

Membranas semipermeáveis de C-butil pirogalol[4]areno e PVC em THF para estudar o comportamento eletroquímico de substratos insolúveis.

Silvânia Marilene de Lima¹ (PG) e Grégoire Jean-François Demets¹ (PQ).

¹Universidade de São Paulo, FFCLRP, Departamento de Química, Ribeirão Preto, SP, Brasil.

Avenida dos Bandeirantes, 3900, Monte Alegre, Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil. CEP: 14040-901.

Palavras Chave: Pirogalol[4]arenos, C-butil pirogalol[4]areno, Membranas Semipermeáveis, Ionóforos, Eletroquímica.

Introdução

Pirogalolarenos são cavitandos orgânicos oriundos da condensação do pirogalol ($C_6H_6O_3$) com aldeídos funcionalizados em meio ácido¹⁻³. Essas espécies, derivadas dos calixarenos⁴ são bastante exploradas por se agregarem no estado sólido ou em solução levando a formação de grandes cápsulas moleculares diméricas ou hexaméricas, mantidas devido às diversas ligações Hidrogênio entre os grupos $-OH$ ⁵.

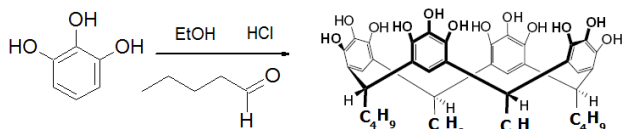


Figura 1. Esquema geral de síntese do C-butil pirogalol[4]areno, **1a**, ($C_{44}H_{56}O_{12}$).

Especificamente o **1a**, preparado através da condensação do pentanal (*Sigma-Aldrich*) com pirogalol (*vetec*) em condições adaptadas da síntese descrita por Yan⁶, é uma molécula neutra que adquire diferentes conformações^{3,7}: “crown, boat e chair” estão entre as mais conhecidas. Essa molécula possui um vão entre os anéis aromáticos que permite a passagem de carga e de íons, funcionando como canal iônico. Isto nos levou a desenvolver sua aplicabilidade como ionóforo sintético disperso em uma matriz polimérica que forma uma membrana semipermeável. Estas podem ser usadas para estudar o comportamento eletroquímico de substratos pouco solúveis em água.

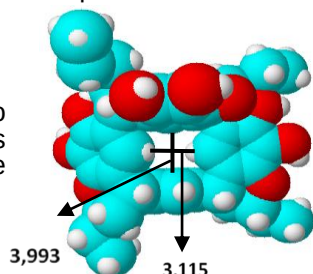
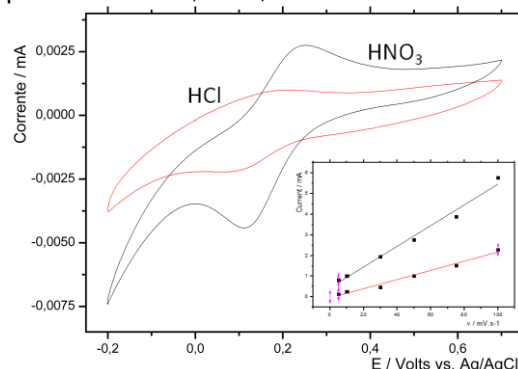


Figura 2: Estrutura do composto **1a**, com as dimensões da cavidade em Angströms. (Mercury® 2.2)

Resultados e Discussão

ESI-MS (-): $H^+ [1a]^-$: 775,8; e (+): $Na^+ [1a]^-$: 799,4. **1a** foi produzido com rendimento de 73% e caracterizado por FTIR, ESI-MS e 1H e ^{13}C RMN. 10% (massa) de **1a** foram misturados com PVC e

dissolvidos em THF (*Synth*). 20 μL dessa solução foram usados para recobrir 1,8 mg de ferroceno (*Acros*), sonda eletroquímica, suportado na superfície de uma placa de vidro coberta por óxido de estanho dopado com Flúor, FTO, material semiconductor.



Soluções aquosas de HCl e HNO_3 1M, foram usadas como eletrólitos para verificar a permeação iônica. Os dados de voltametria cíclica sugerem uma maior facilidade de permeação para o ânion menor NO_3^- (1,65), comparado ao Cl^- (1,8 pm). As velocidades de varredura de potencial em função das correntes de pico anódicas demonstram que o substrato permanece adsorvido na superfície do FTO.

Conclusões

1a demonstrou ser uma molécula eficaz para ser usada como ionóforo sintético, permitindo a passagem de íons durante processos redox. É sensível ao tamanho dos íons, pois atua como canal iônico⁸.

Agradecimentos

Agradecemos ao colega Henrique D. Correia pela preciosa ajuda. Ao CNPq pelo apoio financeiro.

¹ Högberg, A. G. S. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4498-4500.

² Atwood, J. L. e Jerga, A. J. *Supramol. Chem.* **2001**, 1, 131-134.

³ Gerkensmeier, T.; Iwanek, W.; Agena, C.; Fröhlich, R.; Kotila, S.; Näther, C. e Mattay, J. *Eur. Org. Chem.* **1999**, 2257-2262.

⁴ Fox, O. D. e Harrison, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7111-7112.

⁵ MacGillivray, L. R. e Atwood, J. L. *Nature*. **1997**, 389, 469-472.

⁶ Han, J.; Song, X.; Liu, L. e Yan, C. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2007**, 59, 257-263.

⁷ Dueno, E. E.; Henter, A. D.; Zeller, M.; Ray, T. A.; Salvatore, R. N. e Zambrano, C. H. *J. Chem. Crystallogr.* **2008**, 38, 181, 187.

⁸ Correia, H. D. e Demets, G. J. -F. *Electrochem. Commun.* **2009**, 11, 1928-1931.