

Um quimiossensor fluorescente para CN⁻ baseado em um ensaio de competição envolvendo uma 1,8-naftiridina e Cu(II)

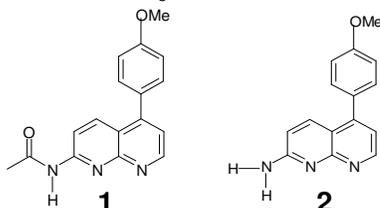
Celso R. Nicoleti (PG), Diogo N. Garcia (PG), Ieda M. Begnini (PQ), Ricardo A. Rebelo (PQ), Vanderlei G. Machado* (PQ) gageiro@furb.br

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

Palavras Chave: quimiossensores,

Introdução

O desenvolvimento de quimiossensores sensíveis e seletivos que são capazes de reconhecer cátions e ânions é de grande importância na área de biologia e ciências ambientais.¹ Uma estratégia supramolecular que vem sendo bastante explorada para a detecção de ânions, por meio das técnicas de fluorescência ou de UV-Vis, envolve o uso de ensaios de competição do analito e de um indicador (um corante ou uma espécie fluorescente) por um sítio receptor.² Nesta perspectiva, estudou-se a detecção de CN⁻ com as 1,8-naftiridinas fluorescentes **1** e **2** por meio de um ensaio de competição. A estratégia está fundamentada no fato de que o Cu(II), ao complexar-se com a 1,8-naftiridina fluorescente, deva causar a supressão da fluorescência. A adição de quantidades crescentes de CN⁻ levá-lo-ia a fazer um complexo estável com o íon Cu(II), tornando livre a naftiridina, o que causaria a restauração da fluorescência.



Resultados e Discussão

Inicialmente foi preparada uma solução 1×10^{-6} mol dm^{-3} das 1,8-naftiridinas **1** e **2** nas respectivas condições: DMSO/H₂O 8:2 v/v; tris-HCl, pH 8,5 e DMSO/H₂O 7:3 v/v; tris-HCl, pH 8,5. Após, foram adicionadas quantidades crescentes de Cu(II) e foi verificado para as duas 1,8-naftiridinas que ocorre a supressão completa da fluorescência devido à formação de um complexo não fluorescente (**Figura 1A**). Como exemplo, as constantes de associação do composto **2** com Cu(II) foram obtidas através da curva de titulação da intensidade de fluorescência de **2** em função da [Cu(II)] sendo iguais a $K_{1:1} = (6,34 \pm 0,66) \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e $K_{1:2} = (1,68 \pm 0,02) \times 10^3 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ ($r^2 = 0,9999$). A seguir, foram adicionadas quantidades crescentes de CN⁻, sendo verificada a restauração da intensidade de fluorescência (**Figura 1B**). Foram testados como possíveis interferentes os seguintes sais de tetra-*n*-butilamônio (Cl⁻; Br⁻; I⁻; H₂PO₄⁻; HSO₄⁻; NO₃⁻; e F⁻)

33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

cianeto, ensaio de competição. em concentrações de $1,6 \times 10^{-2}$ mol dm^{-3} , conforme demonstrado na (**Figura 2**).

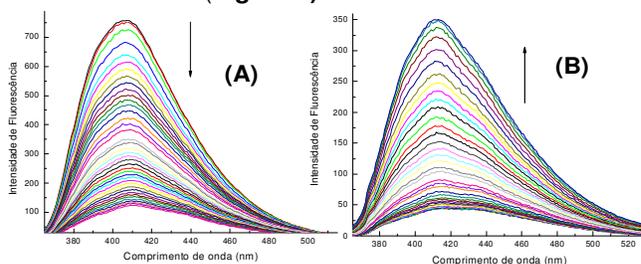


Figura 1. Espectros de emissão de fluorescência de (A) 2+Cu(II) e (B) 2+Cu(II) com adição de CN⁻, em DMSO:H₂O (tris-HCl, pH 8,5) 7:3 v/v.

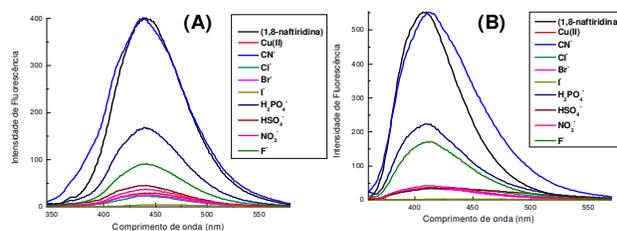


Figura 2. Influência dos ânions sobre os espectros de emissão de fluorescência de (A) 1+Cu(II) em DMSO/H₂O 8:2 v/v; e (B) 2+Cu(II) em DMSO/H₂O 7:3 v/v. A água foi tamponada com tris-HCl (pH 8,5).

Verificou-se que os ânions H₂PO₄⁻ e F⁻ também causam a restauração da fluorescência, mas com menor intensidade que o observado para o CN⁻.

Conclusões

Os dados demonstram que os íons Cu(II) têm a capacidade de suprimir a fluorescência das 1,8-naftiridinas, sendo possível restaurar a fluorescência com a adição de CN⁻ por ensaio de competição frente aos outros ânions testados e que as 1,8-naftiridinas podem ser empregadas como quimiossensores fluorescentes seletivos para o CN⁻.

Agradecimentos

À FURB, à FAPESC, ao INCT-Catálise e ao CNPq.

¹ Lee, D.Y; Singh, N; Jang, D.O. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1103.

² Zimmermann-Dimer, L.M; Machado, V.G. *Quim. Nova* **2008**, *31*, 2134.