

Interação, em solventes orgânicos, de ânions com corantes protonados contendo um centro piridínico catiônico

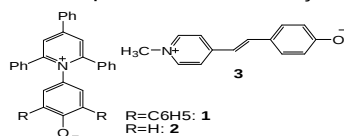
Lizandra M. Zimmermann-Dimer (PG), Vanderléia Gava Marini (PG), Vanderlei Gageiro Machado* (PQ) gageiro@furb.br

Universidade Regional de Blumenau, FURB, Blumenau, SC, 89012-900.

Palavras Chave: quimiossensores cromogênicos, interações eletrostáticas, ânions, ligação de hidrogênio

Introdução

Dentre os avanços observados na área do desenvolvimento de quimiossensores aniônicos está o entendimento do tipo de interação que os analitos efetuam com os quimiossensores cromogênicos.¹ Na literatura é comum a estequiometria do tipo 1:1 e 1:2.² No entanto, os estudos efetuados usando-se merocianinas solvatocromicas **1-3** na forma protonada apontaram uma estequiometria corante:ânion adicional, do tipo 1:3.³ As evidências surgiram a partir dos perfis de titulação, por meio do ajuste a modelos matemáticos.³ Foi evidenciado que corantes solvatocromicos que apresentem uma carga eletrônica positiva em sua estrutura devida a um grupo metilpiridínico são suscetíveis para fazer interações corante:ânion 1:3 em solventes como clorofórmio e acetonitrila. Assim, foram realizados diversos estudos com os corantes **1-3** a fim de se confirmar a interferência do centro metilpiridínico na estequiometria destes processos em solução.



Resultados e Discussão

Foram feitas titulações dos compostos protonados **1-3** com fluoreto de tetra-*n*-butilamônio usando triclorometano e acetonitrila como solventes orgânicos. Um gráfico dos valores de absorvância em 622 nm para o composto **1** protonado ($2,0 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³) em função da concentração de F⁻ apresentou um comportamento típico para uma estequiometria corante protonado: ânion 1:3. O ajuste dos dados experimentais levou a uma constante de ligação de $(2,21 \pm 0,15) \times 10^9$ dm³ mol⁻¹. Um gráfico de Job (ver inserto da **Figura 1**) confirmou a estequiometria. Titulações realizadas com o corante **2** ($2,5 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³) protonado em triclorometano também revelou uma estequiometria corante: F⁻ 1:3. A adição de 2% (v/v) de metanol ao triclorometano dificultou a interação do ânion com o centro piridínico e modificou o perfil da titulação, com duas novas estequiometrias obtidas: 1:1 e 1:2. Foram realizadas ainda em acetonitrila titulações de **3** protonado ($2,0 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³) com F⁻, na ausência e com excesso de I⁻, uma vez que já é 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

conhecido que este último ânion interage por transferência de carga com o grupo piridínico (**Tabela 1**). Foi verificado que a adição de I⁻ modifica o perfil da titulação e que as estequiometrias corante:ânion mudam de 1:2 e 1:3 na ausência de I⁻ para 1:2 na presença do I⁻.

Tabela 1. Constantes de ligação para as titulações com o composto **3** protonado com F⁻, variando-se a concentração de I⁻.

Condições experimentais	$K_{12}/\text{dm}^3\text{mol}^{-2}$	$K_{13}/\text{dm}^3\text{mol}^{-3}$	S.D.
sem I ⁻	$(2,35 \pm 1,56) \times 10^7$	$(1,24 \pm 0,92) \times 10^5$	4×10^{-5}
1 equiv. de I ⁻	$(2,07 \pm 0,42) \times 10^8$	$(1,43 \pm 0,85) \times 10^4$	2×10^{-4}
6 equiv. de I ⁻	$(3,51 \pm 0,27) \times 10^9$	-	9×10^{-4}

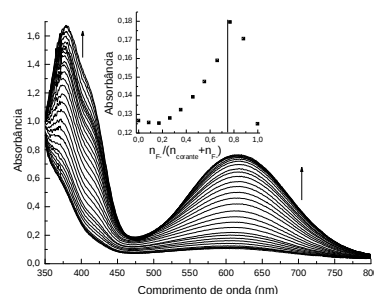


Figura 1. Espectros de UV-vis do corante protonado **1** em acetonitrila a 25°C diante da adição de quantidades crescentes de F⁻. A concentração final do F⁻ foi $2,5 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³. Inserto: Gráfico de Job para o fluoreto com o corante protonado **1**.

Conclusões

Com base nos resultados, apresentamos um modelo que justifica uma estequiometria 1:1 quando o corante for muito ácido e o ânion suficientemente básico para abstrair o próton. O surgimento da estequiometria 1:2 evidencia que o primeiro equivalente do ânion estabelece ligação de hidrogênio com o corante protonado. Por fim, casos de estequiometria 1:3 acontecem quando o primeiro equivalente do ânion complexa-se por interação eletrostática com o grupo piridínico.³

Agradecimentos

À Furb, FAPESC e ao CNPq.

¹ Zimmermann-Dimer, L.M.; Machado, V.G. *Quim. Nova* **2008**, *31*, 2134.

² Boiochhi, M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16514.

³ Zimmermann-Dimer, L. M.; Machado, V. G. *Dyes Pigm.* **2009**, no prelo.

Interação, em solventes orgânicos, de espécies aniônicas com corantes protonados contendo um centro piridínico catiônico

NÃO PREENCHER

Lizandra M. Zimmermann-Dimer (PG) Vanderléia G. Marini (PG), Vanderlei Gageiro Machado* (PQ) gageiro@furb.br*Departamento de Química, Universidade Regional de Blumenau, FURB, Blumenau, SC, 89012-900.**Palavras Chave: quimiossensores cromogênicos, interações eletrostáticas, ânions, ligação de hidrogênio*

Estudos efetuados para avaliar o tipo de interação de ânions com quimiossensores têm mostrado, geralmente, um tipo de associação do tipo 1:1 ou 1:2. No entanto, o uso de três merocianinas solvatocrômicas na forma protonada apontou uma estequiometria corante:ânion adicional, do tipo 1:3. As evidências surgiram a partir dos perfis de titulação, por meio do ajuste a modelos matemáticos. Foi evidenciado que corantes solvatocrômicos que apresentem uma carga eletrônica positiva em sua estrutura devida a um grupo metilpiridínico são suscetíveis para fazer interações corante:ânion 1:3 em solventes como triclorometano e acetonitrila. Experimentos com excesso de I⁻ e com a adição de pequenas quantidades de metanol modificaram os perfis das titulações e as constantes de ligação devido à competição que o I⁻ exerce na formação de um complexo de transferência de carga, e, no caso do metanol pela solvatação, dificultando a interação do analito aniônico com o grupo piridínico. (FURB, FAPESC, CNPq)