

# Síntese e caracterização fotofísica de complexos de lantanídeos trivalentes: [Ln(tta)<sub>3</sub>(bpdpo)] e [Ln(tta)<sub>3</sub>(pyphen)]

Filipe M. Cabral<sup>1\*</sup> (PG), Jorge H. S. K. Monteiro<sup>1</sup> (PQ), Ítalo O. Mazali (PQ), Fernando A. Sigoli<sup>1</sup> (PQ).

<sup>1</sup>Laboratório de Materiais Funcionais (LMF), Instituto de Química, UNICAMP, Campinas – SP, Brasil.

\*filipe.cabral@iqm.unicamp.br

Palavras chave: Lantanídeos, luminescência e complexos

## Introdução

Compostos contendo íons lantanídeos apresentam inúmeras aplicações em diversas áreas, como por exemplo *displays*, marcadores luminescentes, sensores, etc. As bandas de emissão estreitas e os altos tempos de vida de emissão tornam os compostos baseados em íons lantanídeos atrativos para aplicações como marcadores luminescentes em sistemas biológicos, pois permite fácil discriminação da emissão oriunda do marcador luminescente em relação ao material biológico. Para que um composto possa ser utilizado como marcador luminescente em sistemas biológicos é desejável elevado rendimento quântico de emissão, solubilidade ou dispersibilidade em água e grupos funcionais capazes de interagir com biomoléculas. Portanto, o objetivo deste trabalho é a síntese de complexos com fórmula geral [Ln(tta)<sub>3</sub>(L)] (Ln=La, Eu e Gd trivalentes e L=(2,2',6,6'-tetrametoxi-[3,3'-bipiridina]-4,4'-di-il)bis-(difenilfos-finóxido) (bpdpo) ou pirazino (2,3-f)(1,10)fenantrolina (pyphen)) que possuam elevados tempo de vida e rendimento quântico e possam após futuras modificações estruturais apresentar solubilidade ou dispersibilidade em meio aquoso.

## Resultados e Discussões

O ligante (2,2',6,6'-tetrametoxi-[3,3'-bipiridina]-4,4'-di-il)bis(difenilfosfinóxido) (bpdpo) foi obtido através da oxidação do composto (2,2',6,6'-tetrametoxi-[3,3'-bipiridina]-4,4'-di-il)bis(difenilfosfina) na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em tolueno. A oxidação foi confirmada utilizando as técnicas de <sup>31</sup>P-RMN ( $\delta$  28,48 ppm) e FT-IR ( $\nu(P=O)$  = 1115 cm<sup>-1</sup>). Os complexos [Eu(tta)<sub>3</sub>(L)] (L = bpdpo (A) e pyphen (B)) foram sintetizados através da substituição das moléculas de água do complexo precursor [Ln(tta)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]. Os ligantes L foram dissolvidos em metanol e adicionados às soluções metanólicas dos complexos precursores. As soluções finais foram mantidas em agitação por aproximadamente 30 min a 60 °C até precipitação completa dos sólidos. A formação dos complexos foi confirmada por análise elementar, FT-IR, <sup>1</sup>H e <sup>31</sup>P-RMN e espectroscopia de fotoluminescência. Os espectros de emissão dos complexos de

európio(III) são mostrados na Figura 1. Em todos os casos as transições <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 0 – 4) características do európio(III) estão presentes. A mudança do perfil da transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> dos complexos [Eu(tta)<sub>3</sub>(L)] comparadas ao complexo precursor [Eu(tta)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] indicam que o ambiente químico ao redor do európio(III) foi modificado o que pode indicar que as moléculas de água foram substituídas pelos ligantes L. A substituição das moléculas de água é confirmada pelo aumento do tempo de vida de emissão (0,886±0,001 ms e 0,753±0,003 ms para os complexos A e B, respectivamente) em relação ao complexo precursor (0,201±0,007 ms). Utilizando a equação de Horrocks, foi determinado o número de moléculas de água na esfera de coordenação encontrando o valor de 0 para os complexos substituídos.

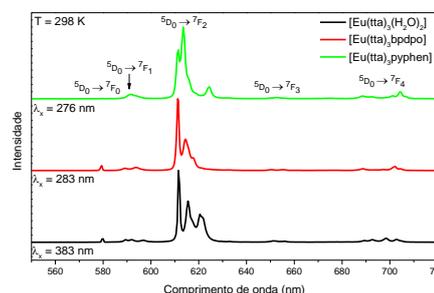


Figura 1. Espectros de emissão dos complexos de európio(III).

## Conclusões

A substituição das moléculas de água do complexo precursor pode ser confirmada pelas mudanças no perfil das bandas de emissão e, especialmente pelo aumento do valor do tempo de emissão dos complexos [Eu(tta)<sub>3</sub>(L)] em relação ao complexo precursor [Eu(tta)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]. O elevado tempo de vida de emissão e a presença de átomos de nitrogênio disponíveis para interação com grupos que possam gerar cargas nesses complexos tornam estes compostos potenciais candidatos para aplicação como marcadores luminescentes em sistemas biológicos.

## Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPESP e LMEOA.