

Um quimiossensor cromogênico aniônico baseado na interação do 4-(4-nitrobenzilidenoamino)fenolato com o calix[4]pirrol

Celso Rodrigo Nicoleti (PG), Vanderléia Gava Marini (PG), Lizandra Maria 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, calix[4]pirrol.

Introdução

Espécies aniônicas têm uma função muito importante em muitos processos químicos e biológicos, o que tem conduzido a muitos estudos recentes no campo de reconhecimento e detecção aniônica.¹ Recentemente, estudou-se um quimiossensor cromogênico aniônico baseado na competição da merocianina de Brooker e de um ânion pelo calix[4]pirrol (CP), que é um receptor bastante seletivo para o fluoreto.² O trabalho sugeriu interações eletrostáticas do ânion com o centro piridínico do corante usado, surgindo então a necessidade de se explorar o mesmo sistema com um corante em que estas interações estejam ausentes. Assim, estudou-se neste trabalho a montagem de um quimiossensor cromogênico que usa como unidade sinalizadora o 4-(4-nitrobenzilidenoamino)fenolato (NBAF). O conceito encontra-se ilustrado na Figura 1.

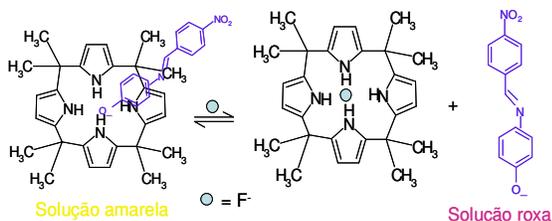


Figura 1. Representação esquemática do quimiossensor cromogênico aniônico.

Resultados e Discussão

Inicialmente, foi preparada uma solução 4×10^{-5} mol dm^{-3} do NBAF em acetonitrila, a qual apresentou coloração roxa ($\lambda_{\text{max}} = 547$ nm). Após, foram adicionadas quantidades crescentes do CP até uma concentração de $1,2 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} , foi verificado nestas condições que a solução do complexo CP:NBAF é amarela ($\lambda_{\text{max}} = 456$ nm). Os dados coletados permitiram verificar por meio do método da razão molar que a estequiometria do complexo CP:NBAF é 1:1. A constante de associação foi obtida por meio de uma curva de titulação das absorvâncias obtidas em 456 nm em função da [CP], sendo igual a $1,85(\pm 0,06) \times 10^4$ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ (S.D. = $2,0 \times 10^{-5}$ e $r^2 = 0,9985$). A seguir, foram adicionadas quantidades crescentes de cada ânion para as soluções de CP:NBAF (Figura 2). Foi verificado que o quimiossensor é bastante sensível para F^- em

comparação com os outros ânions devido à mudança de coloração da solução amarela de CP:NBAF para roxa. Verificou-se ainda que o sistema teve alterações significativas na coloração na presença de HSO_4^- e H_2PO_4^- devido à capacidade desses ânions para causar a protonação do corante e descolorir as soluções.



Figura 2. Efeito da adição dos ânions à solução contendo CP e NBAF. Soluções em acetonitrila (esq. para a dir.): NBAF; CP; CP:NBAF; CP com ânions HSO_4^- ; H_2PO_4^- ; NO_3^- ; CN^- ; AcO^- ; F^- ; Cl^- ; Br^- ; e I^- na concentração de $6,0 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} . [CP] = $1,2 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} ; [NBAF] = $4,0 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3} .

Titulando-se a solução de CP:NBAF com F^- (Figura 3), foi verificado através da curva de titulação que ocorre deslocamento do NBAF do sítio receptor pela adição de F^- e a curva de titulação apresenta uma forma sigmóide, típica de um cenário de competição entre as espécies.

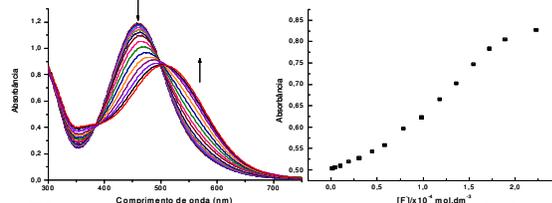


Figura 3. Conjunto de espectros da titulação de CP:NBAF em MeCN com F^- e a correspondente curva de titulação.

Conclusões

Os dados demonstram a seletividade do quimiossensor cromogênico para o fluoreto frente aos outros ânions testados e que o CP com NBAF pode ser empregado para a montagem de um quimiossensor cromogênico.

Agradecimentos

FURB, FAPESC, INCT-Catálise e CNPq.

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

² Linn, M.M.; Poncio, D.C.; Machado, V.G. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4547.