

## Complexos de íons lantanídeos trivalentes (La, Eu, Gd, Tb) com ácido 4-(2-etoxietoxi)benzóico solúveis em água.

**Gabriela Z. Bosshard (PG)\*, Ítalo O. Mazali (PQ) e Fernando A. Sigoli (PQ).**

Laboratório de Materiais Funcionais- LMF - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CEP 13083-970, Campinas, SP.

E-mail: gabrielabosshard@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: *luminescência, lantanídeos, complexos.*

### Introdução

Sistemas contendo íons trivalentes de lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}$ ) tem sido foco de diversos estudos que visam a aplicação como marcadores. Suas propriedades luminescentes os tornam materiais aptos a serem utilizados como sonda molecular para geração de imagem ou para monitorar a variação do pH intracelular em função da variação da intensidade de emissão causada pela protonação ou desprotonação do ligante coordenado ao íon emissor, por exemplo. O uso de sistemas luminescentes como marcadores, ao invés dos tradicionais métodos colorimétricos, se mostra potencialmente interessante, visto que estes sistemas conferem maior sensibilidade na detecção. Para a aplicação dos complexos de lantanídeos em sistemas biológicos, é desejável que estes sejam solúveis ou dispersáveis em água. No entanto, a presença de moléculas de água comumente leva à supressão da luminescência dos complexos de lantanídeos, tendo em vista o acoplamento vibrônico dos osciladores O-H, aumentando a taxa de decaimento não radiativo do nível emissor, principalmente para o íon európio(III).

Neste trabalho, o ácido 4-(2-etoxietoxi)benzóico foi utilizado como ligante de íons lantanídeos trivalentes La, Eu, Gd e Tb. A síntese do ligante ocorreu em 3 etapas, partindo-se do álcool 2-etoxietanol, cloreto de 4-toluenosulfonila, e 4-hidroxibenzoato de etila. As duas primeiras etapas resultaram no éster 4-(2-etoxietoxi)benzoato de etila, que foi hidrolisado na terceira etapa. Os complexos dos íons lantanídeos foram sintetizados pelo método de precipitação após a neutralização do ligante com solução de NaOH em razão molar 1:1. Os íons lantanídeos foram separadamente adicionados a esta solução na razão molar de 1:3 (lantanídeo:ligante) sob agitação observando-se a formação de precipitado, o qual foi lavado e seco. O complexo de lantânio foi obtido com a finalidade de fazer o estudo por ressonância magnética nuclear e o complexo de gadolínio para a determinação da energia do estado tripleto.

### Resultados e Discussão

As etapas de síntese do ligante, assim como o produto final, foram acompanhadas por ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $\text{RMN}^1\text{H}$ ) e de carbono ( $\text{RMN}^{13}\text{C}$ ), comprovando a

obtenção do éster 4-(2-etoxietoxi)benzoato de etila e do ácido 4-(2-etoxietoxi)benzóico. O estado tripleto do complexo possui energia em torno de  $23000\text{ cm}^{-1}$  e os complexos obtidos são solúveis em água e apresentam perfil espectral de luminescência diferente quando a medida é feita no sólido ou em solução aquosa. Para o complexo de európio, nota-se que há aumento da simetria em torno deste íon quando o complexo está em solução aquosa, visto que a intensidade das bandas referentes às transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2,4}$  são semelhantes e evidenciam a presença de centro de inversão no sítio ocupado pelo íon metálico. Tanto para os complexos de európio e térbio em solução quanto para os sólidos observa-se que a excitação do complexo com radiação de comprimento de onda de 280 nm, ou seja, na região de maior intensidade da banda de excitação do ligante, resulta na emissão, característica do íon lantanídeo estudado. Ainda nos espectros de excitação do complexo de európio é possível notar que a transferência de energia do ligante ao íon lantanídeo é favorecida quando a amostra está em solução aquosa, devido a maior intensidade da banda do ligante em relação às bandas do íon lantanídeo. As medidas do tempo de vida de emissão do complexo de európio, no estado sólido são de  $1,126 \pm 0,006$  ms e da ordem de poucos micro-segundos em solução aquosa.

### Conclusões

Os complexos de íons lantanídeos trivalentes com o ligante ácido 4-(2-etoxietoxi)benzóico foram obtidos com sucesso e apresentam luminescência nas formas sólida e em solução aquosa, sendo que a mesma ocorre por transferência de energia do ligante ao estado emissor do íon lantanídeo, devido ao efeito antena. Nota-se que a transferência de energia do ligante ao íon lantanídeo é favorecida quando a amostra está em solução aquosa e que nesta situação também há aumento da simetria em torno do íon metálico.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes, FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro e ao INOMAT