

Síntese e Propriedades fotoluminescentes do Complexo de Európio com o Ácido 2-(Metilsulfinil) benzóico.

Rodolfo Rodrigues Nunes da Silva* (IC), Cristiane Kelly de Oliveira (PG), Severino Alves Jr. (PQ), Ivani Malvestiti (PQ)

Departamento de Química Fundamental CCEN – UFPE, Cidade Universitária, Recife – PE. CEP 50740-540

E-mail: rodolfonnunes@gmail.com

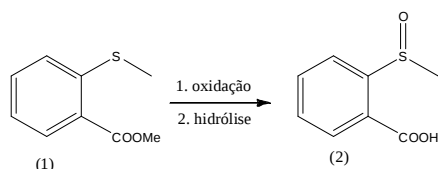
Palavras Chave: lantanídeo, complexo, sulfóxido.

Introdução

Sulfóxidos monodentados são ligantes amplamente utilizados em complexos com lantanídeos na substituição de moléculas de água¹. A literatura tem descrito exemplos de compostos de coordenação com ligantes bifuncionalizados, entretanto, pouca ênfase tem sido dada aos ligantes contendo grupo sulfóxido. Nosso objetivo é a síntese de ligantes mistos contendo os grupos sulfóxido e ácido carboxílico, devido as propriedades complexantes e diversidade do modo de coordenação deste último. Neste trabalho, está descrita a síntese do ácido 2-(metilsulfinil) benzóico (AMSB) e do seu complexo com Eu^{3+} , bem como o estudo de suas propriedades espectroscópicas.

Resultados e Discussão

O ácido 2-(metilsulfinil) benzóico foi obtido em bons rendimentos através da oxidação do 2-(metiltio) benzoato de metila e hidrólise (esquema 1).



Esquema 1. Ácido 2-(metilsulfinil) benzóico (AMSB).

Os compostos sintetizados foram caracterizados via RMN ^1H e infravermelho. A presença do grupo $\text{S}=\text{O}$ no éster intermediário foi confirmada por IV onde se observou uma banda intensa em 1030 cm^{-1} .

O composto (2) apresenta a banda característica de ácido carboxílico em 1680 cm^{-1} além do estiramento referente ao grupo $\text{S}=\text{O}$ que aparece deslocada em 989 cm^{-1} , indicando formação de ligação de hidrogênio no composto^{2a}.

O complexo foi sintetizado reagindo-se cloreto de európio (III) ($0,15\text{ mmol}$) e AMSB ($0,45\text{ mmol}$) em solução etanólica controlando-se o $\text{pH}=6,0$ com adição de gotas de solução de $\text{NaOH } 0,1\text{M}$, sendo obtido um precipitado em 40% de rendimento em relação ao lantanídeo. Através do espectro de infravermelho do complexo foi verificado que a coordenação com o európio ocorre tanto pelo grupo carboxilato quanto pelo sulfóxido. Foram observadas duas bandas de deformação axial

assimétrica da $\text{C}=\text{O}$ em 1590 e 1553 cm^{-1} sugerindo a existência de dois modos de coordenação distintos e uma banda em 998 cm^{-1} correspondente ao grupo sulfóxido, que está deslocada em relação ao éster e ao ácido. Dados da literatura indicam que sulfóxidos coordenados a metal via oxigênio são observados em frequências menores^{2b} que o grupo livre. Analisando o espectro de excitação (figura 1a), percebemos um máximo em $\lambda_{\text{máx}}$ em 280 nm indicando que o nível emissor do íon európio é populado via transferência ligante-metal. No espectro de emissão (figura 1b) observa-se algumas transições características do íon európio ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, com $J = 0, 1, 2, 3$ e 4). A largura da banda a meia altura da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é de 48 cm^{-1} indicando a existência de estrutura polimérica³.

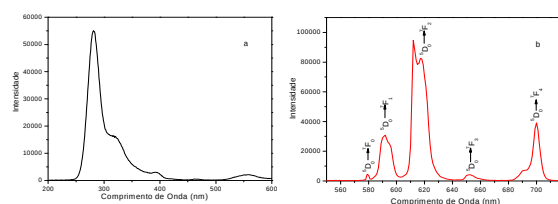


Figura 1. Espectro de excitação (a) e emissão (b) do 2-(Metilsulfinil) benzoato de európio excitado em 280 nm obtido em solução de DMSO a 300 K .

Conclusões

Os dados de IV indicam que a complexação ocorreu através dos dois grupos funcionais do ligante. Os resultados de espectroscopia de emissão juntamente com os de IV sugerem que o complexo obtido possui uma estrutura polimérica. Além disso, os dados de emissão mostram que o íon európio é populado via processo de sensibilização e que o complexo obtido apresentou boa luminescência tanto em solução quanto no estado sólido.

Agradecimentos

FACEPE, CNPq, CAPES e RENAMI.

¹ Brito, H. F.; Malta, O. L.; Menezes, J. F. S. *J. Alloys Comp.*, **2000**, 336, 303.

^{2a} Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Ident. Espec. Comp. Org.*, LTC, Rio de Janeiro, cap. 2, 92, **2007**. ^{2b} Bu, X. -H.; Weng, W.; Du, M.; Chen, W.; Li, J. -R.; Zhang, R.-H.; Zhao, L.-J. *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 1007.

³ Bünzli, J.-C.G.; Chopin, G. R., *Lanthanides probes in life, chemical and earth science*, Elsevier, Amsterdam, capítulo 7, 239, **1979**.