

## Interação do calix[4]pirrol com merocianinas solvatocrômicas para a montagem de um sensor cromogênico aniônico

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

Departamento de Química, Universidade Regional de Blumenau, FURB, CP 1507, Blumenau, SC, 89010-971

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

### Introdução

Os estudos de ensaios baseados na competição de indicadores coloridos/fluorescentes e de ânions por sítios receptores vêm merecendo bastante destaque.<sup>1</sup> Dentre estes ensaios, o calix[4]pirrol (CP) vem sendo bastante empregado pela sua habilidade para reconhecer fluoreto entre outros ânions.<sup>2</sup> Recentemente, foi mostrada a potencialidade da interação do CP com a merocianina de Brooker (MB) na montagem de um sensor cromogênico.<sup>3</sup> A MB, violeta em acetonitrila, interage com o CP tornando a solução amarelada, formando um complexo CP-MB. A adição de F<sup>-</sup> leva ao deslocamento da MB em CP-MB e a solução retorna a cor original (Figura). Neste trabalho, estudou-se a natureza da interação CP-MB, comparando-a com a interação do CP com o corante de Reichardt (CR). Ao mesmo tempo, foi estudada em maior detalhe a associação do F<sup>-</sup> com o CP, usando-se a técnica de UV/Vis e a MB como unidade sinalizadora.

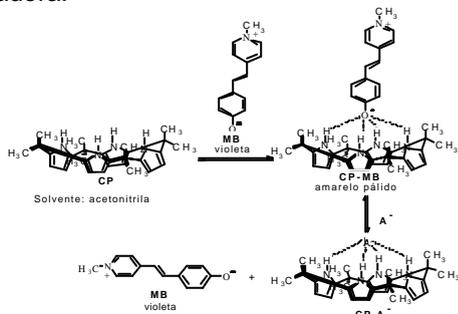


Figura. Interação do CP com a MB e com ânions.

### Resultados e Discussão

O receptor CP e os corantes MB e CR foram obtidos conforme a literatura. Inicialmente, foi preparada uma solução do corante e com ela foi preparada a solução do CP. A seguir, foi estudado o efeito da adição do CP sobre o espectro de UV/Vis do corante em acetonitrila. Nos testes com o CR partiu-se de uma solução do corante igual a  $2,0 \times 10^{-4}$  mol.dm<sup>-3</sup> à qual foram adicionadas quantidades crescentes da solução do CP até obter uma concentração máxima de  $3 \times 10^{-3}$  mol.dm<sup>-3</sup> de CP. Foi verificado que a adição de CP não tem qualquer efeito sobre o espectro do CR enquanto a adição de pequenas quantidades do receptor leva a diminuições bastante significativas nos valores de absorvância para a banda

solvatocrômica da MB até o equilíbrio ser alcançado. Foi visto ainda no caso da MB que simultaneamente ao desaparecimento da banda em 571 nm apareceu outra banda, em 481 nm, com um ponto isobéstico em 518 nm, o que sugere a presença de duas espécies em equilíbrio. Os dados foram usados no cálculo da constante de associação CP-MB, igual a  $3487,1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Este estudo demonstrou que somente pôde ser formado o complexo CP-MB porque o CR apresenta grupos fenil nas posições 2 e 6 relativas ao grupo fenolato, dificultando o acesso dele aos pirróis que formam o CP. Com a MB, o corante apresenta estrutura adequada para interagir com o CP por meio de ligações de hidrogênio (LH). A fim de estudar a natureza do complexo CP-MB formado, adicionou-se água ao complexo CP-MB em acetonitrila, o que levou o complexo a se desfazer em solução. Este estudo ajudou a demonstrar a importância da LH e do meio na formação destes complexos. Foram ainda adicionadas quantidades crescentes de F<sup>-</sup> ao complexo CP-MB com leituras espectrofotométricas a cada adição. Foi estudado ainda o efeito do uso de concentrações diferentes de CP sobre a forma das curvas em gráficos do tipo absorvância x [F<sup>-</sup>]. Observou-se que, quanto maior a quantidade de CP presente no meio, maior deverá ser a quantidade de fluoreto necessária para deslocar a MB no complexo CP-MB. Isso acontece porque o complexo CP-MB compete com o CP livre em solução pelo ânion e quanto maior a concentração de CP, maiores as chances de o F<sup>-</sup> interagir com ele e não com o complexo.

### Conclusões

Os estudos efetuados permitiram demonstrar que o complexo CP:MB ocorre por meio de LH. A competição de CP e CP-MB por fluoreto explica a forma em S que as curvas apresentam, considerando-se que o complexo CP-F<sup>-</sup> que se forma apresenta estequiometria 1:1.<sup>2</sup> O trabalho ilustra ainda a importância do desenho adequado de complexos do tipo receptor-substrato na montagem de ensaios cromogênicos para espécies químicas.

### Agradecimentos

À FURB, CAPES e ao CNPq.

<sup>1</sup>Nguyen, B.T.; Anslyn, E.V. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 3118.

*Sociedade Brasileira de Química ( SBQ)*

<sup>2</sup>Sessler, J. L. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12281.

<sup>3</sup>Linn, M. M.; Poncio, D.C.; Machado, V.G. *29ª. Reunião Anual da SBQ*, **2006**, FQ-088.