



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

Scuola di
Scienze Matematiche
Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Chimica
Curriculum in Scienze Chimiche
Anno Accademico 2015/2016

Chemosensori poliamminici: influenza della protonazione sulle loro caratteristiche fotofisiche

Polyamine chemosensors: effects of protonation on their photophysical properties

Relatore: Andrea Bencini – andrea.bencini@unifi.it

Correlatore: Cristina Gellini – cristina.gellini@unifi.it

Candidato: Bruno Fenara – bruno.fenara@stud.unifi.it

Questo lavoro è stato dedicato allo studio dei meccanismi di protonazione nello stato fondamentale e in quello eccitato di alcuni recettori poliamminici, costituiti da una unità 1,4,8,11-tetraamminociclododecano e due diversi sistemi fluorogenici, la chinolina e la 8-idrossichinolina, collegati al sistema poliamminico tramite un gruppo metilenico. I sistemi differiscono per la presenza di una o due unità chinoliniche e/o 8-idrossichinoliniche o per la simultanea presenza di altri gruppi funzionali, quali unità carbossilato. Questo tipo di sistemi possono essere dei buoni chemosensori di fluorescenza per ioni metallici in soluzione acquosa. Infatti, mentre l'unità poliamminica può legare stabilmente lo ione metallico, l'unità fluorescente può segnalare l'avvenuta coordinazione tramite una variazione delle sue proprietà di emissione. Va tenuto presente però che in acqua il processo di protonazione del recettore compete con la coordinazione dello ione metallico. Inoltre, la segnalazione dello ione metallico dipende dalla variazione delle proprietà di emissione del chemosensore prima della coordinazione (stato in cui l'unità poliamminica risulta in genere protonata in soluzione acquosa già a partire da pH alcalini) e dopo la formazione del complesso (dove l'unità chelante non è protonata). Per questo, lo studio delle proprietà di coordinazione e segnalazione di uno ione metallico deve essere preceduto da un'analisi delle proprietà di emissione del legante da solo nei suoi diversi stati di protonazione. Lo studio presentato in questo lavoro, fatto abbinando titolazioni potenziometriche, spettrofotometriche UV-vis e di emissione di fluorescenza in soluzione acquosa ha permesso di ottenere un quadro dettagliato delle proprietà acido base dei chemosensori nello stato fondamentale ed eccitato. Sono state inoltre determinate le rese quantiche a diversi valori di pH. È stato evidenziato come le caratteristiche di protonazione dei sistemi analizzati siano diverse nello stato fondamentale e nello stato eccitato. Ciò è dovuto all'aumentata basicità degli atomi di azoto eteroaromatici e all'aumentata acidità del sistema fenolico della 8-idrossichinolina. Ciò porta ad una diversa distribuzione, a parità di pH, dei protoni acidi e alla formazione di interazioni di legame ad idrogeno tra gruppi amminici dell'unità coordinante e gruppi funzionali delle unità fluorescenti, che risultano differenti nello stato fondamentale e nello stato eccitato. Infine, l'emissione di fluorescenza è sempre modulata da effetti di trasferimento elettronico foto-indotto dai gruppi amminici dell'unità coordinante all'unità fluorescente.