

Seletividade de um quimiossensor cromogênico por F⁻ e CN⁻ em acetonitrila: uma análise quantitativa por meio dos valores de pK_a

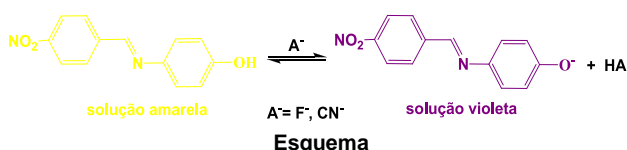
Celso Rodrigo Nicoleti¹ (PG), Leandro Guarezi Nandi¹ (PG), Vanderlei Gageiro Machado^{1*} (PQ)
*vanderlei.machado@ufsc.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, SC, 88040-900.

Palavras Chave: quimiossensor cromogênico, detecção, fluoreto, cianeto, pK_a.

Introdução

Nas últimas décadas houve um grande avanço no campo de detecção e quantificação de espécies aniônicas que participam em inúmeros processos.¹ Recentemente, estudou-se o 4-(4-nitrobenzilideno-aminofenol) (**NBAF**) em acetonitrila como um quimiossensor cromogênico, através de uma estratégia do tipo ácido-base.¹ Verificou-se que dentre os vários ânions testados, somente F⁻ e CN⁻ conseguiram abstrair o próton fenólico e causar mudanças de coloração no meio, conforme o **Esquema**. Assim, fez-se um estudo sistemático dos valores de pK_a em acetonitrila do quimiossensor, F⁻, CN⁻ e outras espécies aniônicas a fim de se confirmar se efetivamente o efeito observado foi devido à força básica dos ânions.



Resultados e Discussão

Primeiramente, fizeram-se espectros de UV-Vis do **NBAF** em água à temperatura de 25 °C em diversos valores de pH (**Figura 1A**). O valor de pK_a foi obtido a partir do gráfico de absorvância em função do pH utilizando uma equação sigmoidal, conforme a **Figura 1B**, sendo igual a 10,57±0,01.

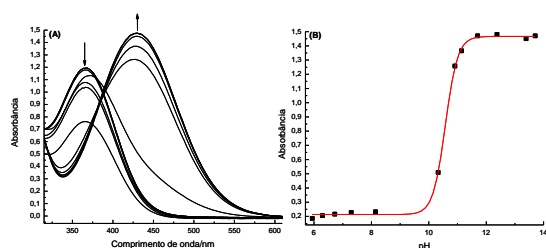


Figura 1. (A) Espectros de UV-Vis para o **NBAF** em função do pH e (B) absorvâncias em 430 nm como uma função de pH.

Com esse valor obtido, estimou-se a acidez do **NBAF** em acetonitrila. Para isso, foi necessário obter da literatura valores de pK_a de 22 fenóis em água e em acetonitrila.² A partir desses dados tabelados, construiu-se um gráfico dos valores de pK_a para os fenóis em acetonitrila em função dos valores correspondentes obtidos em água. O gráfico encontra-se mostrado na **Figura 2**, a qual mostra

uma correlação linear bastante satisfatória entre os dados, os quais foram então ajustados a uma equação linear ($pK_a(\text{CH}_3\text{CN})=1,68pK_a(\text{H}_2\text{O})+9,80$). O valor de pK_a para o **NBAF** em acetonitrila foi então estimado como sendo igual a 27,6.

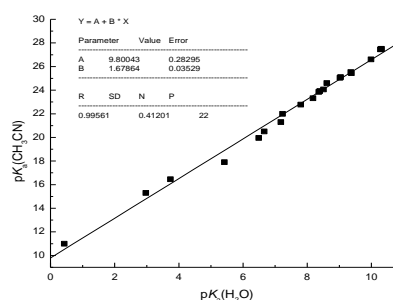


Figura 2. Correlação entre valores reportados na literatura para fenóis em acetonitrila e água.

Considerando-se a inexistência dos valores de pK_a para F⁻ e CN⁻ em acetonitrila, foi feito um procedimento semelhante ao anterior para a estimativa dos valores, por meio da correlação entre os valores de pK_a de 22 fenóis e 4 ácidos inorgânicos em acetonitrila e em DMSO obtidos experimentalmente.³ Verificou-se novamente uma correlação linear bastante satisfatória, por meio da seguinte equação obtida: $pK_a(\text{CH}_3\text{CN})= 1,014 pK_a(\text{DMSO}) + 10,017$. O pK_a obtido para o F⁻ foi de 25,2 e para o CN⁻ foi de 23,1. A proximidade destes valores com o do **NBAF** evidencia que estes ânions são suficientemente básicos para causar a abstração do próton fenólico do **NBAF** em comparação com outros ânions menos básicos. Os ácidos conjugados dos ânions Br⁻, HSO₄⁻, Cl⁻ e CH₃COO⁻ apresentam em acetonitrila valores de pK_a iguais a 6,6, 8,7, 10,6 e 22,30, respectivamente, os quais são muito pequenos para desprotonar o **NBAF**, conforme se verificou experimentalmente.¹

Conclusões

Foram estimados, através da correlação de valores tabelados de pK_a, os valores de pK_a para **NBAF**, F⁻ e CN⁻ em acetonitrila, demonstrando que o efeito espectral se deve à maior basicidade dos ânions.

Agradecimentos

À UFSC, à Capes e ao CNPq.

¹ Nicoleti, C. R. et al; *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 1488.

² Colemann, C. A.; Murray, C. J. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3578.

³ Bordwell, F.G.; *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456.