

Anno Accademico 2011-2012

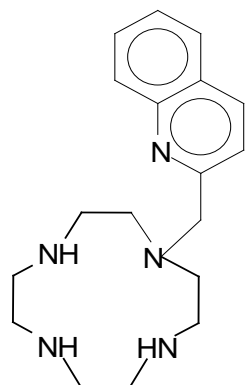
Un recettore fluorescente contenente un'unità chinolina per la coordinazione di cationi metallici e anioni.

Tesi sperimentale di Laurea in Chimica di Aurel Mullaj

Relatore: Prof. Andrea Bencini (andrea.bencini@unifi.it)

Correlatore: Dott. Claudia Giorgi (claudia.giorgi@unifi.it)

Questo lavoro di tesi si inserisce in una più ampia linea di ricerca rivolta alla messa a punto di nuovi sensori fluorimetrici per cationi metallici ed anioni in mezzi acquosi. Un chemosensore fluorimetrico è una molecola in grado di coordinare selettivamente uno specifico substrato e di segnalarne la presenza attraverso una variazione di emissione di fluorescenza. In particolare, ci siamo occupati dello studio delle proprietà coordinative del recettore quin-cyclen, costituito da una unità cyclen (cyclen = 1,4,7,10-tetraazaciclododecano) a cui è stata legata un'unità chinolina tramite un ponte metilenico, nei confronti di alcuni ioni metallici come Cu(II), Cd(II), Zn(II) ed alcuni anioni (PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ e ATP^{4-}).



Struttura del legante
Quin-cyclen

Lo studio è stato condotto abbinando titolazioni potenziometriche, per la determinazione delle costanti di stabilità dei complessi, con misure di assorbimento UV-visibile e di emissione di fluorescenza per la caratterizzazione delle proprietà fotofisiche del legante e dei suoi complessi. È stato possibile evidenziare come questo legante possa formare complessi 1:1 sia con i cationi che con gli anioni presi in esame. Gli effetti della coordinazione sulle proprietà fotofisiche del complesso sono stati studiati attraverso misure spettrofluorometriche. Tra i metalli analizzati, è stato visto come la maggiore variazione di emissione, nei confronti del legante libero, è stata riscontrata in presenza dello ione Zn(II) che provoca un notevole aumento dell'intensità di emissione di fluorescenza rendendo questo recettore in grado di segnalare selettivamente tale ione rispetto ad altri cationi di metalli di transizione. Il recettore è perciò un promettente chemosensore per lo ione Zn(II) in matrici reali e l'analisi della capacità del Quin-Cyclen di segnalare lo Zn(II) in ambiente intracellulare sono attualmente in corso.

Lo studio è stato successivamente proseguito valutando le proprietà coordinative in soluzione acquosa del complesso legante-Zn, sia pure in maniera preliminare nei confronti di anioni fosfato inorganici (mono-, di-, e trifosfato) e dell'anione nucleotidico ATP. Nonostante l'interazione risulti evidente dalle misure potenziometriche, che evidenziano una marcata selettività per l'ATP rispetto agli altri anioni inorganici, gli studi preliminari fatti sembrano indicare che le proprietà fotofisiche siano poco influenzate dalla formazione degli addotti con le specie anioniche.