

Desenvolvimento de Materiais para Marcação Biológica

Jaqueline A. P. Silva e Maria Claudia França da Cunha Felinto
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

INTRODUÇÃO

Às terras raras (TR) são atribuídas a várias aplicações devido suas propriedades singulares, como por exemplo suas propriedades espectroscópicas e magnéticas. Marcadores luminescentes podem ser obtidos através de luminóforos derivados de TR, pois uma das maiores vantagens de sua utilização é o fato de que esses compostos apresentam bandas de emissão extremamente finas e bem definidas na região do visível. Isso pode ser explicado devido a blindagem efetiva dos elétrons 4f pelos elétrons das subcamadas preenchidas 5s² e 5p⁶ [1].

OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo a síntese de complexos de TR, para serem utilizadas como marcadores biológicos.

METODOLOGIA

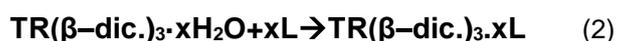
Síntese dos luminóforos de lantanídeos.

A obtenção dos luminóforos de TR foi feita a partir da reação entre o cloreto de európio em meio aquoso e um primeiro ligante (geralmente uma β-dicetona, β-dic, tenoiltrifluoracetato (tta)) em meio cetônico. A reação é feita baseada na relação estequiométrica de 1:3 Eq.1 abaixo:



pós a adição, ajusta-se o pH da solução em 6, isto leva a formação do complexo hidratado. Após evaporação do solvente o complexo obtido é ressolubilizado em solvente orgânico para recristalização e purificação. Esse complexo hidratado obtido reage com um segundo ligante (L), a fluoxetina (FX) para substituir as águas de

coordenação resultando em um material final mais luminescente. A adição deste ligante também segue uma relação estequiométrica que depende da quantidade de águas de hidratação.



Os reagentes são dissolvidos em solventes orgânicos e em seguida o ligante é adicionado lentamente na solução do complexo hidratado sob agitação constante. Deixa-se a mistura reacional reagir por aproximadamente uma hora e posterior evaporação do solvente.

Caracterização física do material

Os materiais obtidos foram caracterizados via: estudos espectroscópicos de luminescência, Difratometria de Raios X utilizando o método do pó e espectroscopia de absorção do infravermelho.

RESULTADOS

Síntese dos luminóforos de lantanídeos.

Observa-se que os complexos que possuem dois ligantes, ou seja, não possuem águas de hidratação possuem uma luminescência muito mais intensa. Isso ocorre porque apesar de os íons metálicos apresentarem uma intensidade de luminescência relativamente baixa, eles são capazes de formar complexos em que o ligante absorve a luz e a transfere em forma de energia para o centro metálico (como pode ser visto na figura 2), e devido à sua baixa absorvidade molar, ocorre um fenômeno conhecido como “efeito antena”.

Caracterização física do material:

Difratometria de raios X

Os difratogramas dos complexos $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{FX})_2$ e $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ estão apresentados na Figura 1.

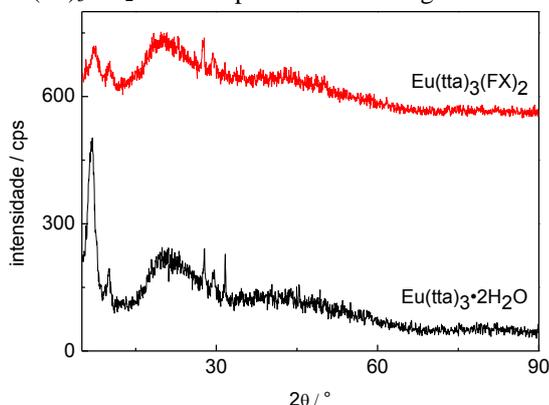


Figura 1 – Difratograma dos complexos $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{FX})_2$ e $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Nota-se que os dois difratogramas apresentam o mesmo perfil cristalográfico, o que evidencia o fato de que a substituição das águas de hidratação do complexo pela fluoxetina não alterou a cristalinidade do composto, no entanto, alterou a intensidade de alguns picos, principalmente o pico (6,75; 494).

Espectroscopia de absorção do infravermelho

A partir do espectro do infravermelho do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{FX})_2$ (Fig. não mostrada) pôde-se evidenciar a presença dos compostos em questão devido à presença das bandas do tta: 1606; 1538 e 1411 cm^{-1} [2] e para a fluoxetina bandas em 1619; 1310; 1537 e 1619 cm^{-1} [3].

Estudo espectroscópico de luminescência

Os espectros de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{FX})_2$ apresentaram transições intraconfiguracionais do Eu^{3+} e a

temperatura de 77K apresentam-se mais intensa.

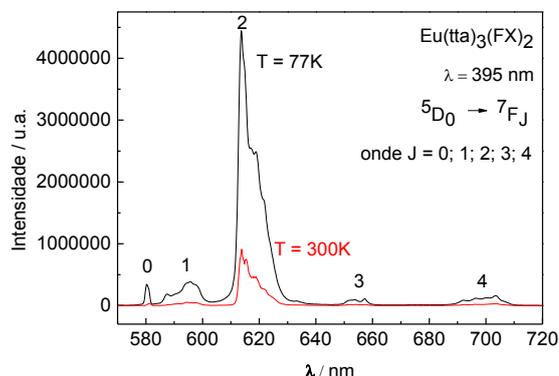


Figura 2 – espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{FX})_2$

CONCLUSÕES

O método da síntese se mostrou simples, pois não há gasto energético para tal e não há geração de resíduos, no entanto, sua síntese é muito lenta e o rendimento é baixo. Devido as suas propriedades luminescentes, os complexos mostram-se promissores biomarcadores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [136] E. Rampazzo; S. Bonacchi; D. Genovese; et al. *J. Coord. Chem.* **256** (2012) 1664-1681
- [137]. Holtzcliar H. Jr. e Collman J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **79** (1957) 3318-3322
- [138]. Souza F.B.; Ddenadai A.M.L.; et al. *International Journal of Pharmaceutics* **353** (2008) 160–169.

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNEN; PIBIC.