

Bisporfirinas Ligadas a um Espaçador Bipiridina: Propriedades Fotofísicas e Utilização como Sensores Fluorescentes de Íons Metálicos

Cristina A. Cuartas Domínguez (PG)*, Lígia R. Cal (PG), e Gianluca C. Azzellini (PQ). cracudo@usp.br

Instituto de Química – USP. Av. Prof. Lineu Prestes 748. São Paulo, SP. CEP: 05508-000.

Palavras Chave: Complexos com Bipiridina, Supressão de Fluorescência, Bisporfirinas, Sensores Luminescentes.

Introdução

O ligante 2,2'-bipiridina é extremamente versátil na formação de complexos com uma série de íons metálicos de transição d e f¹. As porfirinas, por sua vez, apresentam emissão luminescente, sendo as propriedades de emissão dependentes tanto dos íons metálicos coordenados ao centro tetrapirrólico como dos substituintes presentes no anel porfirínico². No presente trabalho foram sintetizadas bisporfirinas ligadas às posições 4,4' da 2,2'-bipiridina através de uma conexão do tipo amida e investigadas as suas propriedades fotofísicas e a supressão de fluorescência das unidades de porfirina na presença de íons metálicos.

Resultados e Discussão

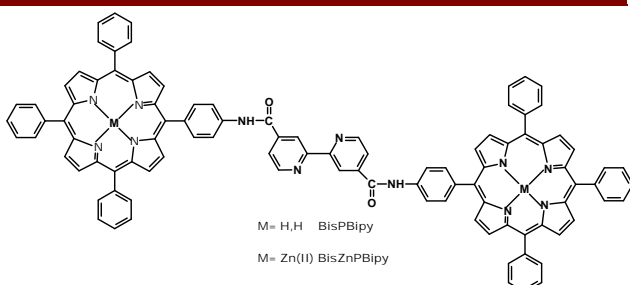


Figura 1 Estrutura das Bisporfirinas com espaçador 2,2'-bipiridina.

As bisporfirinas BisPBipy e BisZnPBipy apresentam um perfil espectral na região UV-Vis que corresponde aos compostos monoméricos TPP (tetrafenil-porfirina) e ZnTPP (Zn(II) tetrafenil-porfirina) respectivamente, com absorvidades molares (ϵ) duas vezes maiores, como esperado para a presença de duas unidades cromofóricas por molécula de bisporfirina. Como observado para as propriedades de absorção UV-Vis, as propriedades de emissão luminescente tanto à temperatura ambiente como à 77K da BisPBipy e BisZnPBipy também são similares à TPP e ZnTPP, respectivamente. Portanto, as propriedades de absorção e emissão são indicativas de que o cromóforo da porfirina nestas duas bisporfirinas não sofre uma interação significativa com o espaçador bipiridina, atuando como unidades independentes. A presença de íons metálicos em soluções destas bisporfirinas praticamente não altera os espectros

de absorção, entretanto são observadas mudanças significativas nas intensidades de emissão de fluorescência em função da concentração destes íons metálicos.

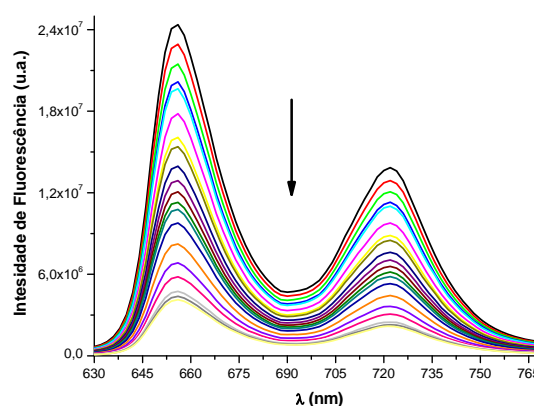


Figura 2 Supressão de fluorescência da BisPBipy em função do aumento da [Cu²⁺] (0 a 25 μM).

A partir dos dados de supressão de fluorescência foi obtida a estequiometria dos complexos formados em solução, sendo de 1:1 para Cu²⁺, Co²⁺ e Pb²⁺ e de 2:1 para Ni²⁺. A análise dos plots de Stern-Volmer indicam um processo de supressão não difusional. As constantes de Stern-Volmer aparentes (KSV_{AP}) não apresentam diferenças significativas independentemente da bisporfirina ou do íon metálico supressor, com valores de KSV_{AP} de 5x10⁵ M⁻¹, excetuando-se a interação com Ni²⁺ com KSV_{AP} de 8x10⁵ M⁻¹.

Conclusões

Estas bisporfirinas são promissoras na detecção de íons metálicos devido à habilidade da unidade bipiridina na complexação de íons metálicos que por sua vez resulta na supressão da emissão de fluorescência das unidades de porfirina.

Agradecimentos

Capes, CNPq, Fapesp, FUSP

¹ Summers L.A., *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 35, "The Bipyridines", Academic Press, New York, 1984.

² Kalyanasundaram, K. "Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes". Academic Press, 1992.