

Espectroscopia de Fluorescência de Complexos de Hidroquinonas em Solução e Microdomínios

José Roberto Granado Neto

Prof. Dr. Marcelo Henrique Gehlen

Instituto de Química de São Carlos/Universidade de São Paulo

jrgranadoneto@usp.br

Objetivos

O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades fotofísicas de hidroxiquinonas, que apresentam o efeito de ligação de hidrogênio assistida por ressonância (RAHB) e o efeito da complexação com cátions Al^{3+} e Zn^{2+} , e em microdomínio de SDS, visando atingir fluorescência retardada, característica do processo de fissão de singlete (FS). Foram realizados estudos espectroscópicos e de microscopia de fluorescência dos sistemas, além de cálculos quânticos para otimização estrutural. Por fim, um programa computacional foi desenvolvido para simular a cinética da FS.

Métodos e Procedimentos

Os cálculos quânticos para otimização da geometria utilizaram métodos de DFT a partir do programa TurboMole, com o funcional B3-LYP, foram otimizados os cromóforos e seus complexos, 1:1 e 1:2 metal-ligante. Estudos para determinar as propriedades fotofísicas das hidroxiquinonas, DHN e purpurina (Figura 1), foram realizados em solução de etanol por espectroscopia UV-Vis e de fluorescência em estado estacionário e resolvida no tempo.

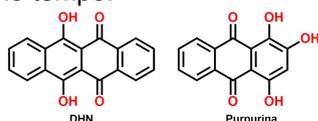


Figura 1. Estrutura molecular do DHN e purpurina.

A complexação dos cromóforos com os íons Al^{3+} e Zn^{2+} foi realizada em solução de etanol, com concentrações de ion-cromóforo variando entre 1:1 a 4:1.

Os estudos em microdomínios utilizaram as mesmas proporções de cátion-cromóforo em uma solução micelar de SDS de 4 mM.

As simulações de fissão de singlete, foram realizadas para situações de recombinação de tripletes de primeira e segunda ordem, a partir do modelo cinético da Figura 2.

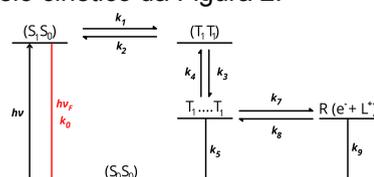


Figura 2. Modelo cinético da fissão de singlete.

Resultados

Os cálculos quânticos resultaram na determinação da energia total e de transição HOMO-LUMO dos cromóforos e complexos, auxiliando na análise de estabilidade e de transições eletrônicas. A geometria calculada das hidroxiquinonas evidenciando o efeito RAHB está disposta na Figura 3.

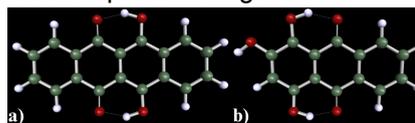


Figura 3. Estruturas dos sistemas a) DHN e b) purpurina otimizadas por DFT.

Os resultados de espectroscopia UV-Vis e de fluorescência para a complexação do DHN e de purpurina estão apresentados na Figura 4.

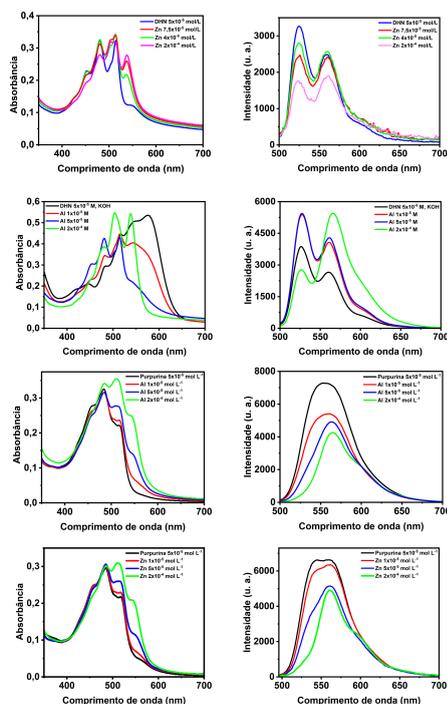


Figura 4. Espectros de absorvância e emissão do DHN e purpurina e seus complexos com Al^{3+} e Zn^{2+} .

Estes estudos iniciais evidenciaram a complexação dos cromóforos causando um efeito batocrômico nos espectros, o que afeta a energia de primeira transição eletrônica para menores energias.

A espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo para os cromóforos em solução aprótica (1,4-dioxano) e prótica (etanol), demonstrou maior presença do efeito RAHB no primeiro, o que causa uma diminuição no tempo de vida de fluorescência entre 0,10 a 0,20 ns.

Os resultados de tempo de vida de fluorescência médio para soluções dos cromóforos puros, seus complexos e as soluções micelares estão dispostos Tabela 1.

Tabela 1. Tempos de vida de fluorescência médios, para cromóforos, complexos em solução e micelas de SDS. Concentração metal-ligante 4:1.

Sistema	$\tau_{méd}$ (ns)	Sistema	$\tau_{méd}$ (ns)
DHN	1,54	Pur-Al	0,97
Purpurina	0,65	Pur-Zn	0,57
DHN-Al	1,56	DHN-Zn (SDS)	1,7
DHN-Zn	1,9	Pur-Al (SDS)	1,71

Tivemos um aumento significativo do $\tau_{méd}$ após complexação, mas principalmente na solução de SDS com purpurina e Al^{3+} , o confinamento micelar auxiliou na interação intermolecular quase triplicando $\tau_{méd}$ do sistema.

Por fim, os estudos de simulação cinética evidenciaram que no processo de fissão de singlete, o esperado no decaimento é uma componente rápida e outra lenta (fluorescência retardada).

Conclusões

As hidroquinonas mostraram dependência do solvente no decaimento de fluorescência. Os complexos em sua maioria contribuíram para um aumento no tempo de vida de fluorescência, podendo ser uma ferramenta em pesquisas de FS. Por fim, o sistema mais promissor foi o de purpurina e Al^{3+} em micela, que quase triplicou o tempo de vida de fluorescência médio, com influência do confinamento.

Agradecimentos



Referências

1. GEHLEN, Marcelo H.; SIMAS, Emanuelle; PEREIRA, Robson V.; SABATINI, Carolina A. Modulation of Dye Fluorescence by Photoinduced Intramolecular Charge Transfer with Resonance-Assisted Hydrogen Bond. *Reviews in Fluorescence* 2010, 119 - 154, 201.
2. CASANOVA, D. Theoretical modeling of singlet fission. *Chemical Reviews*, Washington v. 118, n. 15, p. 7167, 2018.