

2,4-Dinitrodifenilamina na montagem de um quimiossensor cromogênico aniônico altamente seletivo para cianeto

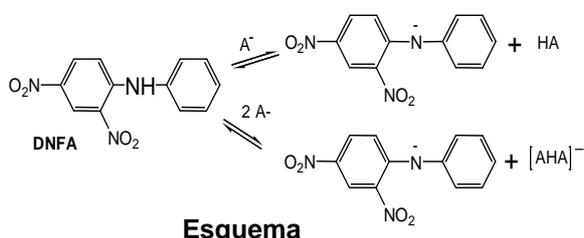
Vanderléia G. Marini(PG), Lizandra M. Zimmermann-Dimer(PG), Vanderlei Gageiro Machado* (PQ)
 gageiro@furb.br

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

Palavras Chave: quimiossensor cromogênico; detecção visual; reconhecimento aniônico

Introdução

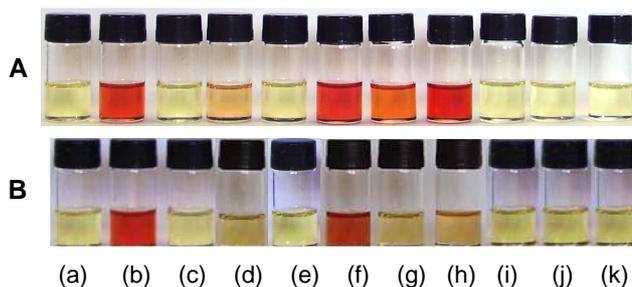
Os ânions desempenham um papel fundamental em uma larga variedade de processos químicos e biológicos.^{1,2} Assim, torna-se importante o desenvolvimento de quimiossensores cromogênicos para a detecção visual e quantitativa de espécies aniônicas com um grau de seletividade e sensibilidade cada vez maiores. Neste trabalho, investigou-se a possibilidade de empregar a 2,4-dinitrodifenilamina (DNFA) em DMSO como um quimiossensor cromogênico, considerando o potencial de ânions básicos para desprotonar o quimiossensor. Espera-se que a abstração de um próton pelo ânion provoca uma mudança de coloração que sinalize a presença do analito.^{1,2} Os ânions podem interagir de duas formas, mostradas no Esquema abaixo, ou abstraindo diretamente o próton no composto, ou interagindo inicialmente com a amina por ligações de hidrogênio seguido da abstração do próton com a participação de um segundo equivalente do ânion.



Resultados e Discussão

A DNFA foi solubilizada em DMSO em uma concentração de $7,3 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3} , formando uma solução amarela. Sobre essa solução foi adicionado cada sal de tetra-*n*-butilamônio (HSO_4^- ; H_2PO_4^- ; NO_3^- ; CN^- ; CH_3COO^- ; F^- ; Cl^- ; Br^- e I^-) para a obtenção de novas soluções com uma concentração de cada ânion de $8,0 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} . A série dos ânions na solução do corante possibilitou uma resposta visual com mudança de coloração de amarelo para tons avermelhados para: H_2PO_4^- ; CN^- ; CH_3COO^- e F^- (Figura 1). Os dados dos espectros de UV-vis mostraram que o F^- provoca o aparecimento de uma banda na região do visível que coincide com a banda do corante na forma desprotonada obtida com um excesso de hidróxido de tetra-*n*-butilamônio. O mesmo ocorre com o CN^- , mas com uma pequena diminuição no efeito máximo de absorvância, seguido pelo CH_3COO^- e depois o H_2PO_4^- , quando os quatro ânions foram comparados

nas mesmas concentrações. Em uma segunda etapa estudou-se o papel da água para provocar uma seletividade do sistema para um determinado ânion. Com 2,2% de H_2O , CN^- e F^- continuaram causando alteração de cor nas soluções enquanto H_2PO_4^- e CH_3COO^- não causaram qualquer efeito. A adição de apenas 3,4% de água permitiu a detecção de CN^- sobre o fluoreto. Para uma análise quantitativa foram feitas as titulações com os quatro ânions na ausência e na presença de água para a obtenção de constantes de ligação. Os melhores ajustes matemáticos se deram para uma situação de estequiometria DNFA:ânion 1:1 e 1:2 (ver Tabela 1 para o CN^- ; valores de s.d.= $1,0 \times 10^{-5}$), as quais fortalecem a hipótese das duas situações de equilíbrio apresentadas no Esquema.



(a) (b) (c) (d) (e) (f) (g) (h) (i) (j) (k)
Figura 1. a)DNFA; b)DNFA desprotonado; DNFA na presença de c)H₂SO₄⁻; d)H₂PO₄⁻; e)NO₃⁻; f)CN⁻; g)CH₃COO⁻; h) F⁻; i) Cl⁻; j) Br⁻; e k) I⁻. (A) sem H₂O (B) com H₂O

Tabela1: Constantes de ligação do CN⁻ com DNFA em DMSO e com misturas contendo 3,4% de água

Condições Experimentais	CN ⁻ sem H ₂ O	CN ⁻ com H ₂ O
K_{11} (dm ³ mol ⁻¹)	$2,44(\pm 0,17) \times 10^3$	$5,14(\pm 0,73) \times 10^3$
K_{12} (dm ⁶ mol ⁻²)	$1,18(\pm 0,57) \times 10^4$	$2,44(\pm 0,06) \times 10^3$

Conclusões

O corante DNFA se mostrou eficiente como quimiossensor cromogênico para a detecção seletiva dos ânions H_2PO_4^- ; CN^- ; CH_3COO^- e F^- . Uma alta seletividade para o CN^- , entre os quatro ânions, foi alcançada com adição de 3,4% de água ao meio.

Agradecimentos

À FURB, à FAPESC ao CNPq.

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

² Wang, T. et al. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 1751.

2,4 dinitrodifenilamina na montagem de um quimiossensor cromogênico aniônico altamente seletivo para cianeto

NÃO PREENCHER

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

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

Palavras Chave: quimiossensor cromogênico; detecção visual; reconhecimento aniônico.

Neste trabalho, investigou-se a possibilidade de empregar a 2,4-dinitrodifenilamina (**DNFA**) em DMSO como um quimiossensor cromogênico aniônico, considerando o potencial dos ânions para desprotonar a amina, que apresenta uma unidade de sinalização em sua estrutura. Pensou-se que a abstração de um próton por um ânion básico deveria provocar uma mudança de coloração que sinalizaria a presença do analito. Assim, o **DNFA** solubilizado em DMSO foi estudado diante de uma série de ânions (HSO_4^- ; H_2PO_4^- ; NO_3^- ; CN^- ; CH_3COO^- ; F^- ; Cl^- ; Br^- e I^-) na forma de sais de tetra-*n*-butilamônio. Ocorreram mudanças de coloração da solução amarela com **DNFA** para tons avermelhados na presença dos ânions H_2PO_4^- ; CN^- ; CH_3COO^- e F^- . Em uma segunda etapa estudou-se a seletividade do sistema com adição de água. Com 2,2% de H_2O o sistema tornou-se seletivo para CN^- e F^- e com 3,4% de água apenas CN^- pôde ser detectado. Foram feitas as titulações com os quatro ânions com e sem água para a obtenção de constantes de ligação. Os melhores ajustes matemáticos se deram para uma situação de estequiometria **DNFA**:ânion 1:1 e 1:2. (FURB, FAPESC e CNPq)