

Sondas Luminescentes Para Detecção de Lantanídeos: estudo da sonda 8-HQS com európio e gadolínio.

Leandro L. Soares¹, Hugh D. Burrows², Maria L. D. Ramos³, Telma S. M. Costa⁴

1. Estudante de IC da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar; *Le-master3@hotmail.com
2. Professor Catedrático na Faculdade de ciência e tecnologia da Universidade de Coimbra, UC, Coimbra/Portugal
3. Investigadora Auxiliar com Agregação na Faculdade de ciência e tecnologia da Universidade de Coimbra, UC, Coimbra/Portugal
4. Investigadora do Centro de Química da Universidade de Coimbra, UC, Coimbra/Portugal

Palavras Chave: *Sondas, Lantanídeos, Fluorescência.*

Introdução

Os Lantanídeos, também conhecidos como terras raras ou lantanóides (Ln), são elementos que geralmente reagem lentamente em água fria gerando hidróxidos. Formam complexos estáveis com agentes quelantes doadores de oxigênio. Possuem uma notória uniformidade em suas propriedades químicas.

A sonda que foi estudada neste trabalho se trata da 8-hidroxi-5-sulfoquinolina (8-HQS), uma sonda que adquire fluorescência ao complexar com metais trivalentes, em um mecanismo on/off. A sonda 8-HQS forma quelato pois possui em sua estrutura molecular um grupo doador de oxigênio e o grupo sulfonato que permite a solvatação dos complexos.

Este trabalho tem como objetivo o estudo da complexação da sonda 8-HQS com lantanídeos, utilizando a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹H, a espectroscopia de absorção molecular UV-Vis e estudos de fluorescência para comprovar a formação do complexo e verificar as propriedades fluorescentes.

Resultados e Discussão

Realizaram-se as análises de RMN-¹H (499.824 MHz) e obtiveram-se espectros de soluções em D₂O de 8-HQS 10 mmol dm⁻³, pH=7.0; Gd(III)/8-HQS 1:10 mmol dm⁻³, pH=7,2 e Gd(III)/8-HQS 2:10 mmol dm⁻³ pH=7,1.

Espectros RMN de ¹H (499.824 MHz) de soluções em D₂O de 8-HQS 10 mmol dm⁻³, pH=7.0; Eu(III)/8-HQS 1:10 mmol dm⁻³, pH=7,2; Eu(III)/8-HQS 2:10 mmol dm⁻³ pH=7,1.

Com os espectros de RMN obtidos, podemos observar que a formação do complexo ocorre pois tanto para o Eu³⁺ e o Gd³⁺ observou-se o alargamento dos picos característicos da sonda 8-HQS e esses alargamentos se tornaram mais acentuados com o aumento da proporção lantanídeo/sonda. O alargamento já era esperado devido às propriedades para paramagnéticas, do Eu e do Gd, o que causa um desvio de pseudo-contato. O momento eletrônico induzido paralelamente ao campo externo **B**₀, numa espécie paramagnética, cria, na posição dos núcleos, um campo dipolar **B**_e cujo o valor médio para todas as orientações moleculares seja em relação a **B**₀.

Realizaram-se estudos da sonda 8-HQS com Eu³⁺ e Gd³⁺ com espectroscopia de UV-visível e espectroscopia de fluorescência. A solução de 8-HQS foi preparada de modo a obter absorção de 0.4 no pico máximo. Já as soluções de Eu e Gd foram preparadas com concentração de 5 mmol. Preparou-se as soluções 24 horas antes das análises de espectroscopia molecular e de fluorescência.

Analisando comparativamente, podemos observar que apesar dos espectros de absorção serem semelhantes, para os complexos com Gadolínio e Európio, o espectro de

fluorescência para o complexo com Gadolínio apresenta diferenças mais significativas que o Európio. Podemos observar que para o Espectro de fluorescência 8-HQS/Eu³⁺, conforme sucedeu as adições, houve um leve desvio do comprimento de onda máximo para a esquerda. Para o espectro de fluorescência do 8-HQS/Gd³⁺, houve também um desvio, mas para a direita. O desvio do comprimento de onda máximo era esperado devido à alteração do ambiente eletrônico, com a formação do complexo.

Os espectros de absorção têm comportamentos semelhantes. Com o aumento da concentração do metal, há uma diminuição da intensidade de absorção do pico em 309 nm e um aumento da intensidade do pico em 357 nm. Isso mostra que há a formação de complexo pois o pico de 309 nm corresponde à absorção da sonda 8-HQS. Além disso, podemos constatar que os pontos isobésticos são bem definidos – o que mostra complexação direta.

Na fluorescência, mostra que há formação de complexo pois com o aumento da concentração de Ln³⁺ há aumento na intensidade da fluorescência. Isso ocorre devido a propriedade particular da sonda 8-HQS, em adquirir fluorescência ao complexar metais trivalentes.

Conclusões

Podemos concluir que ambos os íons Eu³⁺ e Gd³⁺ complexam com a 8-HQS, apesar da fluorescência à sensibilidade ser maior para o espectro do Gd³⁺ pelo fato do rendimento quântico ser maior. Em pH: 4 não há formação de complexo, devido ao grupo quinolina não estar desprotonado.

Os estudos de absorção e fluorescência mostram que o complexo que absorve luz é luminescente, o que sugere a utilização espectroscópica de fluorescência para identificação de lantanídeos.

Apesar das propriedades dos elementos da série dos lantanídeos serem semelhantes, podemos constatar que a fluorescência é sensível às sutis diferenças entre o Gadolínio e o Európio.

Agradecimentos

Agradecimentos dirigidos a Prof. Dr. Hugh D. Burrows, pois sem sua orientação o trabalho não seria concluído satisfatoriamente, A Prof^ª. Dra. Maria L. D. Ramos pela confiança a mim depositada, pelos auxílios e toda sua disponibilidade. A Prof^ª. Dra. Telma S. M. Costa por todo seu acompanhamento, pela sua compreensão e paciência. Agradeço a sua intensa orientação e principalmente a sua amizade.

E a CAPES que foi o órgão de fomento que possibilitou o meu trabalho em Coimbra Portugal.