

Propriedades Espectroscópicas de Filmes Finos Porfirina-Melanina

Dilcelli Soares (PG) e Gianluca Camillo Azzellini (PQ)* gcazell@iq.usp.br

Instituto de Química – USP. Av. Prof. Lineu Prestes 748. São Paulo, SP. CEP: 05508-900.

Palavras Chave: Filmes Auto-Montados, Emissão de Fluorescência, Porfirinas Catiônicas.

Introdução

O interesse na elaboração de materiais estruturados tem crescido exponencialmente nos últimos anos, sendo que a formação de filmes finos através da auto-organização eletrostática é extremamente promissora¹. A formação de filmes estruturados contendo fotossensibilizadores é muito importante visando a elaboração, por exemplo, de sensores² e dispositivos fotovoltaicos³. Neste trabalho foi realizado um estudo da formação de filmes finos sobre vidro, através da auto-organização eletrostática entre porfirinas catiônicas e o polímero sintético de eumelanina (L-dopa melanina). As porfirinas são importantes fotossensibilizadores e o polímero da melanina pode ser considerado um polieletrólito aniônico, sendo que a este polímero também são atribuídas propriedades semicondutoras.

Resultados e Discussão

Foram investigadas as propriedades espectroscópicas de absorção e emissão de fluorescência das bases livres representadas na Fig.1, assim como dos respectivos metalocomplexos de Zn(II) (ZnP).

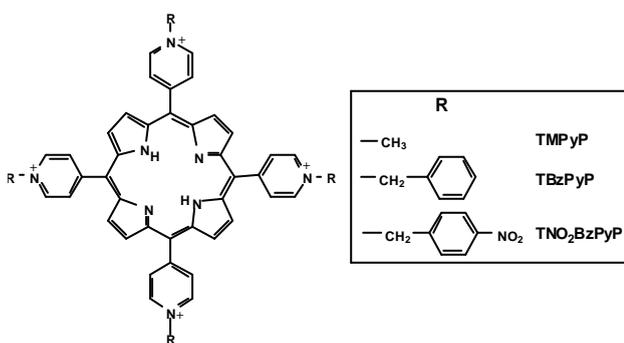


Figura 1. Estrutura das porfirinas catiônicas.

Observa-se um deslocamento batocrômico na posição do máximo de absorção da Banda Soret de aproximadamente 20 nm nos filmes de porfirina em vidro, tanto para as bases livres como para os respectivos ZnP, em relação aos máximos de absorção em solução aquosa. Existem diferentes afinidades do material porfirínico pelo vidro em função da estrutura da porfirina catiônica, sendo a ordem observada TBzPyP>TNO₂BzPyP>TMPyP. Os ZnP apresentam uma menor afinidade comparativamente

às respectivas bases livres, provavelmente devido à existência de moléculas de água coordenadas axialmente que impedem uma aproximação mais efetiva do complexo em relação ao substrato de vidro. Todos os filmes apresentam uma forte emissão de fluorescência, sendo que ocorre uma definição das transições Q_{0,0} e Q_(0,1) para os filmes da TBzPyP, contrariamente ao observado para as demais bases livres e ZnP's. A maior resolução do espectro de emissão, assim como a maior adsorção da TBzPyP, são indicativos da participação mais efetiva dos grupos piridínicos na interação com o substrato, que origina alterações nos estados de transferência de carga da molécula.

A deposição de filmes de eumelanina sobre os filmes de porfirina origina uma diminuição nas intensidades de absorção e de emissão de fluorescência. Uma nova deposição de porfirina sobre o filme *porfirina-melanina* (p-m), resulta em um aumento na absorção final do filme em relação ao filme que apresenta apenas uma camada de porfirina, indicando que a deposição de melanina auxilia na incorporação da segunda camada de porfirina, originando os filmes *porfirina-melanina-porfirina* (p-m-p). A supressão de fluorescência dos filmes do tipo p-m-p segue a ordem TNO₂PyP> TBzPyP>TMPyP, indicando que as porfirinas mais hidrofóbicas interagem mais fortemente com o polímero da melanina nestes filmes.

Conclusões

As propriedades demonstradas pelos filmes investigados neste trabalho, como a diferença de afinidade pelo substrato de vidro e a supressão de fluorescência sugerem que estes derivados porfirínicos são promissores na construção de sensores e na elaboração de sistemas de diagnóstico de tumores melanóticos.

Agradecimentos

Fapesp e Capes

¹ Schönhoff, M. *Curr. Opin. Coll. Interface Sci* **2003**, 8, 86.

² Sun, Y. P.; Zhanh, X.; Sun, C. Q. e Shen, J. C. *J. Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 147.

³ Kaschak, D. M. e Mallouk, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4222.