

Estudo de um sensor cromogênico aniônico fundamentado na competição entre uma merocianina e um ânion pelo calix[4]pirrol

Mônica Morche Linn (PG), Daisy Carla Poncio (IC) e Vanderlei G. Machado (PQ)* gageiro@furb.br

Departamento de Química, Universidade Regional de Blumenau, FURB, CP 1507, Blumenau, SC, 89010971

Palavras Chave: sensor cromogênico, ânions, calix[4]pirrol.

Introdução

No campo da química supramolecular, o desenvolvimento de receptores abióticos e sensores aniônicos tem atraído muita atenção devido ao importante papel que os ânions desempenham em processos químicos, biológicos, industriais e ambientais.¹ Uma das várias estratégias que vem sendo empregadas para o desenvolvimento de sensores aniônicos envolve o planejamento cuidadoso de ensaios de competição entre um indicador e o analito por uma unidade receptora. Por este procedimento, um indicador é deslocado do sítio de ligação pela adição de um analito, causando uma modulação de sinal. A fim de que um monitoramento eficiente seja alcançado, o indicador deve apresentar uma mudança de absorção considerável quando o receptor é adicionado, considerando-se que a adição do analito deve conduzir a uma larga mudança na direção contrária.¹ Assim, neste projeto, estudamos a viabilidade da montagem de um sensor cromogênico que usa como receptor o calix[4]pirrol (CP), que é capaz de reconhecer fluoreto com uma alta eficiência,² e o corante solvatocromico conhecido como a merocianina de Brooker (MB)³ como unidade sinalizadora. O conceito encontra-se ilustrado na **Figura 1** Espera-se que a MB, em um solvente de polaridade baixa, interaja com o CP por meio de ligações de hidrogênio. Este complexo formado, CP:MB, deve ser incolor. A seguir, o uso do ânion adequado deve deslocar a MB do sítio do receptor, tornando-a colorida.

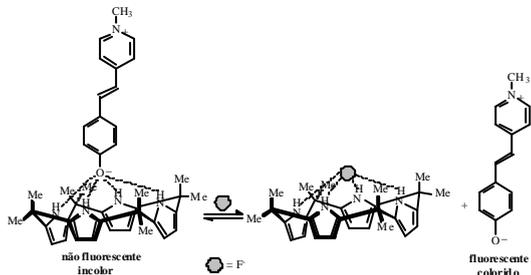


Figura 1. Representação do sensor cromogênico.

Resultados e Discussão

O receptor CP foi obtido a partir da condensação da acetona com o pirrol, em etanol, usando ácido trifílico como catalisador, de acordo com a literatura.² A MB foi obtida segundo um procedimento já descrito.³ Foram usados como ânions os seguintes sais de tetrabutylamônio: F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, HSO₄⁻ e H₂PO₄⁻.
29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Inicialmente, foi preparada uma solução 10⁻⁵ mol.dm⁻³ da MB em acetonitrila, a qual se mostrou colorida ($\lambda_{\text{max}} = 570$ nm). A seguir, foram adicionadas quantidades crescentes do CP até uma concentração igual a 10⁻⁴ mol.dm⁻³. Foi verificado que nestas condições a solução MB:CP é incolor. Os dados coletados permitiram calcular a constante de associação para a formação do complexo MB:CP, sendo igual a 726,0 dm³.mol⁻¹. A seguir, foram adicionadas quantidades crescentes de cada ânion para as soluções de MB:CP incolores (**Figura 2**). Foi verificado que o sensor é bastante sensível para a presença de F⁻ em comparação com os outros haletos. Foi possível ainda a sua utilização para a discriminação entre H₂PO₄⁻ e HSO₄⁻, a qual se deveu às diferenças de acidez dos prótons ligados aos ânions (o HSO₄⁻ protona a MB, descomplexa-a do sítio receptor e torna-a incolor).

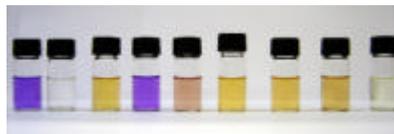


Figura 2. Soluções em acetonitrila (esq. para a dir.): MB; CP; MB:CP; MB:CP+F⁻; MB:CP+Cl⁻; MB:CP+I⁻; MB:CP+Br⁻; MB:CP+H₂PO₄⁻; MB:CP+HSO₄⁻.

Conclusões

Os dados demonstram a viabilidade da montagem do sensor aniônico, o qual demonstrou uma seletividade muito alta para o ânion fluoreto frente aos outros ânions testados. A detecção visual do ânion fluoreto pôde ser realizada sobre os outros ânions. Ocorre ainda uma distinção visual entre o fosfato e o sulfato. Como a MB é fluorossolvato-cromica,³ uma próxima etapa envolverá o uso da técnica de fluorescência a fim avaliar o sistema apresentado como um sensor aniônico fluorescente. Uma etapa adicional envolverá o estudo da estratégia apresentada com diferentes corantes a fim de se tentar uma modulação de sinal, visando uma maior eficiência deste sistema de detecção aniônica.

Agradecimentos

À FURB, CAPES e ao CNPq.

¹Suksai, C.; Tuntulani, T. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 192.

²Gale, P.A.; Sessler, J.L.; Král, V.; Lynch, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5140.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

³Cavalli, V.; da Silva, D.C.; Machado, C.; Machado, V.G.; Soldi, V.
J. Fluorescence **2006**, no prelo.