

# Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> funcionalizadas com complexo de rutênio: uma potencial sonda de imageamento celular.

**Gustavo H. C. dos Santos (IC), Rodolfo I. Teixeira (PG)\*, Nanci C. L. Garden (PQ)**

Laboratório de Fotoquímica David Ernest Nicodem, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). \*[rodolfoiteixeira@gmail.com](mailto:rodolfoiteixeira@gmail.com)

Palavras Chave: fotofísica, rutênio, fluorescência, magnetita

## Introdução

No diagnóstico de câncer a obtenção de imagem de células tumorais é de grande importância, sendo neste caso o uso de composto luminescentes, via a técnica conhecida como FLIM, uma estratégia bastante utilizada.<sup>1</sup> Os complexos polipiridínicos de rutênio vem sendo estudados nesse tipo de aplicação em virtude dos comprimento de onda de emissão acima de 500 nm e seus longos tempos de vida ( $\tau \geq 50$  ns). Esses complexos também apresentam atividades anti-câncer, o que abre espaço para a concepção de compostos com potencial terapêutico e diagnóstico (teranóstico).<sup>2</sup> Além disso, é possível funcionalizar tais complexos em nanopartículas de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) recoberta com SiO<sub>2</sub>, dando origem a um novo material biocompatível com propriedades magnéticas, importantes para uso em liberação controlada de fármacos.<sup>3</sup>

Neste sentido, este trabalho envolve a preparação e o estudo das propriedades fotofísicas do complexo [Ru(bipy)<sub>2</sub>(4PMAA)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> suportado em uma nanopartícula *core-shell* Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>.

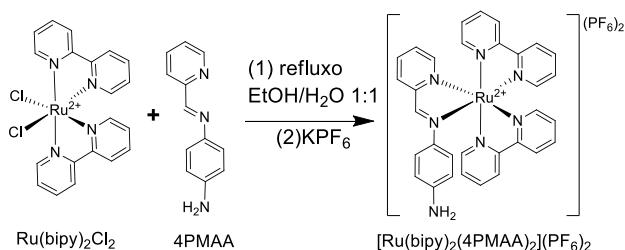
entre estas bandas depende do solvente utilizado, sendo que em DMSO observa-se apenas a emissão em torno de 800 nm. Espectros de emissão do complexo em estado sólido mostraram, também, somente a emissão na região de 800 nm.

Os diferentes tempos de vida das emissões indicam que duas espécies estão presentes em solução. Isso é corroborado pelo fato de somente uma emissão em torno de 800 nm ser observado em estado sólido. A presença dessas duas espécies pode ser devido a mudanças na esfera de coordenação no metal. Experimentos em diferentes pHs mostraram que em pH ácido há um aumento da espécie com emissão em 575 nm, o que indica que a mudança na coordenação pode se dar devido à descoordenação de um dos nitrogênios do 4PMAA, formando um ligante monodentado. Este resultado é corroborado por espectros de <sup>1</sup>H RMN onde é possível observar o desdobramento dos sinais de ressonância em acetona-d<sub>6</sub> quando comparado ao espectro em DMSO-d<sub>6</sub>. Além disso, as intensidades de emissão obtidas em 1 μM e 1 mM não mostraram variação significativa, indicando que não há formação de agregados.

Na emissão das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> funcionalizadas com o complexo foi possível observar somente a emissão em 580 nm, o que indica que somente a espécie monodentada está presente na superfície da nanopartícula.

## Resultados e Discussão

O [Ru(bipy)<sub>2</sub>4PMAA](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> foi sintetizado e caracterizado por <sup>1</sup>H RMN, <sup>13</sup>C RMN, COSY, FTIR e HRMS (Figura 1).



**Figura 1.** Formação de [Ru(bipy)<sub>2</sub>4PMAA](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.

As nanopartículas de magnetita foram obtidas através do método da coprecipitação e recobertas com sílica via método de Stöber.<sup>4</sup> Em seguida o material foi funcionalizado com (3-aminopropil)-triethoxisilano (APTES) seguido de tratamento com anidrido succínico e com [Ru(bipy)<sub>2</sub>4PMAA](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. O material foi caracterizado por DRX e FTIR.

O espectro de emissão do complexo em acetonitrila apresentou duas bandas de emissão, uma em torno de 575 nm e outra em torno de 790 nm com tempos de vida de 8,27 ns e 46,03 ns, respectivamente. Observou-se também que a razão

## Conclusões

[Ru(bipy)<sub>2</sub>4PMAA](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> foi sintetizado e caracterizado por <sup>1</sup>H RMN, <sup>13</sup>C RMN, COSY, FTIR e HRMS. Espectros de emissão mostraram que este complexo apresenta duas bandas de emissão de espécies distintas, uma em torno de 575 nm referente à forma monodentada e outra em torno de 790 nm à forma bidentada. Porém, quando o complexo foi funcionalizado na superfície das nanopartículas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> observa-se apenas a emissão em 575 nm indicando que a forma monodentada está ligada a nanopartícula.

## Agradecimentos

À Farmanguinhos-Fiocruz. Aos Laboratórios de Infravermelho, de RMN, e de DRX do IQ/UFRJ. À CAPES, CNPq e FAPERJ pelo financiamento.

<sup>1</sup> Ko, C. H.; *et al*, *Coord. Chemistry Reviews*. **2019**, *381*, 79-103.

<sup>2</sup> Leli, Z.; *et al*, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5771-5804.

<sup>3</sup> Li, L.; Jiang, *et al*, *Theranostics*. **2013**, *3*, 595-615.

<sup>4</sup> He, W. P. *et al*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2005**, *38*, 1342-1350.