



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi, Caratterizzazione e Proprietà Optoelettroniche di Complessi dell'Iridio(III) quali Nuovi Materiali Elettroluminescenti per Dispositivi LEECs

P. Manini, V. Criscuolo, C.T. Prontera



Università degli Studi di Napoli Federico II

RdS/PAR2014/028

SINTESI, CARATTERIZZAZIONE E PROPRIETÀ OPTOELETTRONICHE DI COMPLESSI DELL'IRIDIO(III) QUALI NUOVI MATERIALI ELETTLUMINESCENTI PER DISPOSITIVI LEECS

P. Manini (Univ. Napoli "Federico II", Dip. Scienze Chimiche), V. Criscuolo (Univ. Napoli "Federico II", Dip. Scienze Chimiche), C. T. Prontera (Univ. Napoli "Federico II", Dip. Scienze Chimiche)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

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

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

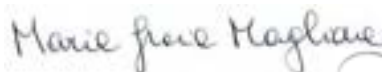
Obiettivo: Prodotti efficienti per l'illuminazione

Responsabile del Progetto: Ilaria Bertini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI INNOVATIVI FOSFORESCENTI PER APPLICAZIONI IN DISPOSITIVI LUMINESCENTI OLED"

Responsabile scientifico ENEA: Dr Maria Grazia Maglione

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



Ringraziamenti:

Si ringraziano il Dr Stefano Lettieri e il Prof. Pasqualino Maddalena per le analisi spettrofotometriche a bassa temperatura e il Dr Alessandro Pezzella per l'elaborazione dei dati e la stesura delle pubblicazioni/comunicazioni a convegno.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEL LEGANTE ANCILLARE BIS-DIIDROISOCHINOLINICO	6
2.2 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEL COMPLESSO IONICO DELL'IRIDIO(III)	9
3 CONCLUSIONI.....	15
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	15
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	16
6 CURRICULUM SCIENTIFICO DELLA DR MANINI E DEL SUO GRUPPO DI RICERCA.....	17

Sommario

L'ultima frontiera nel settore degli OLED è rappresentata dalle celle elettrochimiche ad emissione di luce (LEEC). Tali dispositivi prevedono l'uso di semiconduttori organici elettroluminescenti di natura ionica, tipicamente basati su complessi di metalli di transizione (ionic-transition metal complex, i-TMC). L'uso di tali materiali rende più semplice lo spostamento di elettroni e lacune all'interno del dispositivo che quindi può essere realizzato senza dover ricorrere alla tipica struttura multistrato impiegata per gli OLED. Questo riduce i tempi di fabbricazione dei dispositivi abbattendone notevolmente i costi.

In tale contesto si inserisce l'attività di ricerca svolta dal Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II (responsabile Dott. Paola Manini) nell'ambito dell'accordo di collaborazione firmato con l'ENEA, che è stata rivolta al design e alla sintesi di nuovi materiali fosforescenti bio-ispirati alle melanine e suoi precursori per applicazioni in dispositivi LEEC. In particolare, l'attenzione è stata focalizzata sulla sintesi di complessi dell'iridio(III) utilizzando come legante ancillare un derivato bis(6,7-diidrossi-3,4-diidroisochinolinico) ottenuto a partire dalla dopamina, un noto neurotrasmettitore monoamminico precursore della polidopamina, un polimero melanico di notevole interesse nel campo dell'elettronica organica.

Il complesso ottenuto è stato caratterizzato spettroscopicamente e ne sono state studiate le proprietà foto-fisiche in soluzione e come film sottile, in presenza e in assenza di ossigeno, a temperatura ambiente e a bassa temperatura.

Il complesso ottenuto è stato successivamente impiegato per la realizzazione e la caratterizzazione di un dispositivo LEEC (attività ENEA, C. R. Portici – responsabile Dott. Maria Grazia Maglione).

1 Introduzione

Il Progetto di ricerca che ormai da ben tre anni vede la collaborazione tra il gruppo di ricerca della Dott.ssa Manini del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II e il gruppo di ricerca della Dott.ssa Maglione del Centro Ricerche ENEA di Portici mira allo sviluppo di nuovi materiali elettroluminescenti bio-compatibili ispirati ai pigmenti melanici di potenziale interesse per applicazioni OLED.

Come noto le melanine sono i caratteristici pigmenti scuri della pelle, dei peli e delle iridi dei mammiferi. Sin dalla loro scoperta, le melanine sono state oggetto di studio inizialmente per il loro ruolo biologico e sociale; successivamente sono state definite una serie di proprietà chimiche del pigmento quali la sua azione antiossidante, fotoprotettrice di scavenger di radicali liberi.

Solo verso la metà degli anni settanta le melanine sono state oggetto di nuovo interesse in relazione alla scoperta del gruppo di McGinness del loro comportamento da semiconduttori organici amorfi.

Studi successivi hanno poi mostrato che le melanine sono caratterizzate da un ampio assorbimento nell'intero spettro UV-visibile, da una spiccata reattività redox e dalla capacità di chelare cationi metallici, proprietà che ne hanno suggerito l'impiego come nuovo materiale bio-compatibile. A causa dell'elevata insolubilità delle melanine in ogni solvente e della loro natura amorfa ed eterogenea, è stato piuttosto complicato riuscire ad ingegnerizzare il polimero per ottenere dispositivi di interesse applicativo. Nonostante ciò, ad oggi sono stati messi a punto dei protocolli per depositare film sottili di melanina su diversi supporti, quali ad esempio l'ossido di indio e stagno e la silice, per rivestire nanoparticelle di silice o nanotubi di carbonio, per realizzare delle capsule di melanina mediante l'ausilio di templati degradabili. Le melanine hanno quindi trovato nuove applicazioni nel campo della bio-medica, della bio-ingegneria e dell'opto-elettronica. E' stato possibile ad esempio ricostruire delle terminazioni nervose con fibre di silice ricoperte di melanina; utilizzare nanoparticelle ricoperte di melanina come schermanti delle radiazioni nel corso di radioterapia; preparare delle capsule di melanina da impiegare come trasportatrici ad esempio di farmaci; realizzare dei dispositivi elettronici a base di silice ricoperta di melanina da utilizzare ad esempio come memorie elettroniche o per la realizzazione di biointerfacce smart.

Sull'onda di tale interesse si è voluto testare la potenzialità delle melanine, ed in particolare dei precursori melanici, quali building block per la sintesi di nuovi materiali bio-ispirati elettroluminescenti di interesse per applicazioni in dispositivi ad emissione di luce.

Nelle precedenti due annualità dell'accordo siglato da UNINA e ENEA abbiamo selezionato il precursore delle melanine cutanee, il 5,6-diidrossiindolo, come composto di partenza per il design e la successiva sintesi di un nuovo sistema eterociclico, il triazatruxene asimmetrico. Abbiamo quindi sintetizzato una serie di triazatruxeni variamente sostituiti, ne abbiamo studiato le proprietà opto-elettroniche, il comportamento termico e l'aggregazione in fase solida e in soluzione. I derivati triazatruxenici sono stati quindi impiegati come materiale emettitore per la realizzazione di dispositivi OLED che hanno esibito una buona elettroluminescenza nel blu (Figura 1).

Risultati altrettanto interessanti sono emersi dagli studi svolti in questa ultima annualità di collaborazione e rivolti nello specifico alla sintesi di complessi dell'iridio(III) con leganti ancillari a struttura bis-diidroisochinolinica ottenuti a partire dalla dopamina, un noto neurotrasmettitore monoamminico precursore della polidopamina, un polimero melanico altamente adesivo e di notevole interesse nel campo dell'elettronica organica. Il complesso ottenuto infatti ha esibito un'intensa elettroluminescenza nel rosso in dispositivi di tipo LEEC (celle elettrochimiche ad emissione di luce) (Figura 1).

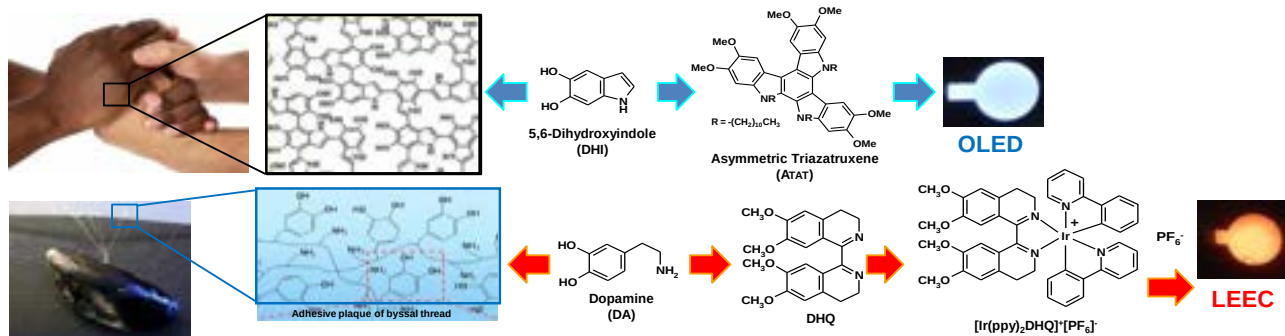
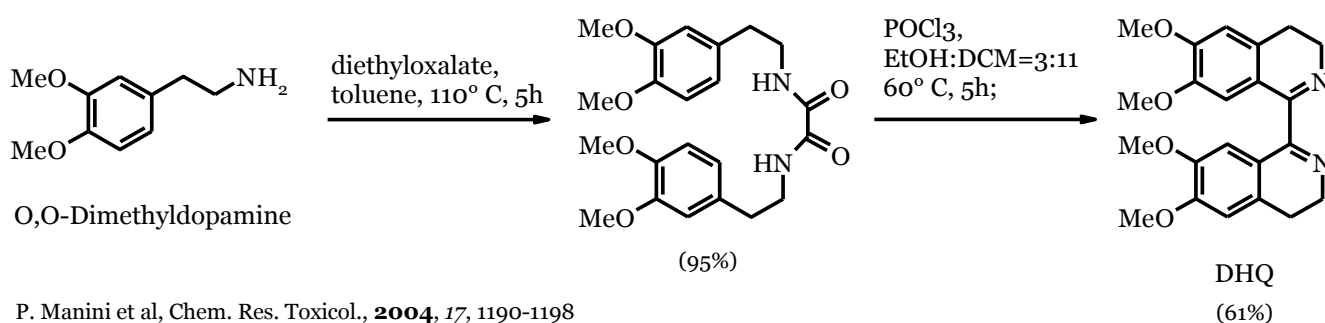


Figura 1. Materiali elettroluminescenti ispirati ai pigmenti melanici.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sintesi e caratterizzazione del legante ancillare bis-diidroisochinolinico

Per quanto riguarda la sintesi del legante ancillare è stata impiegata come composto di partenza la *O,O*-dimetildopamina, derivato metossilato del noto neurotrasmettitore dopamina (DA). Questa è stata fatta reagire con dietilossalato in toluene a refluxo per 5 ore per dare la diammido **I** con rese del 95%. Il prodotto così ottenuto, isolato mediante cromatografia su gel di silice, è stato trattato con POCl₃ in EtOH:DCM=3:11 a 60 °C per 5 ore; successivamente si aggiunge etere di petrolio e si porta la temperatura a 130 °C, lasciando la reazione per la notte. La miscela viene quindi ripresa in H₂O/MeOH e trattata con K₂CO₃ fino a raggiungere un pH pari a circa 10 ed estratta con acetato di etile per recuperare il legante desiderato, la bis(6,7-dimetossi-3,4-diidroisochinolina) (DHQ) con rese del 61% (Figura 2).

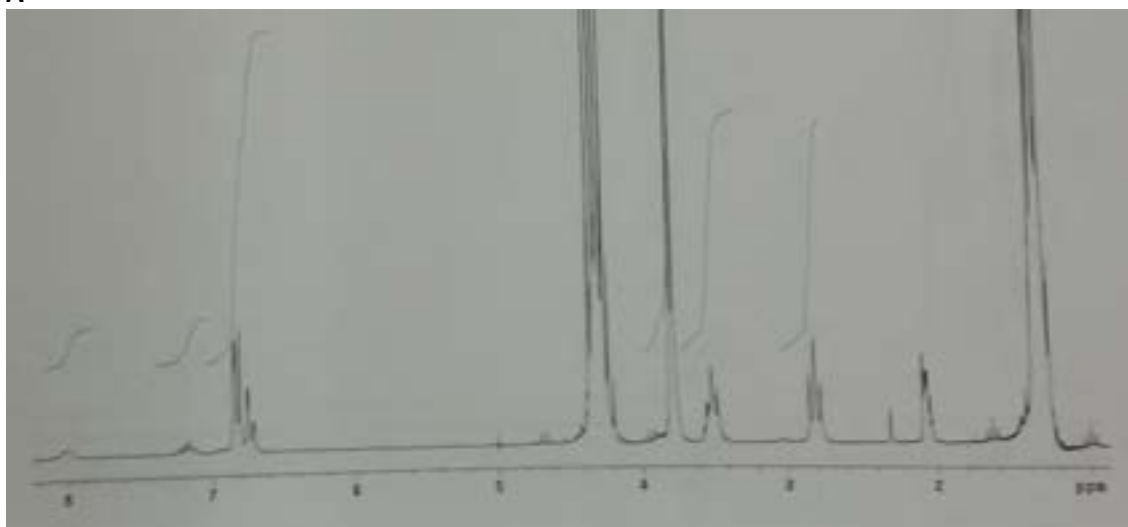


P. Manini et al, Chem. Res. Toxicol., **2004**, 17, 1190-1198

Figura 2. Procedura sintetica del legante ancillare DHQ.

Di seguito sono riportati gli spettri di risonanza magnetica nucleare (NMR) al protone e al carbonio relativi all'intermedio **I** (Figura 3) e alla DHQ (Figura 4).

A



B

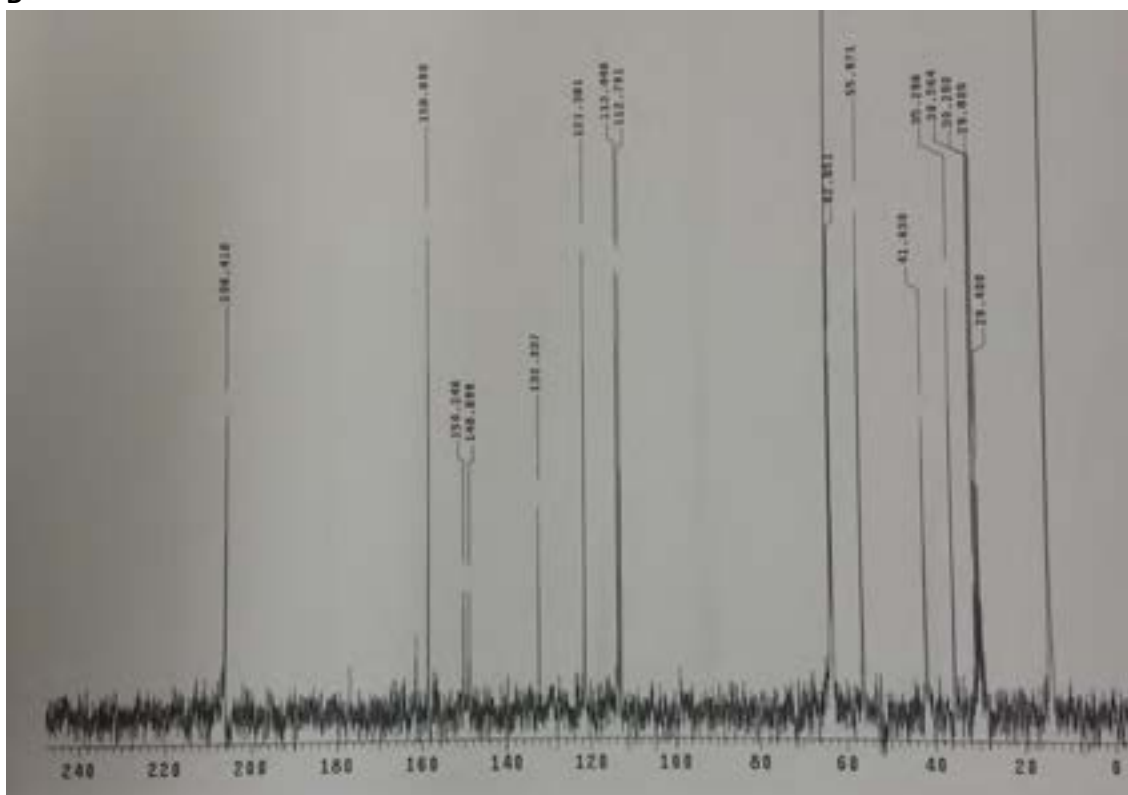
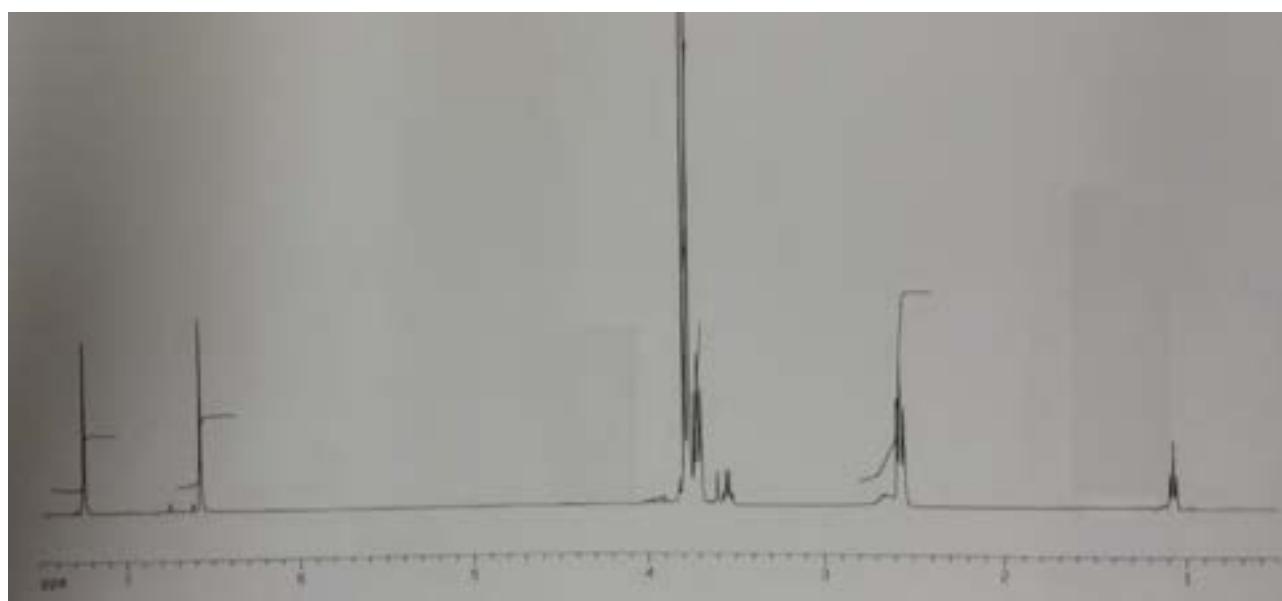
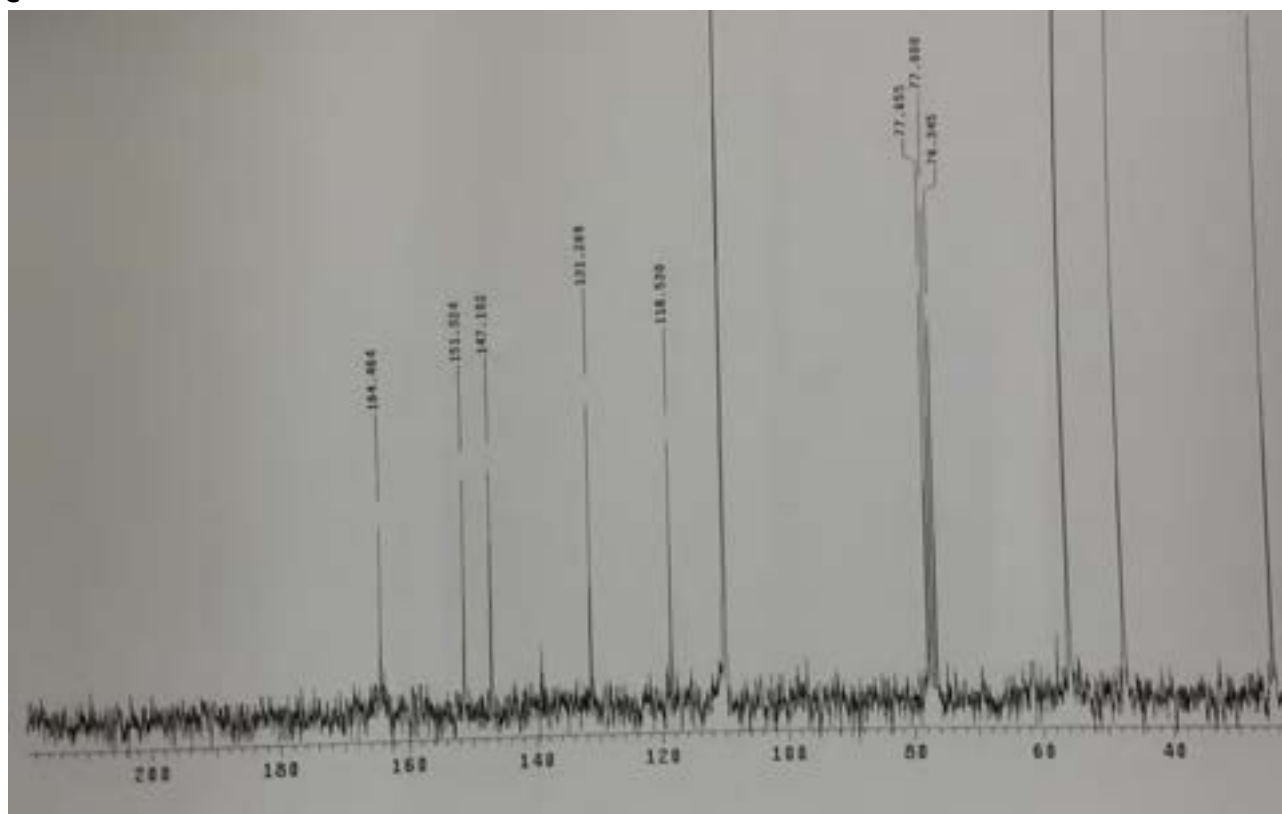


Figura 3. Spettri: ^1H NMR (A) e ^{13}C NMR (B) dell'intermedio I.



C



D

Figura 4. Spettri ^1H NMR (C) e ^{13}C NMR (D) della DHQ.

Il legante ancillare DHQ così ottenuto è stato caratterizzato anche mediante spettroscopia UV-visibile e di fluorescenza. Lo spettro di assorbimento (Figura 5a) mostra due massimi di assorbimento a 280 e 320 nm, mentre lo spettro di fluorescenza (Figura 5b) mostra due massimi a circa 350 e 400 nm per eccitazione a 287 nm, ed un solo massimo di emissione a 400 nm per eccitazione a 316 nm.

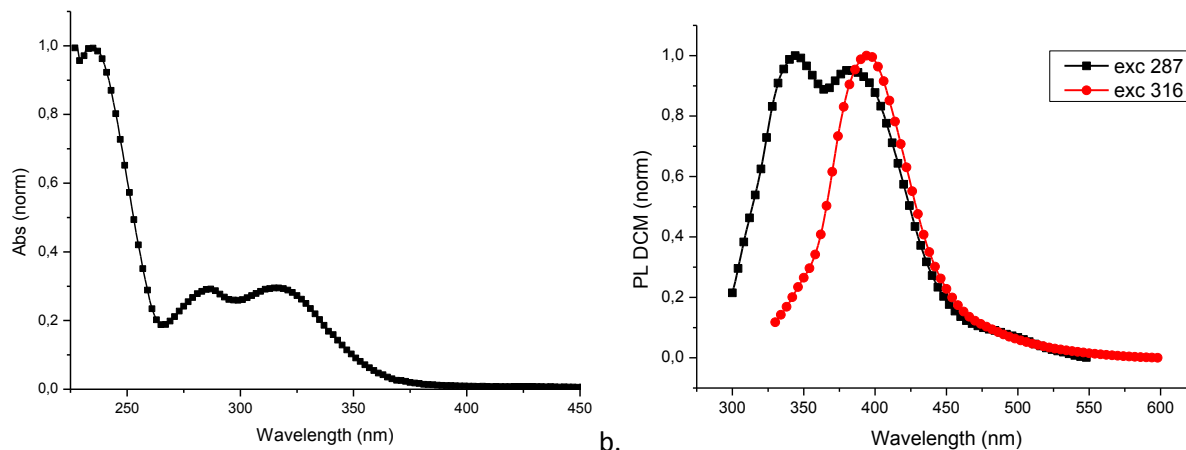
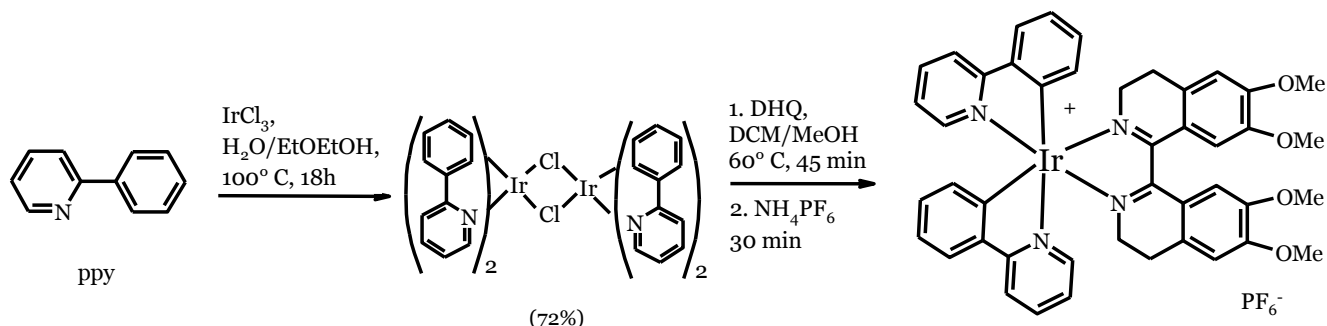


Figura 5. Spettro di assorbimento (a) e fluorescenza (b) di DHQ in soluzione DCM.

2.2 Sintesi e caratterizzazione del complesso ionico dell'iridio(III)

Per la sintesi del complesso cationico viene inizialmente preparato il complesso a ponte $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (II) ottenuto dalla reazione di IrCl_3 con la 2-fenilpiridina (ppy) sotto flusso di N_2 in una miscela di acqua ed etossietanolo a refluxo per la notte. Si ottiene così un solido giallo che viene recuperato per filtrazione sotto vuoto con una resa del 72%. Il complesso a ponte viene quindi fatto reagire con il legante DHQ precedentemente sintetizzato in $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ a refluxo per 45 min. Successivamente la miscela di reazione viene portata a temperatura ambiente e si procede con l'aggiunta di NH_4PF_6 e si lascia agitare la miscela per 30 minuti (Figura 6). La miscela di reazione viene filtrata per eliminare i sali inorganici, viene evaporato il solvente sotto vuoto ed il solido rosso viene cristallizzato da diclorometano/etere di petrolio (resa 75%).



F. Neve et al, *Organometallics* **2004**, 23, 5856-5863

Figura 6. Procedura sintetica per la preparazione del complesso dell'iridio(III).

Qui di seguito sono riportati gli spettri ^1H NMR del complesso a ponte (Figura 7) e gli spettri ^1H e ^{13}C NMR del complesso ionico (Figura 8).

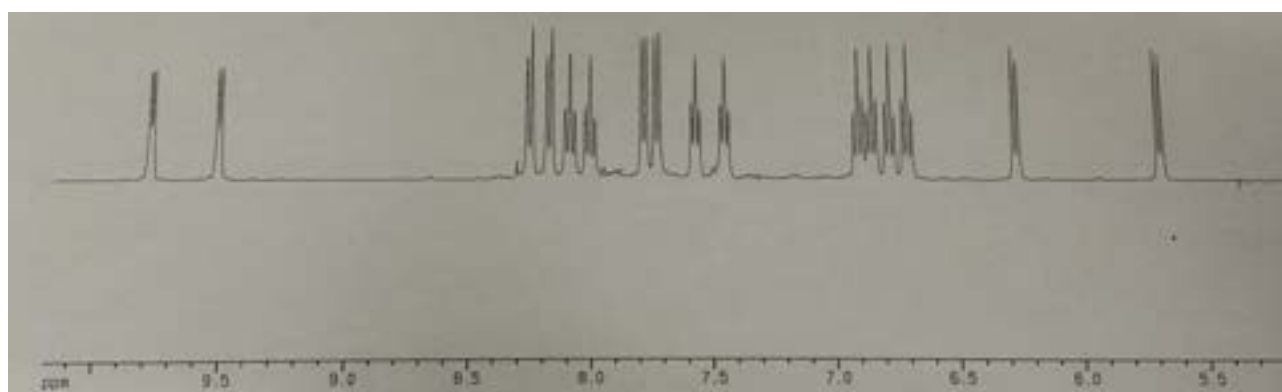
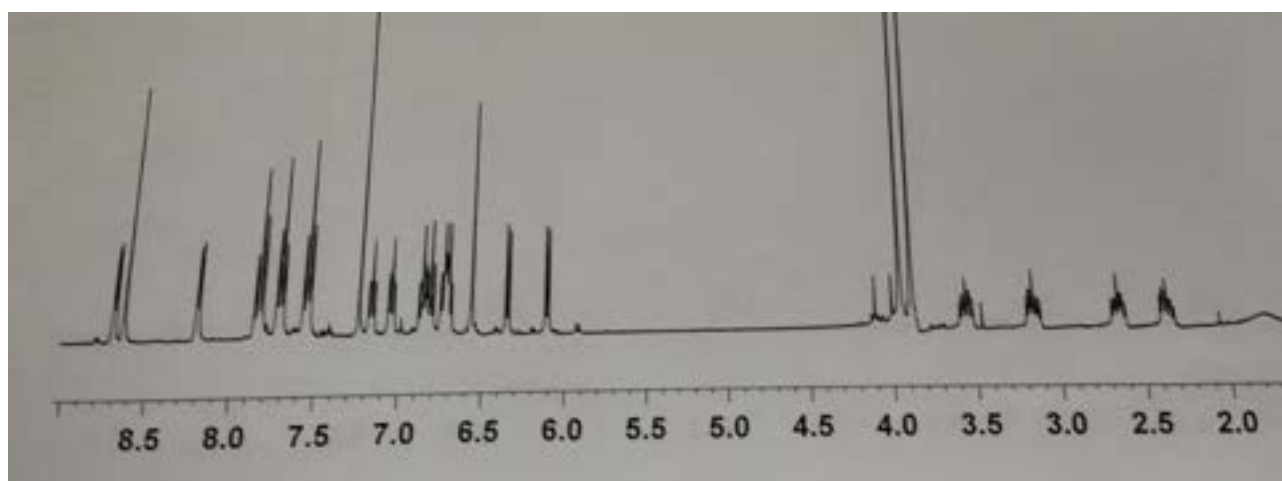
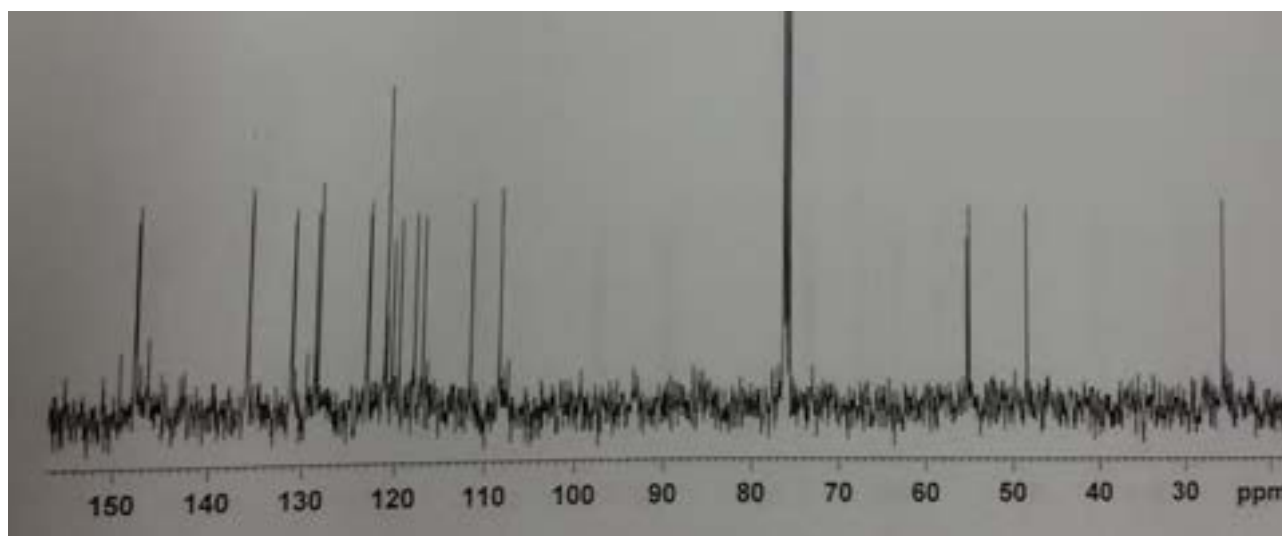


Figura 7. Spettri ^1H NMR del complesso a ponte dell'iridio(III).



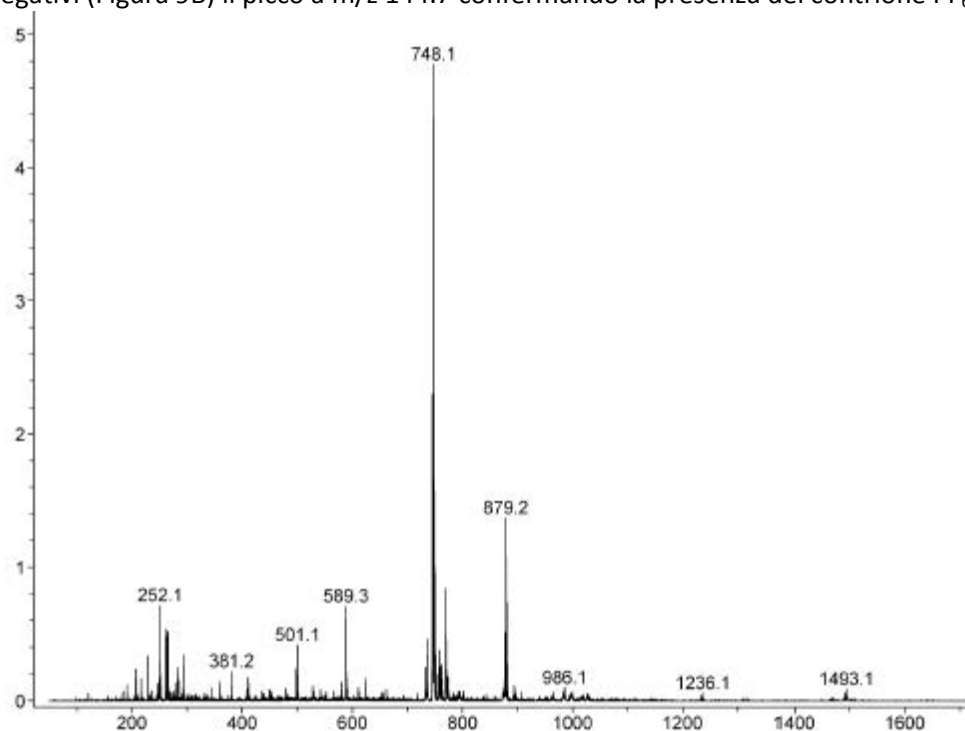
A



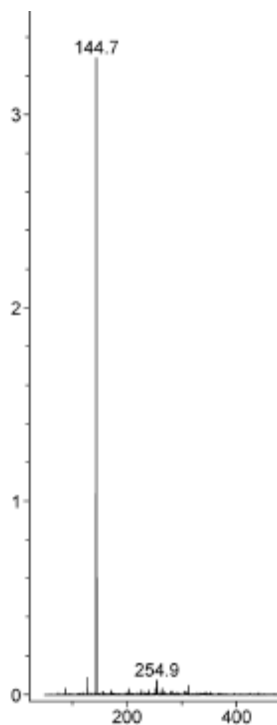
A

Figura 8. Spettri ^1H NMR (A) e ^{13}C NMR (B) del complesso ionico dell'iridio(III).

L'analisi di massa effettuata sul complesso ionico con la tecnica ESI-MS ha mostrato in modalità ioni positivi (Figura 9A) il picco relativo allo ione molecolare a m/z 879.2, confermandone la struttura, e in modalità ioni negativi (Figura 9B) il picco a m/z 144.7 confermando la presenza del contrione PF_6^- .



A



B

Figura 9. Spettri ESI(+) MS (A) e ESI(-) MS (B) del complesso ionico dell'iridio(III).

Le proprietà ottiche del complesso $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{DHQ}]^+[\text{PF}_6]^-$ sono state studiate mediante spettroscopia UV-visibile e fluorescenza. Le misure sono state condotte sia in soluzione diluita in DCM (1×10^{-5} M) che in film sottile su quarzo, in presenza ed in assenza di ossigeno, a temperatura ambiente e a bassa temperatura. I dati sono riassunti in Tabella 1.

Tabella 1. Dati spettroscopici del complesso ionico dell'iridio(III).

Compound	λ_{max} (log ϵ)	λ_{PL} DCM (λ exc.)	λ_{PL} DCM no O_2 (λ exc.)	ϕ (λ emis)	λ_{PL} film (λ exc.)	λ_{EL}	ΔE^{opt} (eV)
$\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{DHQ_OMe}$	259 (5.08), 363 (4.68), 450 (4.00)	454 (363) 411 (259)	454, 621 (363) 621 (450) 340-358 (260)	0.16% (454) ^a 0.37% (620) ^b	597 (370) 592 (450)	650	2.73
DHQ_OMe	233 (4.41), 287 (3.86), 316 (3,88)	335 (287), 396 (316)		18% (335) ^a 21% (396) ^a			3.26

^a relativo al solfato di chinino in 0.5 M H_2SO_4 ($\Phi = 0.546$); ^b relativo alla fluoresceina in 0.1 M NaOH ($\Phi = 0.9$)

Dagli spettri di assorbimento, sia in soluzione che in film sottile su quarzo (spessore 35 nm e 50 nm), è possibile osservare le transizioni tipiche di complessi organometallici, in cui si possono distinguere le bande di assorbimento a 250 e 350 nm, con elevati coefficienti di estinzione molare, relative ai leganti organici, e la banda a 450 nm, meno intensa, relativa al trasferimento metallo-legante (MLCT) (Figura 10).

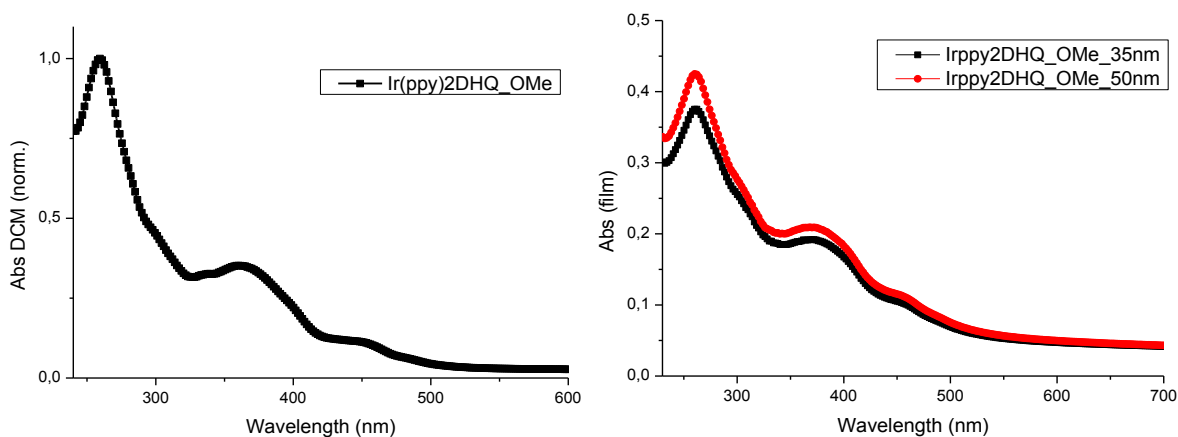


Figura 10. Spettri UV-visibile del complesso ionico dell'iridio(III) in DCM (sinistra) e in film sottile (destra).

Gli spettri di emissione registrati in DCM mostravano per eccitazione a 259 nm una banda a circa 400 nm, e per eccitazione a 363 nm una banda a circa 450 nm, entrambe risultavano poco intense (Figura 11). Nessuna emissione era visibile per eccitazione a 450 nm nella regione dello spettro relativa alle transizioni MLCT nel complesso esaminato.

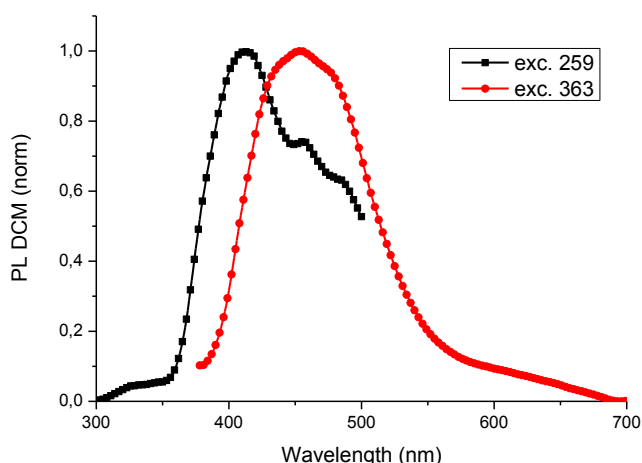


Figura 11. Spettri di emissione del complesso ionico dell'iridio(III) in DCM.

Un dato differente emergeva dallo spettro di emissione registrato su film sottile; come si evince dalla Figura 12, per eccitazione sia a 363nm che a 450 nm si osserva una stessa banda di emissione centrata a 600 nm.

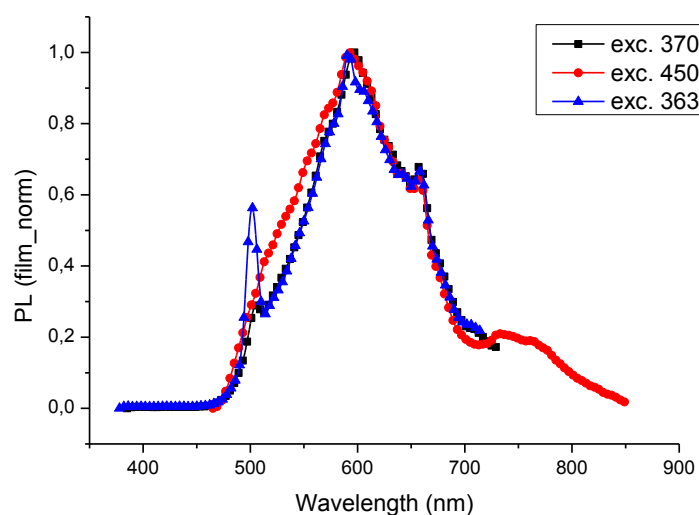


Figura 12. Spettri di emissione del complesso ionico dell'iridio(III) in film sottile su quarzo.

Questo dato ci ha spinto a considerare che l'ossigeno atmosferico può giocare un ruolo determinante nell'abbattimento di tale emissione nel rosso attraverso un meccanismo di triplet-triplet quenching. Questa ipotesi è stata confermata da esperimenti condotti eliminando progressivamente l'ossigeno dalla soluzione del complesso in DCM attraverso un flusso di argon in cuvette sigillata. Come mostrato in Figura 13, allontanando l'ossigeno si vede crescere un massimo di emissione a circa 625 nm, confermando quanto ipotizzato.

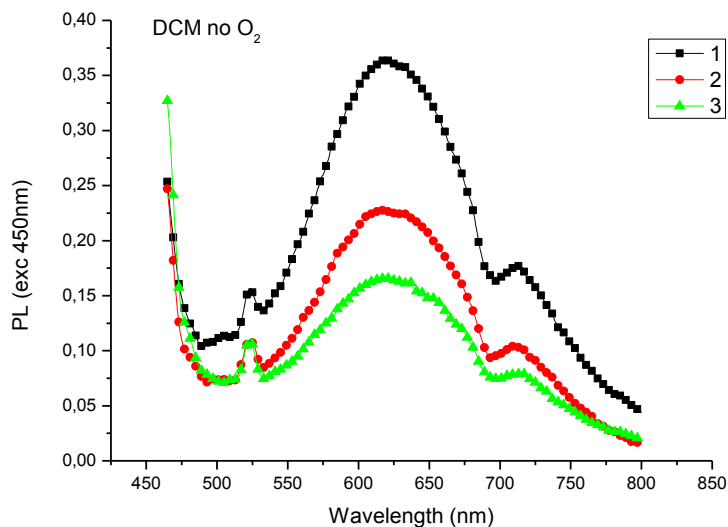


Figura 13. Spettri di emissione del complesso ionico dell'iridio(III) in DCM progressivamente degassato con argon.

Le proprietà di emissione sono state inoltre studiate mediante spettroscopia a bassa temperatura, a 9 K, su film (Figura 14). Tale analisi ha mostrato la struttura fine dell'emissione del complesso sintetizzato, in cui è possibile osservare tre bande di emissione a 600, 650 e 730 nm, indipendenti dalla lunghezza d'onda di eccitazione.

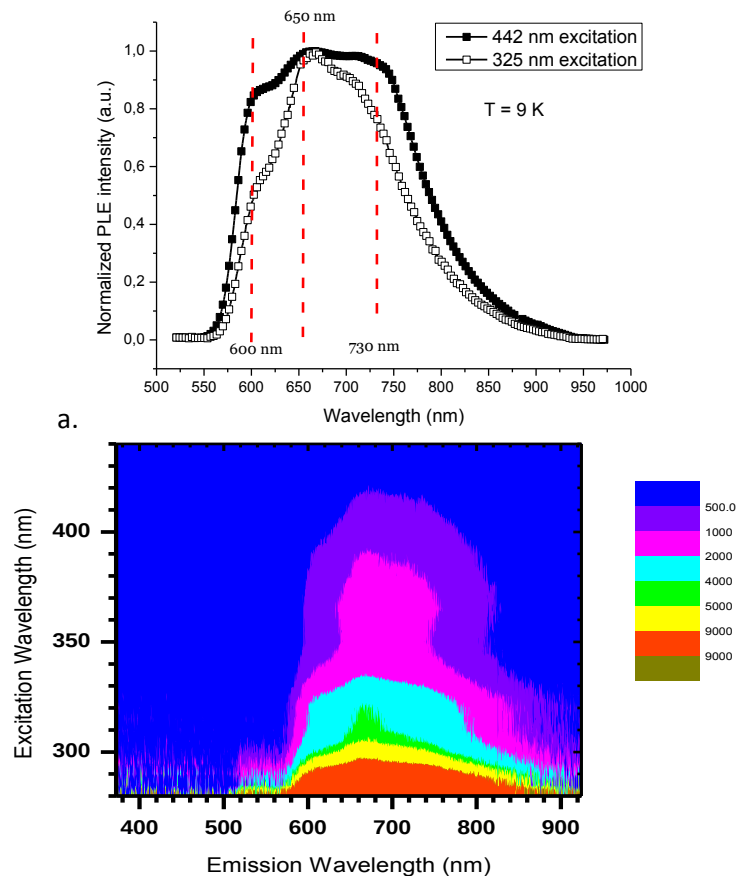


Figura 14. Spettro di emissione in film a 9 K, con eccitazioni a 442 e 325 nm (a) e spettro di emissione in film a 9 K in funzione dalla lunghezza d'onda di eccitazione (b).

Date le proprietà spettroscopiche riscontrate, il complesso ionico dell'iridio(III) è stato preso in considerazione come materiale elettroluminescente per la realizzazione di dispositivi di tipo LEEC. Questi saranno realizzati presso i laboratori della Dott.ssa Maglione al Centro Ricerche ENEA di Portici.

3 Conclusioni

In questo lavoro è stato sintetizzato un nuovo complesso cationico dell'iridio(III) impiegando come legante ancillare una diidroisochinolina ottenuta a partire da un precursore del pigmento melanico polidopamina. La procedura sintetica sviluppata è rapida e porta al composto desiderato in buone rese. Le proprietà foto fisiche inoltre indicano che il materiale presenta emissione nel rosso suggerendone l'impiego in dispositivi ad emissione di luce per applicazioni differenti tra cui quella del lighting.

Si ritiene che continuare la sperimentazione con questa tipologia di materiali, ed in generale con questa famiglia di complessi ionici di metalli di transizione possa essere interessante per applicazioni in dispositivi OLED/LEEC.

4 Riferimenti bibliografici

1. P. Manini, L. Panzella, I. Tedesco, F. Petitto, G. L. Russo, A. Napolitano, A. Palumbo, and Marco d'Ischia, *Chem. Res. Toxicol.* **17** (2004) 1190-1198
2. F. Neve, M. La Deda, A. Crispini, A. Bellusci, F. Puntoriero, and S. Campagna, *Organometallics*, **23** (2004), 5856-5863

5 Abbreviazioni ed acronimi

DCM	diclorometano
DA	dopamina
DHQ	bis(6,7-dimetossi-3,4-diidroisochinolina)
ESI-MS	electrospray ionization-mass spectrometry
EtOH	etanolo
i-TMC	ionic transition metal complex
LEEC	light emitting electrochemical cell
MeOH	metanolo
MLCT	metal ligand charge transfer
NMR	nuclear magnetic resonance
OLED	organic light emitting diode
Ppy	2'-fenilpiridina

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 48 pubblicazioni comprendenti articoli originali su riviste internazionali, 5 review, un capitolo di libro, e due commentari, e da 35 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.