



SERENA CARRARA

LA TROBE INSTITUTE FOR MOLECULAR SCIENCE
LA TROBE UNIVERSITY, MELBOURNE (AUSTRALIA)
S.CARRARA@LATROBE.EDU.AU

DALLE MOLECOLE AGLI IBRIDI ELETTROCHEMILUMINESCENTI

L'elettrochemiluminescenza (ECL), in cui uno stato elettronicamente eccitato è generato per via elettrochimica, è essenzialmente una reazione di chemiluminescenza sulla superficie dell'elettrodo che viene avviata e controllata dall'applicazione di un potenziale. Questa emissione può essere potenziata da aggregati supramolecolari, basati su complessi di platino(II), e materiali ibridi costituiti da nanoparticelle di carbonio e complessi metallici, risultando eccellenti alternative rispetto all'attuale $Ru(bpy)_3^{2+}$.

Una grande varietà di tecniche analitiche di sensoristica e diagnostica si basano sulla fluorescenza, molto sensibile, facile e versatile, basata sull'emissione di luce di un cromoforo allo stato elettronico eccitato, generato tramite una sorgente luminosa. Un modo alternativo per creare lo stato eccitato di una molecola è l'elettrochemiluminescenza (ECL), in cui l'emissione di luce deriva da un processo elettrochimico in cui le specie ossidate e/o ridotte generate agli elettrodi subiscono reazioni di trasferimento elettronico ad alta energia per formare stati emissivi eccitati [1]. Dal momento che l'intensità della luce è solitamente proporzionale alla concentrazione delle specie emittenti, l'ECL ha trovato ampia applicazione nella diagnostica come potente strumento analitico [2].

Poiché non c'è bisogno di una sorgente di luce, il sistema è semplice, economico e può essere facilmente combinato con altre tecnologie, come la microfluidica e l'elettroforesi capillare, per ottenere sistemi di rilevamento completi [3]. È necessario avere un cromoforo elettroattivo che di solito è accoppiato con un'altra specie redox, un co-reattivo.

Quasi tutte le attuali applicazioni ECL sono basate sull'utilizzo del complesso metallico luminescente rutenio(II) tris(2,2'-bipiridina) ($Ru(bpy)_3^{2+}$), grazie alla sua buona emissione, stabilità chimica, proprietà redox ideali e possibilità di utilizzo con una varietà di co-reattivi. Recentemente c'è stato un crescente interesse per altri emettitori più luminosi, in particolare quelli basati su complessi di iridio(III) [4, 5] o dendrimeri e

piccoli polimeri che possiedono più di un sito elettroattivo [6].

La tri-(n)-propylamine (TPrA) è il co-reattivo più impiegato, fornendo il segnale ECL ottimale quando utilizzato in combinazione con $Ru(bpy)_3^{2+}$. È auspicabile trovare un candidato che sostituisca la TPrA, la quale è tossica, corrosiva, volatile e usata in alte concentrazioni (di solito fino a 100 mM) per ottenere una buona sensibilità [7].

Questo lavoro mostra lo sviluppo di nuovi materiali ibridi per applicazioni ECL. In particolare, sono state studiate le proprietà ECL di nuove forme aggregate di complessi metallici a base di platino(II), una nuova classe di co-reattivi basata su "carbon nanodots" (CNDs), nanoparticelle di carbonio ricche di ammine e, per finire, nello sviluppo di nuovi ibridi materiali provenienti dalla combinazione di nanoparticelle e complessi metallici.

I complessi di platino(II) e l'ECL indotta dall'aggregazione

I complessi di platino(II) con geometria quadrata planare sono in grado di formare aggregati supramolecolari a seconda della concentrazione, del solvente e della temperatura [8].

L'autoassemblamento avviene mediante interazioni non covalenti come la π - π (tra i leganti) o le interazioni metallo-metallo (dalla sovrapposizione di gli orbitali $5d_{z^2}$) [9]. Viene quindi formata una nuova transizione elettronica, il cosiddetto "trasferimento di carica me-

La dott. Serena Carrara è risultata vincitrice del premio di dottorato della Divisione di Elettrochimica della SCI offerto da "Fondazione Oronzio e Niccolò De Nora"

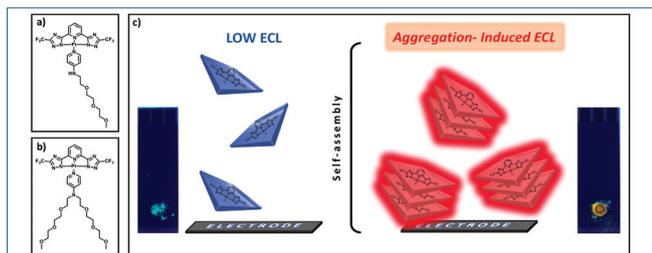


Fig. 1 - a,b) Strutture dei complessi di platino(II) investigati per l'AIECL; c) rappresentazione schematica del fenomeno AIECL con inserto fotografico di due elettrodi con complessi di platino non aggregati (sinistra) e aggregati (destra)

tallo-metallo legante" (MMLCT), che determina cambiamenti radicali nelle proprietà luminescenti [10]. Nonostante il grande interesse per le proprietà fotofisiche di questi complessi luminescenti e dei loro assemblaggi, ci sono solo pochi studi delle loro proprietà ECL [11, 12]. Questo studio mostra il primo esempio di elettrochemiluminescenza generata da specie supramolecolari, e, in particolare, da aggregati di complessi di platino(II) (Fig. 1). La formazione delle specie supramolecolari è infatti la chiave per l'accessibilità di HOMO e LUMO attraverso l'iniezione di carica generata all'elettrodo e da un co-reattivo. Definiamo questo nuovo fenomeno come elettrochemiluminescenza indotta dall'aggregazione (AIECL) [13]. Il processo è osservato in soluzione acquosa e l'emissione ge-

nerata possiede una maggiore efficienza rispetto allo standard, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Inoltre, il sistema funziona anche nello stato solido e uno dei complessi visualizza un comportamento meccanocromico molto interessante che è stato impiegato per la generazione di ECL allo stato solido.

I risultati, oltre ad essere un nuovo concetto chimico, possono portare a una nuova generazione di emettitori luminosi che possono essere utilizzati come cromofori ECL nei saggi immunologici e in diversi biosensori in cui il cambiamento nell'impaccamento dei sistemi aggregati può essere monitorato dai diversi colori o anche in un segnale ECL off/on.

Carbon dots: nuova classe di co-reattivi e piattaforma ECL

L'impiego dei CNDs in ECL rappresenta uno dei loro meno esplorati campi applicativi.

I CNDs mostrano abbondanti gruppi amminici sulla loro superficie (denominati per questo motivo NCNDs). Poiché questi gruppi sono l'unità co-reattiva più efficiente utilizzata in combinazione con $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, viene dimostrata la possibilità di usarli come valida e semplice alternativa ai co-reattivi convenzionalmente utilizzati per la generazione di luce per via elettrochimica [14].

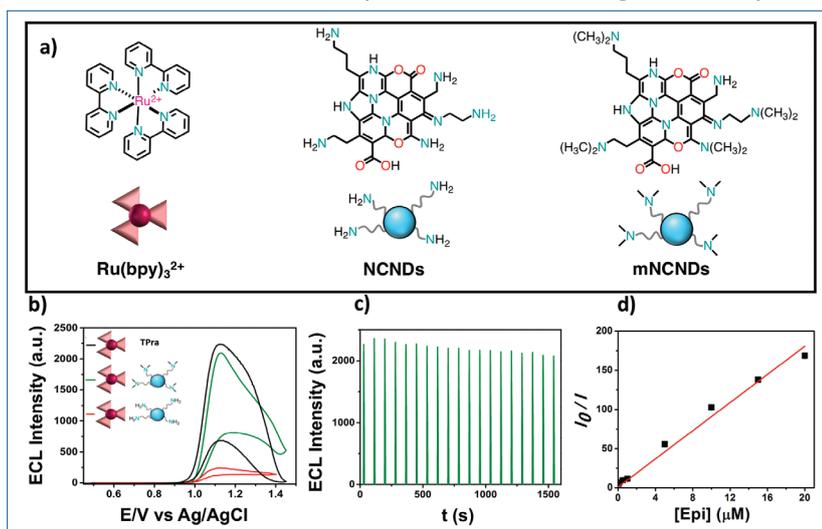


Fig. 2 - a) $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ a sinistra, NCNDs al centro e NCNDs metilati (mNCNDs) a destra; b) ECL del $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ generata da 0,1 mg/mL NCNDs (linea rossa), 0,1 mg/mL mNCNDs (linea verde) e 20 mM TPrA (linea nera); c) ECL della diade $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{mNCNDs}$ ottenuta durante una scansione continua di potenziale tra +1,1 V e -0,9 V (20 cicli ad una velocità di scansione di 0,05 V s^{-1}); d) Fit lineare di I_0/I verso la concentrazione di epinefrina con 0,1 mg/mL di mNCNDs come co-reattante. Le barre di errore sono della stessa dimensione dei simboli quadrati

La loro sintesi facile e a basso costo, la buona solubilità in acqua e la biocompatibilità, li rendono un'alternativa promettente alla tossica TPrA. Funzionalizzando queste nanoparticelle con ammine primarie e terziarie (Fig. 2a), si osserva che la loro abilità nella generazione dello stato eccitato emissivo di $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ migliora con le terziarie. In particolare, l'emissione di $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ risulta dieci volte più alta usando i CND metilati (mCND), cioè con ammine terziarie sulla superficie, rispetto ai primari, e dimostrano che la TPrA tossica può essere sostituita fino a una concentrazione di 20 mM (Fig. 2b). Possono inoltre essere impiegati in biosensori con elevata sensibilità e stabilità (Fig. 2c) per la rivelazione di interessanti bioanaliti, tra cui l'epinefrina (Fig. 2d). In seguito, è riportato per la prima volta l'uso dei CNDs in sistemi covalenti con

luminofori per ECL (Fig. 3a). Una grande varietà di nanomateriali, come quelle di oro o di silice, è stata studiata nell'ambito dell'ECL come ibrido con complessi di metalli di transizione [15-17]. Il sistema ECL ibrido basato su nanoparticelle di carbonio risulta nuovo in tal senso.

Sono stati scelti due complessi metallici, rutenio(II) e iridio(III), su cui uno studio fotofisico ed elettrochimico approfondito ha dimostrato che la totalità di questi centri redox negli ibridi, cioè quando legati al carbon dot, presenta le stesse proprietà della singola molecola, incoraggiando pertanto il loro uso in ECL. Non mostrano alcun fenomeno di spegnimento di emissione e possiedono una grande capacità di diffondere sulla superficie dell'elettrodo, vista la piccola dimensione. Viene infine dimostrato che gli ibridi mostrano un effetto di auto-accrescimento dell'emissione per via elettrochimica e possono essere impiegati come piattaforme per l'amplificazione della luminescenza (Fig. 3 b,c).

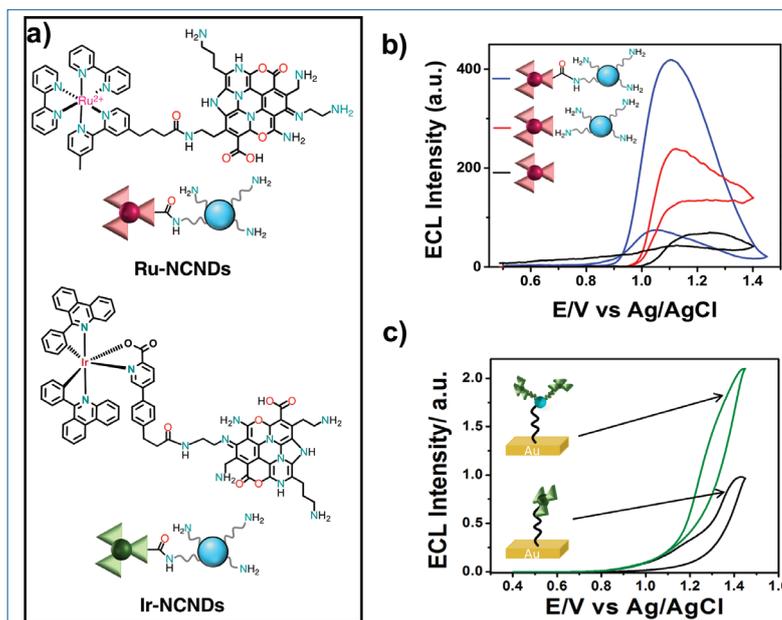


Fig. 3 - a) Ibrido Ru(bpy)₃²⁺-NCND sopra e Ir-COOH-NCND sotto; b) ECL durante una scansione di una soluzione in PBS 10⁻⁴ M di Ru(bpy)₃²⁺ (linea nera), con l'aggiunta di 0,1 mg/mL di NCNDs (linea rossa) e dell'ibrido Ru-NCNDs (linea blu) con una concentrazione 10⁻⁴ M di rutenio. Velocità di scansione 0,05 V s⁻¹; c) ECL registrata durante una CV in PBS/Triton X 100/TPA 10 mM dell'ibrido Ir-NCNDs (linea verde) e Ir-COOH (linea nera) dopo l'immobilizzazione su elettrodi d'oro. Velocità di scansione 0,05 V s⁻¹

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.J. Bard, *Electrogenerated Chemiluminescence*, Marcel Dekker, New York, 2004.
- [2] W. Miao, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2506.
- [3] L. Hu, G. Xu, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 3275.
- [4] E.H. Doeven, G.J. Barbante *et al.*, *Chempluschem*, 2015, **80**(3), 456.
- [5] J.M. Fernandez-Hernandez, E. Longhi *et al.*, *Anal. Chem.*, 2016, **88**(8), 4174.
- [6] M. Staffilani, E. Höss *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**(24), 7789.
- [7] W. Miao, J.-P. Choi, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(48), 14478.
- [8] A. Aliprandi, M. Mauro, L. De Cola, *Nat. Chem.* 2016, **8**, 10.
- [9] W. Lu, M.C.W. Chan *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(24), 7639.
- [10] M. Mauro, A. Aliprandi *et al.*, *Chem. Commun.*, 2014, **50**(55), 7269.
- [11] E.F. Reid, V.C. Cook *et al.*, *Chem. A Eur. J.*, 2013, **19**, 15907.
- [12] C. Li, S. Wang *et al.*, *Dalt. Trans.*,

2013, **42**, 4059.

- [13] S. Carrara, A. Aliprandi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 14605.
- [14] S. Carrara, F. Arcudi *et al.*, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2017, **56**, 4757.
- [15] G. Valenti, E. Rampazzo *et al.*, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 4187.
- [16] Z. Ding, B.M. Quinn *et al.*, *Science*, 2002, **296**(5571), 1293.
- [17] Y. Yu, M. Zhou, H. Cui, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**(34), 12622.

From Molecules to Electrochemiluminescent Hybrids

Electrochemiluminescence (ECL), where an electronically excited state is generated electrochemically, is essentially a chemiluminescence reaction at an electrode surface which is initiated and controlled by the application of a potential. This emission can be enhanced by supramolecular aggregates, based on platinum (II) complexes, and hybrid materials made of carbon dots and metal complexes, resulting in excellent alternatives of the existing Ru(bpy)₃²⁺.