



Ricerca di Sistema elettrico

I Triazatruxeni quali nuovi materiali organici per applicazioni in dispositivi OLED: sintesi, caratterizzazione e relazione struttura-proprietà

P. Manini, V. Criscuolo, E. Picardi, L. Leone, M. G. Aufiero



Università degli Studi di Napoli Federico II

Report RdS/PAR2013/064

I TRIAZATRUXENI QUALI NUOVI MATERIALI ORGANICI PER APPLICAZIONI IN DISPOSITIVI OLED: SINTESI, CARATTERIZZAZIONE E RELAZIONE STRUTTURA-PROPRIETA'

P. Manini, V. Criscuolo, L. Leone, M.G. Aufiero (Università di Napoli Federico II, Dipartimento di Scienze chimiche) 

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Razionalizzazione e risparmio nell'uso dell'energia elettrica

Progetto: Risparmio di energia elettrica nei settori: Civile, industria e servizi

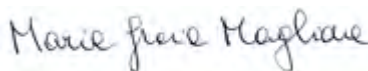
Obiettivo: Sviluppo di prodotti efficienti per l'illuminazione - Materiali e componenti utilizzati per l'emissione e la trasmissione della luce

Responsabile del Progetto: Ilaria Bertini, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "I triazatruxeni quali nuovi materiali organici per applicazioni in dispositivi OLED"

Responsabile scientifico ENEA: Maria Grazia Magliane



Responsabile scientifico Dip. Scienze Chimiche – Univ. Napoli "Federico II": Paola Manini

Ringraziamenti:

Si ringrazia il Prof. Orlando Crescenzi per i calcoli teorici.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 SINTESI E ISOLAMENTO DEI TATS SIMMETRICO E ASIMMETRICO DELLE SERIE 1-5.....	5
2.2 CARATTERIZZAZIONE NMR E LDI-MS DEI TATS SIMMETRICO E ASIMMETRICO DELLA SERIE 1-5	6
2.3 PROPRIETÀ FOTO-FISICHE DEI TATS SIMMETRICO E ASIMMETRICO DELLE SERIE 1-4	11
2.4 COMPORTAMENTO TERMICO E DI AUTO-AGGREGAZIONE IN SOLUZIONE DEI TATS SIMMETRICO E ASIMMETRICO DELLE SERIE 1-4	11
3 CONCLUSIONI.....	14
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	18
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	19
6 CURRICULUM SCIENTIFICO DELLA DR MANINI E DEL SUO GRUPPO DI RICERCA.....	20

Sommario

Nell'ambito della ricerca sui diodi organici ad emissione di luce (OLED) l'attenzione si sta via via focalizzando sul design di nuove molecole organiche da utilizzare come strato attivo elettroluminescente in grado di dare dispositivi con caratteristiche sempre migliori in termini di efficienza e intensità della radiazione emessa.

Recentemente particolare attenzione è stata rivolta ai triazatruxeni (TAT) non solo per la loro elevata mobilità di carica [1] e per la loro tendenza a formare film sottili stabili, ma soprattutto per il loro impiego quale building-block planare per la sintesi di strutture oligomeriche ad elevata simmetria di tipo "star-shaped" di potenziale interesse per la realizzazione di OLED [2], celle solari [3], transistor ad effetto di campo (OFET) [4], batterie e condensatori, e sensori [5].

I risultati degli esperimenti preliminari condotti nel precedente accordo tra ENEA e il Dipartimento di Scienze Chimiche (annualità 2013) avevano permesso di sintetizzare e caratterizzare spettroscopicamente sia l'esametossi-TAT a simmetria C_3 che il suo isomero asimmetrico, e di mettere in evidenza delle significative differenze tra le proprietà optoelettroniche dei due isomeri.

Esperimenti condotti su diverse tipologie di dispositivi OLED realizzati con i due TATs quale strato attivo elettroluminescente avevano mostrato un buon funzionamento del dispositivo realizzato con l'isomero asimmetrico, anche se con prestazioni non molto elevate; gli stessi dispositivi realizzati con il TAT simmetrico, invece, non avevano funzionato, confermando le diverse proprietà esibite dai due isomeri.

Nonostante la bassa efficienza dei dispositivi OLED ottenuti, l'interesse verso i TATs asimmetrici rimane ugualmente molto elevato se si considera che dispositivi realizzati coniugando TATs simmetrici, quindi non elettroluminescenti, con polifluoreni o policarbazoli avevano fornito delle prestazioni eccellenti.

Sulla base di tali osservazioni, quindi, il lavoro sperimentale relativo all'annualità 2014 dell'accordo tra ENEA e il Dipartimento di Scienze Chimiche è stato basato sulla sintesi e caratterizzazione di TATs simmetrici e asimmetrici variamente funzionalizzati, e sullo studio dell'effetto dei sostituenti sulle loro proprietà optoelettroniche, sul loro comportamento termico, e sulla loro tendenza ad auto-aggregarsi in soluzione.

1 Introduzione

Il Progetto di collaborazione tra il gruppo di ricerca della Dott.ssa Manini del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II e ENEA ha come obiettivo la sintesi e caratterizzazione di triazatruxeni (TAT) a simmetria C_3 e asimmetrici, variamente funzionalizzati per studiare l'influenza dei sostituenti sulle loro proprietà optoelettroniche, sul loro comportamento termico, e sulla loro tendenza ad auto-aggregarsi in soluzione. I TATs preparati dal Dip. di Scienze Chimiche saranno successivamente utilizzati da ENEA per realizzare e caratterizzare dispositivi OLED innovativi.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sintesi e isolamento dei TATs simmetrico e asimmetrico delle serie 1-5

La prima parte del lavoro sperimentale ha riguardato la sintesi di TATs variamente funzionalizzati; in particolare sono stati preparati i TATs simmetrico e asimmetrico funzionalizzati con gruppi metossilici (serie 1), benzilici (serie 2 e 3), acetossilici (serie 4) e ossidrilici (serie 5).

Per la sintesi è stata seguita una procedura precedentemente messa a punto dal gruppo di ricerca della Dott.ssa Manini e riportata in letteratura [6]. In particolare, trattando derivati idrossi- e/o diidrossiindolici elettronricchi con persolfato di sodio in mezzo acquoso acido e a temperatura ambiente è possibile ottenere in un unico stadio i due TAT isomerici, il primo caratterizzato da una simmetria di tipo C_3 e il secondo asimmetrico. In alcuni casi i TAT così ottenuti, a causa della loro elevata insolubilità, sono stati sottoposti a *N*-alchilazione con 1-bromoundecano/KOH in dimetilsolfossido (DMSO) anidro sotto flusso di argon. Qui di seguito i dettagli delle procedure seguite per i TATs sintetizzati.

Sintesi TATs serie 1

Il 5,6-dimetossiindolo, disponibile in commercio, è stato fatto reagire con il persolfato di sodio in tampone fosfato 0.1 M a pH 3 sotto vigorosa agitazione e a temperatura ambiente. La reazione ha fornito dopo 5 minuti i due TAT isomerici **1aNH** e **1bNH**, il primo caratterizzato da una simmetria di tipo C_3 e il secondo asimmetrico, isolati in miscela mediante centrifugazione (Figura 1). Al fine di migliorare la loro solubilità, la miscela dei due TATs è stata sottoposta ad *N*-alchilazione con 1-bromoundecano/KOH in DMSO anidro sotto flusso di argon (Figura 1). Dopo 18 ore, la miscela di reazione è stata estratta con cloroformio ed una soluzione acquosa di HCl 1.5 M, anidrificata e sottoposta a separazione cromatografica su gel di silice. Questo ha permesso di ottenere i due TAT **1a** e **1b** per la prima volta in forma pura ed in rese soddisfacenti.

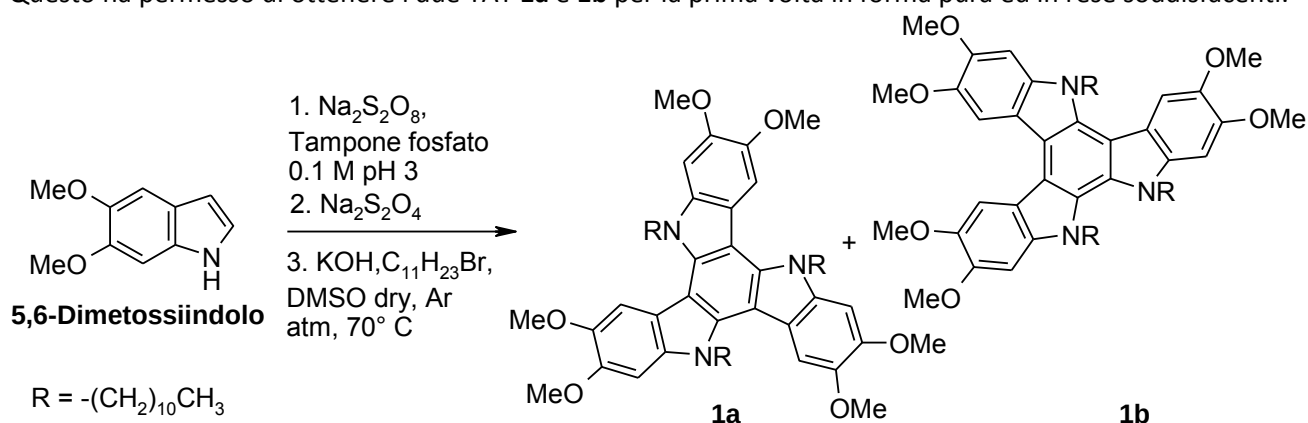


Figura 1. Sintesi dei TATs **1a** e **1b**.

Sintesi TATs serie 2 e 3

Il 5,6-dibenzilossiindolo, disponibile in commercio, è stato fatto reagire con il persolfato di sodio in tampone fosfato 0.1 M a pH 3 sotto vigorosa agitazione e a temperatura ambiente. La reazione ha fornito dopo 30 minuti i due TAT isomerici **2a** e **2b**, il primo caratterizzato da una simmetria di tipo C_3 e il secondo asimmetrico, isolati in forma pura mediante centrifugazione seguita da cromatografia su gel di silice (Figura

2). Al fine da migliorare la loro solubilità, i due TATs sono stati sottoposti separatamente ad *N*-alchilazione con 1-bromoundecano/KOH in DMSO anidro sotto flusso di argon (Figura 2). Dopo 18 ore, le due miscele di reazione sono state estratte con cloroformio ed una soluzione acquosa di HCl 1.5 M, anidificate e sottoposte a purificazione cromatografica su gel di silice. Questo ha permesso di ottenere i due TAT **3a** e **3b** in rese soddisfacenti.

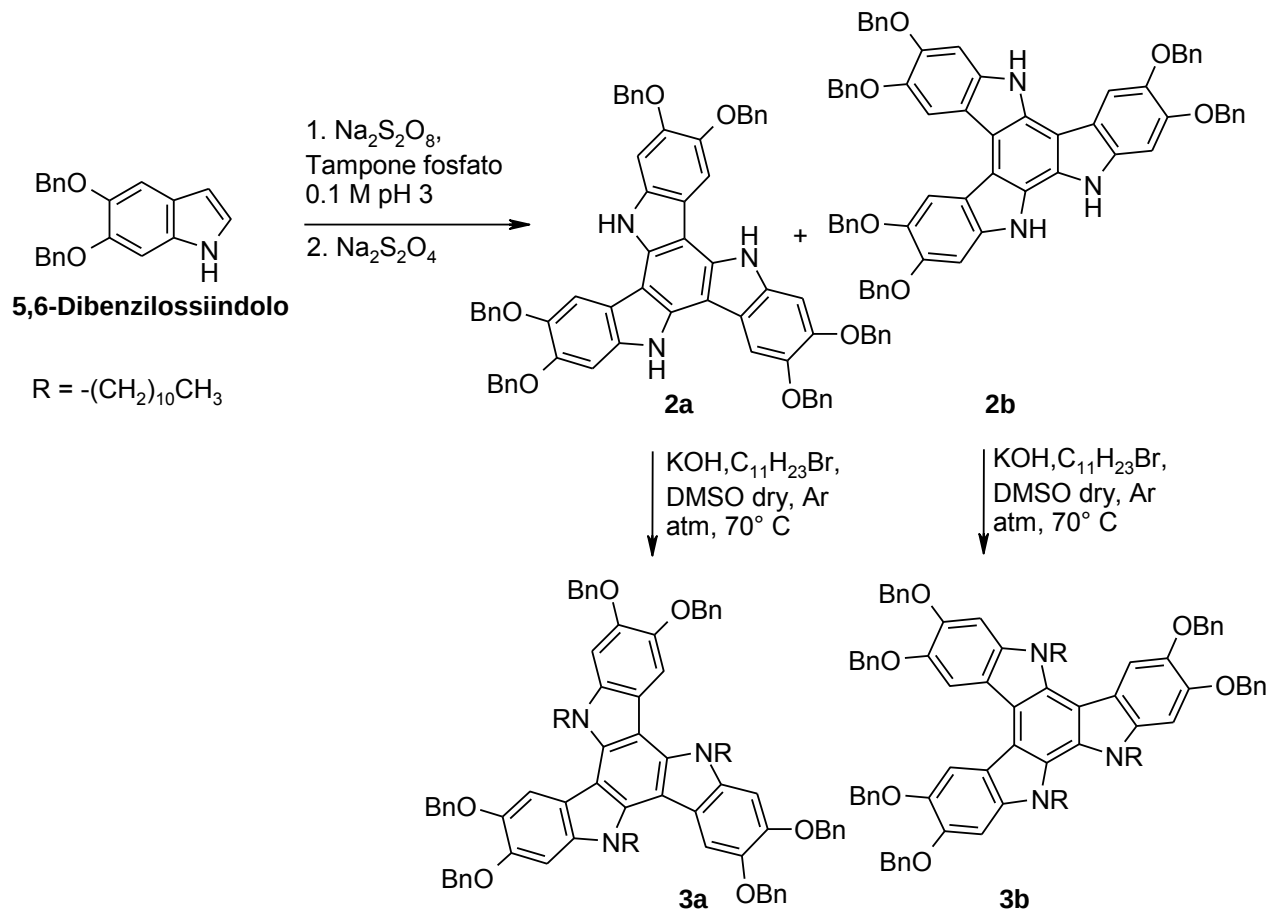


Figura 2. Sintesi dei TATs **2a**, **2b**, **3a** e **3b**.

Sintesi TATs serie 4 e 5

Il 6-idrossiindolo, disponibile in commercio, è stato fatto reagire con il persolfato di sodio in tampone fosfato 0.1 M a pH 3 sotto vigorosa agitazione e a temperatura ambiente. La reazione ha fornito dopo 10 minuti i due TAT isomerici **5a** e **5b**, il primo caratterizzato da una simmetria di tipo C_3 e il secondo asimmetrico, isolati in miscela mediante centrifugazione (Figura 3). Per ottenere in forma pura i due TATs, il precipitato ottenuto dopo centrifugazione è stato sottoposto ad acetilazione con anidride acetica e piridina. La miscela è stata quindi evaporata a pressione ridotta e sottoposta a cromatografia su gel di silice per dare i TATs **4a** e **4b** in forma pura. Successivamente **4a** e **4b** sono stati deacetilati separatamente con *tert*-butanolo in metanolo anidro in atmosfera di argon per dare **5a** e **5b** in forma pura.

2.2 Caratterizzazione NMR e LDI-MS dei TATs simmetrico e asimmetrico delle serie 1-5

I TATs ottenuti sono stati tutti caratterizzati spettroscopicamente mediante risonanza magnetica nucleare (NMR) al protone e al carbonio, mono- e bidimensionale, e mediante spettrometria di massa realizzata in modalità *laser desorption ionization* (LDI-MS).

Qui di seguito nelle Figure 4-12 sono riportati gli spettri registrati.

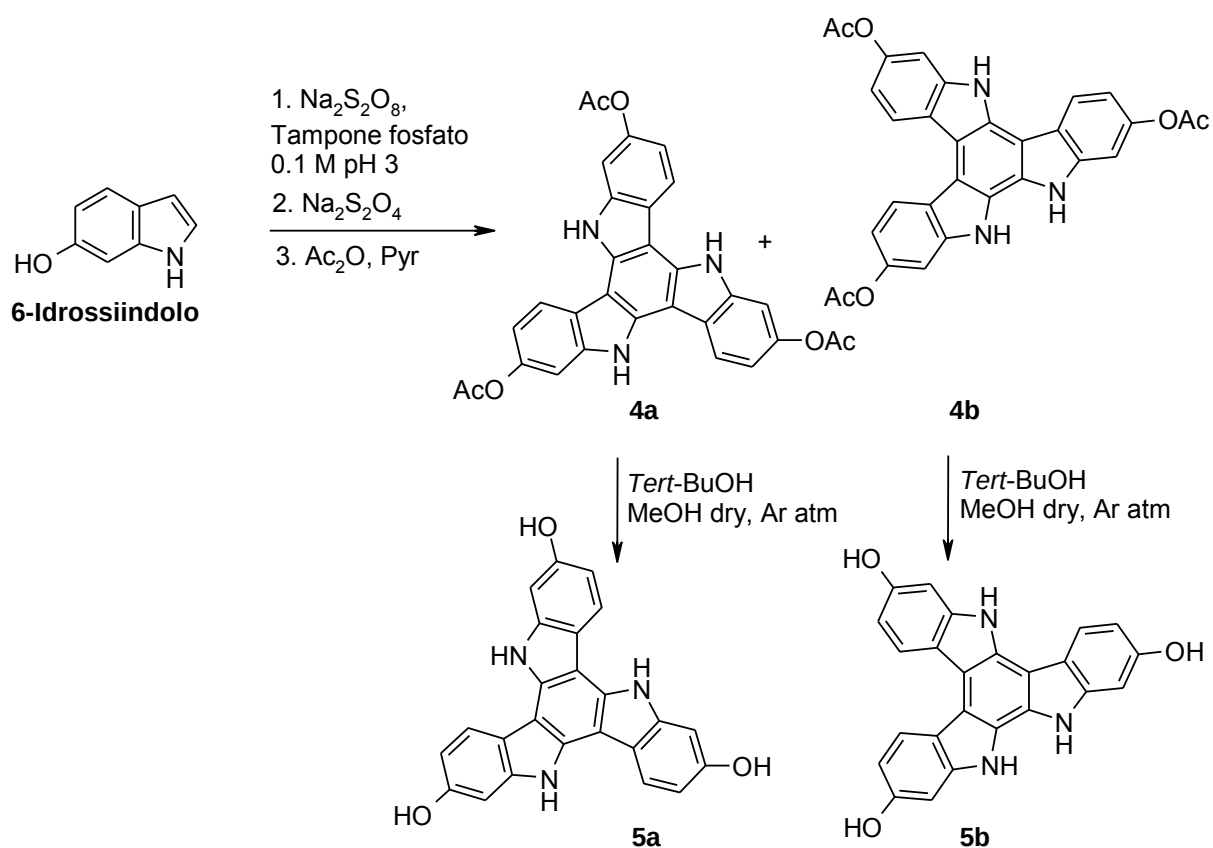
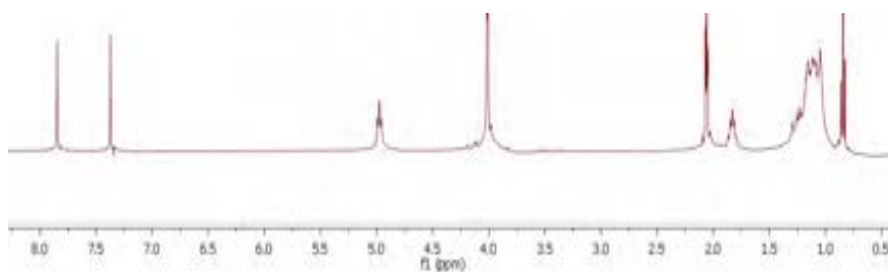
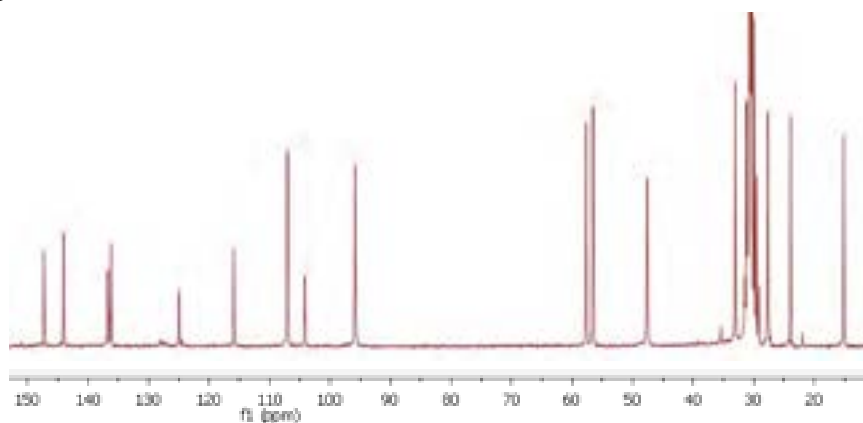


Figura 3. Sintesi dei TATs 4a, 4b, 5a e 5b.

A



B



C

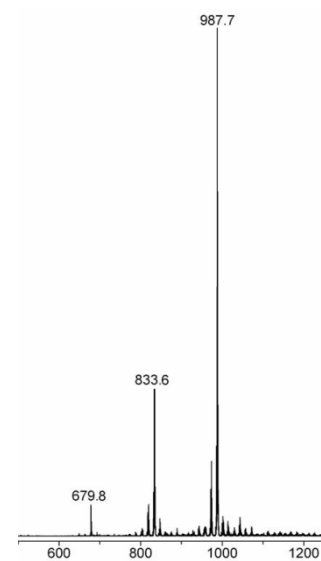
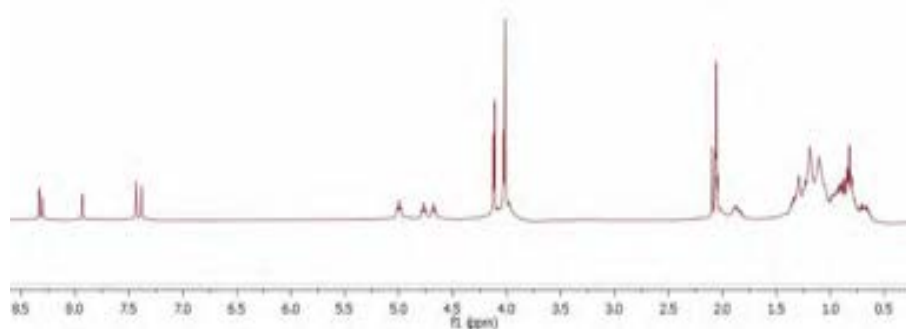
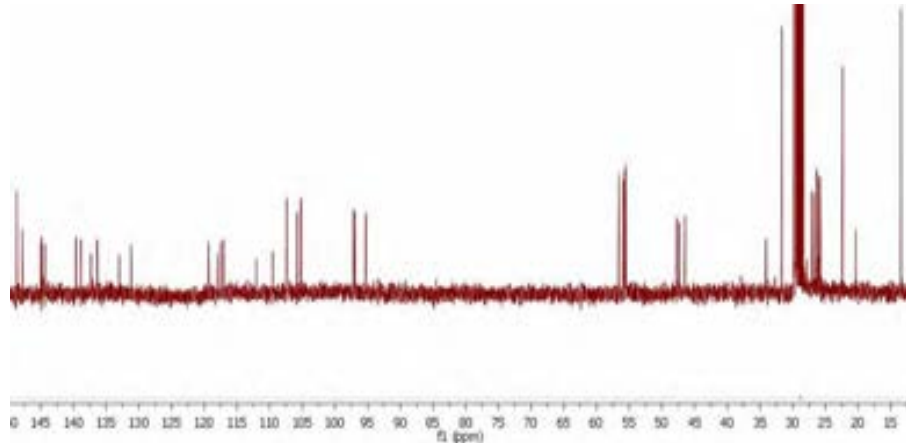


Figura 4. TAT 1a: spettri ^1H NMR (A), ^{13}C NMR (B) e LDI-MS (C).

A



B

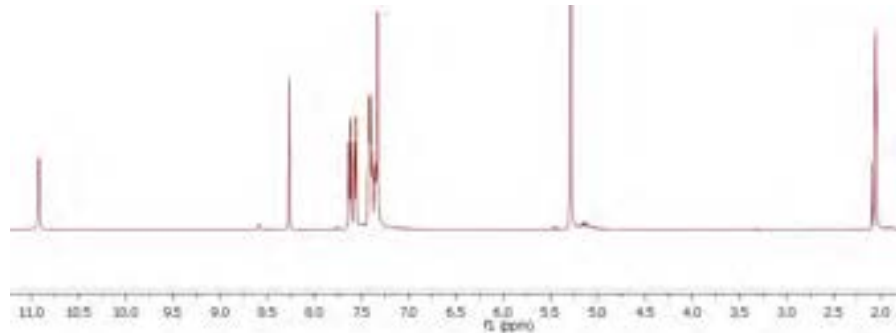


C

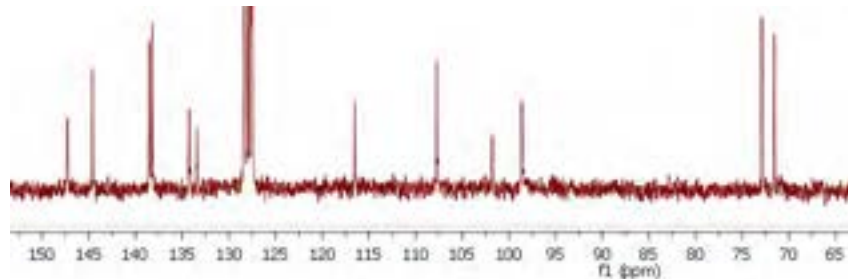


Figura 5. TAT 1b: spettri ^1H NMR (A), ^{13}C NMR (B) e LDI-MS (C).

A



B



C

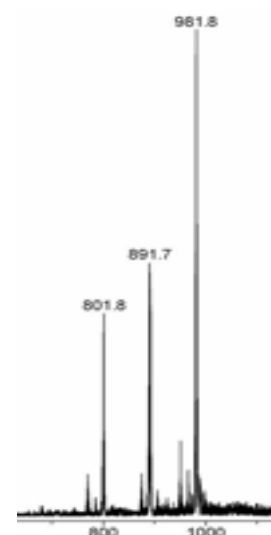
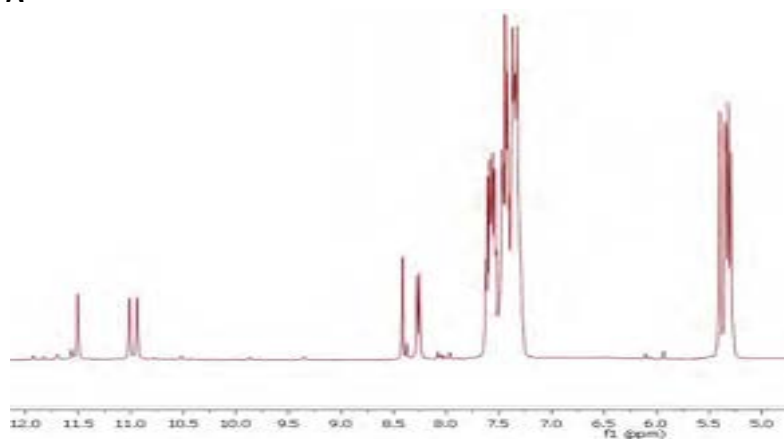
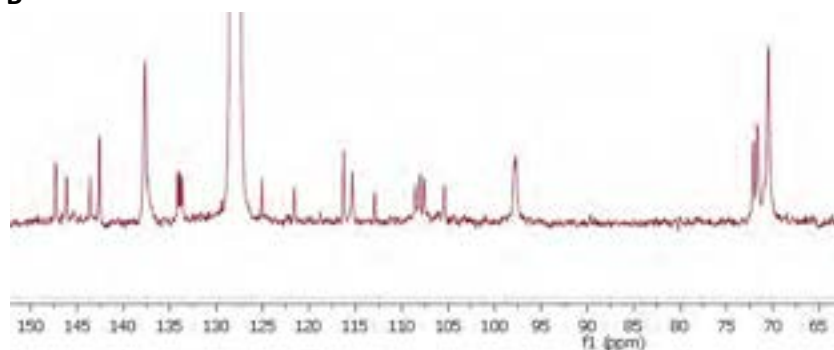


Figura 6. TAT 2a: spettri ^1H NMR (A), ^{13}C NMR (B) e LDI-MS (C).

A



B



C

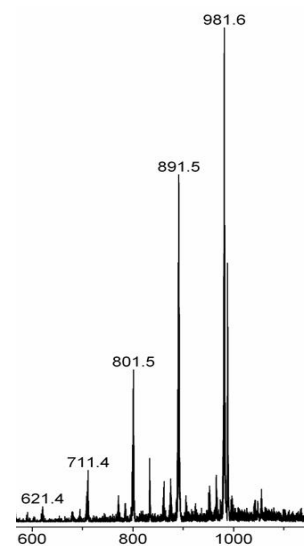
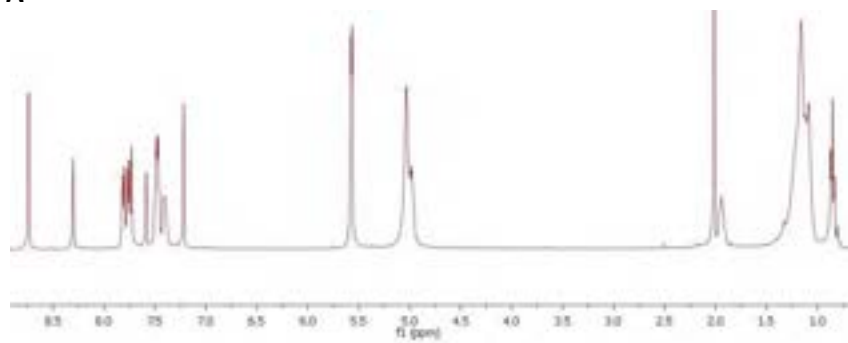
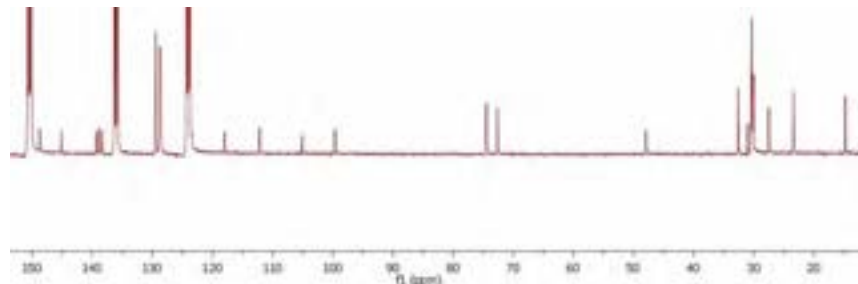


Figura 7. TAT 2b: spettri ^1H NMR (A), ^{13}C NMR (B) e LDI-MS (C).

A



B



C

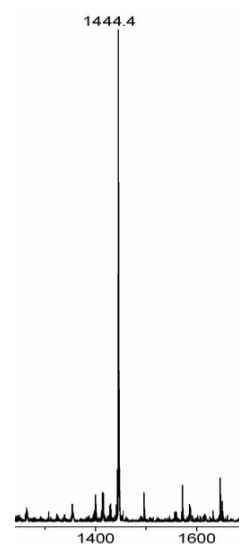


Figura 8. TAT 3a: spettri ^1H NMR (A), ^{13}C NMR (B) e LDI-MS (C).

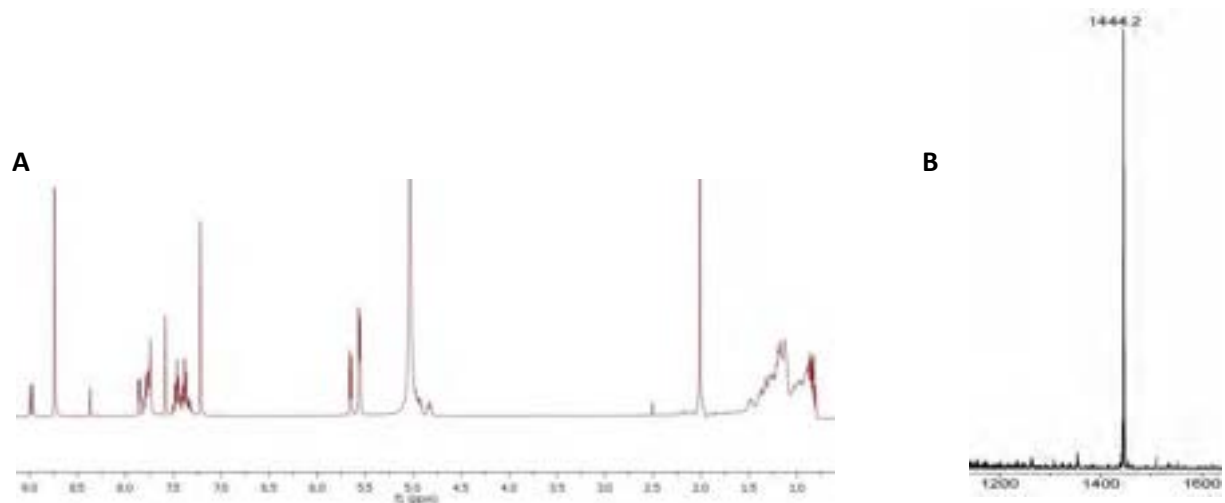


Figura 9. TAT 3b: spettri ^1H NMR (A) e LDI-MS (B).

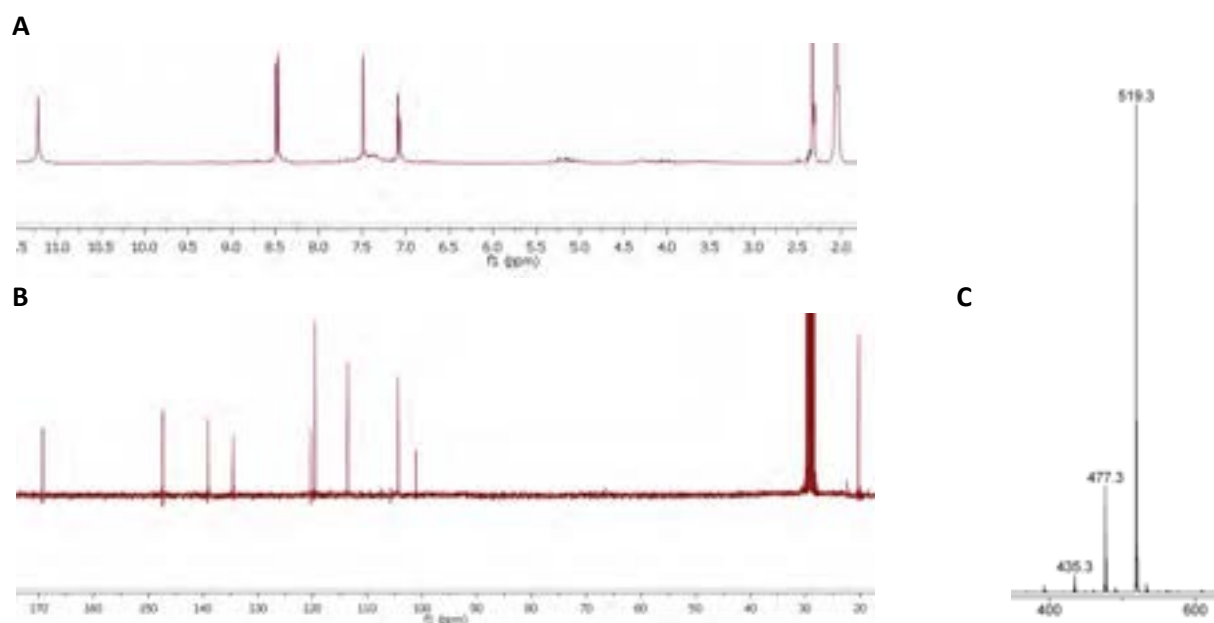


Figura 10. TAT 4a: spettri ^1H NMR (A), ^{13}C NMR (B) e LDI-MS (C).

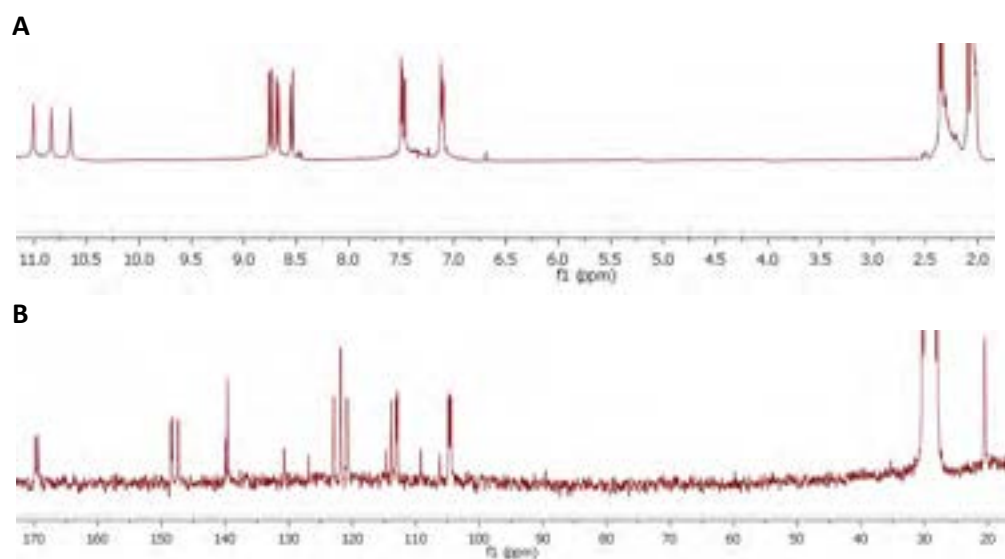
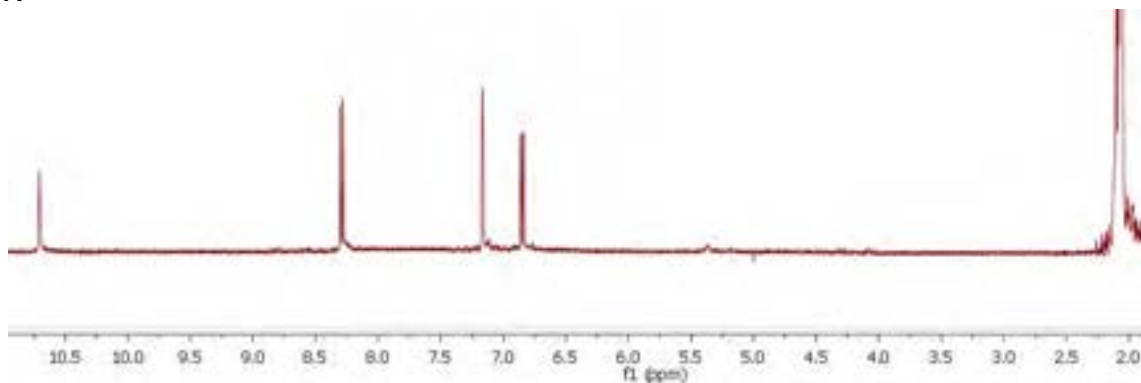


Figura 11. TAT 4b: spettri ^1H NMR (A) e ^{13}C NMR (B).

A



B

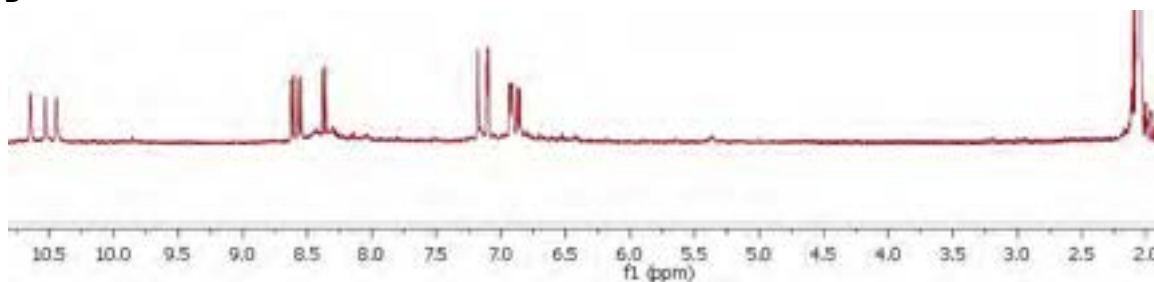


Figura 12. TAT 5a e 5b: spettri ¹H NMR (5a, A; 5b, B).

2.3 Proprietà foto-fisiche dei TATs simmetrico e asimmetrico delle serie 1-4

Dovendo impiegare i TATs sintetizzati in dispositivi OLED, è stata effettuata un'analisi comparativa delle loro proprietà foto-fisiche.

Come si può osservare da un'attenta analisi dei dati riportati in tabella 1, i TATs asimmetrici mostrano un profilo di assorbimento molto più complesso rispetto a quello degli analoghi isomeri simmetrici, e shiftato nel rosso di circa 50 nm; lo shift nel rosso si osserva anche negli spettri di fluorescenza dei TATs asimmetrici. Significativa in questo caso è la resa quantica di fluorescenza che risulta più intensa per i TATs asimmetrici e che anticipa una possibile maggiore efficienza dei dispositivi OLED che impiegano tali isomeri come materiale organico elettroluminescente. Non si osservano sostanziali variazioni negli spettri UV-vis e di fluorescenza indotte dal solvente né dalla concentrazione, mentre shift nel rosso sono apprezzabili negli spettri UV-vis e di fluorescenza dei TATs depositi come film sottili su quarzo. Interessante, inoltre, il dato relativo al valore di E_g^{opt} ricavato dagli spettri UV-vis che evidenzia una minore gap di energia tra l'orbitale molecolare occupato a più alta energia (HOMO) e l'orbitale molecolare non occupato a più bassa energia (LUMO) per i TATs asimmetrici, suggerendone una più facile mobilità di carica e quindi conducibilità. Tale dato è stato confermato anche dai calcoli teorici (Figura 13).

2.4 Comportamento termico e di auto-aggregazione in soluzione dei TATs simmetrico e asimmetrico delle serie 1-4

La caratterizzazione dei TATs sintetizzati ha riguardato anche lo studio del loro comportamento termico e della loro tendenza a formare in soluzione aggregati supramolecolari.

Il comportamento termico è stato studiato mediante analisi termo gravimetrica (TGA) e in alcuni casi mediante calorimetria a scansione differenziale (DSC). Dai dati riportati in Tabella 2 si può facilmente dedurre come i TATs simmetrici risultino termicamente più stabili degli analoghi isomeri asimmetrici.

Tabella 1. Dati foto-fisici dei TATs delle serie 1-4.

Compound	λ_{max} , nm (log ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{max} , nm (film)	λ_{em} , nm (λ_{ex})	λ_{em} , nm (λ_{ex}) (film)	Φ (%) ^a	E_g^{opt} , eV solution/film
1a						
CH ₂ Cl ₂	333, 340 (sh), 358 (sh), 377 (sh)	260, 334, 344 (sh), 361 (sh)	405 (333)		4	3.15/3.08
THF	331 (4.90), 340 (sh), 355 (sh), 371 (sh)		402 (331)		27	
DMSO	333 (4.94), 343 (sh), 360 (sh), 372 (sh)		405 (333)		19	
1b						
CHCl ₂	334, 378	257, 325 (sh),	427 (334)		30	2.97/2.93
THF	323 (sh), 333 (4.41), 365 (4.22), 379 (4.25), 394 (sh)	335, 368 (sh), 383 (sh), 398 (sh)	423 (333)		39	
DMSO	329 (sh), 336 (4.81), 366 (4.43), 379 (4.42), 395 (sh), 401 (sh)		425 (336)		28	
2a						
CHCl ₂	330, 345 (sh)		387 (330)		0	
DMSO	329 (4.76)		413 (329)		0	
2b						
CHCl ₂	317 (sh), 328, 343 (sh), 371		412 (328)		8	
DMSO	321 (sh), 331 (4.48), 350 (sh), 373 (sh), 394 (sh)		416 (331)		20	
3a						
DMSO	334 (4.63), 343 (sh), 358 (sh), 372 (sh)		406 (334)		2	3.17/-
3b						
DMSO	328 (sh), 335 (4.20), 367 (sh), 380 (4.16), 398 (sh)		429 (335)		41	2.93/-
4a						
CHCl ₂	311, 339	277, 315, 328	378 (311)		13	3.35/3.32
THF	307 (sh), 312 (4.36), 323 (sh), 343 (3.61)	(sh), 343 (sh)	380, 397 (312)		21	
DMSO	314, 325 (sh), 343		383, 401 (314)		12	
4b						
CHCl ₂	313, 345, 384, 404	259, 315, 357,	428 (313)		25	3.05/2.86
THF	300 (sh), 311 (4.47), 337 (sh), 352 (4.23), 373 (3.83), 393 (3.82)	397	405, 423 (311)		43	
DMSO	312, 339, 354, 376, 396		410, 426 (312)		39	

^aResa quantica di fluorescenza relativa al solfato di chininio in H₂SO₄ 0.5 M (Φ = 0.546)

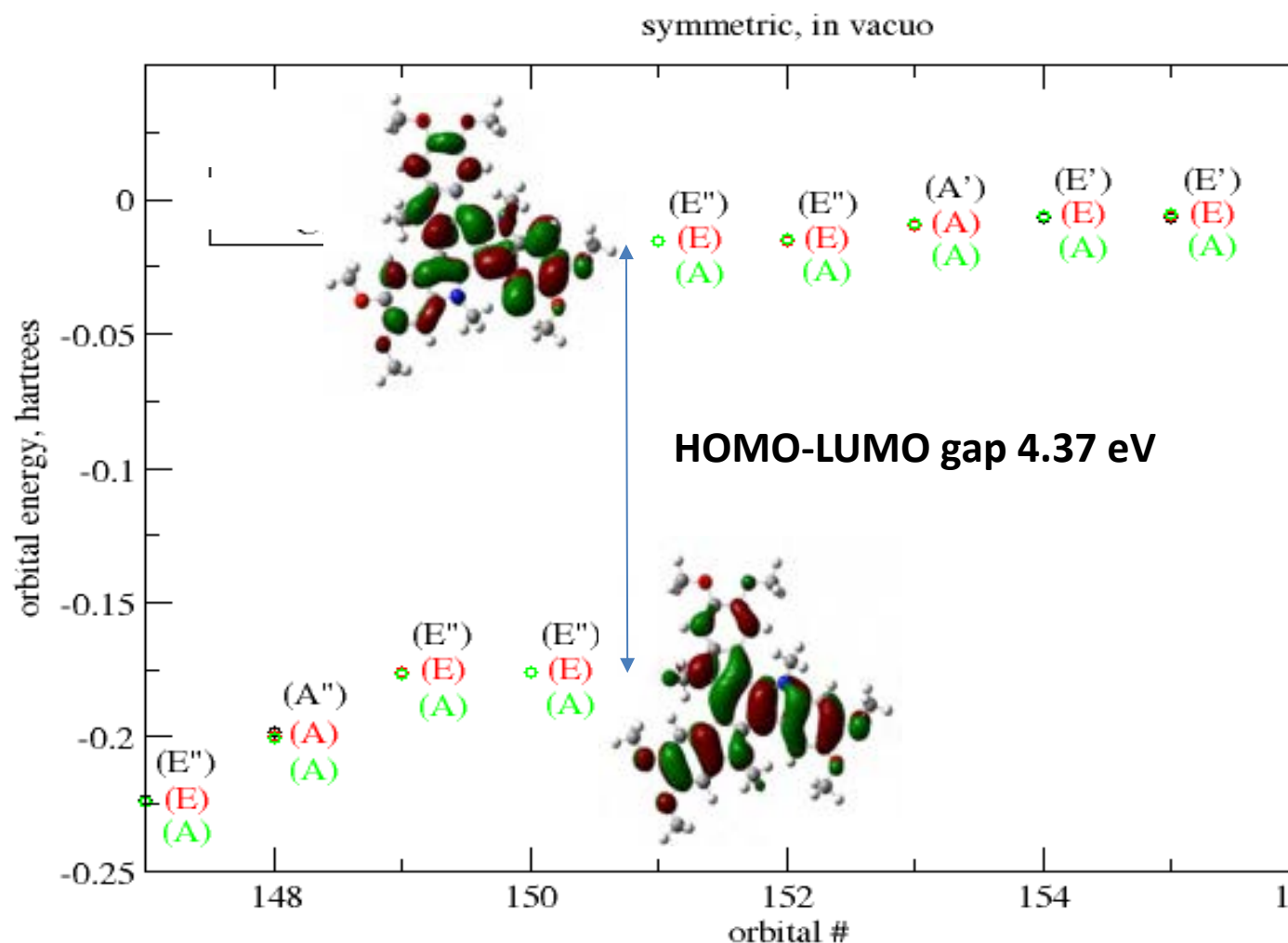
Tabella 2. Analisi TGA e DSC dei TATs e ATATs delle serie 1-4.

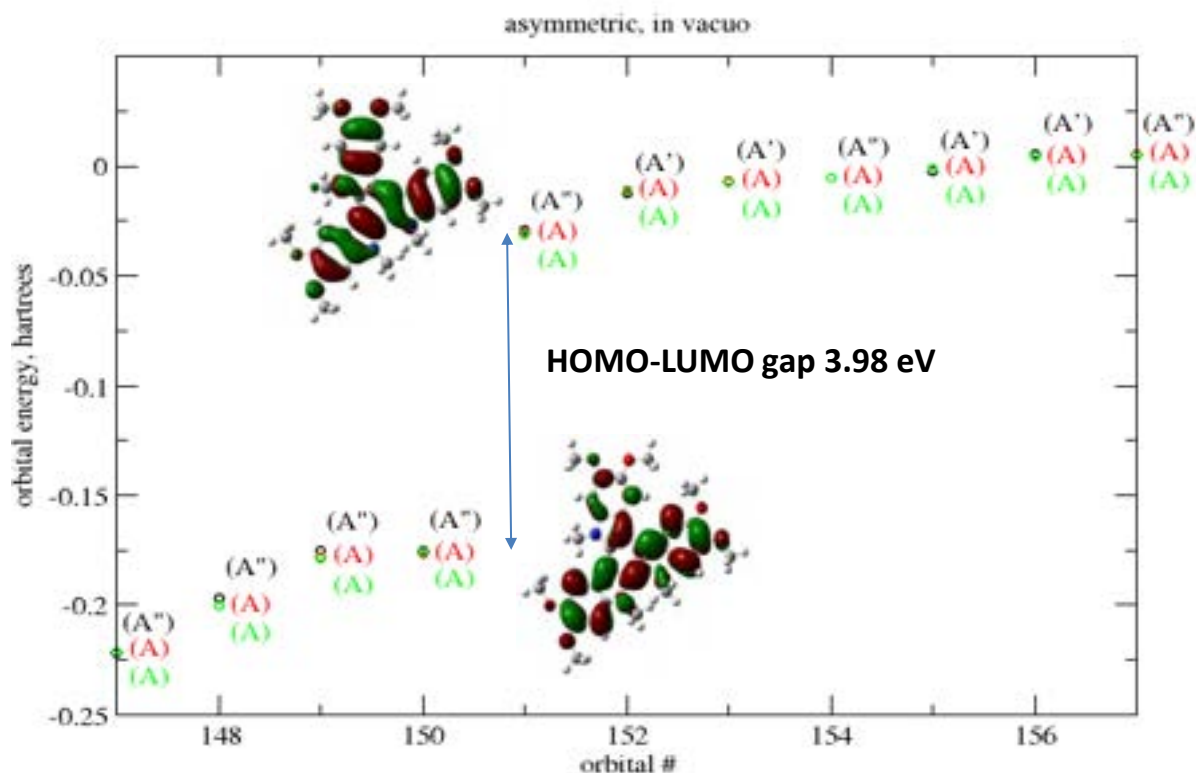
	Serie 1		Serie 2	Serie 3		Serie 4
	T_d (°C) ^a	T_m (°C)	T_d (°C) ^a	T_d (°C) ^a	T_m (°C)	T_d (°C) ^a
TAT	271.0	59.3	146.4	409.7	155.8	136.6
ATAT	176.6	110.3	119.4	296.8	148.5	97.3

^a Relativa alla perdita del 5% del peso ottenuta sotto flusso di azoto ad una velocità di 20 °Cmin⁻¹.

E' ben noto come molecole ad elevata delocalizzazione di elettroni π e a struttura a planare possano dare luogo alla formazione di aggregati supramolecolari (i.e. strutture colonnari). Tale comportamento è fondamentale nei processi legati alla conduzione di cariche in quanto facilita il passaggio di elettroni o lacune attraverso gli strati formati dal semiconduttore organico.

A





Considerando la peculiare struttura dei TATs di tipo *disk-like*, abbiamo voluto esplorare il loro comportamento all'auto-aggregazione in soluzione. Questo tipo di indagine è stata effettuata mediante la risonanza magnetica nucleare del protone (^1H NMR): in particolare è noto come molecole che in soluzione tendono a formare aggregati supramolecolari danno luogo all'aumentare della concentrazione ad uno spostamento a campi alti delle risonanze dei protoni del *core* aromatico. Sulla base di ciò, sono stati registrati gli spettri ^1H NMR dei TATs e ATATs delle serie 1-4 a varie concentrazioni e gli unici triazatruxeni che hanno dato evidenze di auto-aggregazione sono i TATs simmetrici **1a** e **4a** e il ATAT asimmetrico **4b**. Come si apprezza dalle Figure 14, 15 e 16, mentre l'effetto della concentrazione sulle risonanze dei protoni Ha e Hb è modesto nel caso dei due isomeri simmetrici **1a** e **4a** con variazioni ($\Delta\delta$) dell'ordine del 2-5%, ad indicare un'interazione debole tra le unità di TAT, nel caso dell'isomero asimmetrico **4b** l'effetto è molto più pronunciato, ad indicare che gli aggregati formati in soluzione sono molto più stabili.

3 Conclusioni

Nel complesso l'indagine sulle proprietà dei TATs e aTATs sintetizzati ha permesso di mettere in evidenza delle significative differenze tra gli isomeri simmetrico e asimmetrico. Ne è emerso che le potenzialità del sistema asimmetrico quale unità strutturale per il design di nuovi semiconduttori organici da impiegare in dispositivi OLED, sono di gran lunga superiori rispetto a quelle dell'analogo sistema simmetrico. Tale ipotesi, verificata dagli esperimenti condotti dal gruppo di ricerca della Dr Maglione, ENEA UTTP-NANO, con cui è stata avviato il presente accordo di collaborazione, apre nuove strade verso la sintesi di nuovi materiali elettroluminescenti potenzialmente più efficienti per dispositivi OLED.

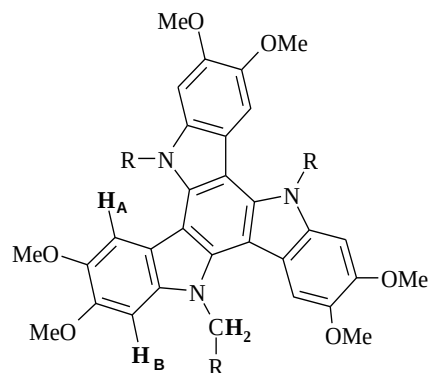
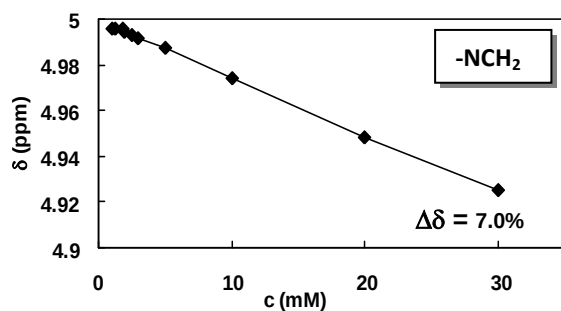
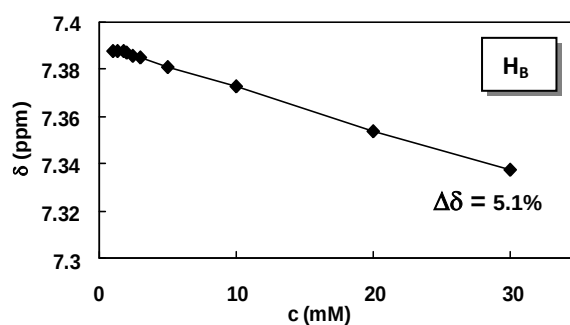
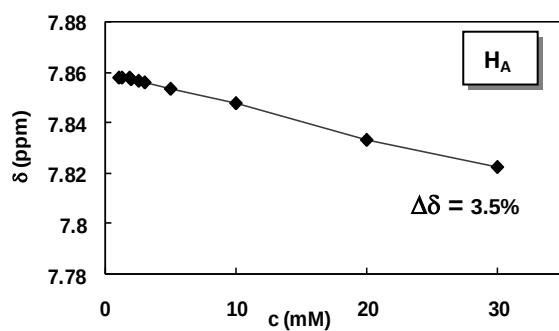
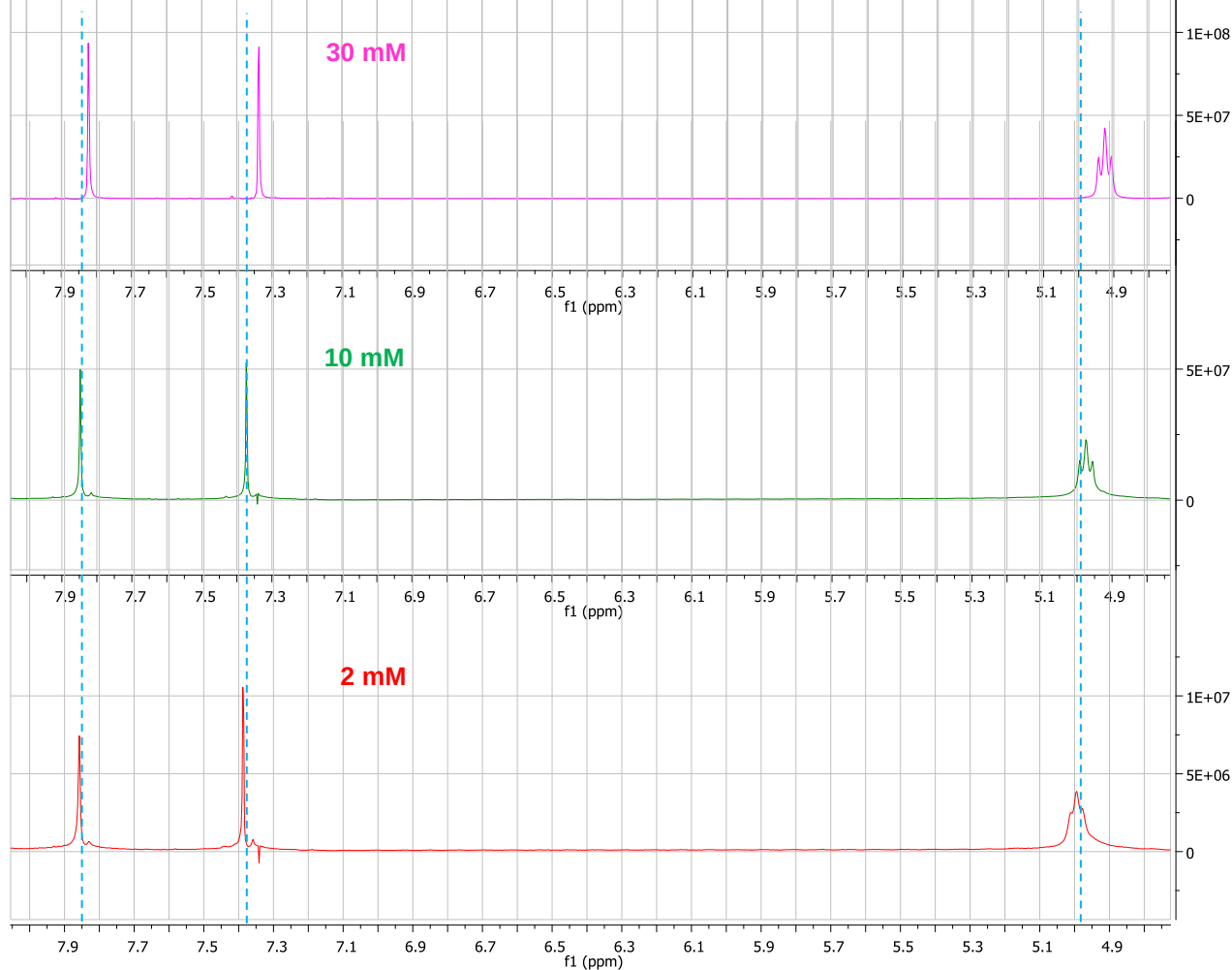


Figura 14. Spettri ^1H NMR del TAT 1a registrati a concentrazioni di 2 mM, 10 mM e 30 mM ed effetto della concentrazione sul chemical shift dei protoni H_A , H_B e $-\text{NCH}_2$.

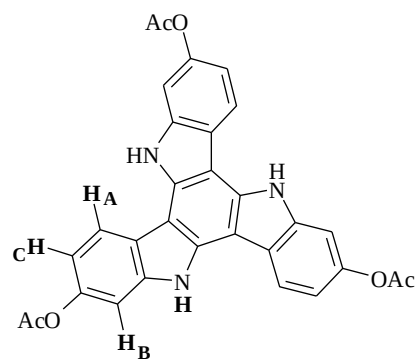
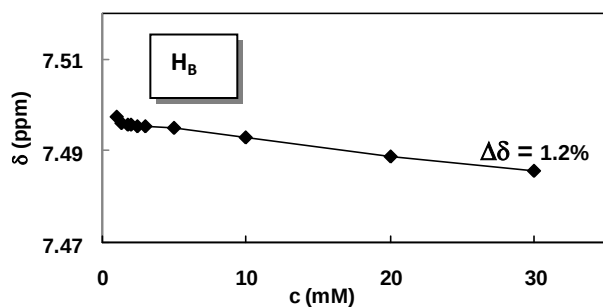
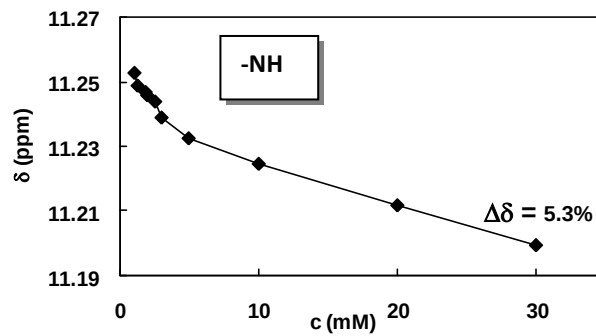
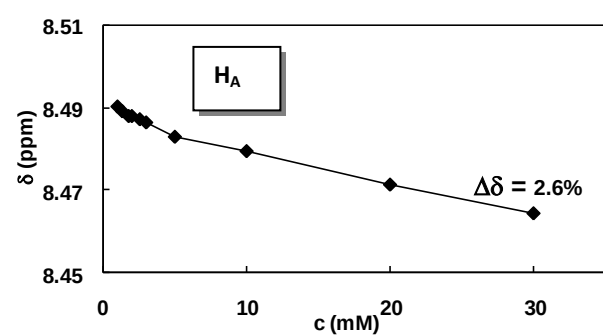
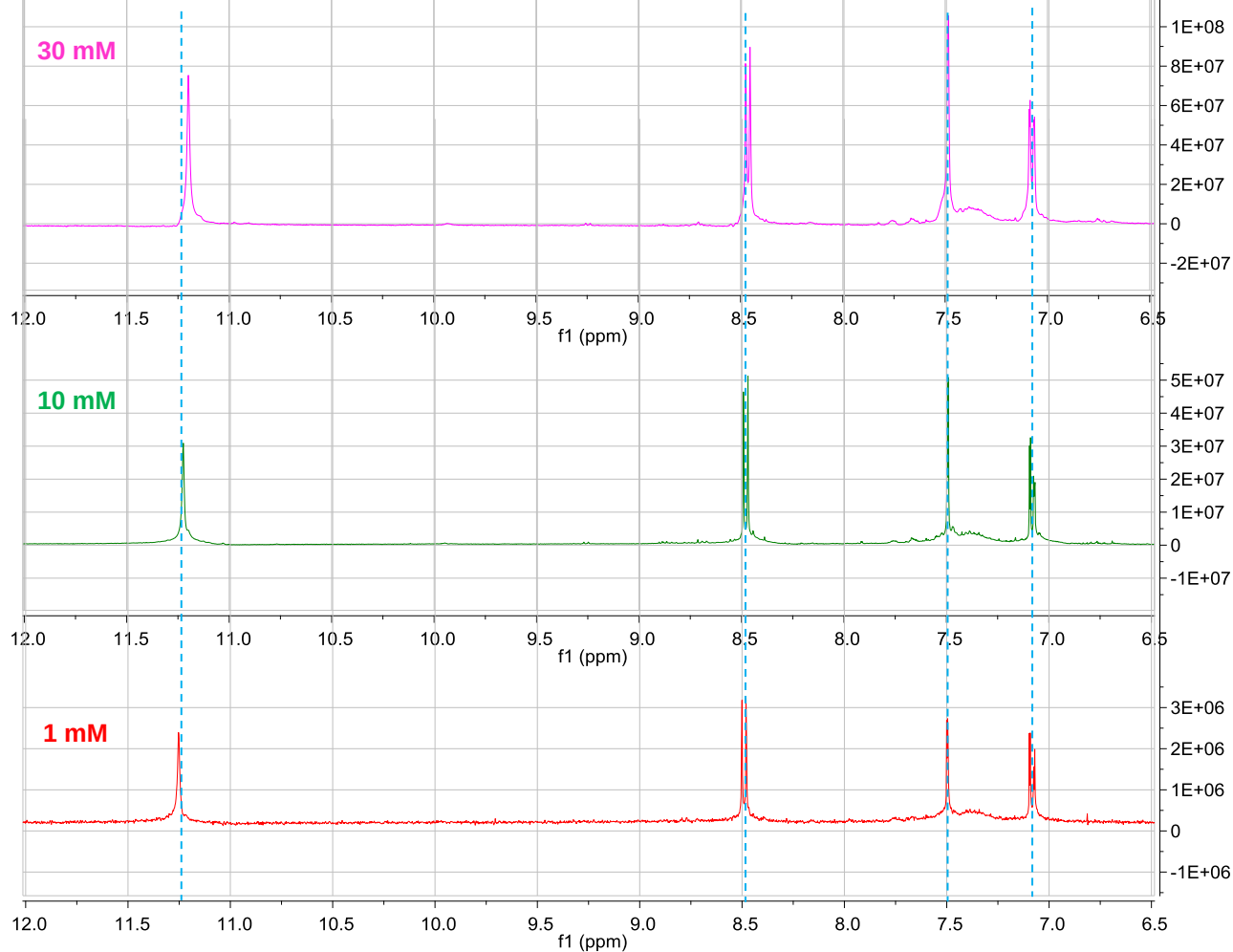


Figura 15. Spettri ^1H NMR del TAT 4a registrati a concentrazioni di 2 mM, 10 mM e 30 mM ed effetto della concentrazione sul chemical shift dei protoni H_A , H_B e -NH .

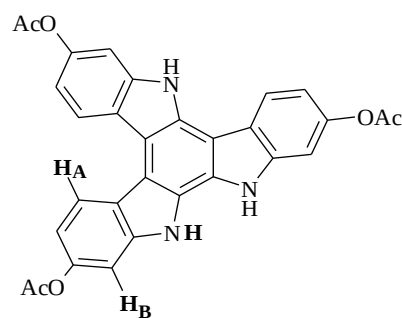
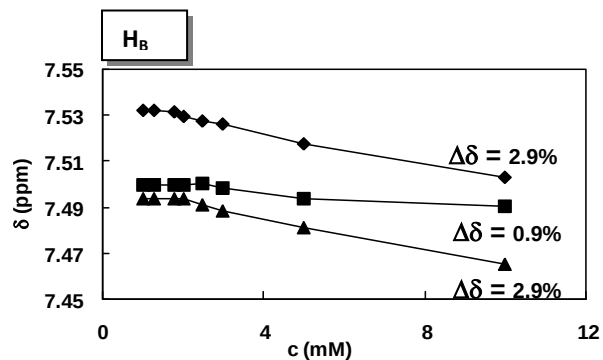
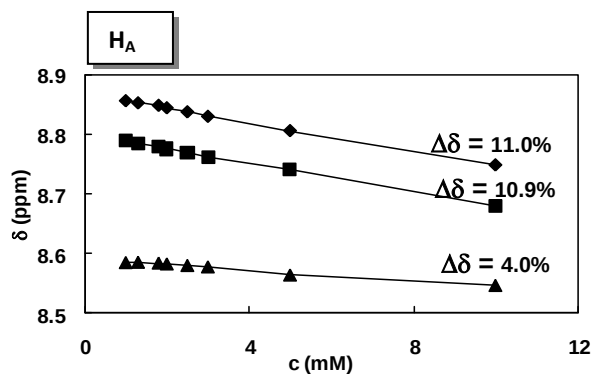
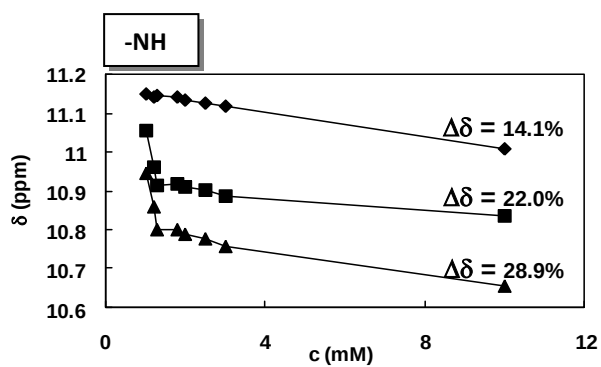
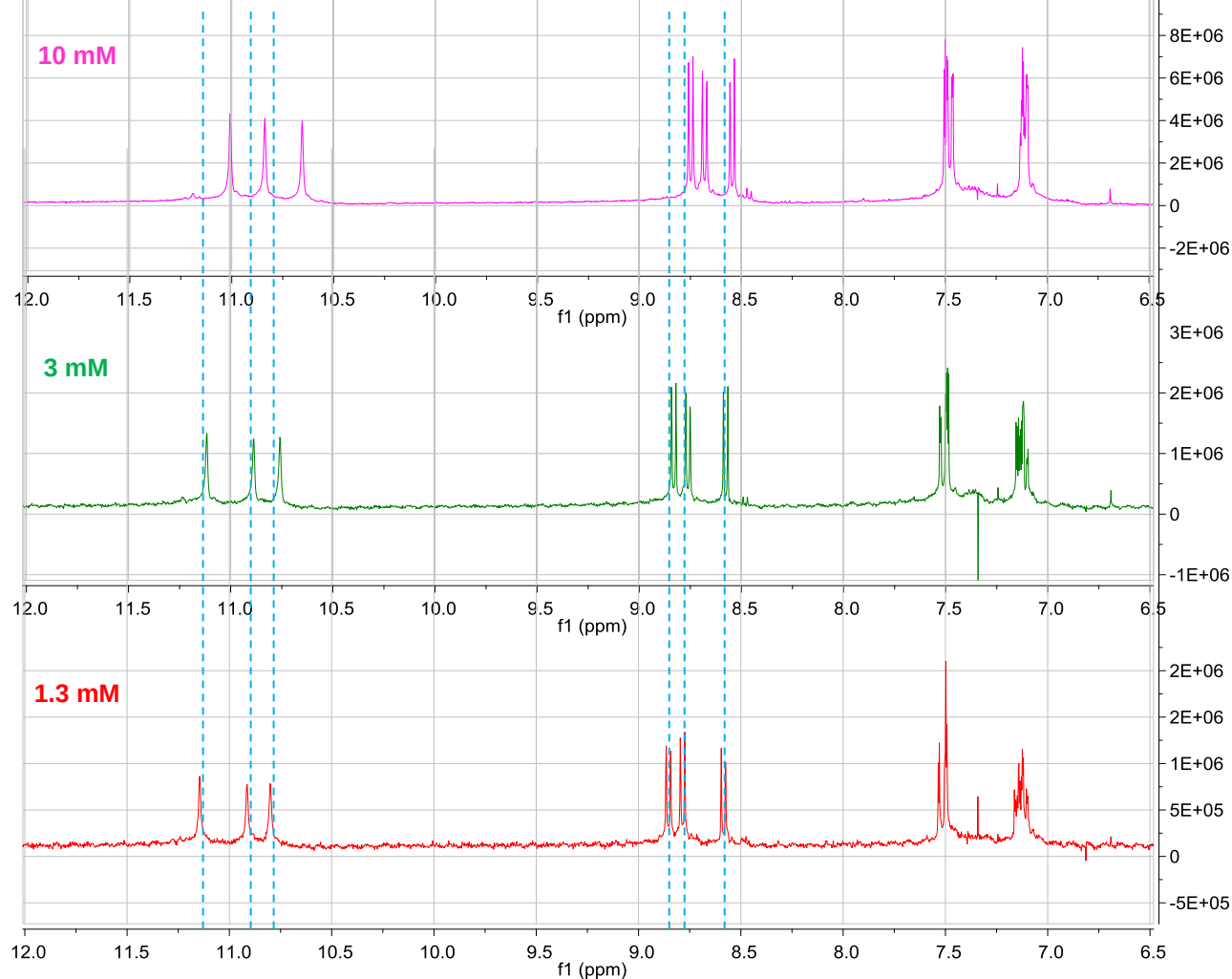


Figura 15. Spettri ^1H NMR dell'ATAT 4a registrati a concentrazioni di 1.3 mM, 3 mM e 10 mM ed effetto della concentrazione sul chemical shift dei protoni H_A, H_B e -NH.

4 Riferimenti bibliografici

1. Garcia-Frutos, E. M.; Pandey, U. K.; Termine, R.; Omenat, A.; Barberà, J.; Serrano, J. L.; Golemme, A.; Gomez-Lor, B. *Angew. Chem.* 2011, **50**, 7399-7402.
2. Lai, W. Y.; Zhu, R.; Fan, Q.-L.; Hou, L.-T.; Cao, Y.; Huang, W. *Macromolecules* 2006, **39**, 3707-3709.
3. Bura, T.; Leclerc, N.; Fall, S.; L., P.; Heiser, T.; Ziesel, R. *Org. Lett.*, 2011, **13**, 6030-6033.
4. Valentine, R. A.; Whyte, A.; Awaga, K.; Robertson, N. *Tetrahedron Lett.* 2012, **53**, 657-660.
5. Liu, X.; Xu, Y.; Jiang, D. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134**, 8738-8741.
6. Manini, P.; d'Ischia, M.; Milosa, M.; Protà, G. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7002-7008.

5 Abbreviazioni ed acronimi

DMSO	dimetilsolfossido
DSC	differential scanning calorimetry
HOMO	highest occupied molecular orbital
LDI-MS	laser desorption ionization-mass spectrometry
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
NMR	nuclear magnetic resonance
OFET	organic field effect transistor
OLED	organic light emitting diode
TAT	triazatruxeni
TGA	thermogravimetric analysis
THF	tetrahydrofuran

6 Curriculum scientifico della Dr Manini e del suo gruppo di ricerca

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 44 pubblicazioni comprendenti articoli originali su riviste internazionali, 5 review, un capitolo di libro, e due commentari, e da 32 comunicazioni a convegni sia nazionali che internazionali.

L'attività di ricerca del gruppo della Dr.ssa Manini può essere suddivisa secondo tre tematiche principali, una riguardante lo studio dei processi chimici a carico di molecole di interesse biologico che intervengono in condizioni di stress ossidativo, 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.