

Síntese e caracterização do complexo $[Ir(Fppy)_2(bqdc)]$ emissor no vermelho visando sua aplicação em imageamento celular

Augusto Faria de Barros Almeida (IC)¹, Felipe da Silva Manrique Canisares (PG)², Leonardo Figueiredo Saraiva (PG)¹, Ana Maria Pires¹, Sergio Antônio Marques Lima (PQ)¹; ¹UNESP - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”/Faculdade de Ciências e Tecnologia, Campus de Presidente Prudente. ²UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”/Instituto de Química, Campus de Araraquara. *Bolsa PIBIC Reitoria.*

e-mail: af.almeida@unesp.br

Palavras-Chave: Complexo de irídio, Luminescência, biomarcador.

Introdução

Complexos metálicos luminescentes contendo o íon Ir(III) vêm recebendo grande atenção devido as suas diferentes possibilidades de aplicação como materiais ópticos, podendo ser direcionados para áreas biológicas, de catálise, iluminação, entre outras¹. Essa atenção ao íon irídio(III) está relacionado ao alto valor na constante de acoplamento spin-orbital, algo em torno de 4.430 cm⁻¹, ocasionando a mistura entre os estados singletos e tripletos criando um estado híbrido emissivo altamente populado, resultando em compostos com altos valores de rendimento quântico.¹ O comprimento de onda de emissão dos complexos de Ir(III) pode ser facilmente modificada alterando a estrutura dos ligantes na síntese destes complexos, variando a cor de emissão desde o azul ao vermelho. O uso de complexos de Ir(III) em áreas biológicas vem ganhando espaço tanto em estudos *in vivo* quanto *in vitro*, podendo assim identificar possíveis estados patológicos. Nesse cenário, emissores vermelho e/ou infravermelho são mais apropriados para serem utilizados no imageamento celular, uma vez que componentes biológicos apresentam alta absorvividade a fôtons emitidos abaixo de 600 nm. Assim, como menos fôtons são absorvidos pelos componentes biológicos nessa faixa, mais fôtons chegam ao detector, resultando em imagens mais confiáveis. Também, o tecido biológico apresenta fluorescência na região espectral azul/verde; desta forma, o uso de um emissor vermelho reduz a interferência por bioautofluorescência.²

Objetivo

Síntese e caracterização de um novo complexo heteroléptico de Ir(III) emissor no vermelho, $[Ir(Fppy)_2(bqdc)]$, visando aplicação em imageamento celular.

Material e Métodos

Para a síntese do complexo heteroléptico, $[Ir(Fppy)_2(bqdc)]$, partiu-se do dímero precursor, $[(Fppy)_2Ir(\mu-Cl)_2Ir(Fppy)_2]$, que foi solubilizado em diclorometano e mantido em agitação, após, foi adicionado o ligante bqdc (2,2'-biquinolina-4,4'-carboxilato ácido de potássio tri hidratado) em solução aquosa, formando um sistema bifásico. Para tornar as fases miscíveis foi adicionado metanol. A solução foi mantida em agitação a temperatura ambiente por 4 horas, posteriormente, foi colocado em aquecimento brando para evaporação dos solventes orgânicos e precipitação do complexo em solução aquosa. Após, o complexo foi centrifugado, e colocado para secar em dessecador.

Resultados e Discussão

Através da análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) foi possível observar a formação do complexo heteroléptico, pelo deslocamento das bandas referentes aos estiramentos das ligações C=C e C=N dos anéis quinolínicos, de 1574 e 1542 cm⁻¹ no ligante livre para 1580 e 1555 cm⁻¹ no complexo. Os dados de absorção eletrônica na região do ultravioleta visível (UV-Vis) corroboraram com o observado por FTIR. Também, cálculos teóricos DFT foram realizados e o espectro de absorção calculado mostrou grande similaridade com o obtido experimentalmente. Através da análise de espectroscopia de fotoluminescência foi possível observar as propriedades luminescentes do complexo em diferente solventes. Os espectros de excitação não apresentaram modificações consideráveis, com máximo em 272 nm, porém mostrando absorção desde 250 nm até 430 nm; os espectros de emissão apresentaram bandas largas de caráter MLCT, com coordenadas de cor na região do vermelho sendo que o máximo de emissão apresentou modificação com a alteração do solvente utilizado. O rendimento quântico de emissão foi analisado em água e metanol através do método relativo. Os valores encontrados foram de 62% em água e 75% em metanol.

Conclusão

Um novo complexo heteroléptico de irídio(III) emissor no vermelho foi sintetizado e caracterizado. O complexo é solúvel em água e é excitável em comprimentos de onda acima de 350 nm, sendo essas características de grande importância para aplicação biológica. O complexo sintetizado possui um dos maiores rendimentos quânticos de emissão em solução aquosa já relatados na literatura.

Agradecimentos

A CNPq, Fapesp(19/26103-7) e a PROPE

¹ Lamansky, S., et al., (2001). Synthesis and characterization of phosphorescent cyclometalated iridium complexes. *Inorganic Chemistry*, 40(7), 1704-1711; ²Zhou, Y., et al. (2013). Luminescent biscarbene iridium (III) complexes as living cell imaging reagents. *Chemical Communications*, 49(31), 3230-3232.