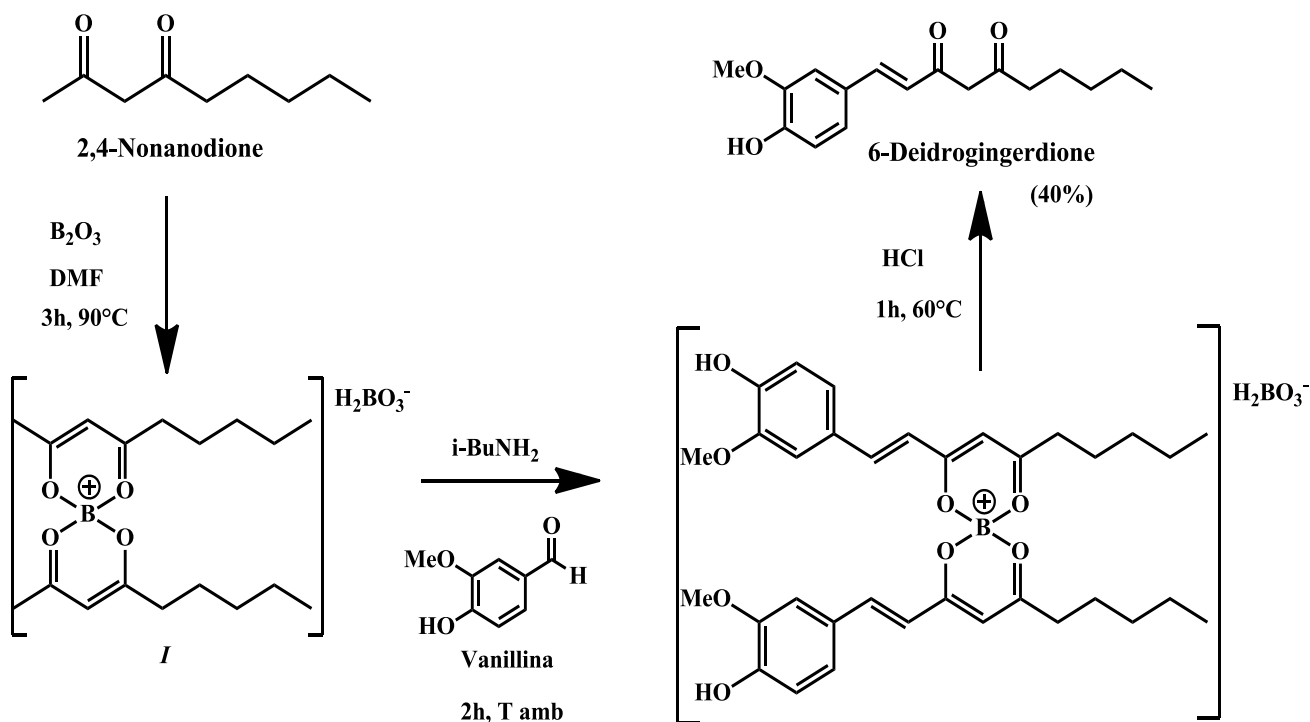


Figura 5. Sintesi del 6-Deidrogingerdione.

La purificazione del ligando è stata effettuata mediante estrazione in acetato di etile e cromatografia su gel di silice.

L'identità del prodotto è stata confermata dalla spettroscopia NMR mono- e bidimensionale. In dettaglio, lo spettro ^1H NMR registrato in CDCl_3 (Figura 6) 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.

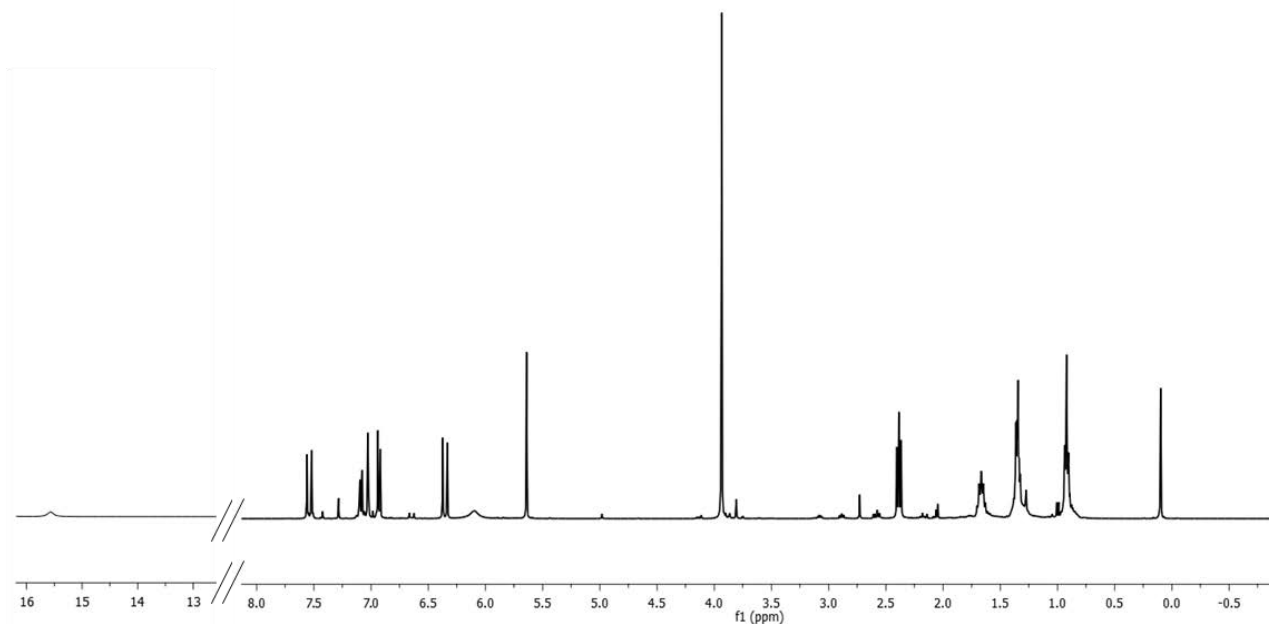


Figura 6. Spettro ^1H NMR (CDCl_3) del ligando 2.

Lo spettro ^{13}C NMR (Figura 7) 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.

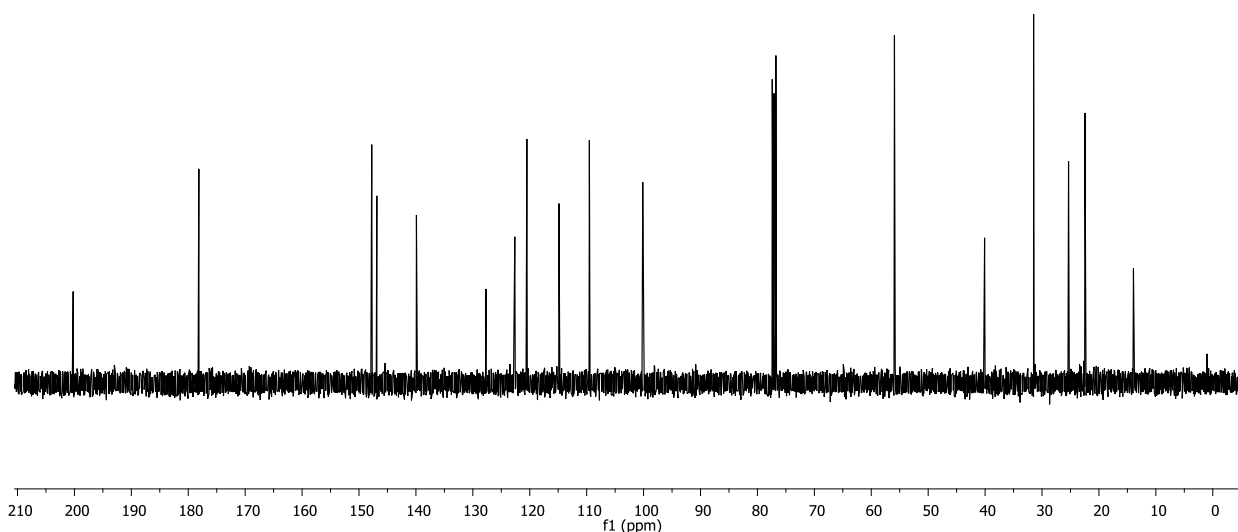


Figura 7. Spettro ^{13}C NMR (CDCl_3) del ligando 2.

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 8).

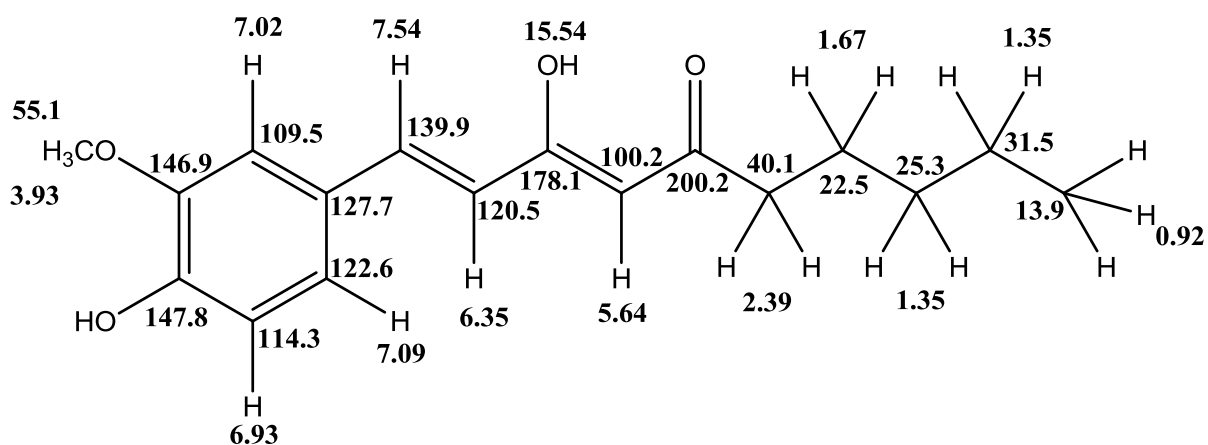


Figura 8. Assegnazione delle risonanze ^1H and ^{13}C del ligando 2.

2.2 Sintesi, caratterizzazione e proprietà foto-fisiche dei complessi dell'iridio(III) con ligandi β -dichetonici di origine naturale

2.2.1 Sintesi e caratterizzazione strutturale

Una volta ottenuti i ligandi **1** e **2**, il passaggio successivo è stato quello di sintetizzare i relativi complessi dell'iridio(III) **3** e **4** mostrati in Figura 9.

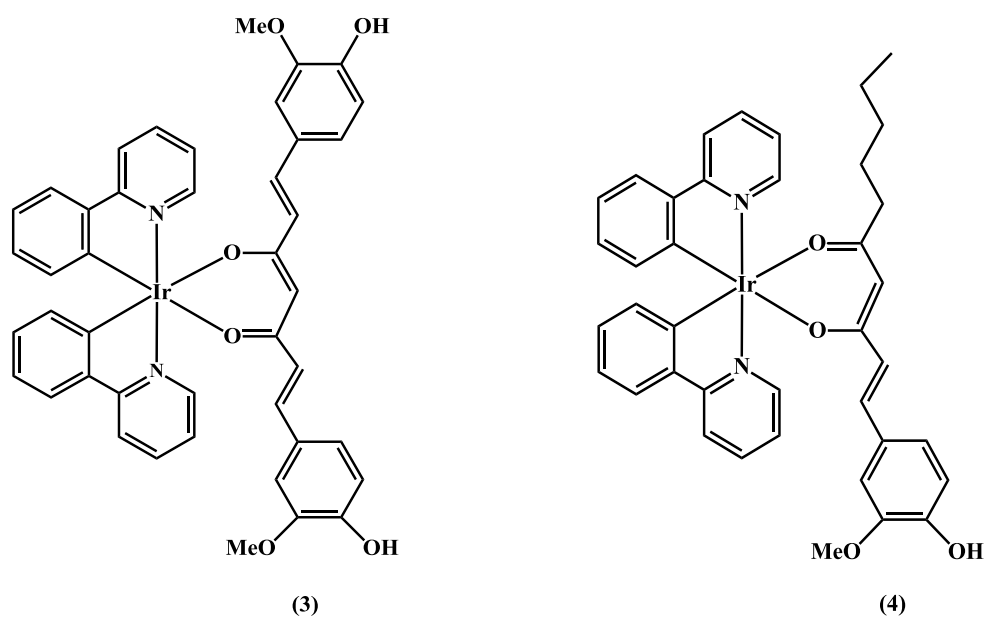


Figura 9. Complessi dell'iridio(III) sintetizzati con i leganti **1** e **2**.

A tale scopo è stata messa a punto una procedura che prevede la formazione iniziale del complesso dinucleare **9** a partire dal tricloruro di iridio e dalla 2-fenilpiridina (ppy) come mostrato in Figura 10.

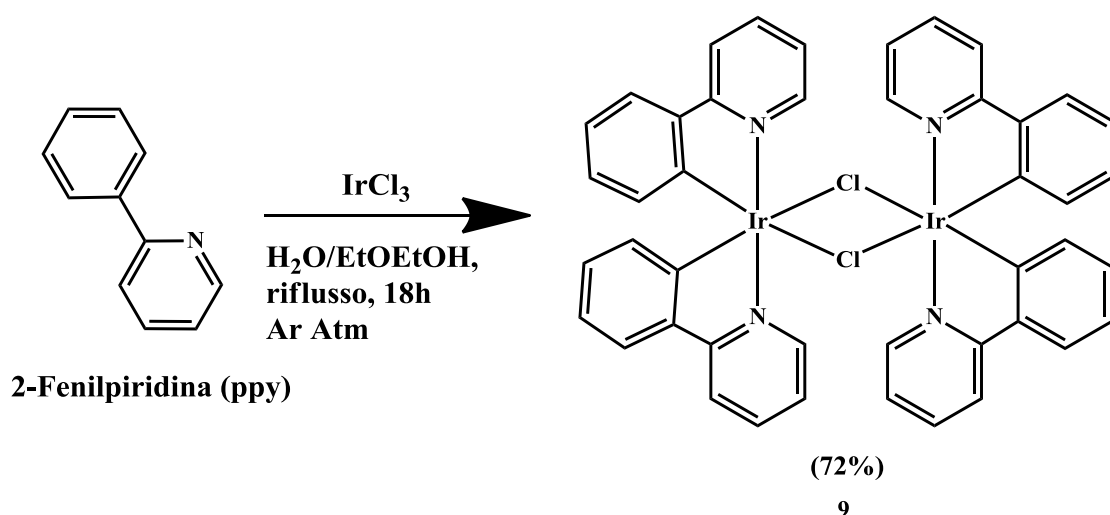


Figura 10. Sintesi del complesso 9

Il complesso **9** è stato isolato come solido giallo mediante filtrazione e la sua identità e purezza sono state verificate confrontando i dati ^1H NMR con quelli riportati in letteratura.

Seguendo una procedura riportata in letteratura⁵, l'inserzione dei ligandi β -dichetonici è avvenuta trattando una soluzione del complesso **9** in diclorometano con una soluzione del ligando in etanolo in presenza della base tetrabuttilammonio idrossido (Bu_4NOH) in condizioni di riflusso e in atmosfera inerte (Figura 11 e 12).

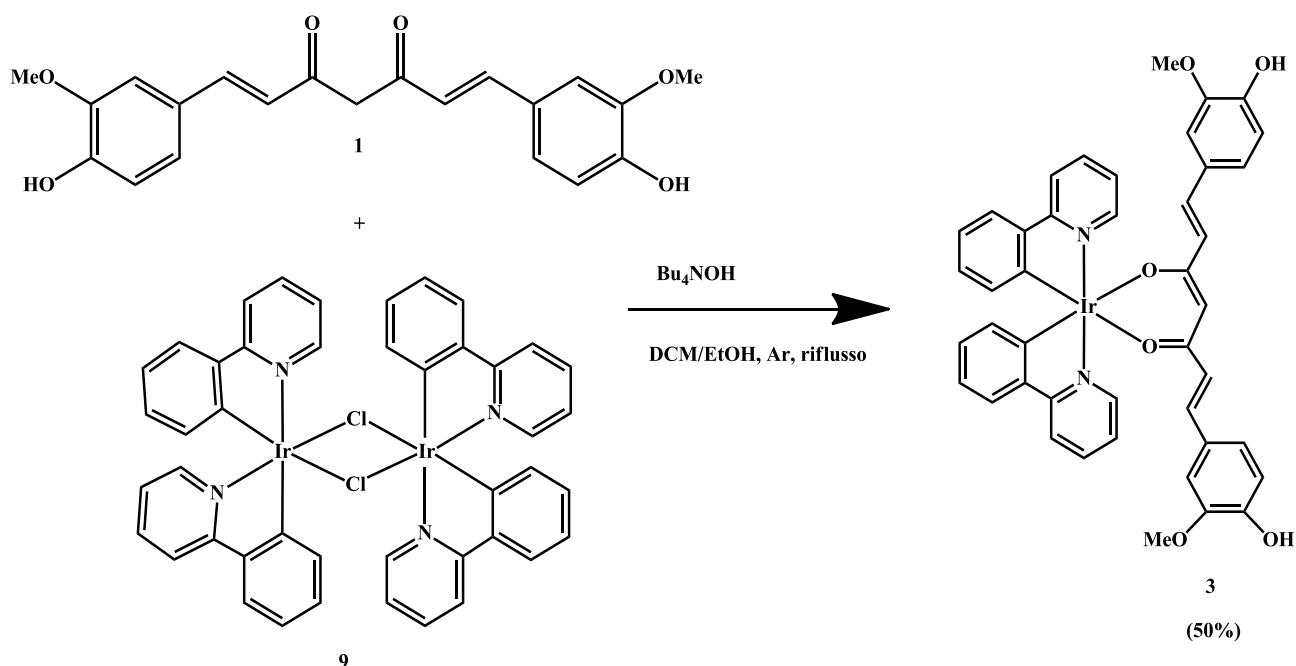


Figura 11. Sintesi del complesso 3.

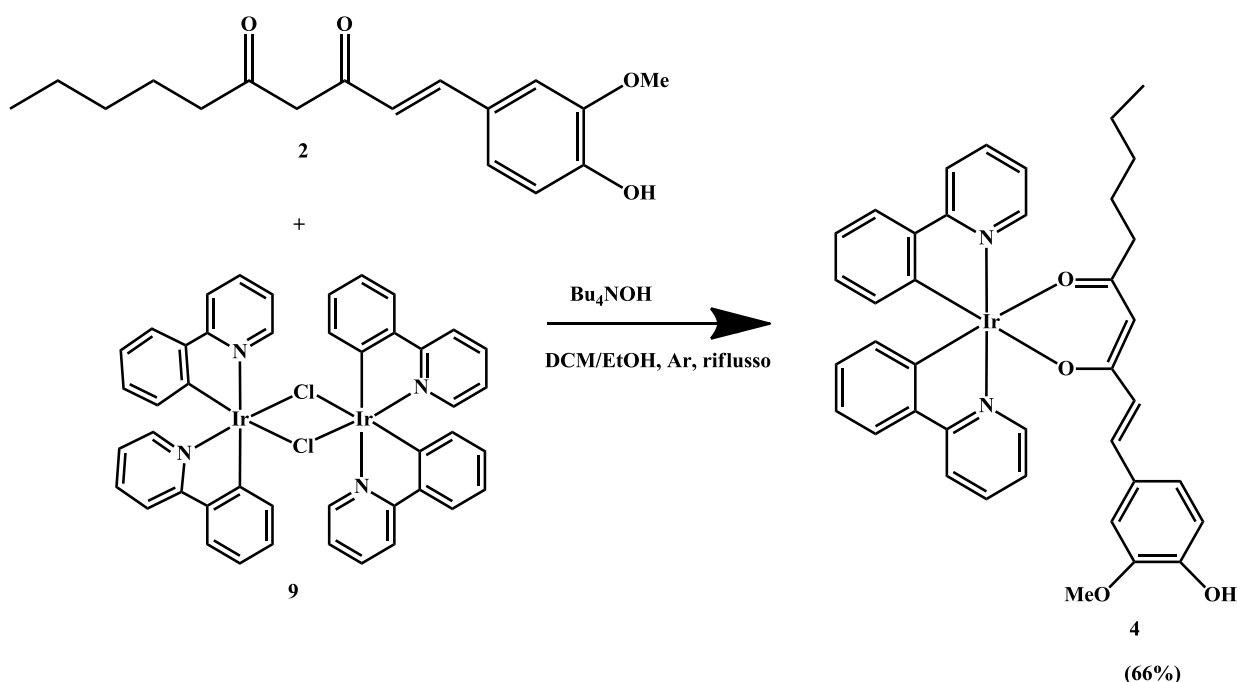


Figura 12. Sintesi del complesso 4.

In entrambi i casi, la miscela di reazione grezza è stata sottoposta ad una prima fase cromatografica su gel di silice che ha consentito l'isolamento di una miscela di complessi isomerici dell'iridio(III), come indicato dall'analisi ^1H NMR (Figura 13). La caratteristica comune è stata la scomparsa del singoletto slargato a 15.54 ppm relativo al protone sul gruppo $-\text{OH}$ enolico, che suggeriva il coinvolgimento di questa funzionalità nella chelazione del metallo.

Nel caso della miscela di reazione ottenuta a partire dalla curcumina, sono chiaramente distinguibili almeno tre set di segnali che suggeriscono la presenza di tre complessi isomerici (Figura 13a); nel caso della reazione con il 6-deidrogingerdione sono invece ben distinguibili due set di segnali dovuti a complessi isomerici (Figura 13b).

Ulteriori fasi di purificazione hanno permesso di isolare il principale dei complessi in forma pura e di identificarli con le strutture **3** e **4**.

Lo spettro ^1H NMR del complesso **3**, registrato in CDCl_3 (Figura 14), mostra nella regione compresa tra 8.6 e 6.3 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 5.64 ppm e la scomparsa del singoletto slargato a 15 ppm confermano che la funzionalità cheto-enolica della curcumina è coinvolta nella chelazione del metallo.

La presenza di un singolo pattern di risonanze (otto segnali) relativo alle due unità di fenilpiridina suggerisce che i due ligandi $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ sono posizionati in una configurazione *trans* (Figura 15).

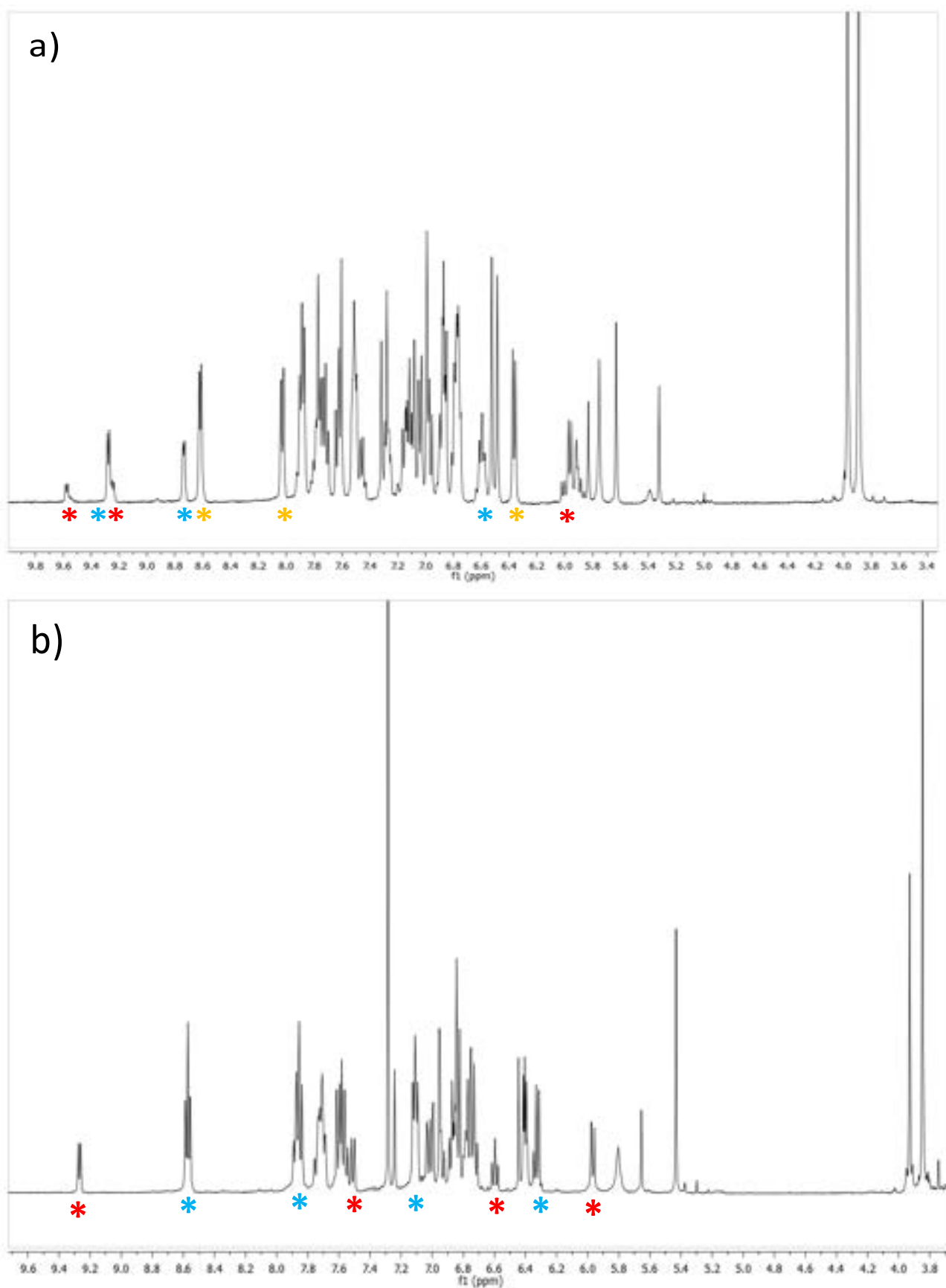


Figura 13. Spettro ^1H NMR (CDCl_3) della miscela di isomeri dei complessi dell'iridio(III) con curcumina (a) e con 6-deidrogingerdione (b).

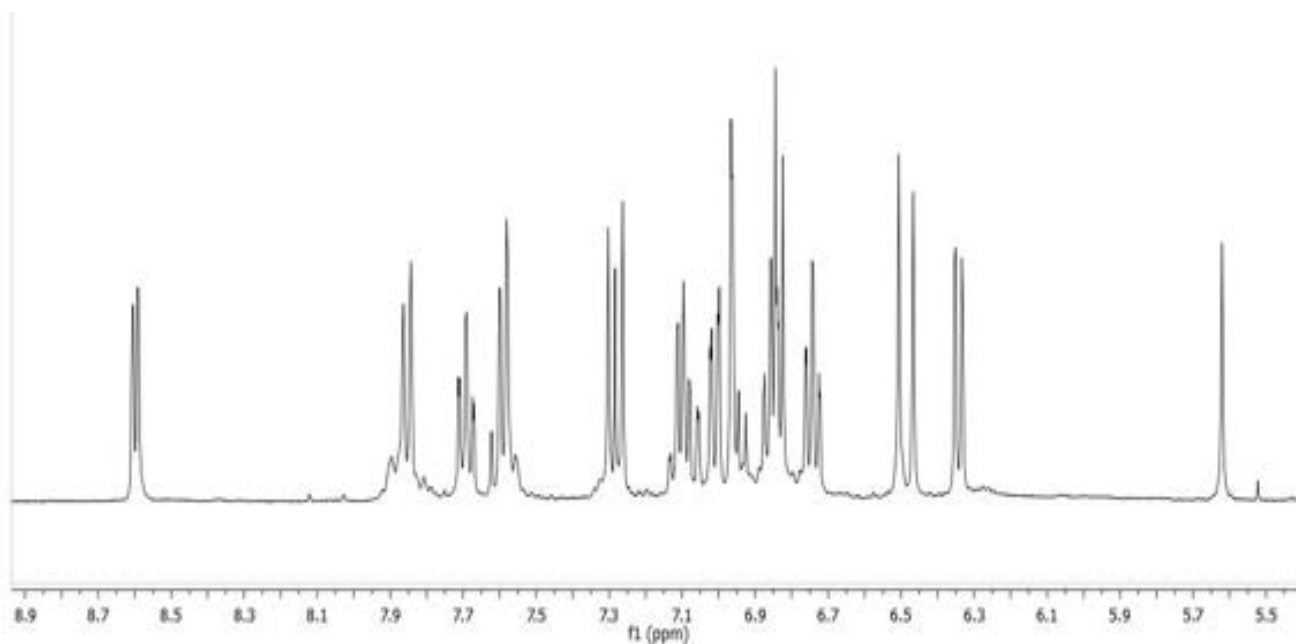


Figura 14 . Spettro ^1H NMR (CDCl_3) del complesso 3 (espansione della regione a campi bassi).

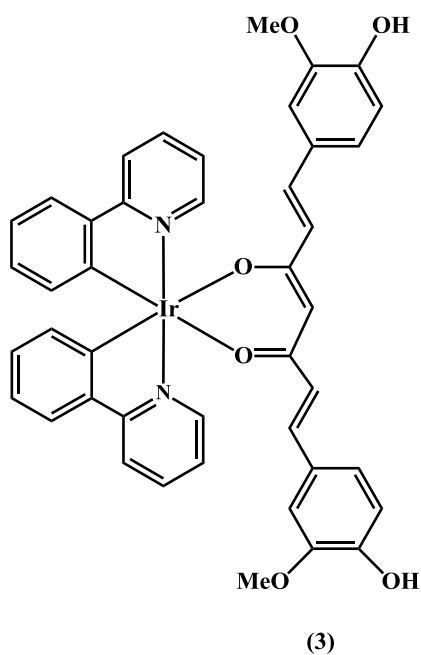


Figura 15. Struttura proposta per il complesso 3.

L'ipotesi strutturale è stata supportata anche: a) dallo spettro ^{13}C NMR, che mostra 11 risonanze attribuibili ai carboni delle due unità di 2-fenilpiridina e della curcumina (Figura 16); b) dall'analisi degli spettri bidimensionali ^1H , ^1H COSY, ^1H , ^{13}C HSQC e ^1H , ^{13}C HMBC; c) dallo spettro di massa registrato in modalità ESI (+) che mostra il picco dello ione pseudomolecolare a m/z 869 (Figura 17).

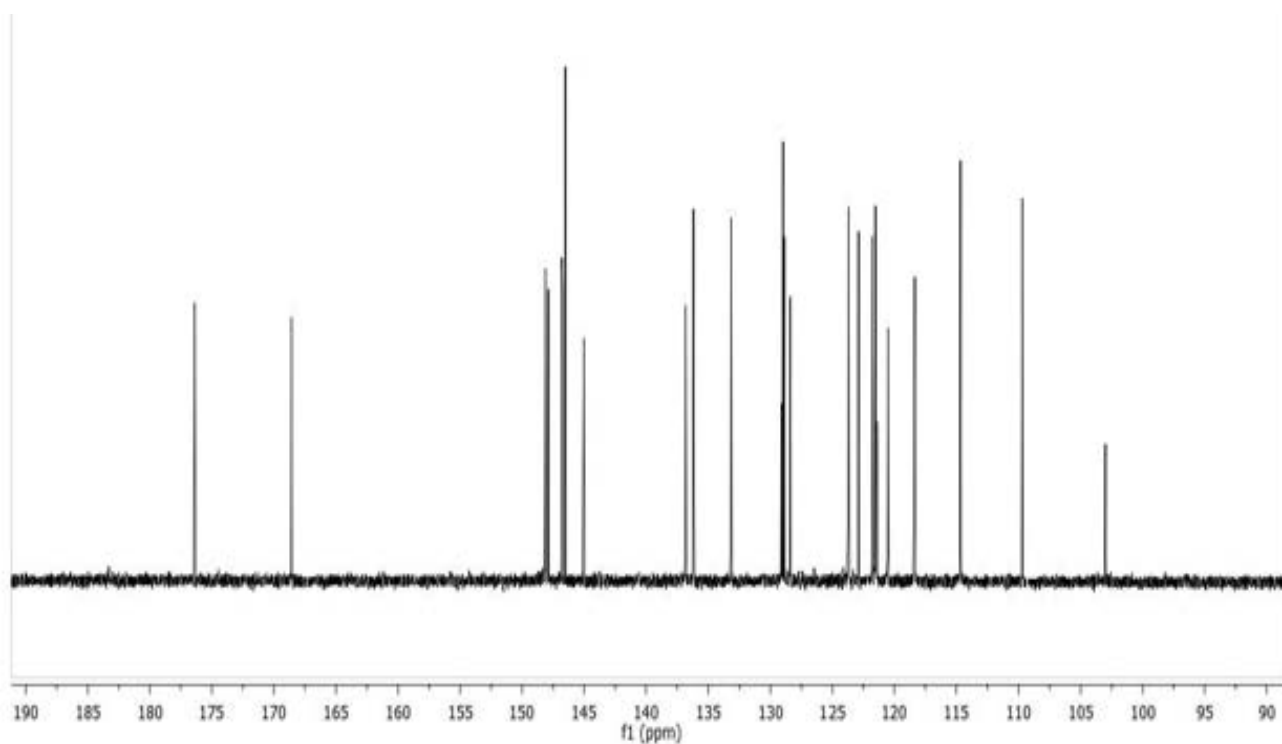


Figura 16. Spettro ^{13}C NMR (CDCl_3) del complesso 3 (espansione della regione a campi bassi).

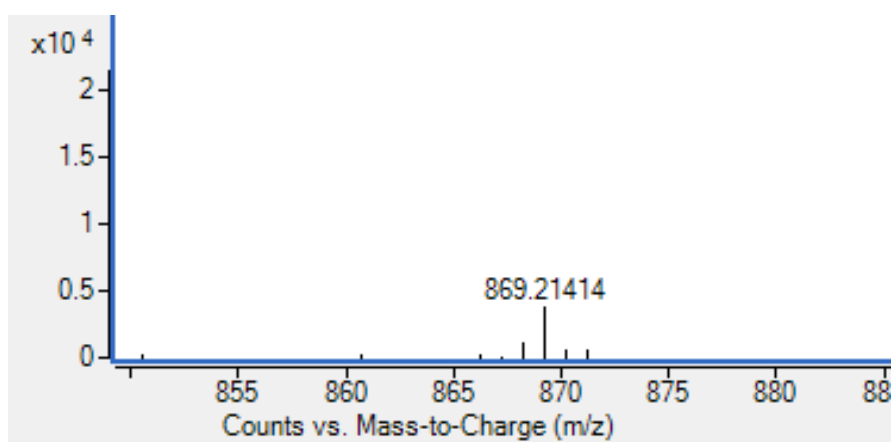


Figura 17. Spettro ESI(+)-MS del complesso 3.

Lo spettro ^1H NMR del complesso **4**, registrato in CDCl_3 (Figura 18), si è rivelato più complesso, mostrando, nella regione compresa tra 8.6 e 6.3 ppm, un singolo set di segnali corrispondenti ai protoni di due unità di piridina magneticamente equivalenti e due diversi set di segnali attribuibili ai protoni di due gruppi fenili, e infine i protoni olefinici e aromatici del 6-deidrogingerdione. Infine, nella regione compresa tra 0.5 e 2.5 ppm erano presenti i segnali dei protoni della catena laterale alifatica del 6-deidrogingerdione. La presenza del singoletto a 5.43 ppm e la scomparsa del singoletto slargato a 15 ppm confermavano che la funzionalità cheto-enolica del 6-deidrogingerdione era coinvolta nella chelazione del metallo.

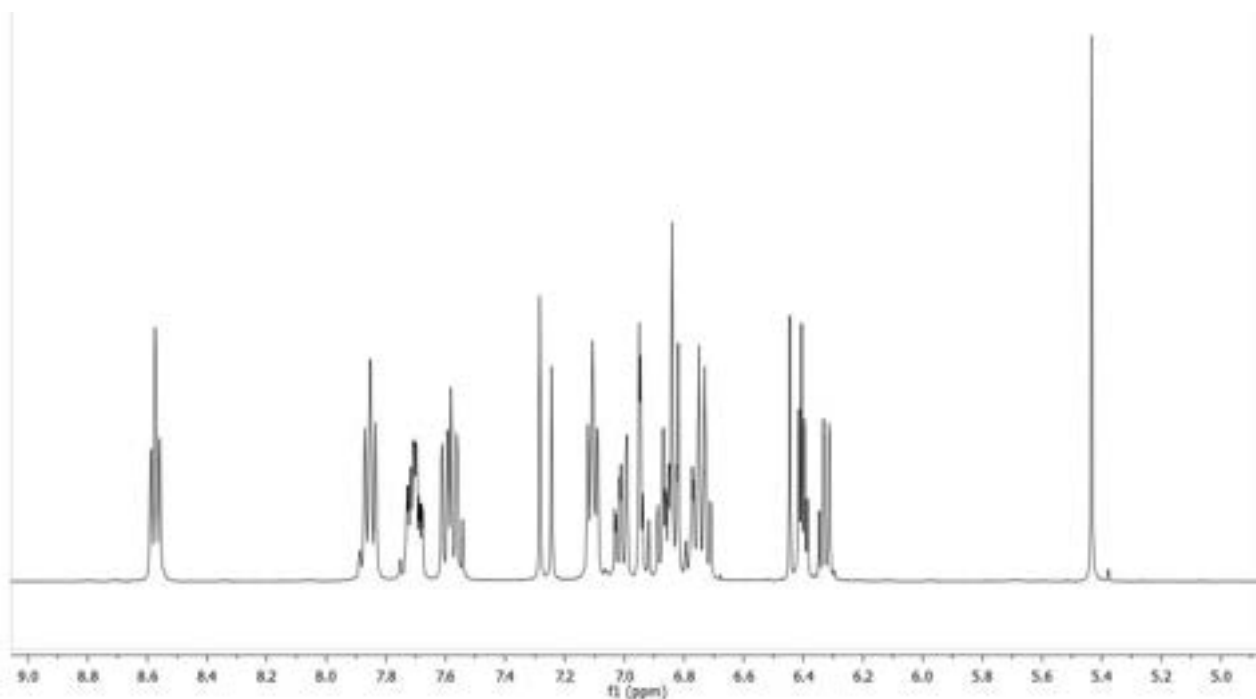


Figura 18. Spettro ^1H NMR (CDCl_3) del complesso **4** (espansione della regione a campi bassi).

Lo spettro NOESY ha rivelato contatti tra l'H-6 dell'anello piridinico a 8.57 ppm e il protone enolico a 5.43 e il protone olefinico a 7.26 ppm della porzione 6-deidrogingerdione. Ciò suggerisce che i due anelli piridinici sono spazialmente vicini al ligando O^{^-}O, quindi è stato proposto l'assetto trans riportato in Figura 19.

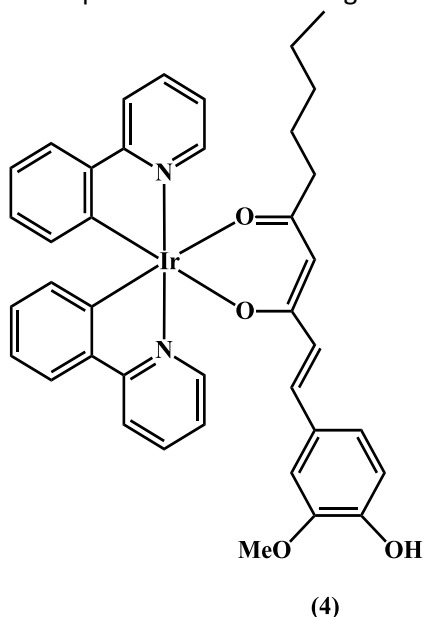


Figura 19. Struttura proposta per il complesso **4**.

L'ipotesi strutturale è stata ulteriormente supportata dall'analisi degli spettri NMR bidimensionali e dallo spettro di massa registrato in modalità ESI (+), che mostrava il picco dello ione pseudomolecolare a m/z 791 (Figura 20).

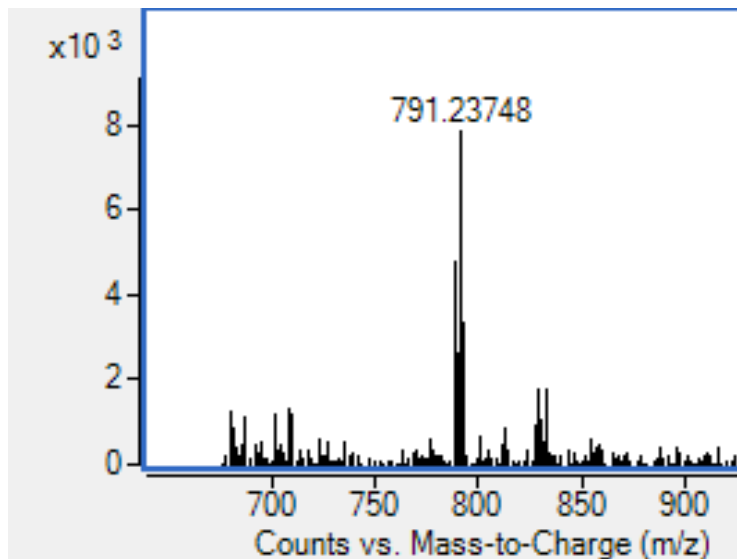


Figura 20. Spettro ESI(+)-MS del complesso 4.

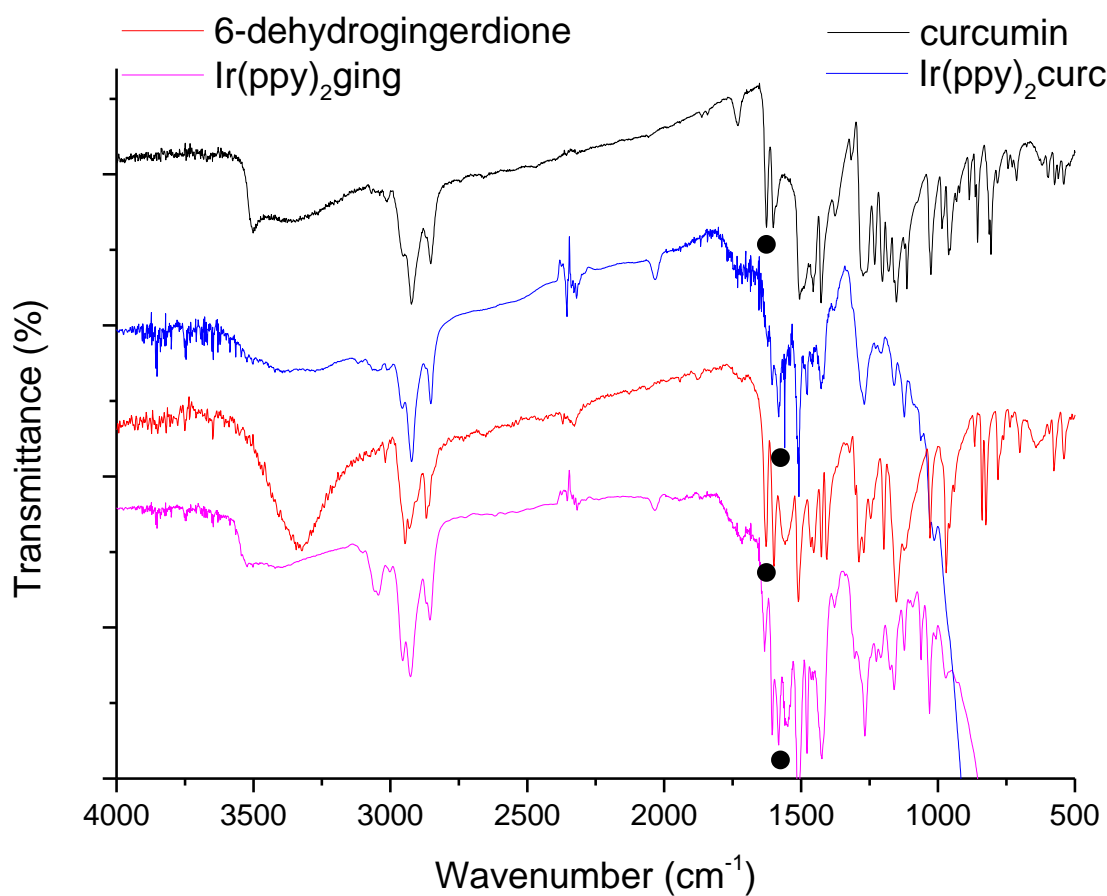


Figura 21. Spettri FT-IR di 1 (traccia nera), 2 (traccia rossa), 3 (traccia blu) e 4 (traccia viola).

Per confermare ulteriormente l'identità delle strutture dei complessi **3** e **4**, questi ultimi sono stati caratterizzati mediante spettroscopia FT-IR; gli spettri sono mostrati in Figura 21 insieme a quelli dei ligandi **1** e **2** a scopo comparativo.

Come si può osservare, la banda slargata presente nella regione compresa tra 3000 e 3500 cm^{-1} di **1** e **2** e relativa al tipico stretching del gruppo O-H della funzionalità cheto-enolica, chiaramente scompare negli spettri dei complessi **3** e **4**; inoltre, lo stretching C-O rilevato a 1601 cm^{-1} per **1** e a 1599 cm^{-1} per **2**, si sposta rispettivamente a 1560 e 1582 cm^{-1} , come conseguenza della chelazione del metallo.

A scopo comparativo, il complesso $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{acac}$ (acac = acetilacetone), ampiamente descritto in letteratura come efficiente strato di emittitore per i dispositivi OLED, è stato sintetizzato usando la stessa procedura descritta per **3** e **4** (Figura 22).

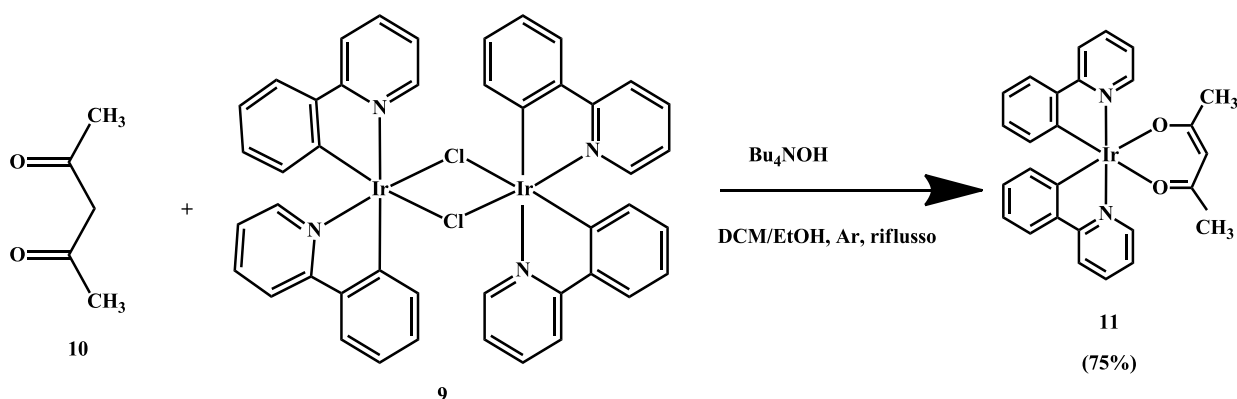


Figura 22. Sintesi del complesso $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{acac}$ (11**).**

L'identità del composto **11** è stata supportata dalla spettroscopia ^1H NMR (Figura 23). Lo spettro ^1H NMR mostra otto segnali ben risolti (quattro doppietti e quattro tripletti) nella regione compresa tra 8.5 e 6.3 ppm, attribuibili ai protoni delle due unità magneticamente equivalenti di 2-fenilpiridina, un singoletto centrato a 5.21 ppm dovuto al protone del gruppo enolico e un singoletto a 1.81 ppm dovuto ai due gruppi metilici.

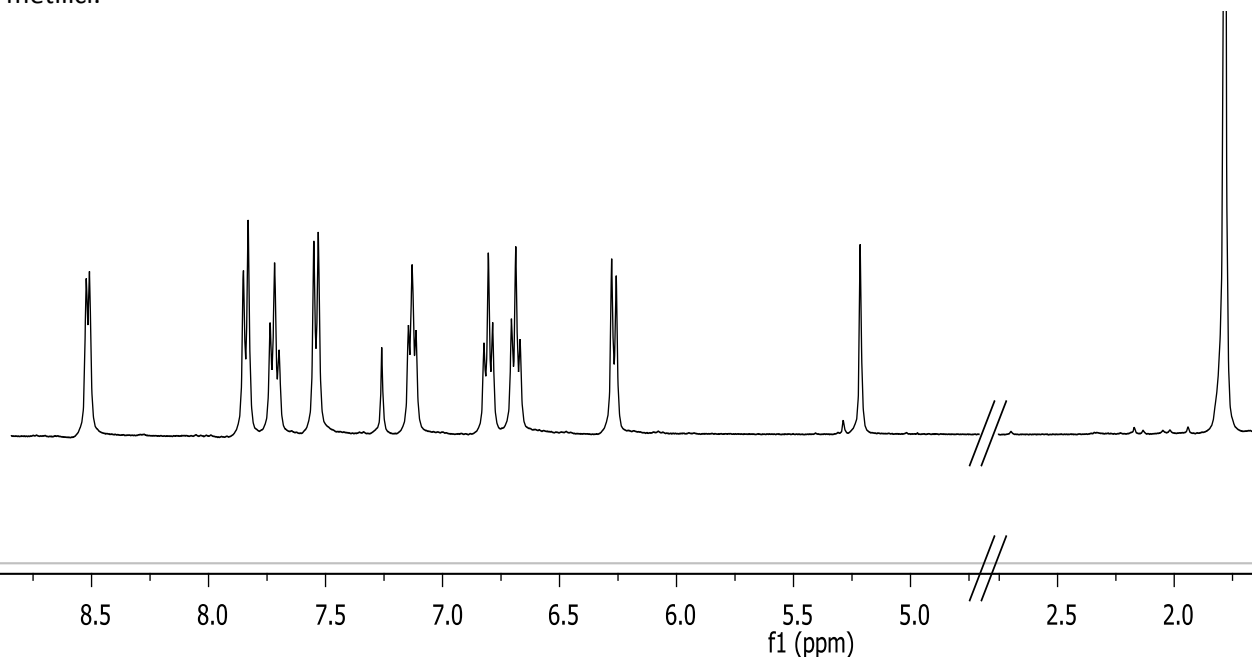


Figura 23. Spettro ^1H NMR (CDCl_3) del complesso **11.**

2.2.2 Analisi delle proprietà foto-fisiche dei complessi dell'iridio(III) sintetizzati

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

- le proprietà di assorbimento ed emissione dei complessi;
- l'eventuale ruolo svolto dall'ossigeno nel quenchare la radiazione di emissione dei complessi;
- il ruolo giocato dalla diversa natura delle catene laterali che partono dalla funzionalità β -chetonolica del ligando O[^]O.

A tale scopo sono state preparate soluzioni diluite in diclorometano (concentrazione 1×10^{-5} M) di entrambi i complessi dell'iridio(III) **3** e **4**; le soluzioni sono state quindi sottoposte ad analisi UV-visibile e di emissione. I risultati sono stati confrontati anche con i dati foto-fisici dei corrispondenti ligandi **1** e **2** e del complesso di riferimento **11**.

Per le analisi effettuate in condizioni di assenza di ossigeno, ciascuna soluzione è stata spurgata estesamente con argon prima della registrazione degli spettri di emissione.

Tutti i dati raccolti sono riportati nella Tabella 1 e gli spettri UV-vis e di emissione riportati nelle Figure 24-27.

Come mostrato nella Figura 26, lo spettro UV-vis del complesso **11** presenta il profilo tipico dei complessi ciclotetallati dell'iridio(III). In dettaglio, è stato possibile notare la presenza di:

- 1) un massimo intenso al di sotto di 300 nm assegnato alla transizione spin-permessa π - π^* ligando-centrata (LC), relativa ai ligandi ppy, caratterizzata da un alto coefficiente di estinzione molare ($\log \epsilon > 4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$);
- 2) una serie di massimi di assorbimento compresi tra 300 nm e 450 nm relative a transizioni a trasferimento di carica metallo-ligando ($^1\text{MLCT}$) spin-permesse, caratterizzate da valori di $\log \epsilon > 3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$;
- 3) una serie di massimi di assorbimento meno intensi nella regione 450-550 nm, riconducibili alle transizioni a trasferimento di carica metallo-ligando spin-proibite ($^3\text{MLCT}$).

Il profilo UV-visibile è risultato significativamente diverso nel caso dei complessi **3** e **4** a causa della presenza dei massimi di assorbimento dei ligandi **1** o **2** a 395 nm e 348 nm (per riferimento vedi Figure 24 e 25), che coprono, parzialmente nel caso del complesso **4** o quasi completamente nel caso del complesso **3**, i massimi relativi alle transizioni a trasferimento di carica metallo-ligando.

Gli spettri di emissione registrati in soluzioni diluite di CH_2Cl_2 hanno mostrato per tutti i complessi un'emissione verde (Figure 24A-27A), con massimi compresi tra i 516 nm per **4**, molto vicino a quello del complesso **11** (519 nm), e i 508 nm per **3**, prossimo a quello di $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (507 nm).

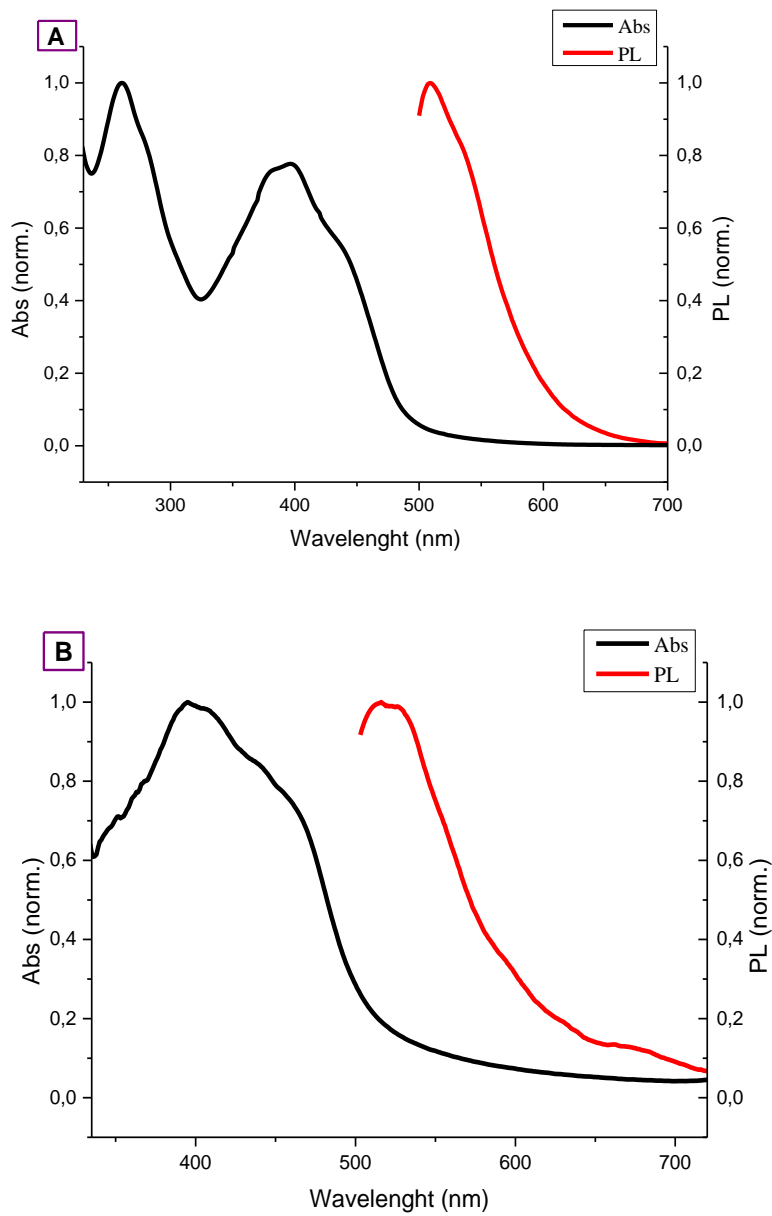


Figura 24. Spettri Uv-vis e di emissione del complesso 3 in soluzioni diluite di CH₂Cl₂ (A) e su film sottile (B).

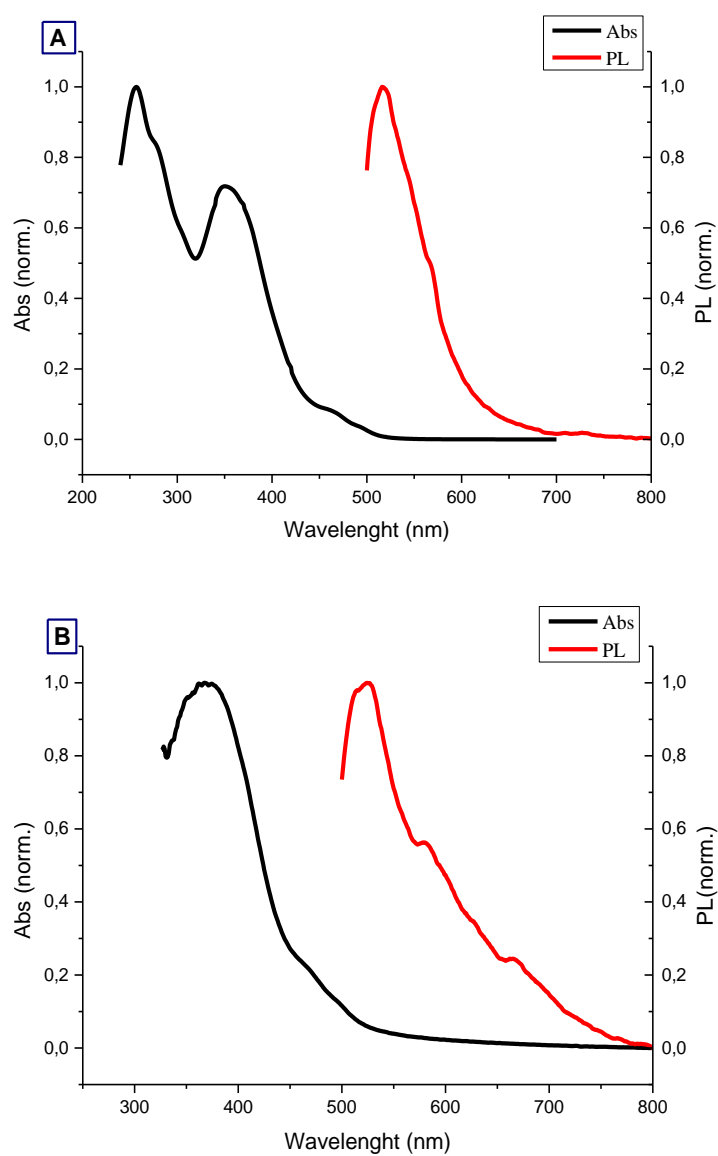


Figura 25. Spettri Uv-vis e di emissione del complesso 4 in soluzioni diluite di CH₂Cl₂ (A) e su film sottile (B).

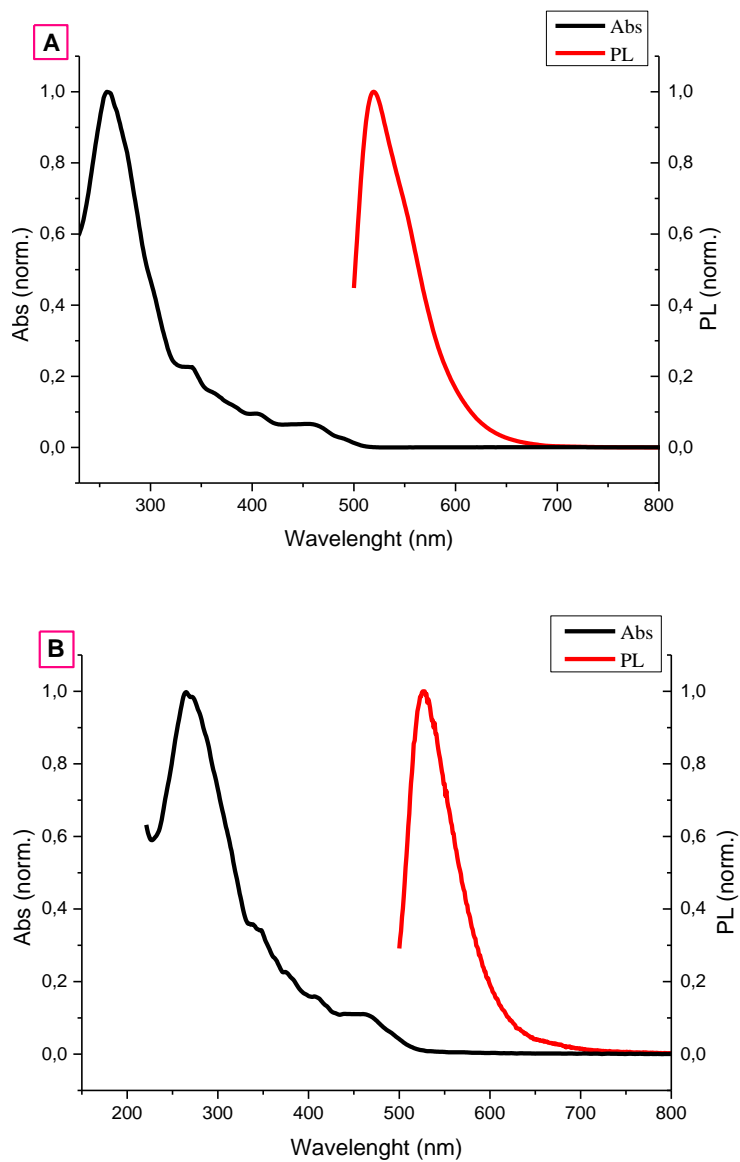


Figura 26. Spettri Uv-vis e di emissione del complesso 11 in soluzioni diluite di CH_2Cl_2 (A) e su film sottile (B).

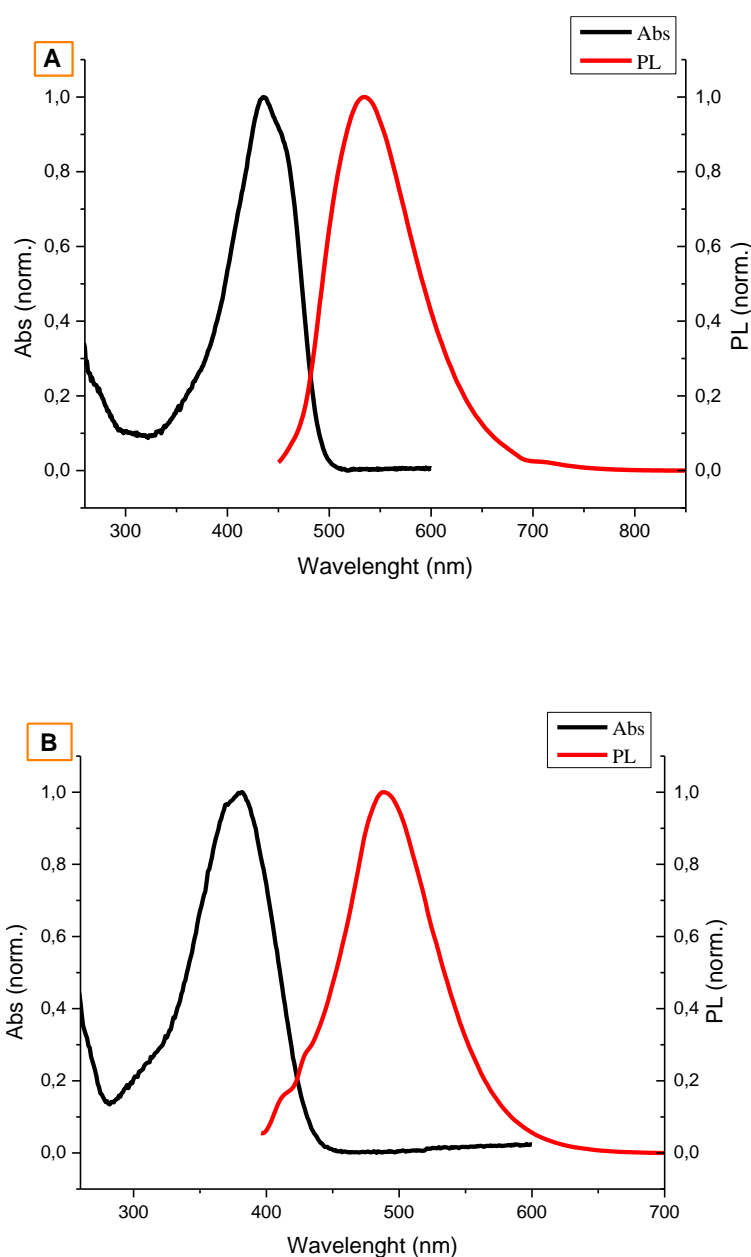


Figura 27. Spettri Uv-vis e di emissione dei ligandi 1 (A) and 2 (B) in soluzioni diluite di DMSO.

Le rese quantiche delle emissioni dei complessi **3** e **4** risultano soddisfacenti (0.3% rispetto alla fluoresceina selezionata come standard interno) e in buon accordo con quelle riportate in letteratura per complessi simili; tuttavia risultano inferiori a quelle esibite dal complesso **11** (2.4%). Solo per quest'ultimo si nota un significativo effetto di quenching da parte dell'ossigeno, con la resa quantica che aumenta da 2.4 a 17% quando lo spettro di emissione è registrato in soluzioni prive di ossigeno.

Gli spettri UV-vis e di emissione dei complessi **3**, **4** e **11** registrati su film sottile (Figura 24B-27B) mostrano un apprezzabile shift batocromico dei massimi di assorbimento e di emissione rispetto a quelli registrati in soluzione, indicativo di fenomeni di aggregazione allo stato solido. Questo effetto si è dimostrato più evidente nel caso dei complessi **3** e **4**, suggerendo che le lunghe catene dei ligandi **1** e **2** svolgono un ruolo chiave nel favorire l'aggregazione.

Tabella 1. Dati foto-fisici dei complessi 3, 4, 11 e dei ligandi 1 e 2.

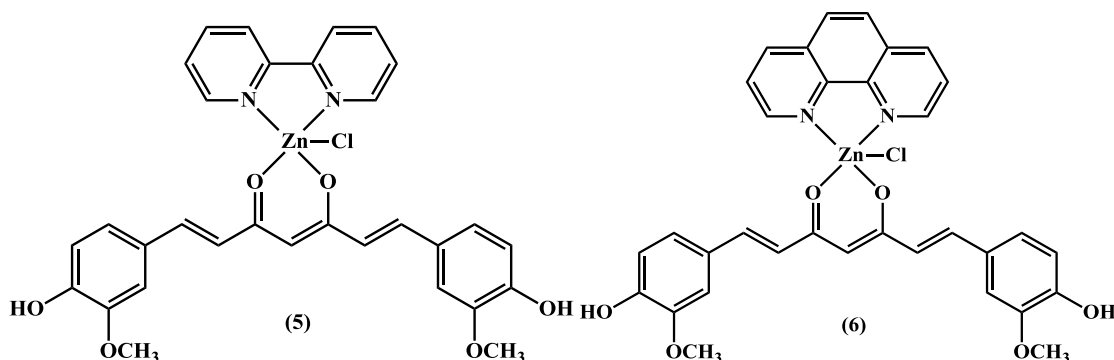
Composto	UV-vis	PL	Φ	Φ	UV-vis	PL	E_g^{opt} , eV
	λ_{max} , nm ($\log \epsilon$, M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{em} , nm (λ_{ecc})	(λ_{ecc}) ^b O ₂	(λ_{ecc}) ^{b,c} NO O ₂	λ_{max} , nm	λ_{em} , nm (λ_{ecc})	
	SOLUZIONE				FILM ^d		
3	260 (4.6), 378 (sh), 395 (4.5), 440 (sh)	508 (485),	0.3% (485)	0.2% (485)	395, 410 (sh), 442 (sh), 465 (sh)	516, 523 (485),	2.47
4	255(4.54), 280 (sh), 348(4.40), 370 (sh), 467 (sh)	516 (485)	0.3% (485)	1.7% (485)	367, 470 (sh), 500 (sh)	524 (485)	2.37
11	259(4.81), 342 (sh), 363 (sh), 407 (sh), 455 (3.62), 490 (sh)	519 (485)	2.4% (485)	16.9% (485)	265, 337 (sh), 350 (sh), 375 (sh), 410 (sh), 460, 490 (sh)	527 (485)	2.57
1^e	435, 460 (sh)	535 (435)	34.8% (435)	/	/	/	2.50
2^e	369 (sh), 381	488 (381)	14.0% (381)	/	/	/	2.82

^a Determinato in soluzioni diluite di diclorometano (1×10^{-5} M); ^b determinato relativamente alla fluoresceina ($\Phi = 0,9$ in una soluzione 0,1 M di NaOH); ^c determinato in soluzioni senza ossigeno di DCM; determinato su film sottile; ^e Determinato in soluzioni diluite di dimetilsolfossido (1×10^{-5} M).

2.3 Sintesi, caratterizzazione e proprietà foto-fisiche dei complessi dello zinco(II) con ligandi β -dichetonici di origine naturale

2.3.1 Sintesi e caratterizzazione strutturale

La sintesi dei complessi dello zinco(II) con i ligandi **1** e **2** (**5** e **8**) (Figura 28) è stata effettuata secondo una procedura precedentemente riportata in letteratura.⁷



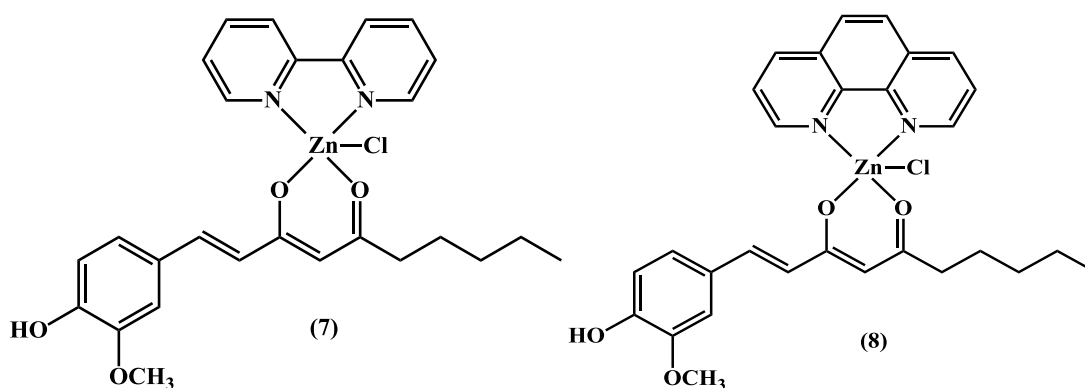


Figura 28. Complessi dello zinco (II) sintetizzati.

I complessi dello zinco **5** e **7** sono stati preparati a partire dal precursore **12** ottenuto per reazione della bipyridina con $ZnCl_2$, mentre i complessi dello zinco **6** e **8** sono stati preparati a partire dal precursore **13** ottenuto per reazione della fenantroline con $ZnCl_2$ (Figura 29).

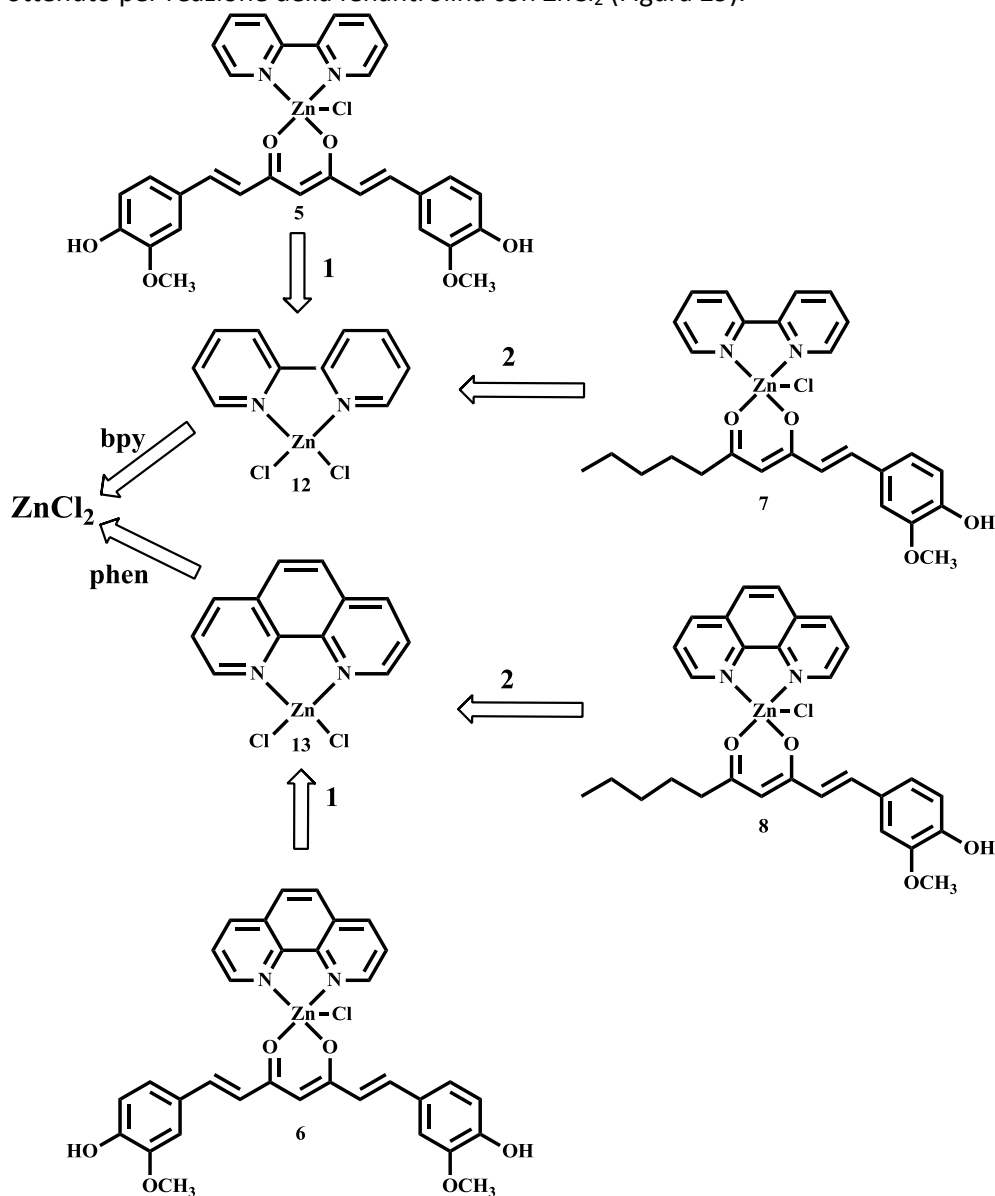


Figura 29. Schema retro-sintetico per la preparazione dei complessi 5-8.

Il precursore **12** è stato preparato trattando $ZnCl_2$ con biperidina in metanolo a temperatura ambiente (Figura 30). La reazione porta alla formazione di un solido bianco che è stato recuperato mediante filtrazione, lavato con etanolo ed essiccato a pressione ridotta. L'identità del composto è stata dedotta dal confronto dei dati NMR con quelli riportati in letteratura.⁷

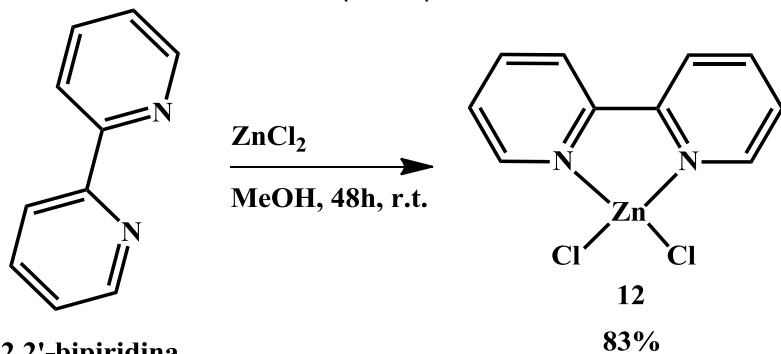


Figura 30. Sintesi del precursore 12.

Per la sintesi del complesso **5** (Figura 31), la curcumina sciolta in metanolo è stata inizialmente trattata con la trietilammina (TEA) sotto atmosfera di argon e a temperatura ambiente; dopo dieci minuti la soluzione rossa risultante è stata aggiunta a una soluzione del precursore **12** in acqua. Dopo 24 ore, è stato recuperato un solido arancione scuro per filtrazione, lavato con acqua e MeOH ed essiccato a pressione ridotta.

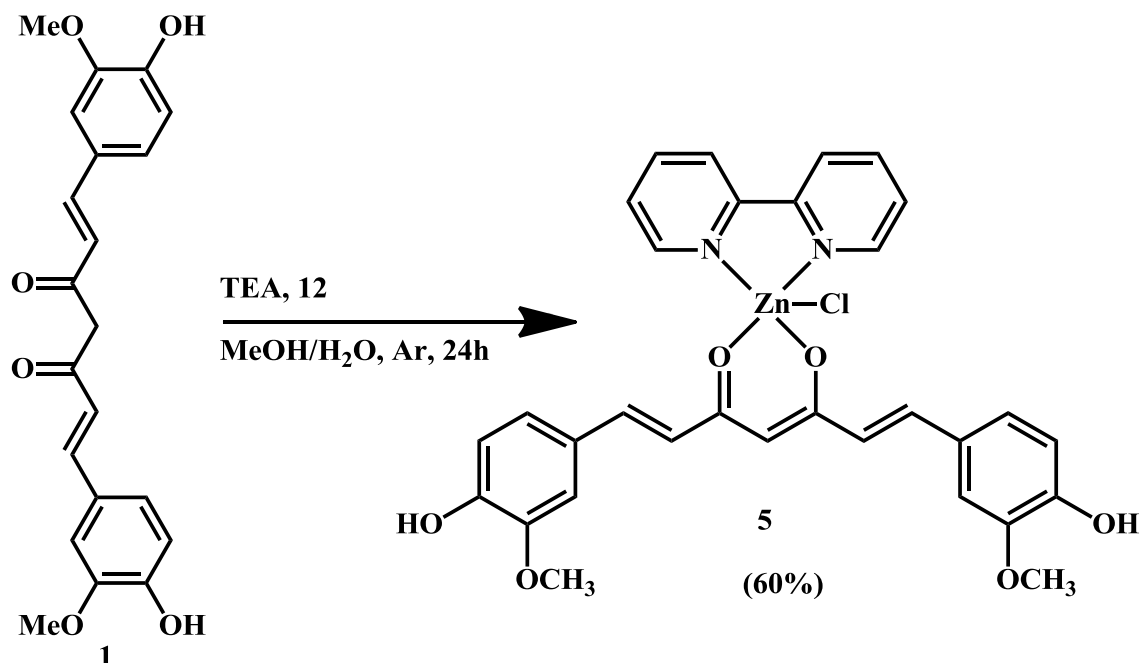


Figura 31. Sintesi del complesso 5.

L'assegnazione strutturale di **5** è stata effettuata mediante NMR mono e bidimensionale.

Lo spettro 1H NMR di **5** (Figura 32) mostrava: 1) quattro segnali nell'intervallo 7.5-8.8 ppm relativi ai protoni dell'unità bi piridinica; 2) cinque segnali nell'intervallo 6.4-7.5 ppm relativi ai protoni aromatici/olefinici della curcumina; 3) il singoletto a 5.65 ppm relativo al protone del gruppo enolico; 4) l'assenza del singoletto slargato a 15 ppm indicativo del fatto che la funzionalità cheto-enolica era coinvolta nella chelazione del metallo.

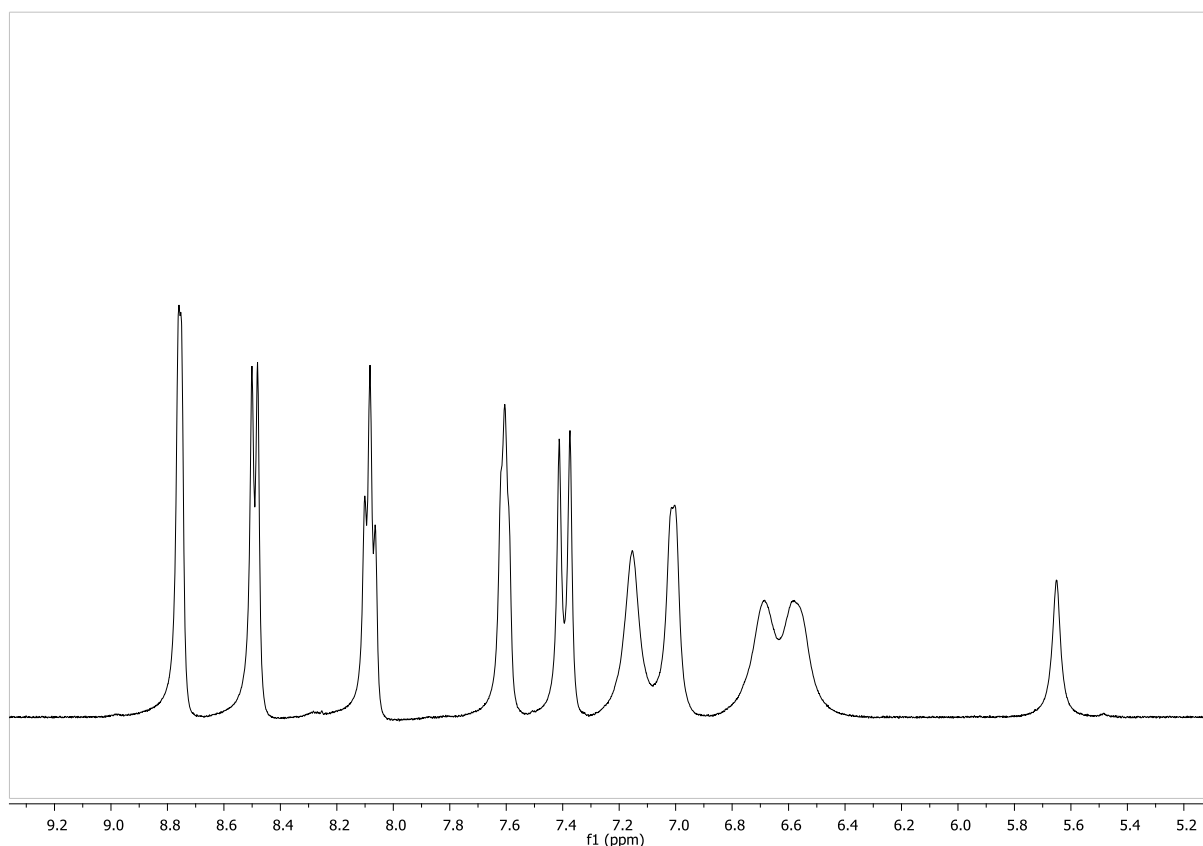


Figura 32. Spettro ^1H NMR (DMSO- d_6) del complesso 5 (espansione della regione a campi bassi).

Sulla base degli spettri $^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ HSQC e $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ HMBC, è stato possibile assegnare tutte le risonanze del complesso **5**. Infine, le analisi di massa, eseguite in modalità MALDI (Figura 33), hanno rivelato la presenza dei due picchi isotopici dello ione pseudomolecolare $[\text{M} + \text{Na}]^+$ a m/z 647 e 649, dovuti della presenza di ^{35}Cl e ^{37}Cl , e del frammento $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ a m/z 589 (Figura 34), confermando l'ipotesi strutturale.

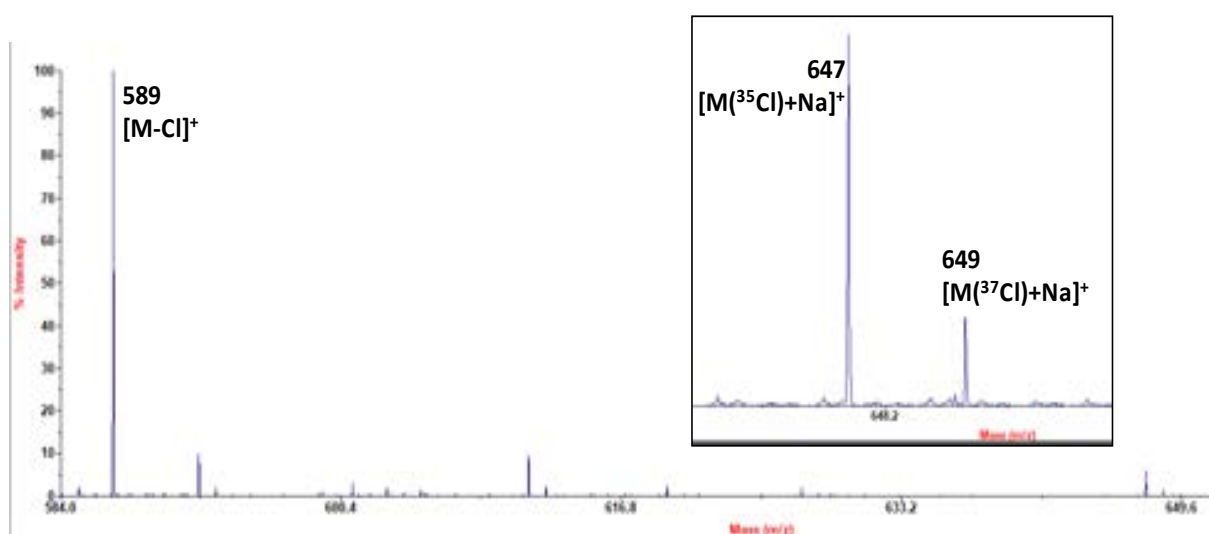


Figura 33. Spettro MALDI del complesso 5.

Una procedura simile è stata utilizzata per la sintesi del complesso **7**, utilizzando il 6-deidrogingerdione invece della curcumina (Figura 34). In questo caso, dopo 24 ore si è ottenuto un solido arancione mediante filtrazione, lavato con acqua e MeOH ed essiccato a pressione ridotta.

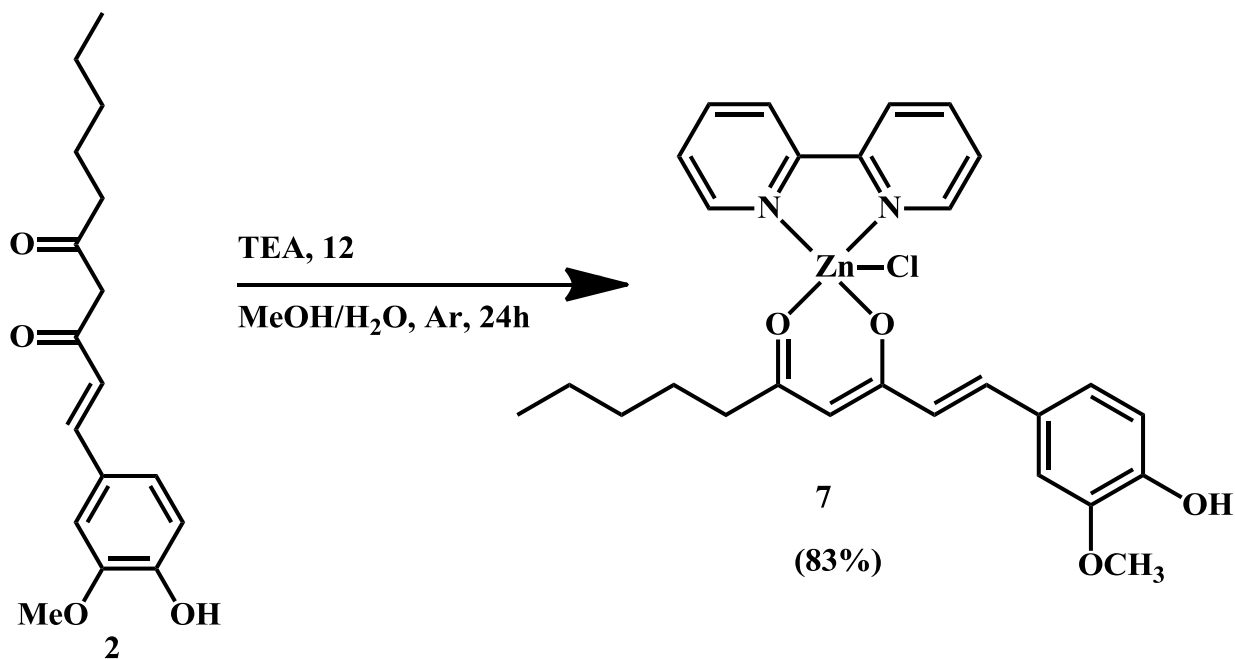


Figura 34. Sintesi del complesso 7.

L'assegnazione strutturale di **7** è stata effettuata mediante NMR mono e bidimensionale.

Lo spettro ¹H NMR di **7** (Figura 35) mostrava : 1) quattro segnali nell'intervallo 7.5-8.8 ppm relativi ai protoni dell'unità biperidinica; 2) cinque segnali nell'intervallo 6.4-7.5 ppm relativi ai protoni aromatici/olefinici del 6-deidrogingerdione; 3) il singoletto a 5.43 ppm relativo al protone del gruppo enolico; 4) l'assenza del singoletto slargato a 15 ppm indicativo del fatto che la funzionalità cheto-enolica era coinvolta nella chelazione del metallo; 5) i segnali a campi alti relativi ai protoni della catena alifatica del 6-deidrogingerdione.

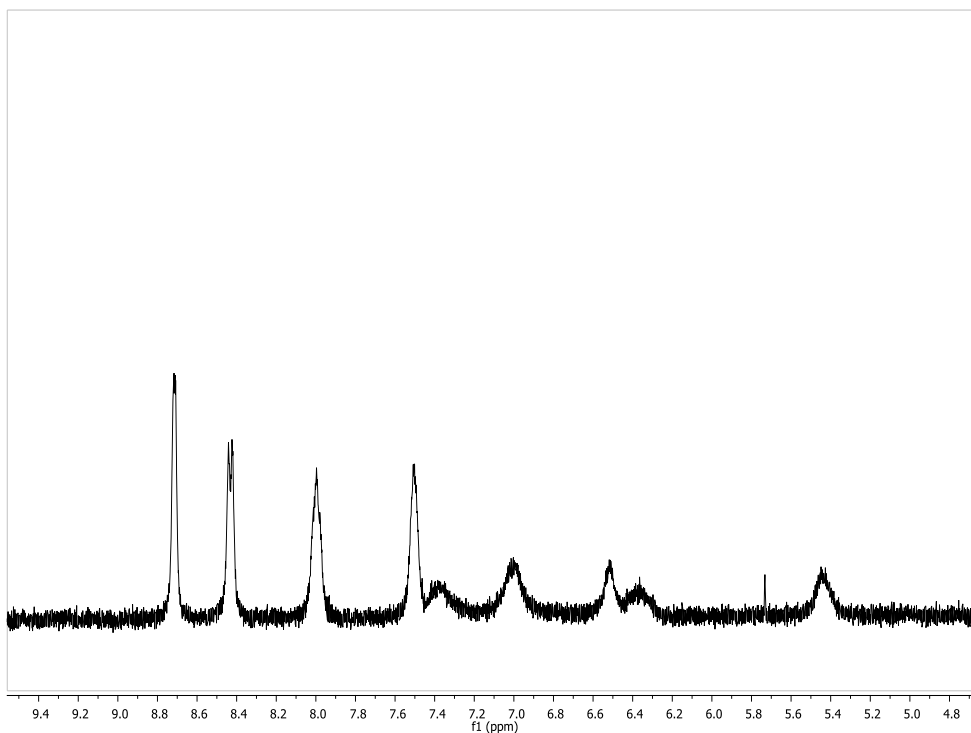


Figura 35. Spettro ¹H NMR (DMSO-d₆) del complesso 7 (espansione della regione a campi bassi).

Analizzando anche gli spettri ^1H , ^1H COSY, ^1H , ^{13}C HSQC e ^1H , ^{13}C HMBC, è stato possibile assegnare tutte le risonanze del complesso **7**.

Le analisi di massa, che sono state eseguite in modalità MALDI (Figura 36), hanno rivelato la presenza dei due picchi isotopici dello ione pseudomolecolare $[\text{M} + \text{Na}]^+$ a m/z 568 e 570, dovuti della presenza di ^{35}Cl e ^{37}Cl , e del frammento $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ a m/z 510 (Figura 36), confermando l'ipotesi strutturale.

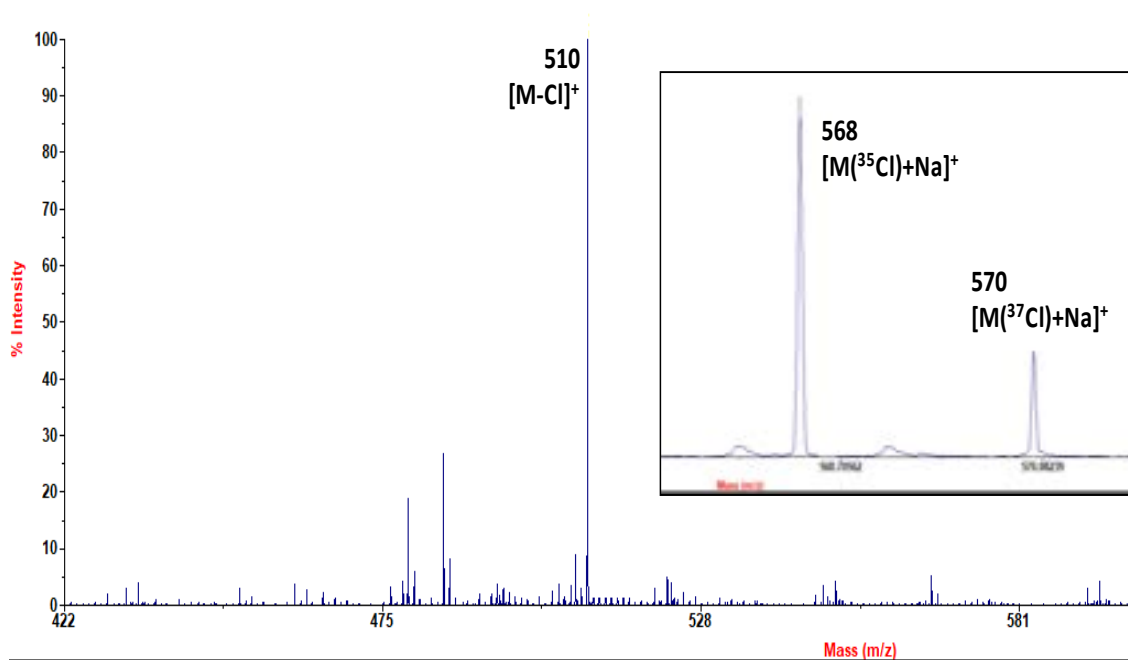


Figura 36. Spettro MALDI del complesso 7.

Un secondo set di complessi è stato preparato impiegando la più rigida fenantrolina come ligando N^N al posto della bi piridina.

Trattando ZnCl_2 con una soluzione di fenantrolina in cloroformio è stato possibile ottenere, come solido bianco, il complesso **13** in alte rese (Figura 37).

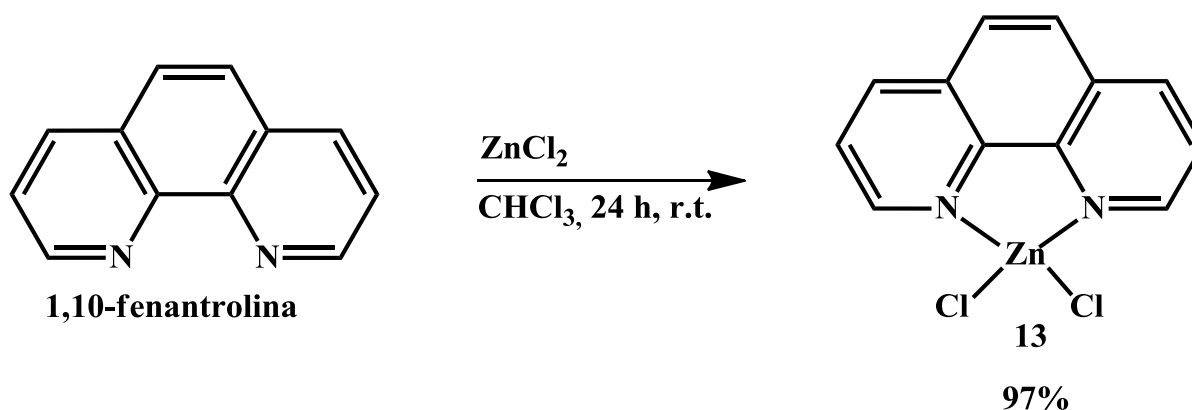


Figura 37. Sintesi del precursore 13.

L'identità del complesso **13** è stata confermata mediante confronto dei dati NMR con quelli riportati in letteratura. Per la sintesi del complesso **6** (Figura 38), la curcumina sciolta in metanolo è stata trattata prima con trietilammina e poi con una soluzione del complesso **13** in DMSO, in atmosfera di argon. Dopo 24 ore è stato isolato un solido arancione per filtrazione, lavato con metanolo e asciugato a pressione ridotta.

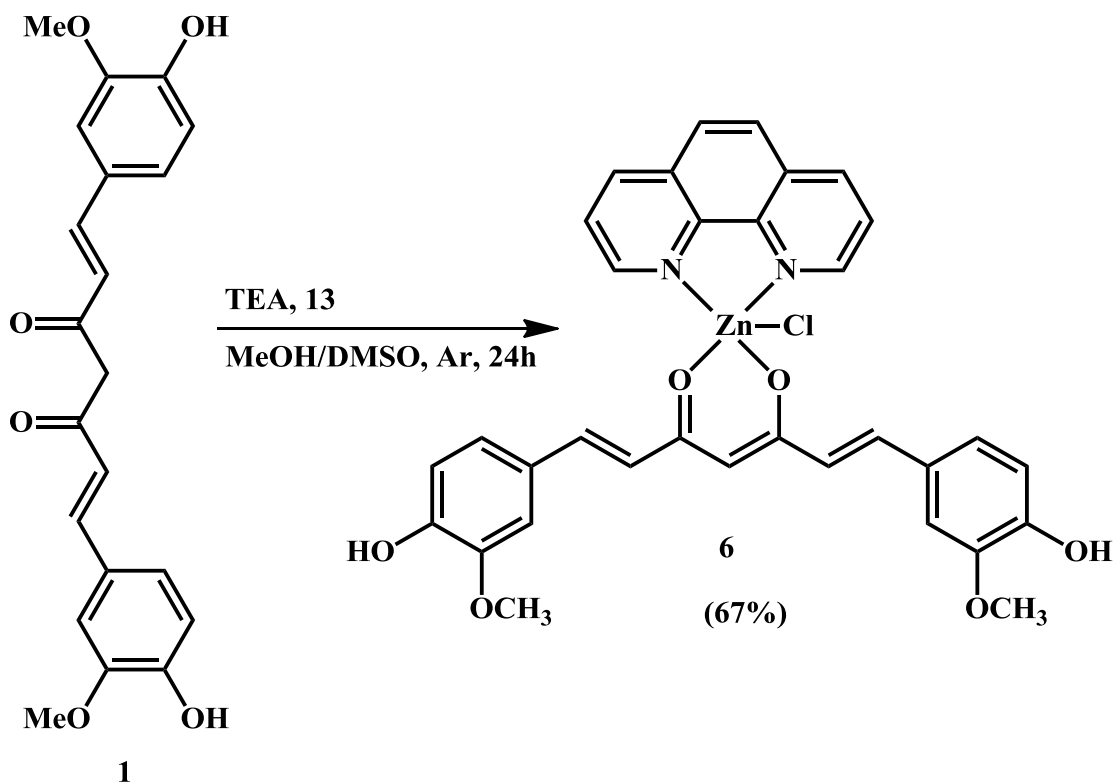


Figura 38. Sintesi del complesso 6.

L'identità del complesso **6** è stata assegnata mediante analisi degli spettri NMR mono e bidimensionali. Lo spettro ^1H NMR di **6** (Figura 39) mostrava : 1) quattro segnali nell'intervallo 8.0-9.5 ppm relativi ai protoni dell'unità di fenantrolina; 2) cinque segnali nell'intervallo 6.5-7.5 ppm relativi ai protoni aromatici/olefinici del 6-deidrogingerdione; 3) il singoletto a 5.72 ppm relativo al protone del gruppo enolico; 4) l'assenza del singoletto slargato a 15 ppm indicativo del fatto che la funzionalità cheto-enolica era coinvolta nella chelazione del metallo.

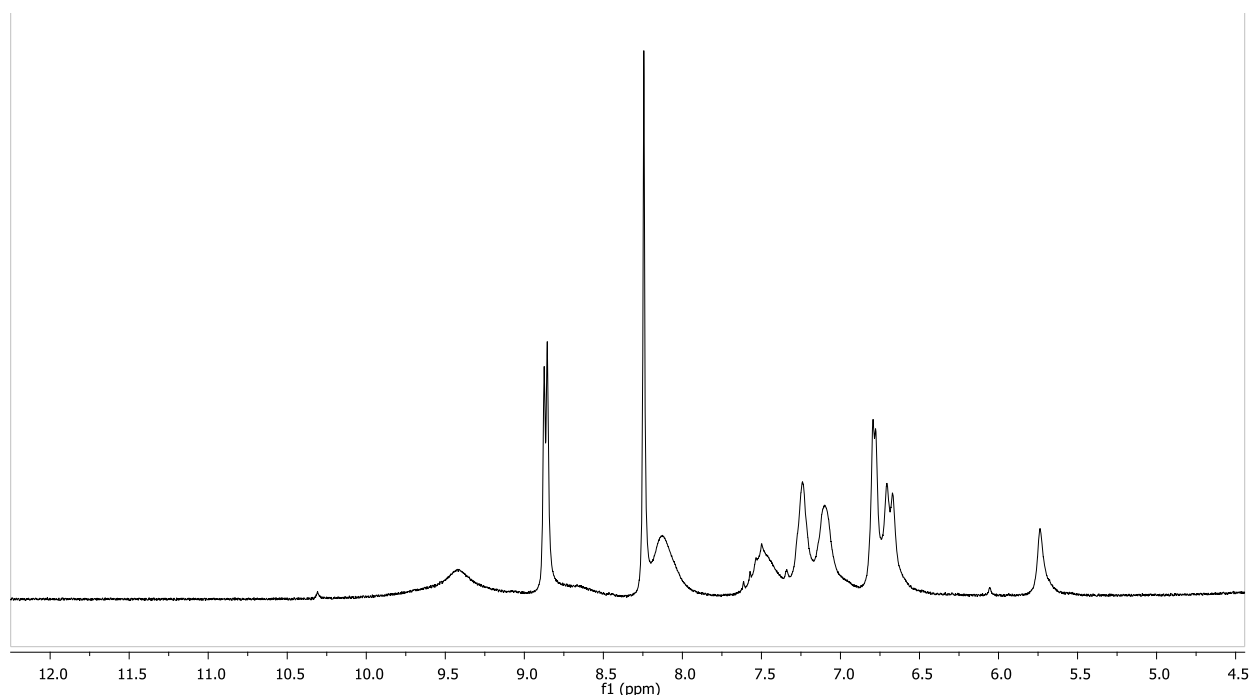


Figura 39. Spettro ^1H NMR (DMSO- d_6) del complesso 6 (espansione della regione a campi bassi).

Analizzando anche gli spettri ^1H , $^1\text{H COSY}$, ^1H , $^{13}\text{C HSQC}$ e ^1H , $^{13}\text{C HMBC}$, è stato possibile assegnare tutte le risonanze del complesso **6**.

Le analisi di massa, che sono state eseguite in modalità MALDI (Figura 40), hanno rivelato la presenza dei due picchi isotopici dello ione pseudomolecolare $[\text{M} + \text{Na}]^+$ a m/z 670 e 672, dovuti della presenza di ^{35}Cl e ^{37}Cl , e del frammento $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ a m/z 612, confermando l'ipotesi strutturale.

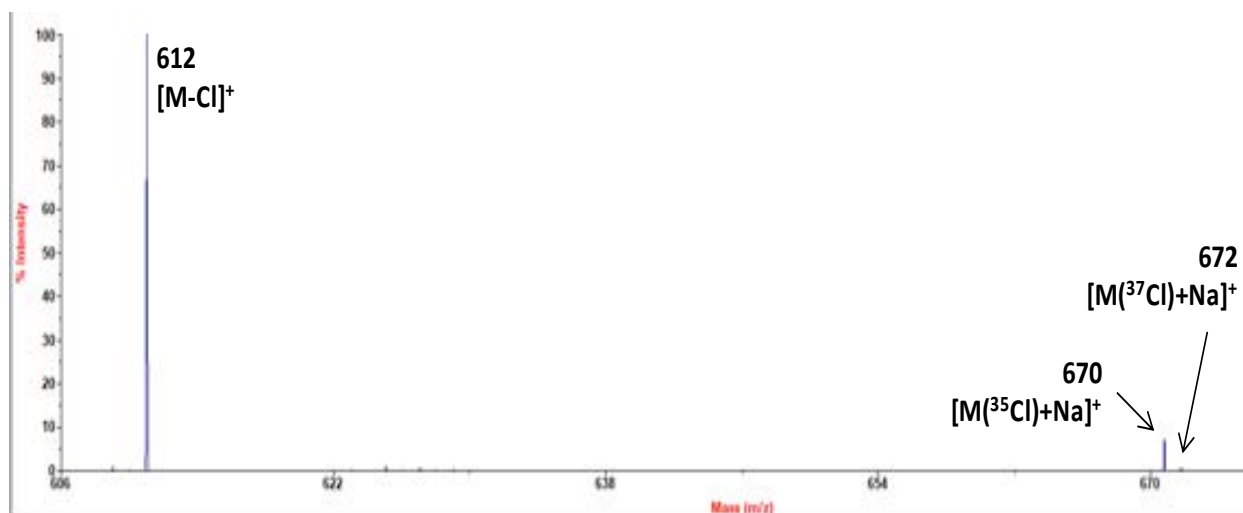


Figura 40. Spettro MALDI del complesso **6**.

Una procedura simile è stata utilizzata per la sintesi del complesso **8** (Figura 41). In breve, una soluzione di 6-deidrogingerdione in MeOH è stata trattata con trietilammina e successivamente con il complesso **13** sotto argon e a temperatura ambiente. Dopo 24 ore un solido giallo è stato isolato ed essiccato a pressione ridotta.

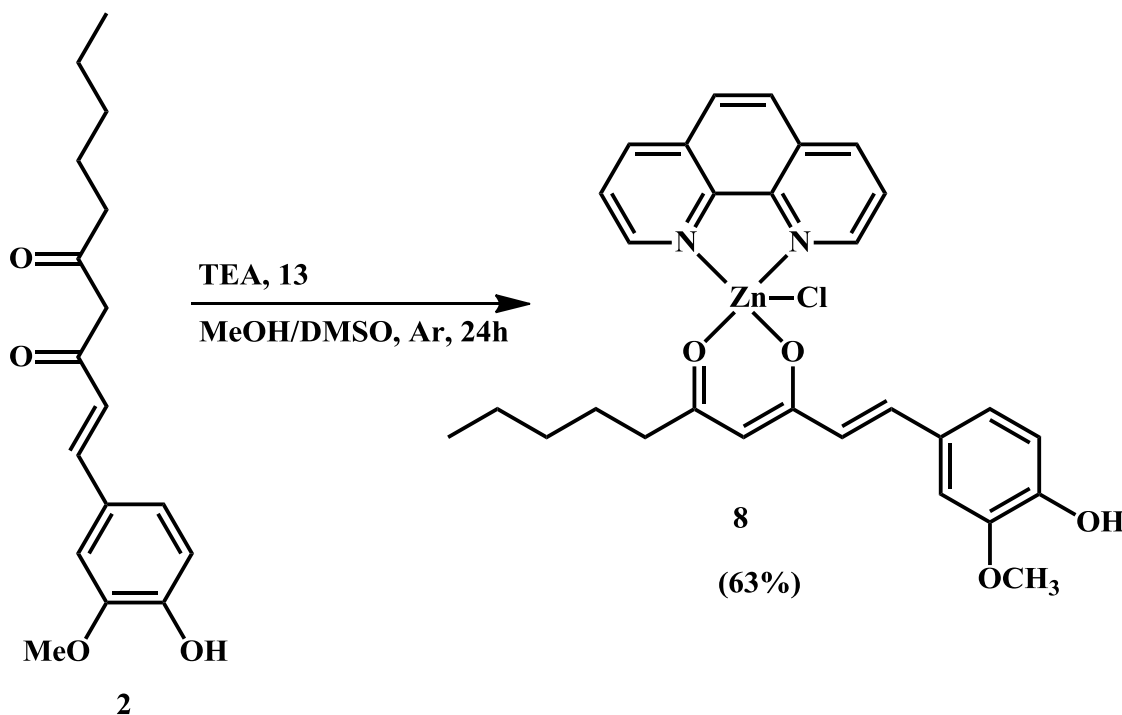


Figura 41. Sintesi del complesso **8**.

L'assegnazione strutturale di **8** è stata effettuata mediante spettroscopia NMR mono e bidimensionale.

Lo spettro ^1H NMR di **8** (Figura 42) mostrava : 1) quattro segnali nell'intervallo 8.0-9.5 ppm relativi ai protoni dell'unità di fenantrolina; 2) cinque segnali nell'intervallo 6.5-7.5 ppm relativi ai protoni aromatici/olefinici del 6-deidrogingerdione; 3) il singoletto a 5.49 ppm relativo al protone del gruppo enolico; 4) l'assenza del singoletto slargato a 15 ppm indicativo del fatto che la funzionalità cheto-enolica era coinvolta nella chelazione del metallo; 5) i segnali a campi alti relativi ai protoni della catena alifatica del 6-deidrogingerdione.

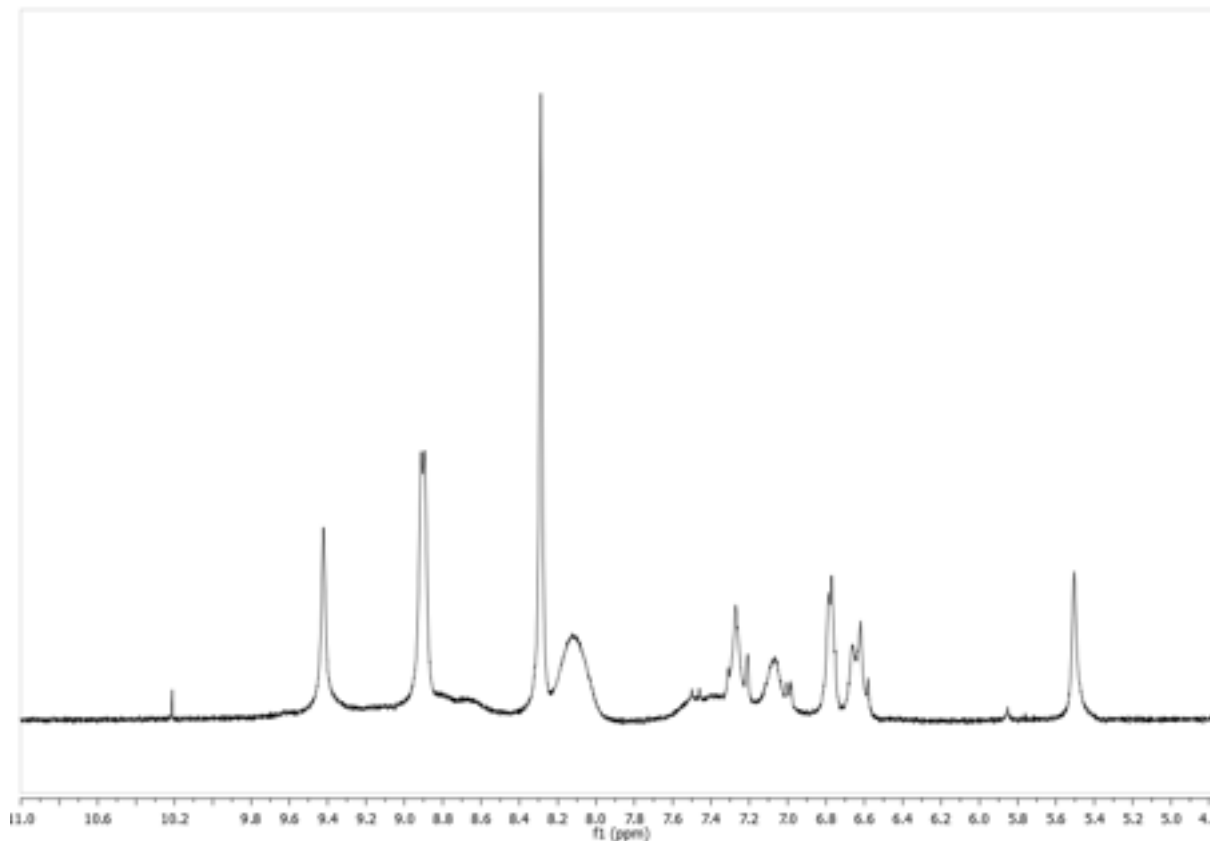


Figura 42. Spettro ^1H NMR (DMSO- d_6) del complesso **8 (espansione della regione a campi bassi).**

Analizzando anche gli spettri ^1H , ^1H COSY, ^1H , ^{13}C HSQC e ^1H , ^{13}C HMBC, è stato possibile assegnare tutte le risonanze del complesso **8**.

Le analisi di massa, che sono state eseguite in modalità MALDI (Figura 43), hanno rivelato la presenza dei due picchi isotopici dello ione pseudomolecolare $[\text{M} + \text{Na}]^+$ a m/z 572 e 574, dovuti della presenza di ^{35}Cl e ^{37}Cl , e del frammento $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ a m/z 514, confermando l'ipotesi strutturale.

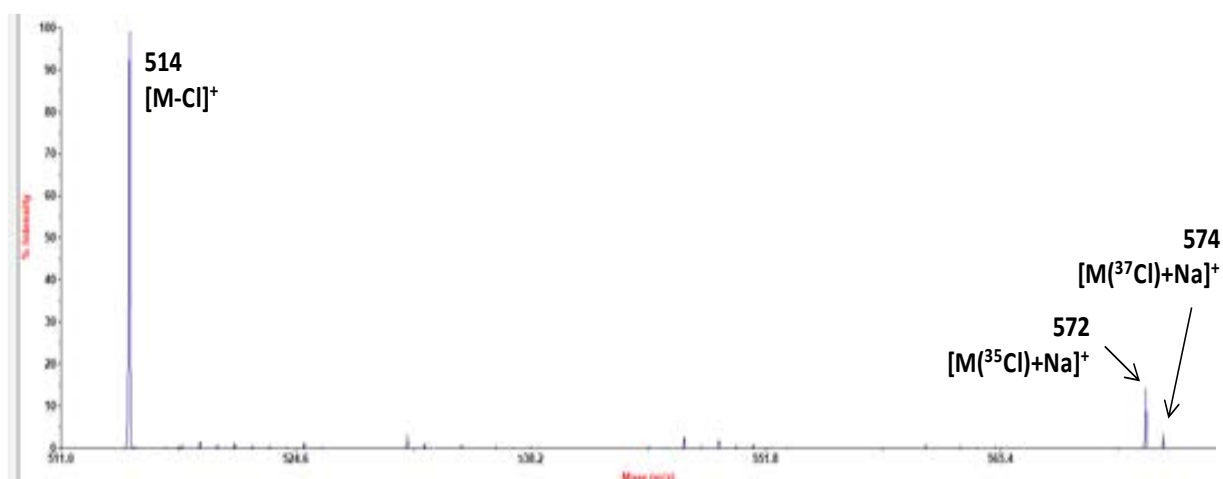


Figura 43. Spettro MALDI del complesso 8.

Per confermare l'identità della struttura dei complessi **5-8**, questi ultimi sono stati caratterizzati mediante spettroscopia a riflessione totale attenuata (ATR); gli spettri sono mostrati in Figura 44 insieme a quelli dei ligandi **12** e **13** a scopo comparativo.

Come si può osservare, la banda slargata nella regione compresa tra 3000 e 3500 cm^{-1} relativa al tipico stretching del gruppo O-H della funzionalità cheto-enolica, è assente negli spettri dei complessi **5-8**; inoltre, negli spettri dei complessi con la curcumina e il 6-deidrogeningerdione, è chiaramente visibile lo stretching C-O della funzionalità enolica rilevata a circa 1600 cm^{-1} .

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

Come già discusso nel caso dei complessi dell'iridio(III), anche le proprietà foto-fisiche dei complessi dello zinco(II) **5-8** sono state studiate mediante spettroscopia UV-vis e di emissione sia in soluzione diluite di DMSO ($1 \times 10^{-5}\text{ M}$) che su film sottile.

I dati sono riportati nella Tabella 2, insieme a quelli dei precursori **12** e **13**. Gli spettri UV-visibile di questi ultimi, registrati in soluzioni diluite, mostravano massimi di assorbimento tra i 200 e i 300 nm (Figure 45a e 46a) che subivano uno shift batocromico quando lo spettro veniva registrato su film sottile (Figure 45b e 46b), indicativo di fenomeni di aggregazione allo stato solido.

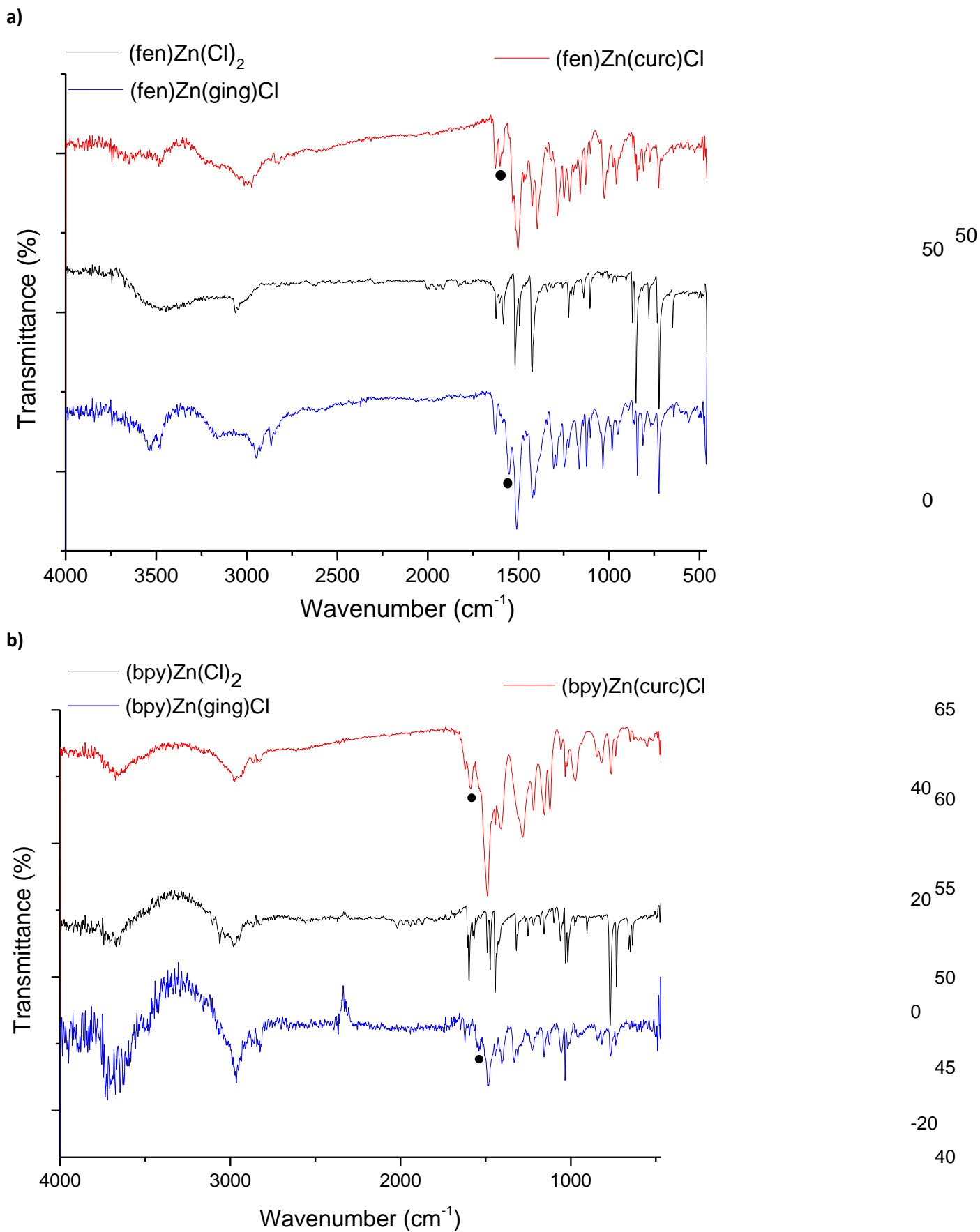


Figura 44. Spettro ATR dei complessi 6, 8 e 13 (a) e 5, 7 e 12 (b).

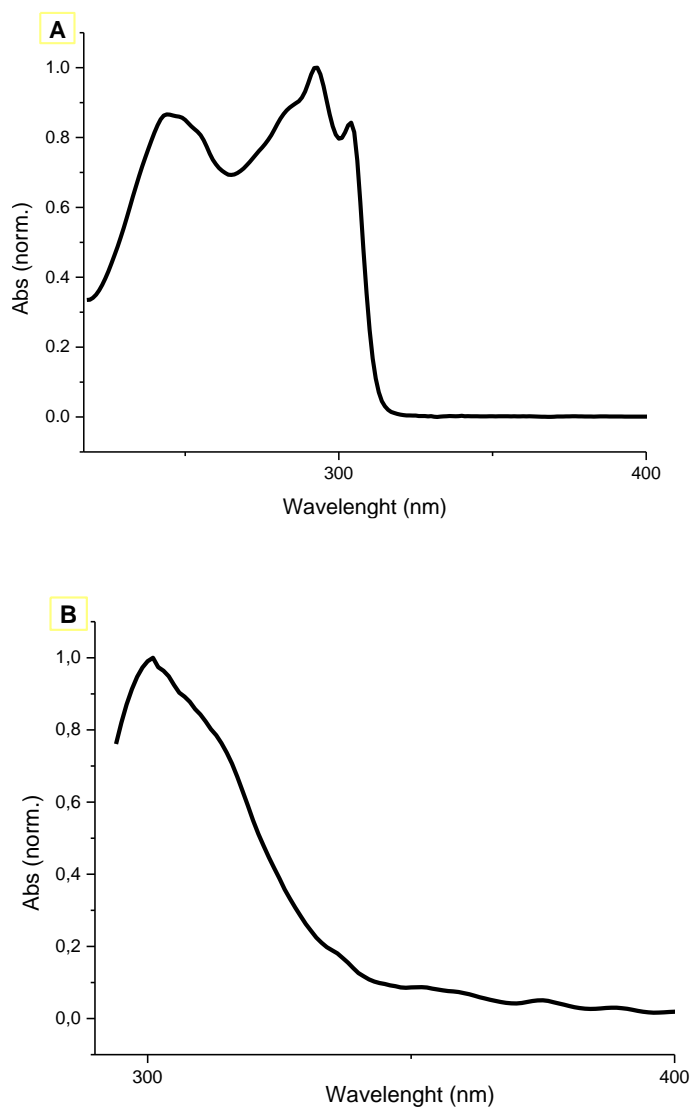


Figura 45. Spettri Uv-vis del complesso 12 in soluzioni diluite di H₂O (A) e su film sottile (B)

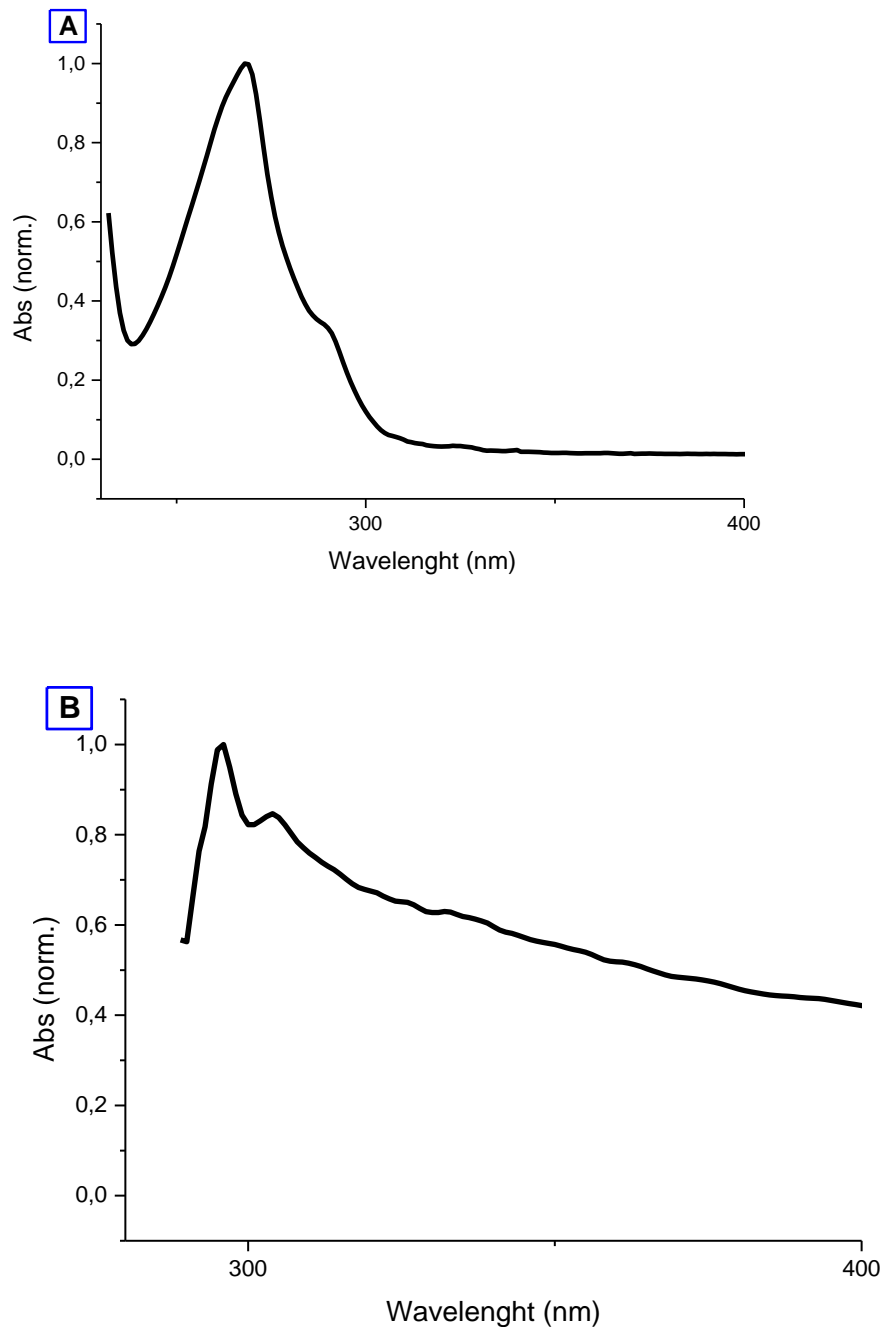


Figura 46. Spettri Uv-vis del complesso 13 in soluzioni diluite di H₂O (A) e su film sottile (B)

Per quanto concerne i complessi **5-8**, i profili di assorbimento risultano più complessi rispetto ai loro precursori **12** e **13**, con massimi di assorbimento compresi nella regione tra 300-500 nm, attribuibili alle transizioni che coinvolgono i ligandi **1-2** (Figure 47-50).

Gli spettri di emissione hanno mostrato massimi centrati a 520 e 523 nm per i complessi con la curcumina **5** e **6**, spostati nel blu rispetto al ligando **1** (535 nm); questo spostamento si è dimostrato meno evidente nel caso dei complessi con il 6-deidrogingerdione **7** e **8**.

Degno di nota è l'aumento delle rese quantiche di fluorescenza misurate nel caso dei complessi con la curcumina **5** e **6** (64.4% e 78.0%, rispettivamente) rispetto al ligando **1** (34.8%); questo effetto non è stato

osservato nel caso dei complessi con 6-deidrogingerdione **7** e **8**, per i quali le rese quantiche di fluorescenza erano paragonabili a quelle del ligando **2** (14.0%).

Gli spettri UV-vis e di emissione dei complessi **5-8** registrati su film sottile (Figure 47B-50B) hanno indicato un apprezzabile shift batocromico dei massimi di assorbimento e emissione rispetto agli spettri ottenuti in soluzione, suggerendo l'aggregazione di questi complessi allo stato solido.

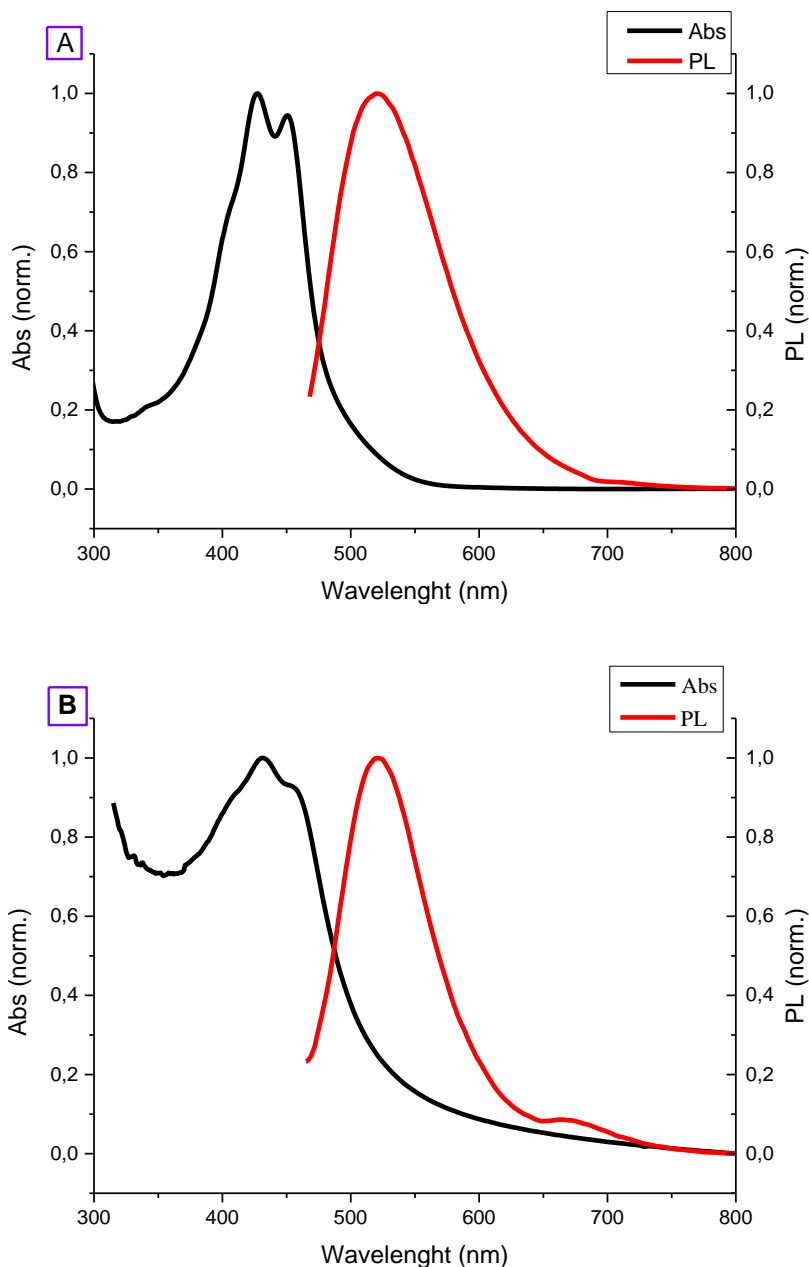


Figura 47. Spettri Uv-vis del complesso 5 in soluzioni diluite di DMSO (A) e su film sottile (B)

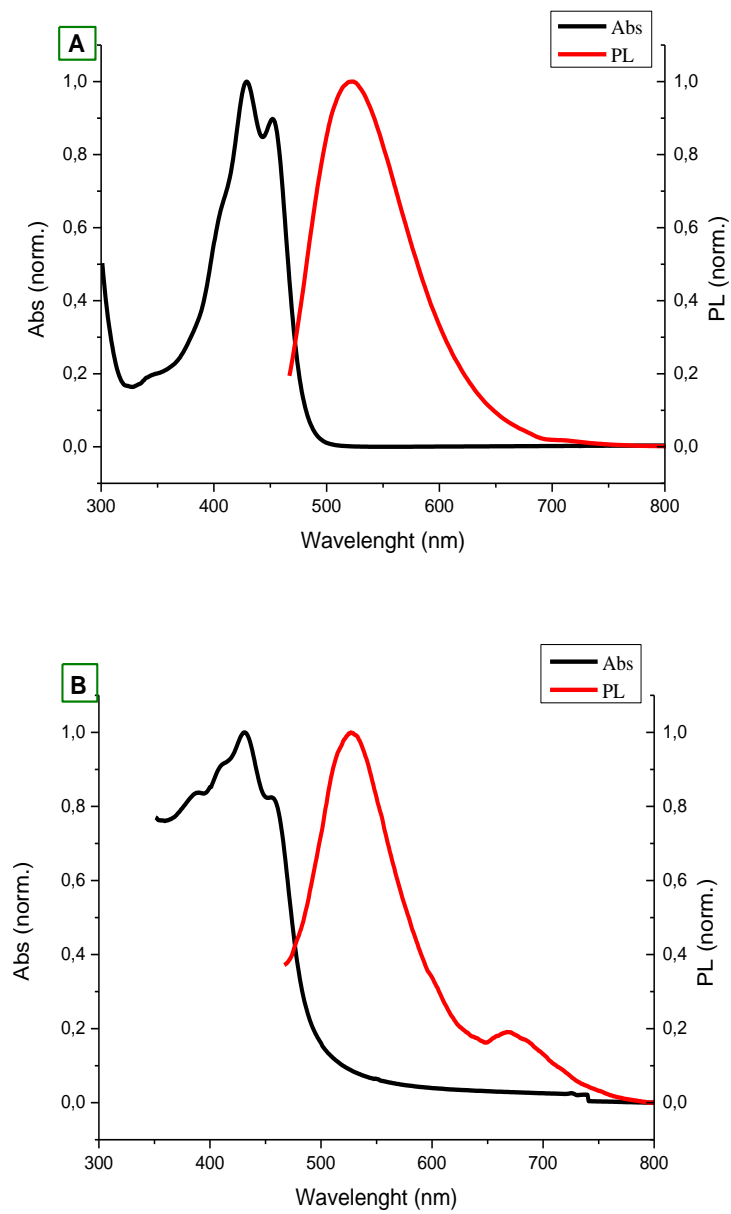


Figura 48. Spettri Uv-vis del complesso 6 in soluzioni diluite di DMSO (A) e su film sottile (B)

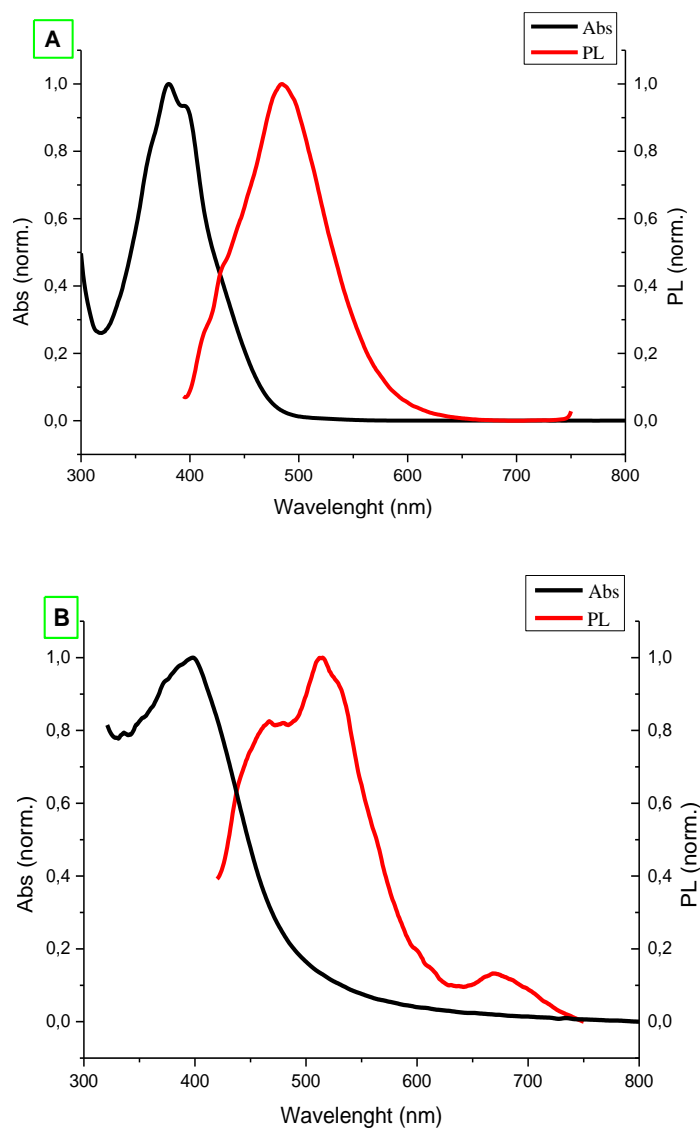


Figura 49. Spettri Uv-vis del complesso 7 in soluzioni diluite di DMSO (A) e su film sottile (B)

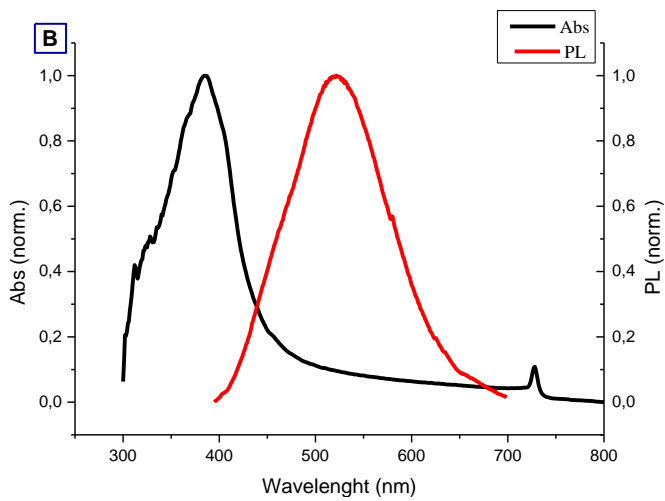
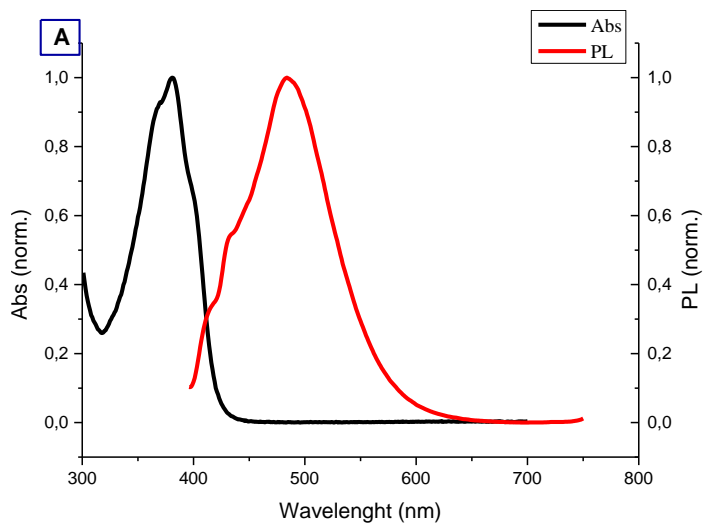


Figura 50. Spettri Uv-vis del complesso 8 in soluzioni diluite di DMSO (A) e su film sottile (B)

Tabella 2. Dati foto-fisici dei complessi 5-8 e dei precursori 12-13.

Composto	UV-vis		PL	Φ	UV-vis	PL	E_g^{opt} , eV
	λ_{max} , nm ($\log \epsilon$, $M^{-1}cm^{-1}$)	M	λ_{em} , nm (λ_{ecc})	(λ_{ecc}) ^b	λ_{max} , nm	λ_{em} , nm (λ_{ecc})	
	SOLUZIONE ^a				FILM ^c		
5	400 (sh), 427 (4.58), 451 (4.62)		520 (451)	64.4% (451)	407 (sh), 431, 460 (sh)	523 (460)	2.28
6	405 (sh), 429 (4.65), 452 (4.61)		523 (452)	78.0% (452)	388, 410 (sh), 431, 456	527, 670 (456)	2.55
7	362 (sh), 381 (4.48), 397 (sh)		485 (397)	13.8% (397)	370 (sh), 385 (sh), 398	468, 515, 670 (398)	2.60
8	365 (sh), 381 (4.46), 403 (sh)		484 (381)	3.0% (381)	384	522 (384)	2.92
12^d	244 (4.22), 255 (sh), 285 (sh), 292 (4.30), 304 (4.25)	/	/	/	300, 315 (sh), 336 (sh), 350 (sh),	/	/
13^d	268 (4.38), 290 (sh)	/	/	/	295, 304	/	/

^a Determinato in soluzioni diluite in dimetilsolfossido (1×10^{-5} M); ^b determinato relativamente alla fluoresceina ($\Phi = 0,9$ in una soluzione 0,1 M di NaOH); ^c determinato su film sottile, determinato in soluzioni diluite di acqua (1×10^{-5} M);

3 Conclusioni

L'attività di ricerca del DSC – UniNA è rivolta alla progettazione, sintesi e caratterizzazione di materiali bio-ispirati fotoluminescenti da utilizzare in dispositivi OLED più sostenibili. In particolare, nell'ambito del PAR 2017 sono state testate le potenzialità della curcumina (**1**) e del 6-deidrogingerdione (**2**) come ligandi β -dichetonici di origine naturale nei complessi dell'iridio(III) **3** e **4** e nei complessi dello zinco (II) **5-8**.

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

Sia i ligandi che i relativi complessi dell'iridio(III) e 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 sia in soluzioni diluite che su film sottile, mediante spettroscopia UV-visibile e di emissione. Ne è emerso che tutti i complessi presentano un'emissione verde (da 480 a 524 nm) e efficienze quantiche fino all'1.7% per i complessi di iridio e fino al 78% per i complessi dello zinco.

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

4 Riferimenti bibliografici

1. 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. Juan Yao, Chunpo Ge, Dongzhu Duan, Baoxin Zhang, Xuemei Cui, Shoujiao Peng, Yaping Liu, and Jianguo Fang, J. Agric. Food Chem. 2014; 62, 5507–5518.
5. Lei He, Lian Duan, Juan Qiao, Guifang Dong, Liduo Wang, and Yong Qiu, Chem. Mater. 2010; 22, 3535–3542 3535.
6. Frederick J. Coughlin, Michael S. Westrol, Karl D. Oyler, Neal Byrne, Christina Kraml, Eli Zysman-Colman, Michael S. Lowry, and Stefan Bernhard. Inorg. Chem. 2008; 47, 2039-2048.
7. Daniela Pucci, Alessandra Crispini, Bárbara Sanz Mendiguchía, Sante Pirillo, Mauro Ghedini, Sabrina Morelli and Loredana De Bartolo. Dalton Trans., 2013; 42, 9679.

5 Abbreviazioni ed acronimi

ESI-MS	electrospray ionization-mass spectrometry
MALDI	matrix-Assisted Laser Desorption Ionization
ATR	attenuated total reflectance
NMR	nuclear magnetic resonance
COSY	correlation spectroscopy
HSQC	heteronuclear single quantum coherence spectroscopy
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation spectroscopy
NOESY	nuclear Overhauser effect spectroscopy
HOESY	heteronuclear nuclear Overhauser effect spectroscopy
OLED	organic light emitting diode
Acac	acetilacetone
Ppy	2'-fenilpiridina
Phen	1,10 fenantrolina
Bpy	2,2' biperidina
DMF	N,N-dimetilformammide
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 Dr Paola Manini, responsabile dell'attività di ricerca, dal Dr Alessandro Pezzella, dalla Dr Valeria Lino e dalla Dr Carmela Tania Prontera.

La **Dr Paola Manini** ha conseguito la laurea in Chimica presso l'Università di Napoli Federico II nel 1997. Nel 2002 ha conseguito il dottorato di ricerca in Scienze Chimiche sempre presso la stessa Università discutendo una tesi sulla reattività di neurotrasmettitori monoamminici con aldeidi di rilevanza biologica. Dal 2002 al 2006 è risultata vincitrice di borse di studio da parte dell'Associazione Italiana per la Ricerca sull'Anemia di Fanconi (A.I.R.F.A.), del Ministero della Sanità e del Ministero dell'Università e della Ricerca, e di un assegno di ricerca presso il Dipartimento di Chimica Organica e Biochimica dell'Università di Napoli Federico II. Dal 2006 è ricercatrice confermata presso il Dipartimento di Scienze Chimiche (prima Dipartimento di Chimica Organica e Biochimica).

L'attività scientifica della Dr Manini è documentata da 58 pubblicazioni (H-index 19, >800 citazioni) comprendenti articoli originali su riviste internazionali, 5 review, tre capitoli di libro e due commenti, e da più di 50 comunicazioni a convegni sia nazionali che internazionali.

L'attività di ricerca del gruppo della Dr Manini può essere suddivisa secondo tre tematiche principali, una riguardante il design e la sintesi di materiali elettroluminescenti per applicazioni in dispositivi OLED, una riguardante lo sviluppo di procedure innovative per la sintesi di composti eterociclici di interesse nell'organo-elettronica, e un'altra riguardante il design, la sintesi e la caratterizzazione di nuovi materiali ispirati alle melanine di potenziale interesse nell'organo-elettronica.

Il **Dr Alessandro Pezzella** consegue il Ph.D. in Chimica nel 1997 sotto la direzione del Professor G. Prota all'Università di Napoli Federico II. Nel 1999 consegue la laurea in Farmacia e nel 2004 in Matematica. Dal 1999 è ricercatore presso il Dipartimento di Chimica Organica e Biochimica dell'Università di Napoli Federico II. La sua attività di ricerca verte sulla polimerizzazione dei diidrossindoli in relazione ai processi pigmentari dei mammiferi e sullo studio dei processi ossidativi associati a patologie neurodegenerative. Più di recente lavora alla ideazione e sviluppo di dispositivi optoelettronici "bioispirati". Nell'insieme di questi studi rientrano lo sviluppo di protocolli di coating, la prima deposizione di film eumelanici con tecnologia MAPLE e lo sviluppo di materiali ibridi organico inorganico basati su eumelanine e silicio poroso o biossido di titanio.

La sua attività di ricerca è raccolta in oltre 100 pubblicazioni (H index 28, >2000 citazioni) inclusi brevetti nazionali ed internazionali, articoli, reviews e capitoli di libri.

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

La **Dr Carmela Tania Prontera** è laureata in scienze chimiche e svolge attualmente il dottorato di ricerca in scienze chimiche presso il dipartimento di scienze chimiche dell'Università di Napoli Federico II sotto la supervisione della Dr Paola Manini. La sua attività di ricerca è inerente allo sviluppo di procedure sintetiche per la fabbricazione di dispositivi OLED eco- e bio-compatibili.