

# Nanoesferas de $\text{SiO}_2\text{-Ln}^{3+}$ obtidas via reação catalisada por aminoácidos. Estudo voltado a obtenção de marcadores biológicos.

Roberta Silva Pugina<sup>1</sup> (IC)\*, Sidney J. L. Ribeiro<sup>2</sup> (PQ) e José Maurício A. Caiut<sup>1</sup> (PQ)

<sup>1</sup> Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 14040-901, Ribeirão Preto-SP, Brazil.

<sup>2</sup> Instituto de Química – UNESP – 14801-970, Araraquara.  
robertapugina@aluno.ffclrp.usp.br

Palavras Chave: Íons terras raras, marcadores biológicos.

## Introdução

A pesquisa direcionada na obtenção de marcadores para imunoensaíais não é recente. Entretanto, desde os primeiros sistemas empregando isótopos radioativos<sup>1</sup>, passando à marcadores enzimáticos<sup>2</sup>, lumifófos orgânicos<sup>1</sup> e, mais recentemente, os quantum dots<sup>3</sup>, muito se tem evoluído, e combinado ao progresso técnico na aquisição de dados e imagens, as tecnologias com melhor resolução temporal são consideradas o futuro nesta área. A introdução de um pequeno atraso entre o pulso de excitação e a aquisição do sinal de luminescência permite excluir fluorescência de curto tempo de vida (ruído de fundo)<sup>4</sup>. O uso de complexos de íons lantanídeos em marcadores é interessantes para aplicações resolvidas no tempo. Por exemplo, em complexos de európio e térbio, o tempo de vida para o estado excitado é da ordem de milissegundos, o que associado com a resolução temporal no tratamento do sinal leva a um aumento significativo na razão sinal/ruído. Neste trabalho foram preparadas esferas de sílica com diferentes íons lantanídeos ou seus complexos, contrário à metodologia tradicional (Stöber), optou-se pela síntese de nanopartículas de sílica com diâmetros na faixa de 5 a 20 nm. O que é possível pela substituição do  $\text{NH}_4\text{OH}$  tradicionalmente utilizado na catálise básica por um aminoácido de interesse, modificando a cinética e crescimento das partículas, produzindo esferas com diâmetro reduzido<sup>5</sup>.

## Resultados e Discussão

As partículas de  $\text{SiO}_2\text{-Ln}^{3+}$ , inicialmente obtidas, foram analisadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e apresentaram as bandas referentes aos modos vibracionais de ligações presente na sílica,  $460\text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{Si-O-Si})$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{Si-O-Si})$  e  $1085\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$ . Além de bandas referentes a grupamentos hidroxilas, em  $965\text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{Si-OH})$  e  $1635\text{ cm}^{-1}$   $\text{-OH}$  superficiais. Pequena quantidade de lisina permanecem ligadas a matriz de sílica, confirmado pela bandas em  $1430\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{CO}_2^-)$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{CN})$ .

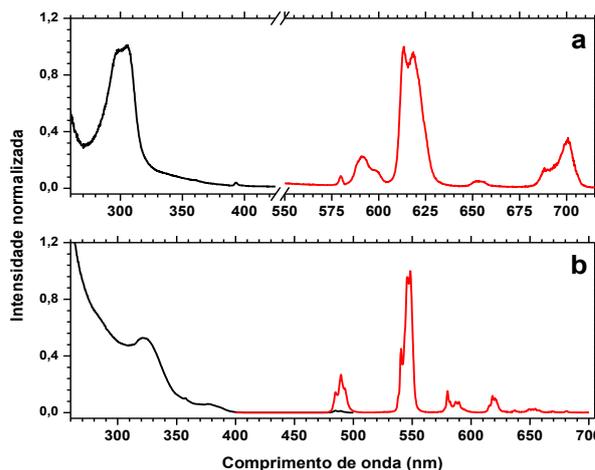


Figura 1. Espectro de luminescência para (a)  $\text{SiO}_2\text{-EubiPy}$  e (b)  $\text{SiO}_2\text{-TbAcac}$ , espectro de excitação (preto) e espectro de emissão (vermelho).

As partículas ( $\text{SiO}_2\text{-Eu}^{3+}$  e  $\text{SiO}_2\text{-Tb}^{3+}$ ) foram, posteriormente, funcionalizadas com os ligantes 2,2'-Bi(y-picoline) e Acetilacetona, respectivamente. Estas, quando analisadas via fotoluminescência, Figura 1, apresentaram as bandas relativas a emissão provenientes das transição 4f-4f dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ . Importante, no espectro de excitação das amostras, é evidente a absorção dos ligantes, indicando a complexação sobre os íons terras raras.

## Conclusões

Os resultados indicam que as partículas foram obtidas. A presença de lisina residual abre novas possibilidades de funcionalização superficial. Os estudos de luminescência ilustram que os íons terras raras são superficiais, e desta forma, podem ter seus parâmetros de emissão controlados pela adição de ligantes de interesse.

## Agradecimentos

USP, FFCLRP, FAPESP, Capes-Cofecub.

<sup>1</sup> Mayer, A., Neuenhofer, S., *Angewandte chemie International*. Ed. Engl. **1994**, 33, 1044.

<sup>2</sup> Engvall, E., Perlmann, P., *Immunochemistry*. 1971, 8:9, 871.

<sup>3</sup> Chan, W.C.W., Nie, S., *Science*. **1998**, 281, 2016.

Weibel, N., Charbonnière, L.J., Guardigli, M., Roda, A., Ziessel, R.,

<sup>4</sup> *Journal of The American Chemical Society*. **2004**, 126, 4888.

<sup>5</sup> Hartlen, K.D., Athanasopoulos, A.P.T., Kitaeb, V., *Langmuir*. **2008**, 24, 1714.