

ESTERIFICAÇÃO OXIDATIVA DO ÁCIDO DIFENILFOSFÍNICO PARA APLICAÇÃO NA SÍNTESE DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE TERRAS RARAS

MARIA EDUARDA S. DIAS¹, DANIELA C. FERNANDES², MARCO A. CEBIM³

¹ Graduanda em Licenciatura em Química, Bolsista PIBIFSP, IFSP, Câmpus Matão, souzadias.mariae@gmail.com.

² Docente (Doutora em Química), IFSP, Câmpus Matão, daniaraf@gmail.com.

³ Docente (Doutor em Química), UNESP, Câmpus Araraquara, mcebim@gmail.com.

Área de conhecimento (Tabela CNPq): 1.06.01.02-3

Apresentado no

9º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP ou no 3º Congresso de Pós-Graduação do IFSP

11 a 13 de dezembro de 2018 - Boituva-SP, Brasil

RESUMO: Difenilfosfinatos de terras raras são compostos de coordenação com promissora aplicação na área de materiais luminescentes. As formas de coordenação dos ligantes aos cátions metálicos e o comportamento térmico destes complexos são muito interessantes, porém pouco explorados, sendo justificado talvez, pelo modo como são obtidos, em que não se tem controle de tamanho e forma de partícula. Assim sendo, a obtenção de materiais nanoestruturados com características morfológicas controladas é fundamental para o estudo complementar destes sistemas. Diante disso, este projeto tem por objetivo a transformação do ácido difenilfosfínico no éster correspondente e, exposição do mesmo, à reação de hidrólise para se controlar a cinética de precipitação para assim obter um material mais homogêneo e funcional. Nesta fase do trabalho, foi feita a síntese do primeiro éster, pela oxidação aeróbica direta do grupo P(O)-OH com o álcool etílico. O produto obtido foi caracterizado por cromatografia em camada comparativa e espectroscopia de RMN de ¹H.

PALAVRAS-CHAVE: ácido difenilfosfínico; éster; síntese; álcool.

OXIDATIVE ESTERIFICATION OF DIPHENYLPHOSPHINIC ACID FOR APPLICATION IN THE SYNTHESIS OF RARE EARTH COORDINATION COMPOUNDS

ABSTRACT: Rare earth diphenylphosphinates are coordination compounds with promising application in the field of luminescent materials. The forms of coordination of the binders to the metallic cations and the thermal behavior of these complexes are very interesting, but little explored, being justified perhaps by the way they are obtained, in which there is no control of size and particle form. Then, the obtaining of nanostructured materials with controlled morphological characteristics is fundamental for the complementary study of these systems. Therefore, this project has the objective of transforming the diphenylphosphinic acid in the corresponding ester, and exposing it, to the hydrolysis reaction to control the precipitation kinetics to obtain a more homogeneous and functional material. In this phase of the work, the first ester was synthesized by the direct aerobic oxidation of the P(O)-OH group with the ethyl alcohol. The product obtained was characterized by comparative layer chromatography and ¹H NMR spectroscopy.

KEYWORDS: diphenylphosphinic acid; ester; synthesis; alcohol.

INTRODUÇÃO

Os difenilfosfinatos de terras raras (1), destacam-se pela baixa solubilidade na maioria dos solventes utilizados em laboratório, pela alta estabilidade térmica (início da decomposição térmica em 450°C) e pela obtenção. Seu ligante, o ácido difenilfosfínico (2) apresenta alta absorção de radiação ultravioleta e dependendo do cátion trivalente de lantanídeo (Ln) no qual o difenilfosfinato se

coordenará (**Figura 1**), esta energia absorvida pode ser eficientemente transferida para o centro metálico, seguida de emissão (KITAGAWA, 2004).

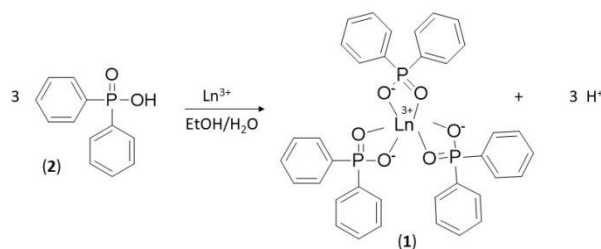


Figura 1. Reação de complexação entre o ácido difenilfosfínico (2) e um lantanídeo para formar difenilfosfinatos de terras raras (1).

Contudo, as formas de coordenação dos ligantes aos cátions metálicos e o comportamento térmico destes difenilfosfinatos de terras raras foram pouco explorados, sendo justificado talvez, pelo modo como são obtidos, em que não se tem controle de tamanho e forma de partícula. Uma forma de minimizar este efeito, pode ser obtido pela transformação de 2 no éster correspondente (3), como indicado na **Figura 2**. Neste caso, a cinética de precipitação do difenilfosfinato de lantanídeo poderá ser associada a velocidade de hidrólise do éster. Quanto mais difícil for a hidrólise, mais lentamente formará o polímero, e isso se mostrará oportuno para a obtenção de um material mais homogêneo e funcional (Figura 2).

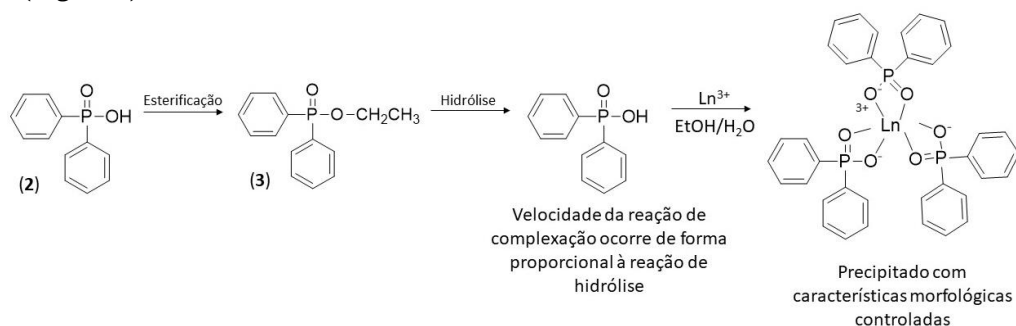


Figura 2. Proposta de reação para obtenção de materiais nanoestruturados com características morfológicas controladas.

Os ésteres podem ser obtidos de diversas formas. Neste trabalho, a esterificação foi realizada pelo método proposto por Xiong e colaboradores (XIONG, 2015) através de uma esterificação oxidativa aeróbica direta do grupo P(O)-OH com o etanol, utilizando iodeto de cobre I como catalisador (**Figura 3**). O produto (3) obtido foi caracterizado por cromatografia em camada comparativa e espectroscopia de RMN de ^1H .

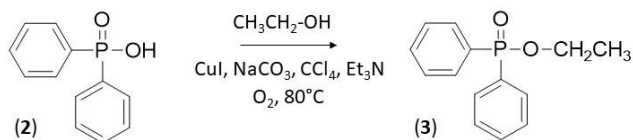


Figura 3. Reação de esterificação do ácido difenilfosfínico.

MATERIAL E MÉTODOS

As reações foram realizadas sob agitação magnética em placas com aquecimento da marca Marqlabor. As purificações dos produtos foram feitas em coluna de sílica gel 60-230 μ (Merck) e o acompanhamento e caracterizações das reações foram realizados por cromatografia de camada delgada comparativa (CCDC) em cromatoplasas Macherey-Nagel, utilizando lâmpada de UV na revelação. A análise espectroscópica de RMN de ^1H foi feita no Instituto de Química-UNESP/Araraquara utilizando um equipamento de 600 MHz.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A formação do produto foi investigada por meio da cromatografia delgada por comparação dos R_f da cromatoplaça entre o material de partida **2** e o produto formado **3**. Na **Figura 4**, nota-se claramente a formação de **3**, comprovada pelo caráter menos polar da mancha.

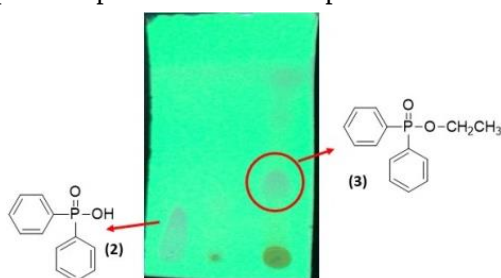


Figura 4. Cromatoplaça mostrando a formação do produto **3**.

Após purificação em coluna cromatográfica, o produto foi caracterizado por espectroscopia de RMN de ^1H . Os sinais observados em CDCl_3 (600 MHz) mostram três multipletos em $\delta=7,75$, $\delta=7,45$ e $\delta=7,38$ referentes a 10 hidrogênios dos aromáticos, um quintupeto referente ao grupo CH_2 da molécula e um tripeto referente ao grupo metílico CH_3 (**Figura 5**). Tais sinais comprovaram a obtenção de **3**.

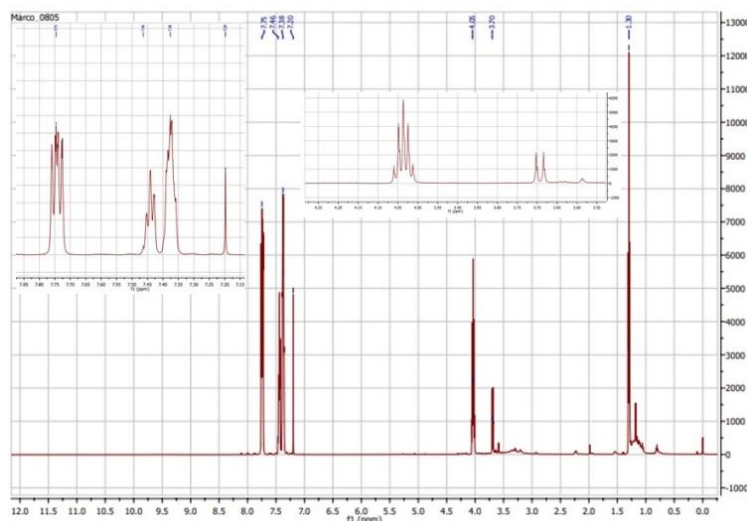


Figura 5. RMN de ^1H (600 MHz, CDCl_3) do composto **3**.

CONCLUSÕES

Neste projeto foi realizada com êxito a síntese do éster **3**, assim como a interpretação da rota sintética, o estudo mecanístico e a caracterização por meio da cromatografia delgada comparativa e espectroscopia por RMN de ^1H .

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – Campus Matão pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

- KITAGAWA, S.; KITAURA, R.; NORO, S. Functional porous coordination polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 43, n. 18, p. 2334-2375, 2004.
- XIONG, B. et al. Direct aerobic oxidative esterification and arylation of $\text{P}(\text{O})\text{-OH}$ compounds with alcohols and diaryliodonium triflates. *ACS Catal.*, v. 5, p. 537-543, 2015.