

Síntese de uma família de piridiniofenolatos e suas aplicações como quimiossensores cromogênicos

Jonathan A. Bork, Vanderléia G. Marini, Vanderlei G. Machado*

Departamento de Química, Universidade Regional de Blumenau.

* *Correspondência: Rua Antonio da Veiga, 140. Departamento de Química, Universidade Regional de Blumenau, FURB, CP 1507, Blumenau, SC, 89010-971
Fax: 55 47 3321 0512; Tel: 55 47 3221 6090; E-mail: gageiro@furb.br*

Foram sintetizados por meio de metodologia descrita na literatura os seguintes piridiniofenolatos: 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenilpiridin-1-il)fenolato (**1a**), 4-(2,4,6-trifenilpiridin-1-il)fenolato (**2a**), 2,6-difenil-4-(4-cianofenil-2,6-difenilpiridin-1-il)fenolato (**3a**) e 2,6-difenil-4-(4-carboxifenil-2,6-difenilpiridin-1-il)fenolato (**4a**). Esses compostos são conhecidos como sondas de polaridade do meio, apresentando-se coloridos em solução em sua forma desprotonada (**1a-4a**). Podem ser facilmente protonados por meio da adição de pequenas quantidades de ácido acético, o que torna suas soluções incolores. Esse aspecto simples pode ser empregado como uma estratégia para a montagem de quimiossensores cromogênicos aniônicos, considerando-se que a adição de ânions básicos ao meio pode levar à desprotonação da unidade fenólica, levando ao retorno da coloração original da solução. Foi então estudado o efeito da adição de diversos ânions às soluções dos compostos protonados em dimetilsulfóxido. Foi possível demonstrar que, em meio orgânico, a estrutura molecular do composto influencia de forma decisiva na sua acidez, o que é refletido em sua capacidade de transferir o próton fenólico para o ânion básico. Os resultados apontam para a possibilidade de se tornar o quimiossensor seletivo para um determinado ânion, realizando-se modificações sintéticas na estrutura do piridiniofenolato protonado.

Palavras-Chave: piridiniofenolatos, quimiossensores cromogênicos, ânions.

1. Introdução

Os piridiniofenolatos constituem uma das classes mais populares de sondas solvatocrômicas^[1,2]. Desde a sua introdução, há quase meio século atrás, o interesse por suas propriedades e aplicações vem aumentando na comunidade científica^[3]. Esses compostos caracterizam-se pela presença de um grupo fenolato elétron-doador unido a um grupo piridínico aceitador de elétrons por meio de um sistema conjugado^[1-3] e apresentam uma grande sensibilidade para pequenas mudanças no meio e para a adição de sais em solventes orgânicos^[1-3]. Essas mudanças efetuadas no meio provocam alterações nas bandas de absorção dos piridiniofenolatos. Os efeitos do meio são comumente interpretados como resultantes de mudanças na sua polaridade, um termo geral que está relacionado com a capacidade total da solvatação do solvente^[1,4]. O piridiniofenolato mais conhecido é o 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenilpiridin-1-il)fenolato (**1a**), o

qual foi utilizado por Reichardt e colaboradores na construção de um parâmetro empírico de polaridade de solventes, a escala $E_T(30)^{[1-4]}$, definida como a energia de transição molar (kcal/mol) do composto **1a**. Essa escala faz uso da equação $E_T(30) = 28591/\lambda_{\max}^{[1]}$, onde λ_{\max} é o máximo de comprimento de onda da banda de transferência de carga intramolecular $\pi-\pi^*$ de absorção na região visível do corante^[1-3].

O corante **1a** e outros piridiniofenolatos relacionados encontram-se entre os compostos merocianínicos solvatocrômicos mais comumente empregados nos estudos em solução. Esses corantes têm sido amplamente empregados nos últimos anos em diversos estudos relacionados ao solvatocromismo^[1-3], halocromismo^[5,6], misturas de solventes^[4,7], micro-heterogeneidade em solução^[8], micropolaridade de ciclodextrinas^[9-11] e aos quimiossensores cromogênicos^[12-15]. Langhals propôs um procedimento que permite a utilização do corante **1a** como uma sonda solvatocrômica para uma finalidade analítica, a determinação do

teor de água em solventes orgânicos^[16]. Nesse contexto, diversos piridíniofenolatos vêm sendo estudados na determinação qualitativa e quantitativa de contaminantes na gasolina ou no etanol^[17]. Foi verificado que dois piridíniofenolatos foram bem sucedidos como sondas para avaliação qualitativa e quantitativa de misturas de gasolina e etanol^[17]. No caso do 2,6-di-(4-*tert*-butilfenil)-4-[2,4,6-tri(4-*tert*-butilfenil)piridin-1-il]-fenolato, a solução mostra uma cor verde-azulada na gasolina e violeta em etanol, passando através de azul-esverdeado na gasolina com 25% de etanol. Isso significa que esse corante pode ser utilizado para a detecção visual de etanol na gasolina^[17]. Outras recentes aplicações com os piridíniofenolatos envolvem sua utilização no estudo de sistemas microheterogêneos, como surfatantes, micelas e microemulsões^[3].

Uma área de pesquisa que tem despontado nos últimos anos devido à sua ampla gama de aplicações refere-se ao estudo de quimiossensores cromogênicos para espécies aniônicas^[13,20]. Esses sistemas fazem uso de uma unidade de reconhecimento, responsável pela interação seletiva com a espécie a ser analisada, e de uma unidade de sinalização, responsável pela detecção do analito. Assim, muitos corantes têm sido utilizados como unidades de sinalização para esses estudos^[13,20]. Recentemente, foi demonstrado que o composto **1b** apresenta potencial para o reconhecimento e detecção visual de ânions^[12,14,15]. O piridíniofenolato **1a**, colorido em CHCl₃, torna-se incolor pela protonação (**1b**). O retorno à coloração original ocorre em consequência da adição de ânions básicos, que desprotonam o corante^[12]. Surgiu ainda a idéia de se explorar o uso de um corante em sua forma protonada que tivesse uma acidez diferente daquela do composto **1b**, visando aumentar a seletividade do quimiossensor. Assim, investigou-se a possibilidade de empregar a merocianina de Brooker, em sua forma protonada, como quimiossensor cromogênico para ânions em CHCl₃^[15]. Enquanto foi possível a detecção de F⁻ e H₂PO₄⁻ usando-se **1b**, apenas o F⁻ foi detectado visualmente pela merocianina de Brooker protonada^[12,15]. Em outro estudo, efetuado em acetonitrila, os compostos **1b** e **2b** foram explorados como quimiossensores para detecção aniônica^[14]. As soluções dos corantes são coloridas e a cor desaparece com a protonação. Com a adição de vários ânions à solução dos compostos protonados ocorreu o reaparecimento da cor original apenas para CN⁻, F⁻ e H₂PO₄⁻ para **1b**, enquanto para a solução de **2b** ocorreu o retorno

da cor original da solução apenas para CN⁻ e F⁻^[14]. A maior eficiência de **2b** deveu-se à sua menor acidez^[14]. Com a adição de pequenas quantidades de água à solução conseguiu-se atingir a seletividade para o ânion CN⁻ em relação aos outros ânions também detectados em acetonitrila pura, devido à forte solvatação preferencial do F⁻ e H₂PO₄⁻ pela água através da ligação de hidrogênio, que os impede de atuar eficientemente como bases^[14].

Os estudos efetuados assim demonstram que modificações estruturais dos piridíniofenolatos podem ser planejadas para promover uma mudança na acidez desses corantes, a fim de obter quimiossensores cromogênicos mais eficientes não apenas em relação aos ânions, mas também para analitos neutros, em especial as aminas. Assim, este trabalho tem como objetivo apresentar as sínteses e caracterizações dos piridíniofenolatos **1a-4a**. São ainda apresentados e discutidos resultados que mostram a viabilidade desses compostos, em sua forma protonada (**1b-4b**), serem empregados na montagem de quimiossensores cromogênicos aniônicos.

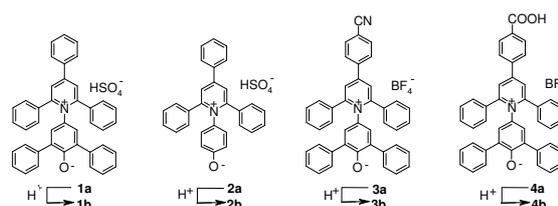


Figura 1- Estruturas dos piridíniofenolatos sintetizados

2. Material e Métodos

As temperaturas de fusão dos compostos foram determinadas em um aparelho MQAPF-307 e não foram corrigidas. Os espectros na região do infravermelho (IV) foram obtidos em espectrofotômetro IR Prestige-21 Shimadzu, sendo as amostras preparadas na forma de pastilhas de KBr (1% m/m). Os espectros de UV-vis foram realizados pelo uso de um espectrofotômetro Varian Cary Bio 50 a 25 °C, utilizando-se uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

A acetofenona (Vetec) utilizada foi destilada usando-se pressão reduzida. O DMSO empregado no estudo, de grau espectroscópico (Merck), foi purificado de acordo com a metodologia descrita na literatura [21] e armazenado sobre peneira molecular (4Å, Aldrich). Os outros reagentes e solventes empregados foram adquiridos a partir da Sigma-

Aldrich e usados como recebidos. Todos os ânions (HSO_4^- , H_2PO_4^- , NO_3^- , CN^- , CH_3COO^- , F^- , Cl^- , Br^- e I^-) foram utilizados como sais de tetra-*n*-butilamônio com pureza superior a 97-99% e foram armazenados sob vácuo na presença de pentóxido de fósforo. Esses sais foram adquiridos a partir da Fluka (F^- , > 97%; Cl^- , > 98%; NO_3^- , > 97%; H_2PO_4^- , > 97%), Vetec (Br^- , > 99%; I^- , > 99%; HSO_4^- , > 99%) e Aldrich (CH_3COO^- , >97%).

Procedimentos sintéticos

Chalcona (benzalacetofenona) (5a)^[21]

Em um balão de colo curto (500 mL) equipado com um agitador mecânico, foram adicionados uma solução de NaOH (11%) e álcool refinado (122,5 mL). O balão foi colocado em um banho de gelo picado e a seguir foi adicionada acetofenona (52 g) recentemente destilada. A mistura foi agitada e o benzaldeído puro foi então adicionado (48 g). A temperatura da mistura foi mantida a 25 °C agitando-se vigorosamente até que a mistura estivesse densa (2-3 h). A agitação foi suspensa e a mistura reacional foi deixada no refrigerador durante uma noite. O produto foi filtrado em um funil de Büchner, lavado com água fria, até que as águas de lavagem se apresentassem neutras ao teste de papel de tornassol e então o sólido foi lavado com álcool etílico gelado (20 mL) [21]. O produto foi recristalizado com álcool etílico a 50 °C; rendimento de 31,24 g (70 %); p.f. obtido: 57 °C (p.f. lit. [21] 56-57 °C); IV $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 1665 (C=O), 1624 (C=C), 1337, 1215 (C-C(=O)-C).

3-(4-(Cianofenil)-1-fenil-2-propen-1-ona) (5b)^[22]

Em um erlenmeyer foram adicionados 4-cianobenzaldeído (2,623 g, 20 mmol) e acetofenona (2,33 mL; 20 mmol). A seguir, foi adicionada uma solução de etanol 95% (16 mL), sendo que a mistura foi submetida à agitação magnética até que todo o sólido se dissolvesse. Após a mistura ser resfriada à temperatura ambiente sob agitação, uma solução de NaOH 60% (2 mL) foi adicionada. Triturou-se o sólido no frasco, suspendendo-o com água fria. A suspensão foi então filtrada com sucção lavando-se com água fria até a total remoção do NaOH. O rendimento obtido foi de 4,32 g (92,7%); p.f. obtido: 148 °C; IV $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 2222 (C≡N), 1665 (C=O).

Hidrogenossulfato de 2,4,6-trifenilpirílio (6a)^[23]

Em um erlenmeyer (25 mL) foram adicionadas a chalcona (5a) (4,28 g, 0,0206 mol), acetofenona (1,24 g, 0,0103 mol) e ácido sulfúrico concentrado (3,2 g). O conteúdo do erlenmeyer foi aquecido em um banho-maria por 3 horas. Logo após, água (20 mL) foi adicionada, com obtenção de um precipitado, o qual foi dissolvido por aquecimento adicional. No processo de aquecimento, um óleo negro foi separado, o qual foi removido por filtração por gravidade. O filtrado foi deixado de lado e cristais amarelos foram formados. O óleo negro no papel de filtro foi rinsado com água quente (4 mL) e o filtrado foi tratado com ácido sulfúrico concentrado (0,20 mL). Por resfriamento, um produto adicional foi coletado. O rendimento de 6a foi de 2,43 g (58%). O p.f. obtido foi de 260 °C (p.f. lit. 266-268 °C [24]); IV $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 1622, 1591 (C=C), 1248, 860, 771 (C-O-C).

Tetrafluoroborato de 4-(4-(cianofenil)-2,6-difenilpirílio) (6b)^[25]

A uma solução quente (70 °C) da chalcona 5b (5,19 g, 22 mmol) e acetofenona (1,34 g, 11 mmol, 1,30 mL) em dicloroetano (21 mL) foi adicionado trifluoreto de boro eterato (12,5 mL), gota a gota, sob atmosfera de nitrogênio. A mistura foi agitada a 90 °C por 6 horas. Após, a solução foi resfriada à temperatura ambiente e o precipitado foi seco e filtrado. O produto foi recristalizado em metanol, tendo sido alcançado um rendimento de 1,55 g (16,5%). O p.f. obtido foi de 258 °C; IV $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 2226 (C≡N), 1083 (BF₄).

4-Amino-2,6-difenilfenol (7)^[26]

Uma solução de 2,6-difenilfenol (2,0 g, 8 mmol) foi preparada em ácido acético glacial (60 mL) e água (6 mL) e em seguida foi resfriada (0-5 °C). A seguir, sob agitação magnética, foi adicionado pouco a pouco em um intervalo de 20 minutos o nitrito de sódio (2,0 g, 28,8 mmol). A solução marrom-escura foi ainda agitada por mais 30 minutos, sendo a seguir colocada em água gelada (300 mL) e o precipitado resultante, de cor vermelha, foi triturado e filtrado. O produto foi então novamente solubilizado em etanol (80 mL) em ebulição e filtrado a quente. Ao filtrado avermelhado foi adicionado estanho granulado (1,6 g, 13,6 mmol) e HCl concentrado (6 mL) e a seguir a mistura reacional foi refluxada até a mudança de coloração na solução para amarelo-pálido (5-10 minutos). Após, a solução foi decantada e concentrada para 20 mL em um

evaporador rotatório. A mistura foi posta em água gelada e o precipitado foi filtrado e seco. Foram obtidos 1,27 g do produto (59,7%) e o p.f. foi de 108 °C (p.f. lit. 135–138 °C) [26]. IV $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 3510, 3427 (NH₂), 2872 (OH), 1342 (C–N).

2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenilpiridin-1-il)fenolato (1a)^[24]

Em um balão de fundo redondo foram adicionados 7 (0,172 g, 0,658 mmol), 6a (0,251 g, 0,618 mmol), acetato de sódio anidro (0,245 g) e álcool etílico absoluto (3,1 mL). A mistura foi refluxada por 3 h e após esse período foi adicionada uma solução de NaOH 5% (1,5 mL). Os cristais resultantes, de coloração azul-escura, foram filtrados da solução quente e rinsados com água. Os cristais foram secos em dessecador a vácuo e tornaram-se verdes, correspondendo ao di-hidrato do corante. Foram obtidos 0,135 g do corante na primeira coleta e depois mais 0,187 g por extração com clorofórmio. O rendimento foi de 88% (p.f. 202 °C obtido; p.f. lit. 202–280 °C [24]). IV $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 3056 (C–H), 1619, 1462 (C=C, C=N).

4-(2,4,6-trifenilpiridínio)fenolato (2a)^[24]

O procedimento foi o mesmo que o empregado para a preparação do corante 1a, usando-se os seguintes reagentes e quantidades: 6a (1,004 g), 4-aminofenol (0,286 g), acetato de sódio anidro (0,98 g), etanol (12,4 mL) e uma solução de NaOH 5% (6 mL). Foram obtidos 0,686 g de 2a, com rendimento de 65% e o p.f. obtido foi igual a 192 °C. IV $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 3054 (C–H), 1622, 1497 (C=C, C=N).

Tetrafluoroborato de 4-(4-cianofenil)-1-(4-hidroxi-3,5-difenilfenil)-2,6-difenilpiridínio (3b)^[25]

Este composto teve de ser preparado em condições totalmente anidras. Uma mistura de 6b (0,654 g, 1,55 mmol) e 7 (0,477 g, 1,82 mmol) em etanol (8,2 mL) foi agitada sob refluxo por 5 horas. Uma coloração vermelho-escura foi observada e após a solução ser resfriada à temperatura ambiente foram adicionados 3,0 mL de HBF₄ 32%. Um precipitado de cor levemente marrom foi filtrado e coletado. Foram obtidos 0,672 gramas do composto 3b (60 %) com p.f. obtido de 238 °C. IV $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 2225 (C≡N), 1084 (BF₄⁻).

Tetrafluoroborato de 4-(4-carboxifenil)-1-(4-hidroxi-3,5-difenilfenil)-2,6-difenilpiridínio (4b)^[25]

O composto 3b (0,5 g, 0,75 mmol) foi misturado com HCl concentrado (40 mL), ácido acético glacial (25 mL) e água (12,5 mL) e a mistura foi refluxada por 4 horas. Após a solução ser resfriada à temperatura ambiente, foi adicionada uma solução de NaBF₄ 30% (50 mL). A seguir, a mistura reacional foi deixada por três dias em refrigerador. Foram obtidos 0,468 g (93,6%), com p.f. obtido de 236–268 °C. IV $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (KBr): 3421, 3200 (OH), 1715 (C=O), 1493 (C–O–H), 1084 (BF₄⁻).

Procedimento analítico

Foram preparadas as soluções dos corantes em DMSO em concentração de $2,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ para o corante 1a, $3,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ para os corantes 2a e 4b e $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para o corante 3b. Depois disso, foram adicionadas algumas gotas de uma solução de ácido acético em DMSO ($8,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) às soluções dos corantes a fim de se obter as formas completamente protonadas (1b–4b). A solução do corante protonado foi então usada para preparar a solução de cada ânion em balões volumétricos de 5 mL, sendo as concentrações de cada ânion iguais a $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ para 1b, $4,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ para 2b e 4b e $8,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ para o composto 3b. As soluções foram transferidas para cubetas de quartzo fechadas com septo de borracha, a fim de minimizar a evaporação do DMSO e para evitar a entrada de água no sistema. A seguir, os espectros de UV/vis foram realizados a 25 °C.

3. Resultados e Discussão

Os piridíniofenolatos foram sintetizados seguindo-se em linhas gerais a descrição contida na literatura^[22–26]. Todos os intermediários e os compostos finais foram identificados e caracterizados pelos seus pontos de fusão e por espectroscopia de IV. Os compostos 1a e 2a foram preparados de acordo com rota sintética apresentada na Figura 2. Inicialmente, foi preparada a chalcona 5a por meio da reação de condensação aldólica de Claisen-Schmidt. Posteriormente, 5a foi utilizada na preparação do sal de pirílio 6a (58% de rendimento). O corante 1a foi preparado a partir da reação do sal de pirílio 6a com 4-amino-2,6-difenilfenol (7). Foi verificado que o composto 7 sofre oxidação muito

facilmente. Assim, o mesmo precisa ser preparado imediatamente antes da reação com o sal de pirílio a fim de que o produto possa ser obtido em bom rendimento. A metodologia para a preparação do piridíniofenolato **2a** foi similar à descrita para o composto **1a**, sendo que na última etapa fez-se reagir o sal de pirílio **6a** com 4-aminofenol.

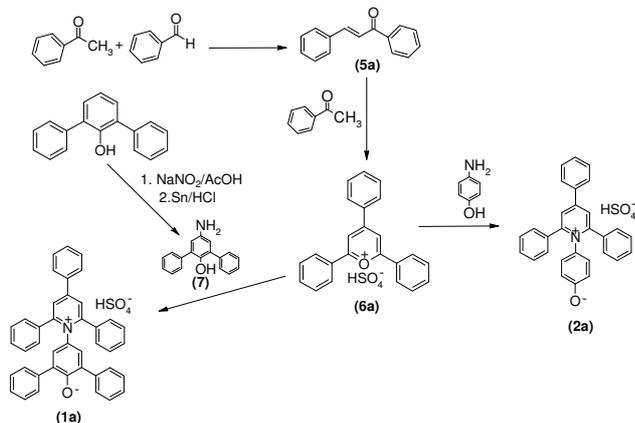


Figura 2 – Representação esquemática das preparações dos compostos **1a** e **2a**

Os compostos **3b** e **4b** foram sintetizados, com pequenas alterações, por meio da síntese descrita por Fiorilli e colaboradores [25]. A rota sintética para a sua preparação encontra-se apresentada na Figura 3. A chalcona **5b** foi sintetizada fazendo-se reagir acetofenona com 4-cianobenzaldeído em meio básico. A seguir, o composto **5b** foi empregado para a síntese do sal de pirílio **6b**, o qual foi obtido com rendimento inferior ao relatado na literatura [25]. O composto **3b** foi preparado a partir da reação do sal de pirílio **6b** com o aminofenol **7**. A primeira tentativa para preparação do composto **3b** foi realizada exatamente igual ao indicado no método preparativo da literatura consultada [25]. O produto demorou muito mais que o tempo indicado para que fosse evidenciada a coloração vermelho-escuro mencionada e o produto final após a adição do HBF₄ permaneceu com uma coloração muito similar ao sal de pirílio usado. A caracterização do produto **3b** confirmou impurezas no produto formado. Como tentativa de melhorar essa preparação, foi usado acetato de sódio anidro, baseando-se no método utilizado para a preparação do piridíniofenolato **1a**. No momento em que o acetato de sódio foi adicionado à mistura dos reagentes, a coloração vermelha já foi evidenciada no meio reacional, indicando que a reação ocorreu de forma rápida. Dessa forma, o produto requerido pode ser alcançado em bom rendimento e em alto grau de

pureza. Finalmente, o composto **4b** pôde ser obtido em excelente rendimento, por meio da hidrólise da nitrila **3b** em meio ácido.

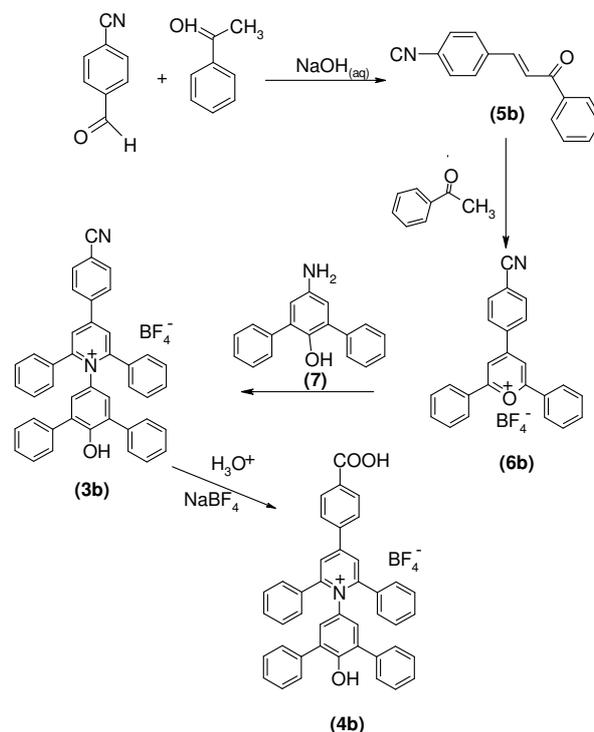


Figura 3 – Representação esquemática das preparações dos compostos **3b** e **4b**.

Aplicação dos piridíniofenolatos sintetizados como quimiossensores cromogênicos

Investigou-se a possibilidade de se empregar os compostos **1b-4b** em DMSO como quimiossensores cromogênicos aniônicos, considerando-se o potencial de ânions básicos para desprotonar o quimiossensor e que a abstração do próton fenólico pelo ânion gera a forma desprotonada e colorida do composto, causando uma mudança de coloração que sinaliza a presença do analito (Figura 4). Os piridíniofenolatos **1a-4a** são coloridos em solução e a coloração desaparece com sua protonação. As soluções de **1b**, **3b** e **4b** são incolores, enquanto a solução do composto **2b** é amarelo-clara. Um estudo foi realizado adicionando-se, individualmente, diferentes ânions (HSO₄⁻, H₂PO₄⁻, NO₃⁻, CN⁻, CH₃COO⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻ e I⁻) como sais de tetra-*n*-butilamônio para as soluções dos corantes protonados em DMSO (Figura 5). Foi verificado que os ânions CN⁻, F⁻, CH₃COO⁻ e, em menor extensão, o H₂PO₄⁻, causaram o reaparecimento da coloração azul-esverdeada original na solução do corante **1a**. A adição dos ânions às soluções de **2b** revelou que somente o F⁻ e o CN⁻ levaram ao reaparecimento da cor

original. Para as soluções dos compostos **3b** e **4b** foi verificado que a adição de F^- , CH_3COO^- , CN^- e $H_2PO_4^-$ causaram o aparecimento da cor, que se refere ao piridíniofenolato correspondente. O efeito visual obtido com a adição dos ânions para o composto **4b** ocorreu com uma diminuição na intensidade da coloração da solução seguindo a ordem: $F^- > CN^- > CH_3COO^- > H_2PO_4^-$, enquanto para o composto **2b** a intensidade de coloração na solução foi muito maior para o F^- em comparação com o CN^- .

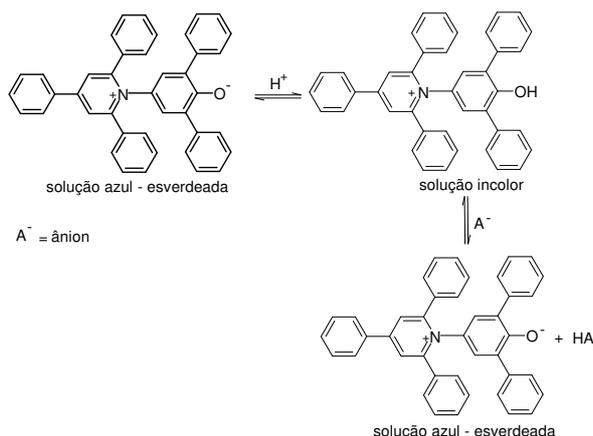


Figura 4 - Representação esquemática para um quimiossensor cromogênico aniônico em DMSO baseado em um piridíniofenolato protonado.

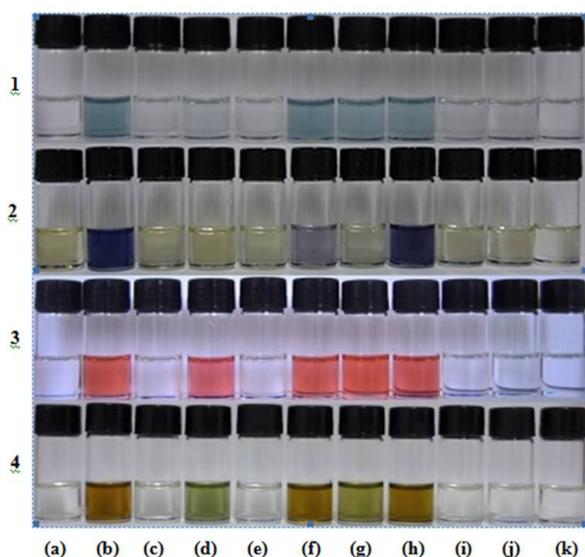


Figura 5 - Soluções em DMSO de: compostos protonados **1b-4b** (a), piridíniofenolatos **1a-4a** (b) e corantes protonados **1b-4b** na presença de HSO_4^- (c), $H_2PO_4^-$ (d), NO_3^- (e), CN^- (f), CH_3COO^- (g), F^- (h), Cl^- (i), Br^- (j) e I^- (k) como sais de tetra-*n*-butilamônio. Para todos os ânions foram usadas concentrações de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para **1a**, $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para **2a** e **4a** e $8,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para **3a**. As concentrações dos compostos protonados foram de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para **1a**, $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para **2a** e **4a** e de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para **3a**.

A Figura 6 mostra os conjuntos de espectros de UV-vis para os corantes **1a-4a** e para as suas formas protonadas **1b-4b**. O corante **1a** exibe uma banda solvatocrômica em DMSO com um máximo em 633 nm. Verifica-se que a protonação dele faz desaparecer por completo aquela banda. Dentre vários ânions adicionados à solução do composto protonado, os ânions que levaram ao reaparecimento da banda solvatocrômica de **1a**, em ordem crescente de efeito espectral, foram: $H_2PO_4^- < CH_3COO^- < F^- < CN^-$ (Figura 6(A)).

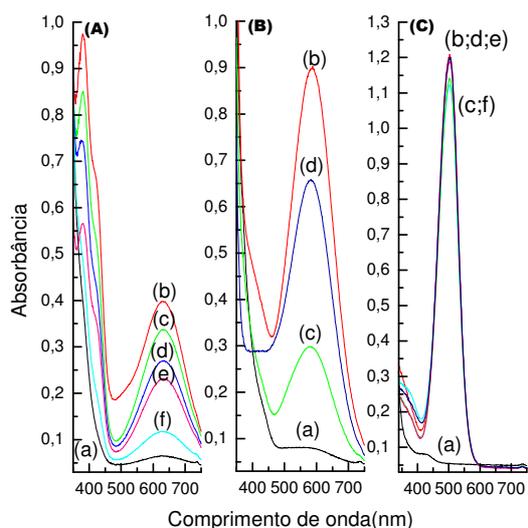


Figura 6 - Conjuntos de espectros de UV-vis para soluções em DMSO dos corantes **1** (A), **2** (B) e **3** (C). As seqüências apresentam os espectros dos compostos **1b-3b** (a), **1a-3a** (b) e **1b-3b** na presença de CN^- (c), F^- (d), CH_3COO^- (e) e $H_2PO_4^-$ (f). As concentrações usadas são as mesmas indicadas na Figura 5.

Os compostos **2a-4a** comportaram-se de forma semelhante ao corante **1a** no que concerne ao desaparecimento da banda solvatocrômica pela adição de ácido ao meio, mas os compostos protonados tiveram comportamento diferente no que se refere ao efeito dos ânions adicionados. Para o composto **2b**, apenas os ânions básicos CN^- e F^- foram capazes de desprotonar o grupo fenólico, causando o reaparecimento da banda solvatocrômica original em 577 nm, sendo que para uma mesma concentração dos ânions o F^- levou a um efeito espectral mais acentuado que o CN^- (Figura 6(B)). No caso do composto **3b**, os ânions F^- e CH_3COO^- provocaram o retorno total da banda solvatocrômica da forma desprotonada do corante, atingindo uma absorvância máxima em 504 nm (Figura 6(C)). Merece ainda ser observado que o CN^- e o $H_2PO_4^-$ também levaram a efeitos espectrais bastante importantes no que se

refere ao aparecimento do piridíniofenolato **3a**. Embora os espectros não estejam mostrados, o composto **4b** comportou-se de forma bastante similar ao composto **3b** no que se refere ao efeito dos ânions adicionados, com o aparecimento da banda solvatocrômica do corante desprotonado em 626 nm.

Os resultados apontam claramente para o fato de que mudanças efetuadas na estrutura molecular de um piridíniofenolato afetam a sua acidez em solventes orgânicos de maneira substancial. É necessário observar que toda alteração estrutural capaz de modificar a estabilidade da base conjugada, ou seja, do corante desprotonado, vai influenciar de forma decisiva na acidez do composto. A importância desses aspectos intrínsecos ganha uma dimensão maior se o fenômeno é estudado em solventes que apresentam pequena ou nenhuma capacidade de solvatar especificamente, por meio de ligações de hidrogênio, a base conjugada formada [14,15]. A alteração estrutural nos piridíniofenolatos foi realizada de duas formas. Com os piridíniofenolatos **1a** e **2a**, verifica-se que as duas fenilas nas posições 2 e 6 dispersam a carga negativa sobre o átomo de oxigênio do grupo fenolato por meio de ressonância, levando à estabilização da base conjugada, o que torna o composto protonado **1b** mais ácido que **2b**. Assim, somente bases mais fortes são capazes de provocar a desprotonação de **2b**. Explicação semelhante pode ser dada para o fato dos compostos **3b** e **4b** terem apresentado caráter ácido pronunciado: os grupos ciano e carboxi presentes nas estruturas moleculares desses compostos são elétron-retiradores, o que leva à dispersão eletrônica na base conjugada formada e, conseqüentemente, à sua estabilização.

4. Conclusões

Os piridíniofenolatos **1a-4a** puderam ser obtidos com êxito e foram caracterizados. Embora os compostos não sejam novos, a sua síntese foi importante pelo potencial que eles apresentam para serem aplicados em diferentes áreas. O composto **4a**, por exemplo, por ser funcionalizado com uma carboxila em sua estrutura molecular, poderá ser ligado covalentemente a filmes poliméricos, com o objetivo de se explorar as suas propriedades físico-químicas em escala nanotecnológica [3,25,27-29]. Esse trabalho encontra-se em andamento em nosso laboratório, assim como o uso das rotas sintéticas para a obtenção de novos piridíniofenolatos e sais de pirílio.

O trabalho ilustrou ainda o potencial dos piridíniofenolatos em sua forma protonada para atuarem como quimiossensores cromogênicos aniônicos. Foi possível demonstrar que, em meio orgânico, a estrutura molecular do composto influencia de forma decisiva na sua acidez, o que é refletido em sua capacidade de transferir o próton fenólico para o ânion básico. Os dados sugerem, portanto, que é possível a modulação da seletividade do quimiossensor realizando-se modificações sintéticas na estrutura molecular do mesmo, tornando-o, por exemplo, mais ácido ao se adicionar grupos capazes de estabilizar a base conjugada que se forma quando o próton do composto protonado é abstraído pelo ânion.

5. Agradecimentos:

Os autores agradecem à FURB, ao CNPq, à FAPESC e à Capes pelo auxílio financeiro concedido.

6. Referências

1. Reichardt C. Solvents and solvent effects in organic chemistry. Weinheim: VCH; 3a. ed, 2003. p. 416-429.
2. Reichardt C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chem Rev.* 1994; 94:2319-2358.
3. Reichardt C. Pyridinium-N-phenolate betaine dyes as empirical indicators of solvent polarity: some new findings. *Pure Appl Chem.* 2008; 80:1415-1432.
4. Testoni FM, Ribeiro EA, Giusti LA, Machado VG. Merocyanine solvatochromic dyes in the study of synergistic effects in mixtures of chloroform with hydrogen-bond accepting solvents. *Spectrochim Acta Part A.* 2009; 71: 1704-1711.
5. Reichardt C, Asharin-Fard S, Schäfer G. Pyridinium N-phenoxide betaines and their application to the characterization of solvent polarities. *Chem Ber* 1993; 126:143-147.
6. Gageiro V, Aillón M, Rezende MC. Interpretation of the halochromism of pyridiniophenoxide dyes. *J Chem Soc Faraday Trans.* 1992; 88:201-204.
7. El Seoud, O A. Solvation in pure and mixed solvents: Some recent developments. *Pure Appl Chem.* 2007; 79:1135-1151.
8. Mchedlov-Petrosyan NO, Vodolazkaya NA, Reichardt C. Unusual findings on studying surfactant solutions: displacing solvatochromic pyridinium N-phenolate towards outlying areas of rod-like micelles. *Colloids Surf.* 2002; 205:215-229.
9. Venturini CG, Andreus J, Machado VG, Machado C. Solvent effects in the interaction of methyl-beta-cyclodextrin with solvatochromic merocyanine dyes. *Org Biomol Chem.* 2005; 3: 1751 - 1756.
10. Jara F, Domínguez M, Rezende MC. The interaction of solvatochromic pyridiniophenolates with cyclodextrins. *Tetrahedron.* 2006; 62:7817-7823.
11. Venturini CG, Nicolini J, Machado C, Machado VG. Propriedades e aplicações recentes das ciclodextrinas. *Quim Nova.* 2008; 31:360-368.
12. Reis DC, Machado C, Machado VG. An anionic chromogenic sensor based on protonated Reichardt's pyridiniophenolate. *Tetrahedron Lett.* 2006; 47:9339-9342.

13. Zimmermann-Dimer LM, Machado VG. Quimiossensores cromogênicos e fluorogênicos para a detecção de analitos aniônicos. *Quim Nova*. 2008; 31:2134-2146.
14. Zimmermann-Dimer LM, Machado VG. Chromogenic anionic chemosensors based on protonated merocyanine solvatochromic dyes: Influence of the medium on the quantitative and naked-eye selective detection of anionic species. *Dyes and Pigments*. 2009;1-9.
15. Zimmermann-Dimer LM, Reis DC, Machado C, Machado VG. Chromogenic anionic chemosensors based on protonated merocyanine solvatochromic dyes in trichloromethane and in trichloromethane-water biphasic system. *Tetrahedron*. 2009; 65:4239-4248.
16. Langhals H. A simple, quick and precise procedure for the determination of the determination of water in organic-solvents. *Anal Lett*. 1990; 23:2243.
17. Budag R, Giusti LA, Machado VG, Machado C. Quality analysis of automotive fuel using solvatochromic probes. *Fuel*. 2006; 85:1494-1497.
18. Martínez-Máñez R, Sancenón F. Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions. *Chem Rev*. 2003; 103: 4419-4476.
19. Dimroth K, Reichardt C, Siepmann T, Bohlmann F. Über pyridinium-*N*-phenol-betaine und ihre verwendung zur charakterisierung der polarität von lösungsmitteln. *J Liebigs Ann Chem*. 1963; 661:1-37.
20. Testoni FM, Schuhmacher SM, Zimmermann-Dimer LM, Nicolini J, Machado VG. Montagem e estudo de um quimiossensor cromogênico para a detecção de cianeto e de álcoois utilizando um ácido borônico como receptor e um corante solvatocrômico como unidade sinalizadora. *Dynamis*. 2008; 14:80-88.
21. Furniss BS, Hannaford AJ, Smith PWG, Tatchell AR. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. Longman, 5a. ed., London; 1989.
22. Johnson BP, Gabrielsen B, Reichardt C. Solvatochromic solvent polarity measurements in analytical-chemistry. *Synthesis and applications of E_T-30*. *Anal Lett*. 1986; 19:939-962.
23. Balaban AT, Toma C. Reactions of pyrylium salts with nucleophiles. 4. Isolation of an intermediate in conversion of 2,4,6-triphenylpyrylium perchlorate into 2,4,6-triphenylpyridine by ammonia. *Tetrahedron*. 1966; 7:1.
24. Osterby BR, McKelvey RD. Convergent synthesis of betaine-30, a solvatochromic dye - An advanced undergraduate project and demonstration. *J Chem Educ*. 1996; 73:260-261.
25. Fiorilli S, Onida B, Barolo C, Viscardi G, Brunel D, Garrone E. Tethering of modified Reichardt's dye on SBA-15 mesoporous silica: The effect of the linker flexibility. *Langmuir*. 2007; 23:2261-2268.
26. Rezende MC, Radetski CM. An improved preparation of the E_T (30) betaine. *Quim Nova*. 1988; 11:353. http://quimicanova.sbq.org.br/qn/QN_OnLine_1988.htm
27. Blum P, Mohr GJ, Matern K, Reichert J, Spichiger-Keller UE. Optical alcohol sensor using lipophilic Reichardt's dyes in polymer membranes. *Anal Chim Acta*. 2001; 432:269-275.
28. Crowther D, Liu X, M J. Covalent immobilization of solvatochromic dyes. *J Chem Soc, Chem Commun*. 1995; 23:2445-2445.
29. Fiorilli S, Onida B, Macquarrie D, Garrone E. Mesoporous SBA-15 silica impregnated with Reichardt's dye: a material optically responding to NH₃. *Sens Actuators B*. 2004; 100:103-106.