

UMA NOVA METODOLOGIA DE UMA SÍNTESE MAIS EFICIENTE DE COMPLEXOS $\text{Sm}(\beta\text{-DICETONATO})_3(\text{L})_2$

Gerson Pereira de Castro Junior¹; Simone Maria da Cruz Gonçalves²

¹Estudante do Curso de Licenciatura em Química.- CCEN- UFPE ; E-mail: gerson.pcj@gmail.com,

²Docente/pesquisador do Depto de Química Fundamental – CCEN – UFPE. E-mail: Simone@ufpe.br.

Sumário: Neste trabalho realizamos uma comparação de síntese de complexos de samário do tipo $\text{Sm}(\beta\text{-Dicetonato})_3(\text{L})_2$ desenvolvida no laboratório com uma existente na literatura : síntese rápida (SR) (esquema 1) e síntese usual (SU) (esquema 2). As análises das caracterizações indicam que as estruturas dos complexos foram as esperadas. Conseguimos diminuir pela metade o tempo de obtenção dos complexos finais e simultaneamente aumentar os rendimentos globais de 61% para 90% utilizando a SR.

Palavras-chave: complexos; β -dicetonatos; samário III ; síntese.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a quantidade de pesquisas e de artigos publicadas, na área de complexos de íons terras raras, vem aumentando devido a sua gama variada de aplicações, tais como: “ímãs permanentes”, “materiais luminescentes”, “lasers” e biológicas como: “imunologia” e “diagnósticos não invasivos. A quantidade de artigos publicados no Brasil no período de 2002 a 2012 foi de 1059, onde, 41% dessas publicações são relacionadas a matérias luminescentes e a Universidade Federal de Pernambuco foi responsável por 147 artigos (14%), ficando apenas atrás da Universidade de São Paulo^{1,2}

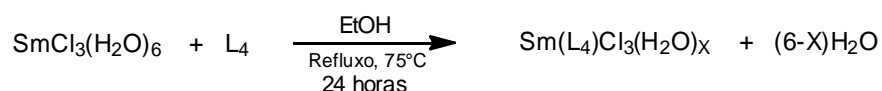
Neste trabalho desenvolveu-se e investigou-se uma nova metodologia de síntese de complexos luminescente de Samário III. Muitas vezes a preparação do intermediário do complexo do tipo $\text{TR}(\beta\text{-dicetonatos})_3(\text{L})_2$ pode não ser fácil de ser obtido, pois pode haver no processo presença de sal KCl como sub-produto, e que a síntese comumente utilizada na literatura³⁻⁵.

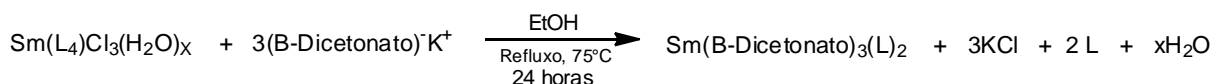
Os complexos de samário III são importantes, pois suas aplicações são diversas como: OLED's⁶, preparação de compósitos.

MATERIAIS E MÉTODOS

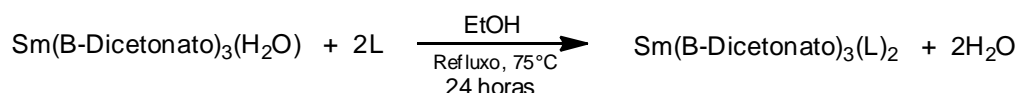
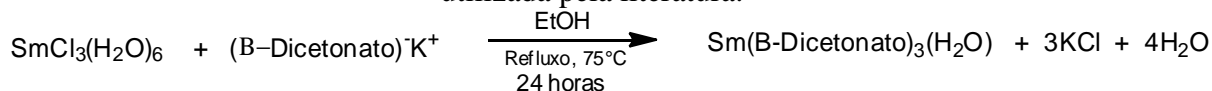
Sintetizamos os complexos pelas rotas descritas nos esquemas 1 e 2. Os ligantes iônicos utilizados foram 2-tenoiltrifluoroacetato (TTA) e 1,3-Difenil-1,3 propanodiona (DBM) e os não-iônicos, L, foram o oxido de trifenilfosfina (TPPO), p-tolil sulfóxido (PTSO), dibenzil sulfóxido (DBSO). Para caracterização foram obtidos espectros de RMN de ¹H, ¹⁹F, ³¹P, espectros de infravermelho, análise elementar e espectrometria de MALDI-TOF.

Esquema 1: Procedimento geral de obtenção dos complexos de samário pela síntese rápida, desenvolvida no laboratório.





Esquema 2: Procedimento geral de obtenção dos complexos de samário pela síntese usual, utilizada pela literatura.



RESULTADOS e DISCUSSÃO

Complexo	Síntese usual (dias)			Síntese Rápida (dias)		
	Etapa 1	Etapa 2	Total	Etapa 1	Etapa 2	Total
Sm(DBM) ₃ (TPPO) ₂	10	10	20	2	7	9
Sm(TTA) ₃ (TPPO) ₂	10	10	20	2	7	9
Sm(DBM) ₃ (DBSO) ₂	10	12	22	4	9	13
Sm(TTA) ₃ (DBSO) ₂	10	12	22	4	9	13
Sm(DBM) ₃ (PTSO) ₂	10	11	21	2	8	10
Sm(TTA) ₃ (PTSO) ₂	10	11	21	2	8	10
Média	10	11	21	3	7	11

Tabela 1: Dados dos tempos decorridos para cada síntese tanto pela rota usual e rápida, em dias, bem como seus tempos globais

Complexo	Síntese Usual: Rendimento			Síntese Rápida: Rendimento		
	Etapa 1	Etapa 2	Médias	Etapa 1	Etapa 2	Médias
Sm(DBM) ₃ (TPPO) ₂	60%	51%	56%	97%	83%	90%
Sm(TTA) ₃ (TPPO) ₂	76%	71%	73%	97%	87%	92%
Sm(DBM) ₃ (DBSO) ₂	60%	50%	55%	96%	81%	88%
Sm(TTA) ₃ (DBSO) ₂	76%	47%	62%	96%	89%	92%
Sm(DBM) ₃ (PTSO) ₂	60%	47%	53%	95%	89%	92%
Sm(TTA) ₃ (PTSO) ₂	76%	61%	68%	95%	80%	87%
Médias	68%	55%	61%	96%	85%	90%

Tabela 2: Dados dos rendimentos de cada reação da síntese usual e rápida e seus rendimentos globais.

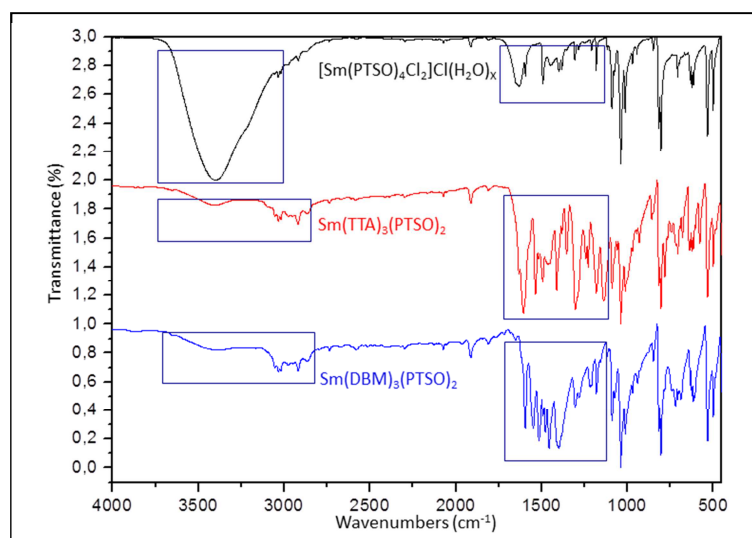
A tabela 1 mostra os tempos decorridos em dias de cada reação, bem como o tempo total de ambas as sínteses SU e SR reações. O motivo pelo qual a SR é realmente rápida se deve a etapa 1, que é a reação de deslocamento de água pelos ligantes não iônicos, L, que é de fácil purificação e secagem. Enquanto, a etapa 1 da SU leva em média 10 dias e nos leva a difíceis purificação. A etapa 1 da SR leva em média 3 dias, com isso, é até 3 vezes

mais rápido que a etapa 1 da SU, assim, garantimos uma redução de 70% de tempo para se obter o intermediário puro.

Com tudo, quando se trata de síntese também nos remetemos a rendimentos de reações. Assim, investigamos também os rendimentos de cada reação, bem como os rendimentos globais, os resultados são apresentados na tabela 2, onde, temos uma media de 61% para a SU e 90% para a SR. Os resultados mostram que de fato a SR levam a maiores rendimentos e que gera uma maior efetividade quando comparamos com a SU.

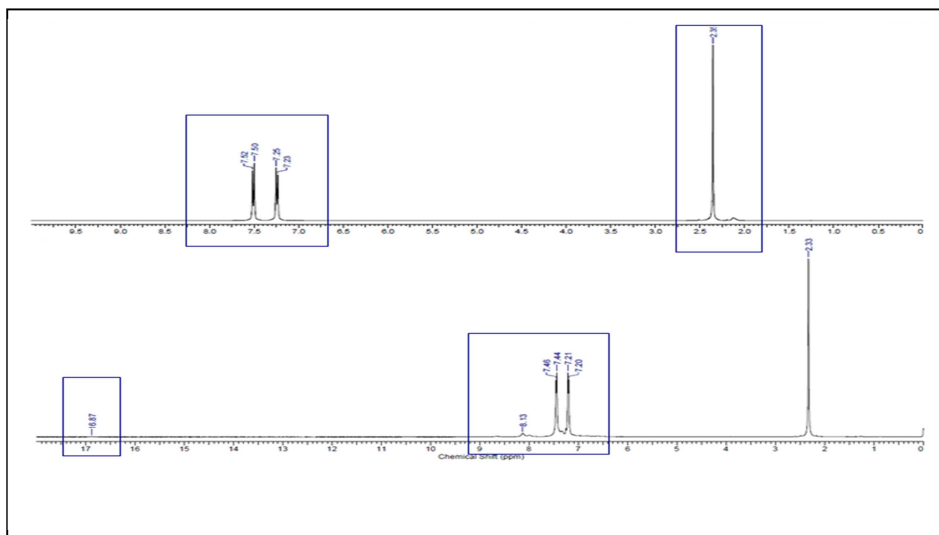
Utilizando espectroscopia vibracional de infravermelho foi possível observar no espectro, por exemplo, no complexo intermediário $[\text{Sm}(\text{PTSO})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3$ o aparecimento das bandas de referentes ao estiramento O–H e $\nu\text{S}=\text{O}$ e nos complexos finais o desaparecimento das banda O–H e surgimento das bandas referente aos β -dicetonatos, por exemplo $\nu\text{C}=\text{O}$ e $\nu(=\text{C}-\text{H})$ presente nos complexos finais da SR $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ e $\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$ como mostrado na figura 3.1.

Figura 1: A figura mostra os espectros de IV e as principais bandas do complexo intermediário $[\text{Sm}(\text{PTSO})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3$ e dos complexos finais $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ e $\text{Sm}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2$.



Os sinais correspondentes aos núcleos de ^1H dos complexos sintetizados aparecem alargados. Considerando o complexo $[\text{SmCl}_2(\text{PTSO})_4]\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_4$ intermediário da SR os deslocamentos químico dos sinais dos núcleos de ^1H referentes aos anéis aromáticos no espectro aparecem δ (m, C_6H_5) 7,53 – 7,23 ppm e um singlete referente ao grupo CH_3 do PTSO em δ (s, CH_3) 2,38 ppm. Na etapa 2, considerando o complexo $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ preparado pela SR os sinais correspondentes ao grupo CH do DBM aparecem em δ (s, CH) 16,87 ppm, os deslocamentos químicos referentes aos ^1H dos anéis aromáticos aparecem em δ (m, C_6H_5) 7,78 – 7,20 ppm e o grupo CH_3 referente ao PTSO aparecem em δ (s, CH_3) 2,33 ppm, como mostrado na figura a seguir.

Figura 2: Espectros de RMN ^1H referentes aos complexos $[\text{SmCl}_2(\text{PTSO})_4]\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_4$ (etapa 1) e $\text{Sm}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2$ (etapa 2), respectivamente



CONCLUSÕES

A metodologia SR desenvolvida no laboratório resultou na redução pela metade do tempo de reação e no aumento dos rendimentos globais das reações, apenas com a simples troca na ordem de adição (ligantes iônicos por ligantes não-iônicos) em relação a metodologia SU. Contamos que essa nova metodologia se torne padrão na literatura, em virtude da facilidade da execução da nova síntese SR. Passamos agora a aprimorar as rotas de síntese de complexos luminescentes mistos de samário III, na busca de obter complexos mais luminescentes.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a FACEPE, ao PRONEX, a PROPESQ, ao CNPQ e ao Departamento de Química Fundamental da UFPE

REFERÊNCIAS

- (1) Filho, P. C. F. TERRAS RARAS NO BRASIL: HISTÓRICO, PRODUÇÃO E PERSPECTIVAS. *Quim. Nova* **2014**, *37*, 753–760.
- 2) Martins, T. S. Rare Earths: Industrial and Biological Applications. *Quim. Nova* **2005**, *28*, 111–117.
- (3) Kirby, a. F.; Palmer, R. a. Hypersensitive Transition Probability in Tris (1,3-Diphenyl-1,3-Propanedionato) Aquolanthanides (III). *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4219–4222.
- (4) Melby, L. R.; Rose, N. J.; Abramson, E.; Caris, J. C. Synthesis and Fluorescence of Some Trivalent Lanthanide Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5117–5125.
- (5) Quagliano, J. V. Department of Chemistry University of Detroit. **1965**, *21*, 255–259.
- (6) Reyes, R.; Cremona, M.; Teotonio, E. E. S.; Brito, H. F.; Malta, O. L. Voltage Color Tunable OLED with (Sm,Eu)-B-Diketonate Complex Blend. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *396*, 54–58.
- (7) Liu, L.; Zhang, W.; Li, X.; Wu, X. F.; Yang, C.; Liu, Y. D.; He, L.; Lu, Y. L.; Xu, R. W.; Zhang, X. J.; Zhang, L. Q.; Jin, R. G. Preparation and Luminescence Properties of $\text{Sm}(\text{TTA})_3\text{phen/NBR}$ Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 2199–2207.