Síntese de um novo ligante para utilização em complexos luminescentes de Eu³⁺.

Jorge Henrique Santos Klier Monteiro^{1*} (PG), Marília Valli² (PG), Ian Castro-Gamboa² (PQ), Marian Rosaly Davolos¹ (PQ)

Palavras Chave: Acilação de Friedel-Crafts, Ligantes orgânicos, Complexos de Eu³⁺.

Introdução

Os complexos de európio (III) despertam grande interesse devido à banda fina de emissão, monocromaticidade е possibilidade de incrementar a intensidade e pureza de cor através da substituição de ligantes. Estes ligantes que incrementam a luminescência do íon Eu³⁺ devem possuir a característica de absorver energia na região do UV e transferi-la para o íon Eu³⁺ através do efeito antena. Neste trabalho buscou-se a síntese de um novo ligante orgânico contendo cadeia carbônica longa para complexação com európio e obtenção de filmes organizados de complexos luminescentes utilizados na confecção dispositivos luminescentes. A proposta inicial era a halogenação do ácido esteárico (1) utilizando cloreto de tionila, seguido de acilação de Friedel-Crafts entre a bis(difenilfosfina)metano (2, dppm) e o cloreto de octadecila (3), utilizando cloreto de alumínio como catalisador.

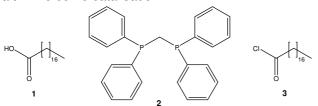


Figura 1. Reagentes para a produção do ligante.

Resultados e Discussão

A reação de halogenação do ácido esteárico foi realizada com excesso de cloreto de tionila. O sistema foi deixado sob agitação, temperatura ambiente e atmosfera de nitrogênio por duas horas. Com fluxo de nitrogênio retirou-se o excesso de cloreto de tionila e do ácido clorídrico formado na reação. O produto sintetizado apresenta ponto de fusão igual a 23 °C e cor amarela; imediatamente, foi adicionado ao cloreto de octadecila formado uma suspensão de cloreto de alumínio, recém preparado, em diclorometano. A solução adquiriu cor marrom avermelhado resultante da formação de espécies carregadas de alumínio¹, e à solução foi adicionado o dppm. O sistema foi submetido a agitação, temperatura ambiente e atmosfera de nitrogênio por

duas horas; ao término deste intervalo de tempo foi passado um fluxo de nitrogênio para que houvesse a retirada do ácido clorídrico formado, que foi confirmada pela mudança da cor do papel indicador colocado na saída do sistema. O produto foi obtido na forma de um sólido amarelo pálido, odor de caju e a análise de ¹H RMN, indicou uma mistura de compostos. O produto da reação foi purificado via CLAEprep [Phenomenex C-18, 25,0 x 2,1,cm, 10µm, H₂O:MeOH (25:75); 10 mL/min]. A análise de ¹H RMN da banda cromatográfica de interesse mostrou uma alteração nos sinais e na integração entre δ 7,0 e δ 7,7 quando comparada esta região ao dppm, indicando substituição no sistema aromático. Ausência de sinais na região entre δ 1.0 e δ 2.0. referentes à cadeia alquílica do cloreto de estearila, evidenciou que não ocorreu a acilação desejada.

A análise elementar de carbono e hidrogênio apresentou, para o material de partida, 78,00% C e 5,60% H (experimental) e 78,11% C e 5,77% H (calculado) e, para o produto da reação, 69,98% C e 4,52% H (experimental); indicando que houve mudança na fórmula estrutural do produto.

Conclusões

O produto obtido não foi o inicialmente proposto porém, as análises preliminares indicam que ocorreu uma substituição no sistema aromático do substrato sendo que o produto pode ser um derivado de enxofre e oxigênio devido à possibilidade da geração do eletrófilo [SOCI]⁺. Produtos de substituições no anel aromático do dppm têm potencial como ligantes para a síntese de novos complexos de Eu³⁺, pois apresenta ponto de coordenação e estrutura com alta conjugação o que incrementa a emissão do íon Eu³⁺.

Análise de caracterização estrutural, fazendo uso de diversas técnicas espectroscópicas, permitirá a caracterização do composto sintetizado.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP, CNPq e CAPES.

¹Laboratório de Materiais Luminescentes - UNESP - Instituto de Química - CEP 14800-900, Araraguara – SP

²NuBBE - UNESP - Instituto de Química - CEP 14800-900, Araraquara – SP *e-mail: jorgem@iq.unesp.br

¹ Boon, J.A.; Leviski, J.A.; Pflug, J.L.; Wilkes, J.S. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 480.