

NANORODS DE PORFIRINA PARA SENSAR H₂O₂

Mariana Hamer¹, Juan Pablo Tomba² and Irene Noemí Rezzano^{S*}

¹Departamento de Química Analítica y Físicoquímica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Junín 956, CP 1113 Buenos Aires, Argentina

²Facultad de Ingeniería, INTEMA, División de Polímeros, Av. Juan B. Justo 4302, CP7600, Mar del Plata, Argentina
irezzano@ffyb.uba.ar

Introducción. Las nanoestructuras que derivan del auto-ensamblado de porfirinas poseen propiedades físico-químicas que las hacen potencialmente atractivos como componentes en dispositivos a nanoescala. Se sabe que pequeñas variaciones en la J-agregación de las porfirinas inducidas por la inclusión de ligandos a la nanoestructura, logran modificar el comportamiento óptico del agregado [1-3]. Este hecho nos indujo a la preparación de nanorods de metaloporfirinas (Fe(III) y Cu(II)) y a explorar su potencial aplicación como sensores ópticos para evaluar la unión de ligandos de distinta naturaleza en las estructuras bimetálicas.

Resultados. Los nanorods de porfirina auto-ensamblada poseen un espectro UV-visible característico, la banda B a 435 nm y las bandas a 492 nm y 710 nm que indican agregación-J [1]. Las imágenes TEM confirman la formación de Fe, Cu y FeCu nanorods. Estas estructuras fueron estudiadas por ATR-FTIR (650-2000 cm⁻¹) y espectroscopia Raman. Las señales de Raman resultan ser consistentes con las descritas en literatura para la agregación J_B y H_B de las porfirinas [4], señales metal-ligando y distorsiones de los anillos piridínicos -TPyP-. Las voltametrías cíclicas de los nanorods depositados sobre ECV en buffer fosfato pH 2 dan evidencia de cierto acoplamiento de entre los centros metálicos de Fe (III) y Cu (II) cuando se encuentran conformando los nanorods ambas metaloporfirinas. Lo que indicaría que los centros de hierro y de cobre se encuentran coordinados. Se evaluaron las modificaciones en los espectros de absorción de los nanorods mediante la adición de diferentes ligandos que coordinan con la metaloporfirina precursora.

Conclusiones. La naturaleza del metal que está coordinado en la estructura resultante proporciona un rendimiento diferente para cada analito. Sólo el nanorod bimetalico mostró un desplazamiento hacia el rojo y un incremento en la banda de alrededor de 434 nm con la adición de peróxido de hidrógeno. Los espectros de absorbancia de la estructura bimetalica mostraron una respuesta lineal al H₂O₂ en concentraciones hasta 10 mM, siguiendo una cinética de Michaelis-Menten a concentraciones más altas. Para otros ligandos, tales como nitrito, sulfito y azida, el sistema mostró un rendimiento similar. Las concentraciones máximas y la velocidad de formación del complejo sustrato-nanorod varían dependiendo de la especie analizada. Curiosamente, la mayor sensibilidad se observó siempre para la estructura bimetalica, estableciéndose una implicación biomimética de estos resultados.

Referencias.

- [1] Z. Wang, C. Medforth, J. Shelnut, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 15954–15955
- [2] R. C. George, G. O. Egharevba, T. Nyokong, Polyhedron 29 (2010) 1469-1474
- [3] C. Di Natale, D. Monti, R. Paolesse, Materials today 13 (2010) 47-52
- [4] C. Dong-Ming, H. Tianjing, C. Di-Fei, Z. Ying-Hui, L. Fan-Chen, J Phys Chem A 105 (2001) 3981-3989