



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**SÍNTESE DE DISPOSITIVOS CROMOGÊNICOS  
DERIVADOS DA MALONONITRILA PARA A DETECÇÃO  
DE CIANETO**

**RENATA MENGER**

Florianópolis  
Novembro/2015

**Renata Menger**

**SÍNTESE DE DISPOSITIVOS CROMOGÊNICOS DERIVADOS DA  
MALONONITRILA PARA A DETECÇÃO DE CIANETO**

Relatório apresentado ao Departamento de Química  
da Universidade Federal de Santa Catarina,  
como requisito parcial da disciplina de  
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

**Orientador: Prof. Dr. VANDERLEI GAGEIRO MACHADO**

Florianópolis  
11/2015

**Renata Menger**

**SÍNTESE DE DISPOSITIVOS CROMOGÊNICOS  
DERIVADOS DA MALONONITRILA PARA A DETECÇÃO DE  
CIANETO**

---

Prof. Dr. Alexandre Luis Parize  
Coordenador de Estágio do Curso de Química–Bacharelado

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado

---

Profa. Dra. Inês Maria da Costa Brighente

---

Dra. Aline Maria Signori

Florianópolis  
Novembro/2015

## **Agradecimentos**

Aos meus preciosos pais, Marly e Rudi, por todo o apoio, paciência e dedicação. Aos meus irmãos, Karila e Vinicius.

Ao meu orientador, professor Dr. Vanderlei Gageiro Machado, pela oportunidade, dedicação e pela correção impecável deste trabalho.

Aos meus colegas do laboratório 205, principalmente a Adriana por ter sido como minha segunda orientadora, por toda a dedicação, paciência e aprendizado.

Aos meus amigos e colegas de graduação, em especial à Suelen, Thalís e Julia pelo companheirismo e apoio.

Ao João, pelo carinho e companheirismo.

Aos professores da banca examinadora e a todos os professores que contribuíram na minha formação, em especial à Vera F. Bascunan e Miguel Soriano.

Ao Wagner, Carlos Augusto e Adriano por todo o apoio.

Ao Departamento de Química da UFSC.

A todas as pessoas que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram na realização deste trabalho.

Ao CNPq, CAPES e FAPESC pelo auxílio financeiro.

## SUMÁRIO

1	Introdução.....	12
2	Revisão da Literatura.....	13
2.1	Química supramolecular .....	13
2.2	Dispositivos ópticos de detecção de analitos .....	14
2.3	Quimiossensores baseados em reações ácido-base ou em interações por ligação de hidrogênio .....	15
2.4	Quimiodosímetros para espécies aniônicas.....	16
2.5	Ânion cianeto .....	19
2.6	Síntese de Knoevenagel .....	20
2.7	Surfactantes e micelas.....	21
3	Objetivos.....	24
3.1	Objetivo geral .....	24
3.2	Objetivos específicos.....	24
4	Metodologia .....	25
4.1	Sínteses dos compostos .....	26
4.1.1	Síntese de 2-(4-hidroxibenzilideno)malononitrila (1a) .....	26
4.1.2	Síntese de 2-[4-(dimetilamino)benzilideno]malononitrila (2)....	26
4.3	Estudo dos compostos como potenciais dispositivos cromogênicos .....	27
4.4	Titulações espectrofotométricas.....	27
4.5	Avaliação do $pK_a$ do composto 1a em meio aquoso .....	28
4.6	Determinação do limite de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ).....	28
4.7	Tratamento dos resíduos de $CN^-$ .....	29
5	Resultados e Discussão .....	30
5.1	Quimiossensor baseado em reações ácido-base.....	38

5.2 Quimiodosímetro para espécies aniônicas.....	45
6 Conclusões .....	51
7 Referências Bibliográficas .....	52

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representação para o funcionamento de um dispositivo químico cromogênico ou fluorogênico para detecção de analitos. Adaptado de ZIMMERMANN-DIMER e MACHADO. <sup>9</sup> .....	14
<b>Figura 2.</b> Representação geral de interações do quimiossensor com uma espécie aniônica, fundamentado em reação ácido-base ou interações por ligações de hidrogênio. Adaptado de BOIOCCHI <i>et al.</i> <sup>2</sup> .....	16
<b>Figura 3.</b> Quimiossensor baseado em uma reação ácido-base. Na presença de fluoreto ocorre a mudança de coloração da solução de laranja para azul, em CH <sub>3</sub> CN. Adaptado de KIM <i>et al.</i> <sup>12</sup> .....	16
<b>Figura 4.</b> Representação das possíveis estratégias de um quimiodosímetro. Adaptado de MARTÍNEZ-MÁÑEZ, R. e SANCENÓN, F. <sup>1</sup> ...	17
<b>Figura 5.</b> Estrutura molecular dos compostos Azo-1 e Azo-2, e representação da reação para a detecção de CN <sup>-</sup> . Adaptado de CHENG <i>et al.</i> <sup>13</sup> .....	18
<b>Figura 6.</b> Quimiodosímetro derivado da malononitrila seletivo para CN <sup>-</sup> . Adaptado de Li <i>et al.</i> <sup>14</sup> .....	18
<b>Figura 7.</b> Equação geral de reação da condensação de Knoevenagel.	20
<b>Figura 8. (A)</b> Estrutura geral de um surfactante. <b>(B)</b> Estrutura molecular do CTAB.....	21
<b>Figura 9.</b> Formação de micelas em solução aquosa. Adaptado de WEST e HARWELL. <sup>25</sup> .....	22
<b>Figura 10.</b> Estruturas moleculares dos compostos <b>1a</b> e <b>2</b> . .....	24
<b>Figura 11.</b> Equação geral da reação de condensação de Knoevenagel para a preparação dos compostos <b>1a</b> e <b>2</b> . .....	30
<b>Figura 12.</b> Mecanismo de reação para a síntese dos compostos <b>1a</b> e <b>2</b> . .....	31
<b>Figura 13.</b> Espectro de IV do composto <b>1a</b> , em pastilha de KBr.....	32
<b>Figura 14.</b> Espectro de RMN de <sup>13</sup> C (50 MHz) do composto <b>1a</b> em acetona deuterada. ....	32
<b>Figura 15.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (200 MHz) do composto <b>1a</b> em acetona deuterada. ....	33

- Figura 16.** Espectro de massas de alta resolução do composto **1a** utilizando fonte ESI(-). Experimental (acima) e teórico (abaixo)..... 34
- Figura 17.** Espectro de IV do composto **2** em pastilha de KBr..... 35
- Figura 18.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) do composto **2** em acetona deuterada. .... 36
- Figura 19.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) do composto **2** em acetona deuterada. .... 36
- Figura 20.** Espectro de massas de alta resolução do composto **2** utilizando fonte ESI(+). Experimental (acima) e teórico (abaixo)..... 37
- Figura 21.** Conjugação eletrônica da espécie **1b**..... 38
- Figura 22.** Reação do  $\text{CN}^-$  com o composto **1a** para gerar a espécie **1b**.  
..... 38
- Figura 23.** Soluções de: **1a** (a), **1b** (b), e **1a** na presença de (c)  $\text{HSO}_4^-$ , (d)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , (e)  $\text{NO}_3^-$ , (f)  $\text{CN}^-$ , (g)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , (h)  $\text{F}^-$ , (i)  $\text{Cl}^-$ , (j)  $\text{Br}^-$  e (k)  $\text{I}^-$  em **(A)** acetonitrila e **(B)** água. A concentração de cada ânion foi de  $6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e a do composto **1a** em acetonitrila e em água foi de  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente..... 39
- Figura 24.** Espectros de UV-vis das soluções de: **1a** (a), **1b** (b) e **1a** na presença de (c)  $\text{HSO}_4^-$ , (d)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , (e)  $\text{NO}_3^-$ , (f)  $\text{CN}^-$ , (g)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , (h)  $\text{F}^-$ , (i)  $\text{Cl}^-$ , (j)  $\text{Br}^-$  e (k)  $\text{I}^-$  em acetonitrila **(A)** e em água **(B)**. A concentração de cada ânion foi de  $6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e para o composto **1a** em acetonitrila e em água foi de  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente..... 40
- Figura 25.** Influência da adição de quantidades de  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de UV-vis a  $25^\circ\text{C}$  do composto **1a** em  $\text{CH}_3\text{CN}$  **(A)** e sua correspondente curva de titulação em 448 nm **(B)** e em água **(C)** e sua correspondente curva de titulação em 416 nm **(D)**. A concentração de **1a** em  $\text{CH}_3\text{CN}$  foi de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e em água igual a  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ..... 41
- Figura 26.** **(A)** Espectros de UV-vis para o composto **1a** em valores crescentes de pH. **(B)** Valores de absorvância para **1a** a 416 nm em função do pH. Os dados experimentais foram ajustados usando uma equação sigmoideal para fornecer um valor de  $\text{pK}_a$  de  $7,08 \pm 0,02$  ( $r^2 = 0,9989$ )..... 43
- Figura 27.** Absorvância relativa do composto **1a** na presença de ânions em água. .... 44



- Figura 28.** Influência da adição de diferentes equivalentes de  $\text{CN}^-$  no conjunto de espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) do composto **1a** ( $4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) em  $\text{CD}_3\text{CN}$ . ..... 45
- Figura 29.** Reação do  $\text{CN}^-$  com o composto **2**. ..... 46
- Figura 30.** Soluções de **2** na ausência (a) e na presença de (b)  $\text{HSO}_4^-$ , (c)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , (d)  $\text{NO}_3^-$ , (e)  $\text{CN}^-$ , (f)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , (g)  $\text{F}^-$ , (h)  $\text{Cl}^-$ , (i)  $\text{Br}^-$ , (j)  $\text{I}^-$  em **(A)** acetonitrila e **(B)** água e CTAB ( $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). A concentração de cada ânion foi de  $6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e do corante foi igual a  $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . ..... 47
- Figura 31.** Espectros de UV-vis das soluções de: **2** na ausência (a) e na presença de (b)  $\text{HSO}_4^-$ , (c)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , (d)  $\text{NO}_3^-$ , (e)  $\text{CN}^-$ , (f)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , (g)  $\text{F}^-$ , (h)  $\text{Cl}^-$ , (i)  $\text{Br}^-$  e (j)  $\text{I}^-$  em **(A)** acetonitrila e **(B)** água com CTAB ( $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). A concentração de cada ânion foi de  $6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e a do corante em acetonitrila e em água foi igual a  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. .... 47
- Figura 32.** Influência da adição de quantidades de  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de UV-vis a  $25^\circ\text{C}$  do composto **2** em  $\text{CH}_3\text{CN}$  **(A)**, com sua correspondente curva de titulação em 430 nm **(B)** e **(C)** em água contendo CTAB ( $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), com sua correspondente curva de titulação em 438 nm **(D)**. A concentração do composto **2** em  $\text{CH}_3\text{CN}$  foi de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e em água foi de  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . ..... 48
- Figura 33.** Influência dos ânions na detecção de  $\text{CN}^-$  pelo composto **2** em água. .... 49
- Figura 34.** Influência da adição de diferentes equivalentes de  $\text{CN}^-$  no conjunto de espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) do composto **2** ( $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) em  $\text{CD}_3\text{CN}$ . ..... 50

## LISTA DE ABREVIATURAS

<i>c</i>	concentração em mol L <sup>-1</sup>
CN <sup>-</sup>	cianeto
CMC	concentração crítica micelar
CTAB	brometo de cetiltrimetilamônio
<i>d</i>	duplete
DMSO	dimetilsulfóxido
ESI(+)	Electrospray Ionization (ionização por <i>electrospray</i> em modo positivo)
ESI(-)	Electrospray Ionization (ionização por <i>electrospray</i> em modo negativo)
HRMS	High-Resolution Mass Spectrometry (espectrometria de massa de alta resolução)
<i>J</i>	constante de acoplamento
IV	infravermelho
LOD	limite óptico de detecção
LH	ligação de hidrogênio
LOQ	limite óptico de quantificação
<i>m/z</i>	razão massa/carga
nm	nanômetro (1x10 <sup>-9</sup> m)
OMS	Organização Mundial da Saúde
PF	ponto de fusão
pH	potencial de hidrogênio
p <i>K</i> <sub>a</sub>	potencial da constante de acidez
ppm	parte por milhão
RMN de <sup>1</sup> H	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN de <sup>13</sup> C	ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup> C
<i>s</i>	simpleto
UV-vis	região do ultravioleta-visível (180 a 780 nm)
$\lambda_{\text{max}}$	comprimento de onda de máxima absorção
$\delta$	deslocamento químico

## RESUMO

Neste trabalho, realizou-se a síntese de dois compostos derivados da malononitrila que apresentam estruturas moleculares adequadas para serem utilizados em sistemas ópticos de detecção. A metodologia de síntese envolve uma técnica de rápida execução, de fácil reprodução e baixo custo dos reagentes; sendo baseada nos princípios de química verde, utilizando solventes como água e etanol, que não agredem o meio ambiente. Os compostos foram caracterizados por espectrofotometria de UV, espectrometria de RMN de  $^1\text{H}$  e RMN de  $^{13}\text{C}$  e espectrometria de massas de alta resolução.

Para cada composto sintetizado utilizou-se uma estratégia distinta para a detecção de ânions em solução. O composto 2-(4-hidroxibenzilideno)malononitrila (**1a**) foi utilizado como um quimiossensor, que reage com o ânion através de uma reação ácido-base. A sinalização da reação ocorre pelo surgimento de coloração (amarela) em solução, na presença de  $\text{CN}^-$ . O composto 2-[4-(dimetilamino)benzilideno]malononitrila (**2**) foi utilizado como um quimiodosímetro, que sofre ataque nucleofílico do ânion. A sinalização da reação ocorre com o desaparecimento de coloração em solução, na presença de  $\text{CN}^-$ . Os compostos apresentaram seletividade para o  $\text{CN}^-$  frente a diversos ânions, e a detecção foi realizada em meio aquoso e em meio orgânico. Curvas de titulação foram realizadas e os limites ópticos de detecção e quantificação foram estimados.

*Palavras-chave: quimiossensor, quimiodosímetro, cianeto, detecção visual*

## 1 Introdução

A detecção de espécies químicas constitui uma das áreas de grande importância dentro das ciências atuais. Observa-se que o campo encontra-se aberto ao desenvolvimento de novas estratégias de detecção visual e quantitativa para diferentes tipos de analitos tanto no que diz respeito à melhoria de metodologias existentes, quanto no que concerne à inovação e criação de novas abordagens neste campo. A detecção de analitos através de dispositivos cromogênicos é explorada no meio científico pela simplicidade, confiabilidade e baixo custo da técnica empregada. Os dispositivos químicos interagem com a matéria ou energia transmitindo como resposta um sinal que pode ser detectado. Quando ocorre uma interação entre o dispositivo e o analito por meio de uma ligação reversível, como uma interação por LH ou por uma reação ácido base, esse dispositivo é denominado como um quimiossensor e quando há uma reação química irreversível, como o ataque nucleofílico do analito ao centro eletrofílico do dispositivo, por exemplo, este dispositivo é considerado como um quimiodosímetro.<sup>1-3</sup> Entre os diversos analitos estudados encontram-se os ânions que apresentam alta toxicidade, como o cianeto ( $\text{CN}^-$ ).

A síntese dos compostos é baseada nos princípios de química verde, utilizando solventes como água e etanol, e a metodologia de síntese envolve uma técnica de rápida execução, de fácil reprodução e baixo custo dos reagentes. O estudo para detecção dos dispositivos foi feito em meio orgânico e aquoso.

## 2 Revisão da Literatura

### 2.1 Química supramolecular

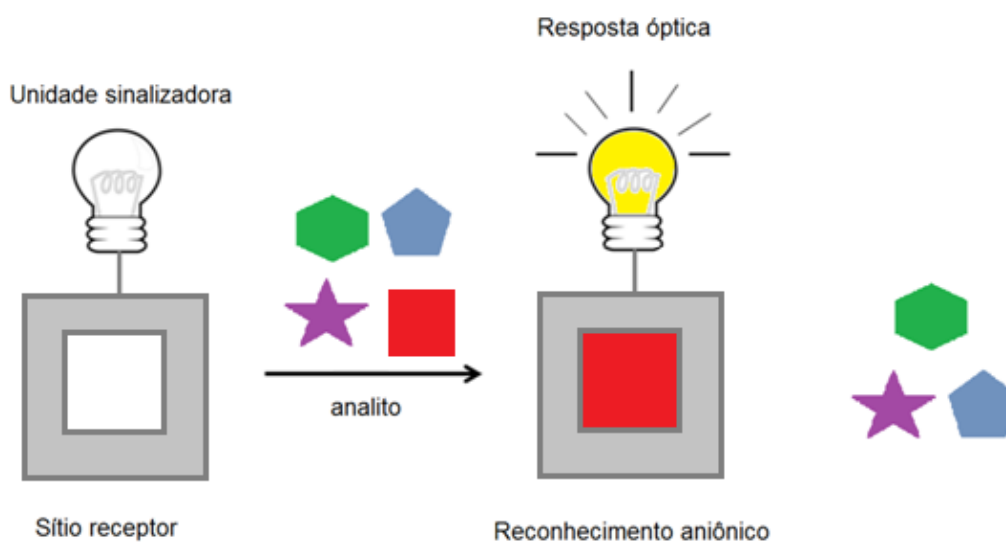
A química supramolecular é um campo científico interdisciplinar e tem por base os estudos inspirados em processos biológicos. Os trabalhos de Pedersen, Lehn e Cram, sobre o reconhecimento molecular de complexos do tipo receptor-substrato, foram os primeiros estudos na área da química supramolecular. Em 1987, esses pesquisadores foram agraciados com o Prêmio Nobel de Química, no desenvolvimento e aplicação de sistemas formados por meio de interações estruturais específicas de alta seletividade. Desde então, tem-se desenvolvido diversos tipos de receptores catiônicos, aniônicos e neutros, além de complexas biomoléculas.<sup>4</sup>

A química supramolecular é definida como a ciência dos sistemas informados, levando-se em consideração que a informação armazenada em moléculas cuidadosamente planejadas é fundamental para a implementação de conceitos amplamente difundidos na área, tais como o reconhecimento molecular, a pré-organização, a automontagem e a auto-organização. A síntese orgânica pode ser empregada como ferramenta para a formação de blocos de construção moleculares que contêm em sua estrutura a informação necessária para o exercício de várias funções integradas.<sup>5, 6</sup>

Dentro da química supramolecular são destacados os estudos relacionados com os dispositivos moleculares e supramoleculares, os quais são obtidos por meio da integração de componentes específicos, arranjados adequadamente para a realização de uma função bem definida. Dentro da vasta área dos dispositivos, merecem destaque as estratégias ópticas de detecção de analitos, as quais se baseiam em dispositivos que apresentam a propriedade de interagir com a matéria ou a energia, transmitindo como resposta um sinal que pode ser medido.<sup>7, 8</sup>

## 2.2 Dispositivos ópticos de detecção de analitos

Os dispositivos ópticos de detecção de analitos são constituídos por uma unidade de sinalização ligada a um sítio receptor. A associação do analito ao sítio de ligação provoca mudanças nas propriedades da unidade de sinalização, proporcionando uma resposta óptica diferente da inicial. Se a unidade de sinalização for um grupo cromóforo, a alteração é indicada pela mudança de coloração da solução, permitindo a detecção visual e seletiva de ânions. Já se a unidade de sinalização for um grupo fluoróforo, as mudanças serão associadas às suas propriedades fotofísicas, tais como o rendimento quântico e o espectro de emissão de fluorescência. A **Figura 1** ilustra de maneira geral o princípio de operação de um dispositivo óptico de detecção de analitos.<sup>1, 9</sup>



**Figura 1.** Representação para o funcionamento de um dispositivo químico cromogênico ou fluorogênico para detecção de analitos. Adaptado de ZIMMERMANN-DIMER e MACHADO.<sup>9</sup>

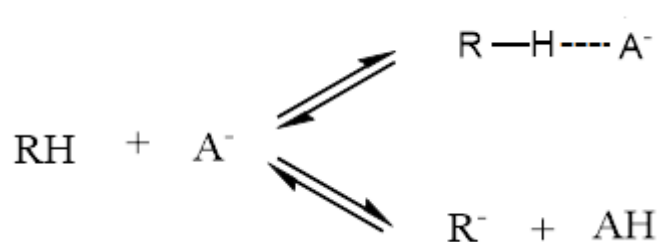
Entre os diversos analitos estudados, se destacam as espécies aniônicas. Os ânions possuem grande importância em processos químicos e biológicos, e cada vez mais têm sido desenvolvidos receptores abióticos para sua detecção devido a sua complexidade. Isto porque, diferentemente da maioria dos cátions encontrados, os ânions podem apresentar as mais variadas geometrias, além de muitas espécies aniônicas dependerem do pH do meio para existir.<sup>1, 10</sup>

Existem diferentes estratégias ópticas de detecção moleculares e supramoleculares, as quais se dividem em quimiossensores cromogênicos/fluorogênicos (sistemas baseados em reações ácido/base, estratégias de competição; cromo- e fluororreagentes) e em quimiodosímetros.

### **2.3 Quimiossensores baseados em reações ácido-base ou em interações por ligação de hidrogênio**

A estratégia dos sistemas ópticos de detecção que se fundamentam em reações ácido-base ou em interações ligações de hidrogênio é baseada no fato de que o analito aniônico apresenta um sítio básico que é capaz de interagir com hidrogênios ácidos do quimiossensor. Esses quimiossensores apresentam em sua estrutura grupos doadores de prótons como OH, NH e SH, com os quais os ânions podem interagir fortemente, por transferência completa de próton, ou mais fracamente, por meio de LH.<sup>2, 3</sup>

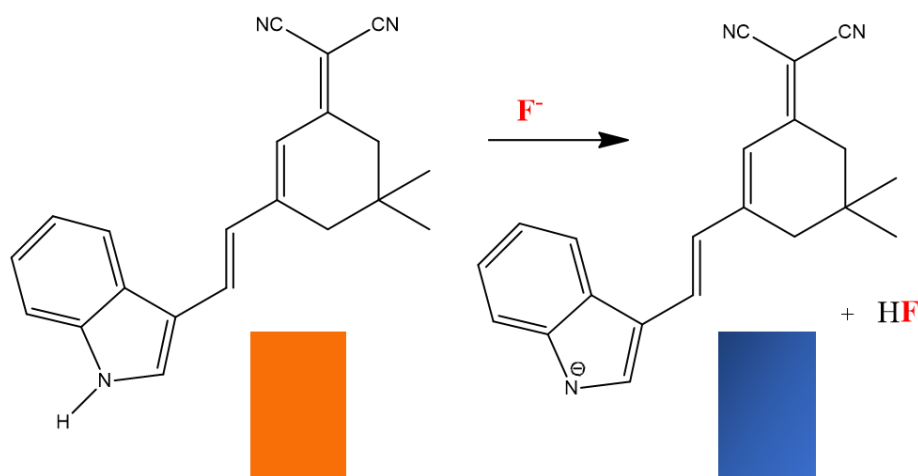
Nas duas situações apresentadas na **Figura 2**, a interação entre o quimiossensor e o ânion provoca mudanças de coloração ou fluorescência que sinalizam a presença da espécie aniônica. Esse tipo de interação depende da acidez do quimiossensor e da basicidade do ânion. Caso o quimiossensor seja suficientemente ácido, poderá ceder seu próton para o ânion suficientemente básico, o que levará a uma mudança de coloração ou na capacidade do composto para fluorescer. No entanto, se a acidez do quimiossensor não é adequada, ou o ânion não é suficientemente básico para abstrair o próton, torna-se possível a sua interação com o quimiossensor por meio de LH, levando também a alterações no espectro de UV-vis e/ou de fluorescência.<sup>9, 11</sup>



**Figura 2.** Representação geral de interações do quimiossensor com uma espécie aniônica, fundamentado em reação ácido-base ou interações por ligações de hidrogênio.

Adaptado de BOIOCCHI *et al.*<sup>2</sup>

Um exemplo de quimiossensor encontrado na literatura, baseado em uma reação ácido-base, é apresentada por Kim *et al.*<sup>12</sup> O dispositivo apresenta mudança na coloração de laranja para azul, em CH<sub>3</sub>CN, quando desprotonado na presença do ânion fluoreto (**Figura 3**). O composto apresenta um grupo amino, que atua como doador de próton para o fluoreto e essa reação é reversível. O quimiossensor é seletivo para o fluoreto, em comparação com diversos ânions estudados.<sup>12</sup>



**Figura 3.** Quimiossensor baseado em uma reação ácido-base. Na presença de fluoreto ocorre a mudança de coloração da solução de laranja para azul, em CH<sub>3</sub>CN. Adaptado de KIM *et al.*<sup>12</sup>

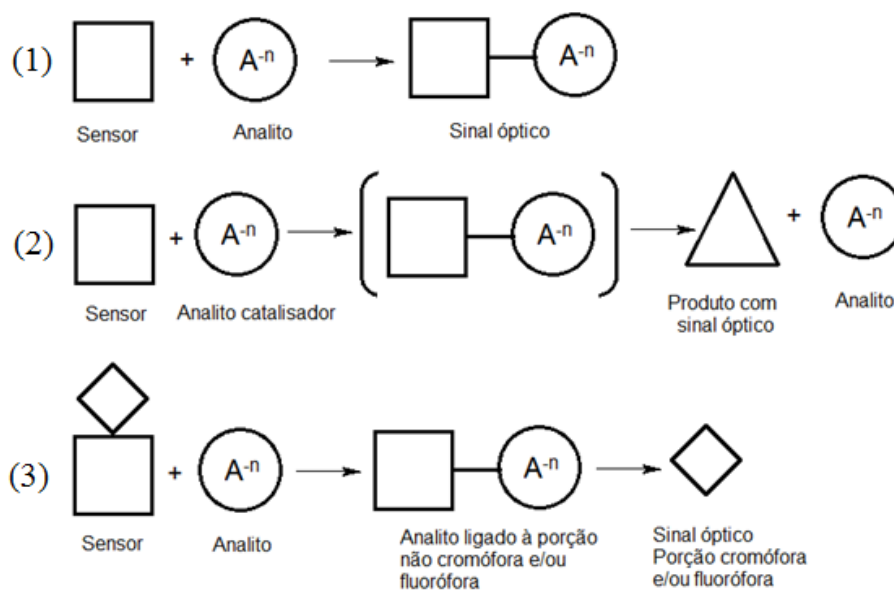
## 2.4 Quimiodosímetros para espécies aniônicas

Outra estratégia de detecção de analitos que vem sendo bastante empregada envolve o uso de ligações químicas covalentes específicas e de forma irreversível. Os sistemas de detecção que são montados dessa maneira são chamados de quimiodosímetros. Um ânion que possui alta nucleofilicidade



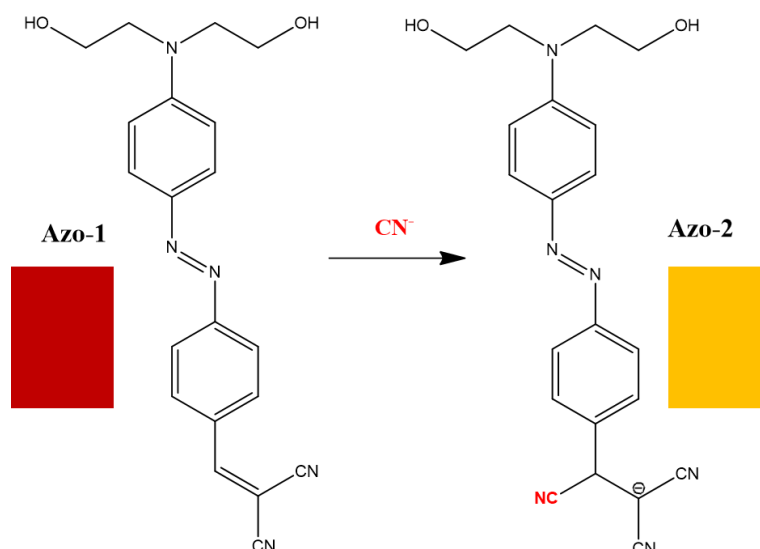
é ligado a um centro eletrofílico de uma molécula ou um sistema supramolecular.<sup>1</sup>

Na **Figura 4** são mostrados os três tipos de quimiodosímetros que podem ser estabelecidos conforme a interação do ânion com o dispositivo: (1) o ânion pode se ligar de forma covalente ao quimiodosímetro resultando em um sinal óptico, como na mudança de coloração ou emissão de fluorescência; (2) o ânion pode catalisar uma reação química cujo produto apresenta sinal óptico; (3) o ânion pode reagir com o quimiodosímetro liberando um grupo de saída cromogênico e/ou fluorogênico. Nos três casos, o composto final é quimicamente diferente do inicial sendo que as características espectroscópicas mudam e permitem a determinação do ânion. Esses sistemas irreversíveis possuem uma reatividade seletiva para certos ânions e possuem um efeito acumulativo que está relacionado com a concentração do ânion.<sup>1, 9</sup>



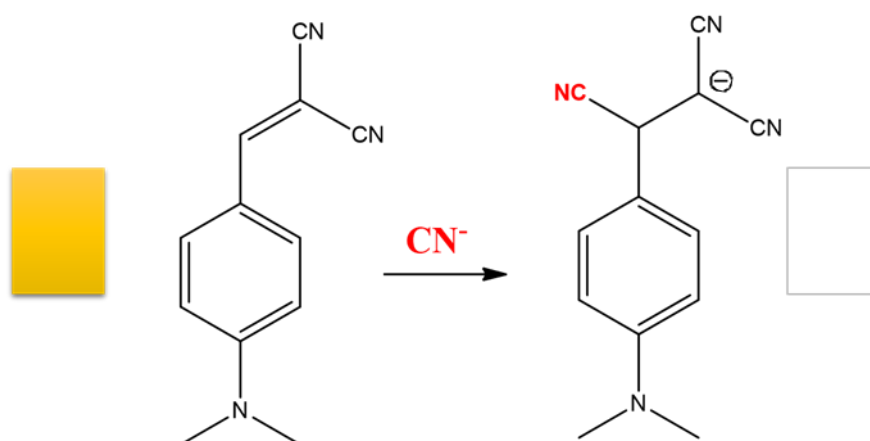
**Figura 4.** Representação das possíveis estratégias de um quimiodosímetro. Adaptado de MARTÍNEZ-MÁÑEZ, R. e SANCENÓN, F.<sup>1</sup>

Um quimiodosímetro encontrado na literatura foi descrito por Cheng *et al.*<sup>13</sup> O composto é um azobenzeno modificado nomeado Azo-1, que sofre um ataque nucleofílico na presença de  $CN^-$  formando Azo-2 (**Figura 5**). Em acetonitrila, o composto Azo-1 apresenta coloração vermelha intensa, correspondendo a uma absorção máxima em 515 nm. Após a reação com o  $CN^-$  ocorre uma mudança de coloração para amarela, com um máximo no comprimento de onda em 435 nm.<sup>13</sup>



**Figura 5.** Estrutura molecular dos compostos Azo-1 e Azo-2, e representação da reação para a detecção de  $\text{CN}^-$ . Adaptado de CHENG *et al.*<sup>13</sup>

Recentemente, Li *et al.*<sup>14</sup> publicaram um artigo sobre o uso de um quimiossímulo derivado da malononitrila. O dispositivo foi testado em uma mistura de água e DMSO (4:1, v/v) e apresentou seletividade para a detecção de  $\text{CN}^-$ . O composto apresenta coloração amarela e na presença de  $\text{CN}^-$  sofre ataque nucleofílico, quebrando a dupla ligação  $\text{C}=\text{C}$  presente fora do anel aromático, interrompendo a conjugação eletrônica e ocasionando a perda de coloração (**Figura 6**).



**Figura 6.** Quimiossímulo derivado da malononitrila seletivo para  $\text{CN}^-$ . Adaptado de Li *et al.*<sup>14</sup>

## 2.5 Ânion cianeto

O  $\text{CN}^-$  é um nucleófilo muito reativo e abundante no meio ambiente. Os compostos de  $\text{CN}^-$  são utilizados em diversos processos industriais como no uso de fibras sintéticas, resinas, herbicidas, extração de ouro e na fotografia, devido à sua capacidade de formar complexos estáveis com diversos metais. O HCN já foi utilizado em câmaras de execução e guerras químicas. Os sais NaCN e KCN são utilizados como raticidas. O  $\text{CN}^-$  também é empregado na galvanoplastia com a finalidade de melhorar a durabilidade, resistência elétrica e a condutividade do sólido.<sup>15</sup>

As fontes de exposição de  $\text{CN}^-$  podem ocorrer pela ingestão de alimentos cianogênicos e por inalação da fumaça de incêndios industriais e residenciais, provenientes, principalmente, da queima de plásticos como poliacrilamina e poliuretano. A concentração de  $\text{CN}^-$  entre 0,5–3,5 mg/kg de massa corpórea é letal para os seres humanos.<sup>3, 16</sup>

O principal mecanismo de ação do  $\text{CN}^-$  é a inibição da enzima celular que contém ferro, a citocromo-oxidase, uma enzima de cadeia final da respiração mitocondrial. As ações tóxicas do  $\text{CN}^-$  são complexas e não podem ser atribuídas unicamente à privação de oxigênio celular. Estudos mecanísticos recentes mostram que o  $\text{CN}^-$  inibe várias enzimas e altera vários processos vitais intracelulares que conduzem a uma cascata de eventos tóxicos.<sup>17</sup>

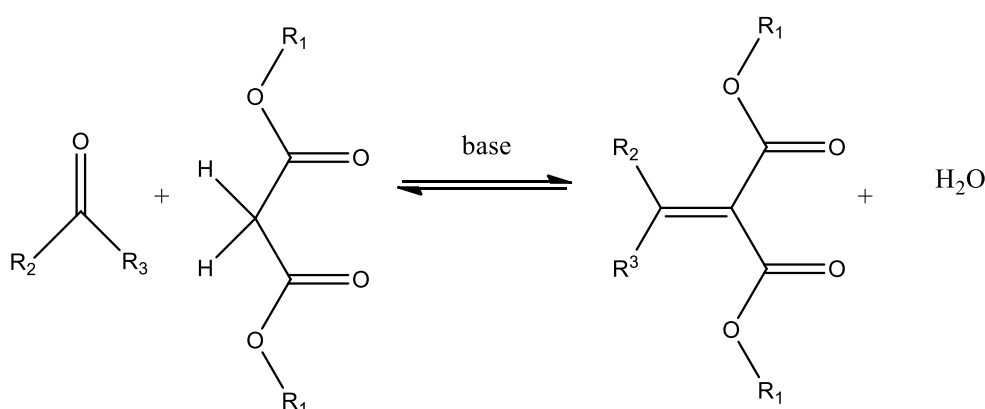
Há diversos métodos padrões para detecção do  $\text{CN}^-$ , como espectrometria de massas e de absorção atômica, cromatografia gasosa, potenciometria, amperometria e outros métodos alternativos como fluorimetria e detecção visual. Os métodos colorimétrico e fluorimétrico apresentam potencial para substituir os métodos padrões existentes, que necessitam de equipamentos complexos e uso de solventes orgânicos. Atualmente, os dispositivos cromogênicos são os mais pesquisados, devido ao fato de que a detecção do analito ocorre a olho nu, ao baixo custo e à simplicidade de uso.<sup>18</sup>

## 2.6 Síntese de Knoevenagel

A metodologia de síntese dos compostos que serão utilizados no presente projeto é baseada no procedimento de Sheibani e Saljoogi,<sup>19</sup> que utiliza a reação de Knoevenagel entre um aldeído e a malononitrila. A malononitrila é um reagente amplamente utilizado na síntese de produtos farmacêuticos, pesticidas, fungicidas, corantes solvatocrômicos, entre outros. Possui uma reatividade única, sendo que o grupo metileno e o grupo ciano presentes em sua estrutura molecular participam nas reações de condensação para formar uma variedade de produtos de adição e compostos heterocíclicos.<sup>20, 21</sup>

A condensação de Knoevenagel é uma reação orgânica que leva o nome do químico Heinrich Knoevenagel. É um tipo de reação de adição de um nucleófilo de carbono à carbonila de um aldeído ou cetona, seguido de uma eliminação de água para a formação de uma ligação dupla C=C. Como nucleófilo, utiliza-se um composto apresentando um grupo metileno ativado, utilizando-se amônia ou uma amina como catalisador, em solvente orgânico. Esta reação de condensação é uma modificação da reação aldólica, sendo que a principal diferença entre estas reações é a maior acidez do hidrogênio metilênico, na condensação de Knoevenagel, quando comparado com um hidrogênio ligado ao carbono vizinho à carbonila, na reação aldólica.<sup>22-24</sup>

O produto da reação é um composto  $\alpha,\beta$ -insaturado (**Figura 7**).



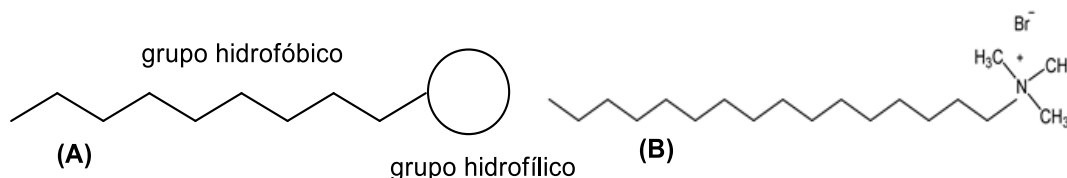
**Figura 7.** Equação geral de reação da condensação de Knoevenagel.

## 2.7 Surfactantes e micelas

Os surfactantes (agentes tensoativos) são importantes em áreas analíticas, pois apresentam a capacidade para modificar algumas propriedades reacionais com melhoria na sensibilidade e/ou seletividade, através da formação de ambientes organizados, também conhecidos como micelas.<sup>25</sup>

Os agentes tensoativos podem apresentar afinidade por óleos, gorduras e superfícies das soluções com sólidos, líquidos ou gases, e também pode apresentar afinidade pela água, podendo pertencer a ambos os meios, orgânico e aquoso. Essas características permitem que os agentes tensoativos sejam utilizados para favorecer a mistura dessas fases imiscíveis, formando emulsões, espumas, suspensões, microemulsões ou proporcionando a umectação, formação de filmes líquidos e detergentes de superfícies. Essas propriedades fazem com que os agentes tensoativos sejam utilizados em aplicações tão diversas como detergentes, agroquímicos, cosméticos, tintas, cerâmica, alimentos, tratamento de couros e têxteis, formulações farmacêuticas, óleos lubrificantes.<sup>26</sup>

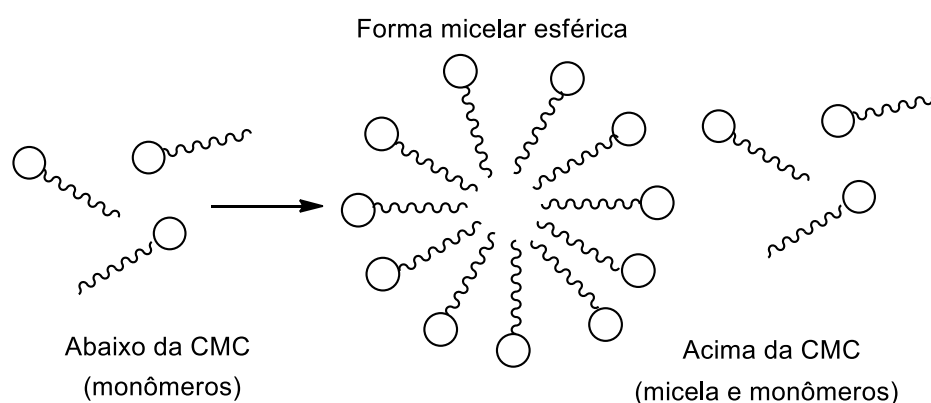
A estrutura típica de um surfactante possui de 8 à 18 átomos de carbonos, formando a região hidrofóbica e um grupo polar ou iônico, formando a região hidrofílica, como observado na **Figura 8A**. Dependendo do grupo que constitui a região hidrofílica, o surfactante pode ser classificado como não-iônico, catiônico, aniônico ou anfótero, de acordo com a carga presente nessa região. Os surfactantes catiônicos possuem em geral a fórmula  $R_nX^+Y^-$ , sendo que R é a parte hidrofóbica, X um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é o contra íon. Um exemplo é o CTAB (**Figura 8B**).<sup>27</sup>



**Figura 8.** (A) Estrutura geral de um surfactante. (B) Estrutura molecular do CTAB.

Quando se adiciona em solução aquosa pequenas quantidades de um surfactante, uma fração é dissolvida como monômeros e outra fração forma

uma monocamada na interface ar-água. As moléculas da monocamada permanecem em equilíbrio com os monômeros que se formam na solução. Quando a concentração de monômeros atinge um valor crítico que determina a saturação na interface, inicia-se o processo de formação espontânea de agregados moleculares, também conhecido como micelas. As micelas se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de uma determinada concentração crítica (CMC) formando agregados moleculares de dimensões coloidais (1 nm a 1  $\mu$ m). Abaixo da CMC, a forma predominante é o monômero, (**Figura 9**). As micelas são termodinamicamente estáveis e a formação dos agregados ocorre em um pequeno intervalo de concentrações, e pode ser detectado pela variação produzida em determinadas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do agente tensoativo, como a condutância, índice de refração e tensão superficial.<sup>25, 28, 29</sup>



**Figura 9.** Formação de micelas em solução aquosa. Adaptado de WEST e HARWELL.<sup>25</sup>

A estrutura de uma micela normal, em solução aquosa, está organizada de forma que a parte hidrofílica fique em contato com a solução aquosa formando uma superfície polar, que são atraídas por forças eletrostáticas, como mostrado na **Figura 9**, enquanto que a parte hidrofóbica está em sentido inverso, formando um núcleo central não polar. A água atrai os grupos polares, por forças eletrostáticas, enquanto a parte hidrofóbica é repelida pela fase aquosa. As micelas podem solubilizar diversos solutos ou espécies pouco solúveis.<sup>29, 30</sup>

As micelas estão em um equilíbrio dinâmico. Estes agregados podem participar de diversas reações, sendo que a solubilização de um ou mais

reagente na micela proporciona alteração na cinética reacional. Cada micela é formada por um determinado número de moléculas de agentes tensoativos, denominado como número de agregação, que define geralmente o tamanho e a geometria do sistema micelar.<sup>31</sup>

### 3 Objetivos

#### 3.1 Objetivo geral

Sintetizar, caracterizar e estudar os compostos 2-(4-hidroxibenzilideno)malononitrila (**1a**) e 2-[4-(dimetilamino)benzilideno]malononitrila (**2**), como potenciais dispositivos ópticos de detecção para o monitoramento de analitos aniônicos, em especial o  $\text{CN}^-$ , em meio aquoso e orgânico.

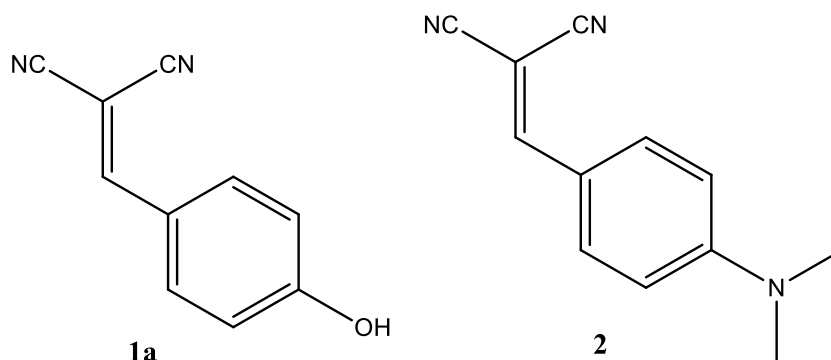


Figura 10. Estruturas moleculares dos compostos **1a** e **2**.

#### 3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar os compostos **1a** e **2**, através da reação de Knoevenagel;
- Caracterizar os compostos sintetizados, utilizando as técnicas de ponto de fusão, espectros de IV, RMN de  $^1\text{H}$ , RMN de  $^{13}\text{C}$  e HRMS;
- Verificar o potencial dos compostos sintetizados em atuarem como dispositivos cromogênicos, em acetonitrila e em água, diante de uma série de ânions selecionados;
- Obter sistemas seletivos para a detecção de  $\text{CN}^-$ , em meio aquoso baseados nos compostos **1a** e **2**.



## 4 Metodologia

Os reagentes utilizados na síntese foram de fonte comercial (Aldrich, Vetec, Synth, Dinâmica, CRQ). Para a caracterização dos compostos foram utilizados os equipamentos da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  foram realizados em dois espectrômetros, Varian NMR AS 200 MHz e NMR AS 400 MHz, modelo Mercury Plus, a 25 °C, usando-se tubos de 5 mm.

Os espectros de IV foram obtidos em um espectrofotômetro ABB FTLA 2000 da marca ABB, e as amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr. Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho da marca Microquímica, modelo MQAPF-301, de placa aquecida.

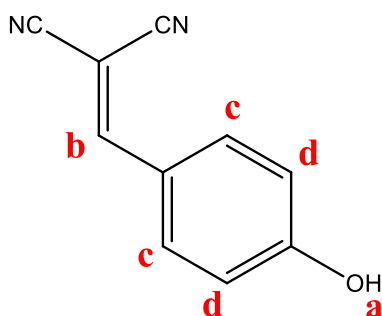
As medidas de  $pK_a$  foram realizadas a  $25,0 \pm 0,1$  °C usando um pHmetro Beckman modelo  $\phi$  71, com um eletrodo de vidro combinado. O pHmetro foi calibrado previamente com soluções padrões de pH = 7,0, pH = 4,0 e pH = 10.

As medidas de UV-vis foram realizadas em um espectrofotômetro de UV-vis de arranjo de diodo da Hewlett Packard, modelo 8452A, utilizando cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico, fechada com septo de borracha para evitar a volatilização do solvente orgânico.

As análises de massas de alta resolução foram realizadas no aparelho MicrOTOF, localizado no Laboratório Central de Biologia Molecular Estrutural (CEBIME).

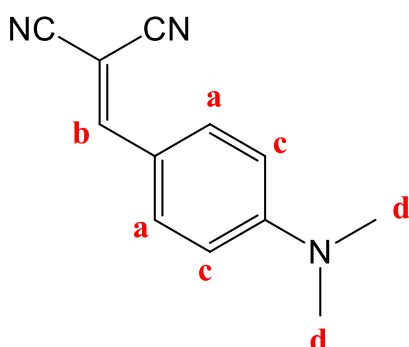
## 4.1 Sínteses dos compostos

### 4.1.1 Síntese de 2-(4-hidroxibenzilideno)malononitrila (1a)



Em um béquer adicionaram-se *p*-hidroxibenzaldeído (0,440 g; 3,6 mmol), malononitrila (0,240 g; 3,6 mmol) e NaOH (5 mg) em 20 mL de água e 5 mL de etanol. Colocou-se a mistura em agitação por 30 minutos, à temperatura de 50 °C. Após o tempo de reação a mistura foi filtrada por gravidade e obteve-se um sólido amarelado. Depois de seco o composto foi recristalizado em água e etanol (3:1) e caracterizado. Obteve-se um sólido amarelo claro (0,49 g), com 80% de rendimento e ponto de fusão de 186 °C (lit.<sup>32</sup> 188 °C). IV (KBr,  $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3353 (C–OH), 3028 (C–H), 2227 (CN), 1566 (C=C), 838 (C=C), RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz, acetona- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm}$ : 9,80 (OH, 1H<sub>a</sub>, s), 8,10 (1H<sub>b</sub>, s), 7,97 (2H<sub>c</sub>, d,  $J = 8,9$  Hz), 7,05 (2H<sub>d</sub>, d,  $J = 8,9$  Hz). RMN de  $^{13}\text{C}$  (50 MHz, acetona- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm}$ : 164,34; 160,61; 134,70; 124,53; 117,45; 115,53; 114,66; 78,0. Espectro de massa: HRMS, C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O, teórico  $m/z = 169,0396$ , exp  $m/z = 169,0414$  [M–H]<sup>–</sup>.

### 4.1.2 Síntese de 2-[4-(dimetilamino)benzilideno]malononitrila (2)



Em um béquer adicionaram-se *p*-dimetilaminobenzaldeído (1,26 g; 8,4 mmol), malononitrila (0,56 g; 8,4 mmol) e NaOH (9 mg) em 37 mL de água e 9,5 mL de etanol. Colocou-se a mistura em agitação por 30 minutos, à temperatura de 50 °C. Após o tempo de reação a mistura foi filtrada por gravidade e obteve-se um sólido de cor laranja escura. Depois de seco o composto foi recristalizado em etanol e caracterizado. Obteve-se um sólido de cor laranja (1,49 g) com 90% de rendimento e ponto de fusão de 180 °C (lit.<sup>32</sup> 182 °C). IV (KBr,  $\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 2918 (C–H), 2857 (C–H), 2208 (CN), 1615 (C=C), 1178

(C-N), 815 (C-H), 601 (C=C). RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz, acetona- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm}$ : 7,89 (2H<sub>a</sub>, *d*,  $J = 9,2$  Hz), 7,82 (1H<sub>b</sub>, *s*), 6,85 (2H<sub>c</sub>, *d*,  $J = 9,2$  Hz), 3,17 (6H<sub>d</sub>, *s*). RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz, acetona- $d_6$ ):  $\delta/\text{ppm}$ : 159,27; 155,48; 134,49; 120,07; 116,70; 115,96; 112,54; 70,0; 40,09. Espectro de massa: HRMS, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>, teórico  $m/z = 197,0947$ , exp  $m/z = 197,0949$  [M]<sup>-</sup>.

### 4.3 Estudo dos compostos como potenciais dispositivos cromogênicos

Para cada composto foi feita uma solução em uma concentração final de  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Esta solução foi usada para preparar a solução de cada ânion na forma de sais de tetra-*n*-butilamônio (OH<sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>) em uma concentração adequada. Através da detecção visual, foi verificado qual dos ânions provoca alguma mudança perceptível de coloração devido à interação com os compostos. Fotografias digitais foram tiradas e os espectros de UV-vis a 25 °C foram registrados para cada solução e os valores de absorbância foram anotados nos valores de  $\lambda_{\text{max}}$ .

Os sistemas foram estudados para avaliar a possibilidade de uma seletividade entre os ânions para os quais foram obtidos mudança de coloração. Para os estudos quantitativos foram realizadas as titulações.

### 4.4 Titulações espectrofotométricas

As soluções foram preparadas conforme descrito anteriormente. Foram adicionados de 1,0 a 1,5 mL da solução do sistema em um frasco pequeno de vidro fechado com tampa de borracha e forrado com papel alumínio para evitar reações secundárias provocadas pela luz. Foi adicionado um volume de  $\pm 1,0$  mL da solução do composto na cubeta de quartzo com determinação da respectiva massa na balança analítica. A cubeta foi fechada com septo de borracha e vedada com parafilme. Em seguida, foi obtido o espectro de UV-vis a 25 °C. A primeira leitura foi realizada para o sistema a ser titulado, sem a adição do ânion. Em seguida a cada adição do ânion foi feita uma leitura do espectro e os valores das absorbâncias foram coletados para o  $\lambda_{\text{max}}$ . O

procedimento foi repetido até se observar que a adição do ânion não causa mais mudanças na absorvância. Os dados coletados serviram para a construção das curvas de titulações com absorvância em função da concentração do ânion.

#### 4.5 Avaliação do $pK_a$ do composto 1a em meio aquoso

Preparou-se uma solução estoque para o composto **1a** na concentração de  $1 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> em acetona seca. Alíquotas destas soluções foram retiradas e adicionadas em frascos de vidro, nas concentrações correspondentes a  $2 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Após, adicionou-se água destilada em diferentes valores de pH, ajustados com NaOH (0,1 mol L<sup>-1</sup>) ou HCl (0,1 mol L<sup>-1</sup>), numa faixa em torno de pH 1,5–14. Os espectros de UV-vis a 25 °C foram registrados para cada solução e os valores de absorvância foram anotados nos respectivos valores de  $\lambda_{max}$  de cada composto, sendo estes valores graficados como uma função do pH. Os dados foram ajustados usando uma equação sigmoidal e os valores de  $pK_a$  foram estimados para cada composto.

#### 4.6 Determinação do limite de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ)

O segmento linear da curva de titulação normalizada foi utilizado para calcular os valores de LOD e LOQ. Após o ajuste linear dos dados experimentais, LOD e LOQ foram obtidos de acordo com o procedimento descrito na literatura, usando-se as equações **(1)** e **(2)**, sendo  $Sb_1$  o desvio padrão do coeficiente linear da curva de calibração e S o coeficiente angular da curva de calibração.

$$\text{LOD} = 3 \times Sb_1 / S \quad (1)$$

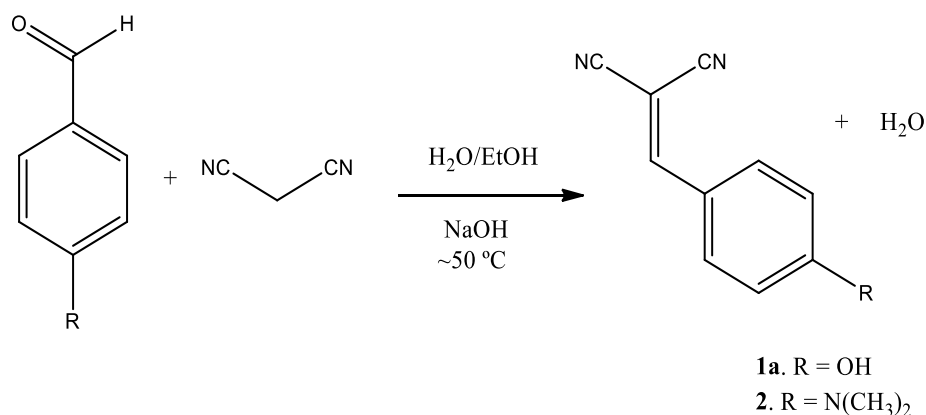
$$\text{LOQ} = 10 \times Sb_1 / S \quad (2)$$

#### **4.7 Tratamento dos resíduos de $\text{CN}^-$**

Os resíduos contendo  $\text{CN}^-$  serão tratados conforme procedimento disponível na literatura, adicionando-se ao resíduo NaOH a 10% ( $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) e alvejante doméstico.<sup>33</sup>

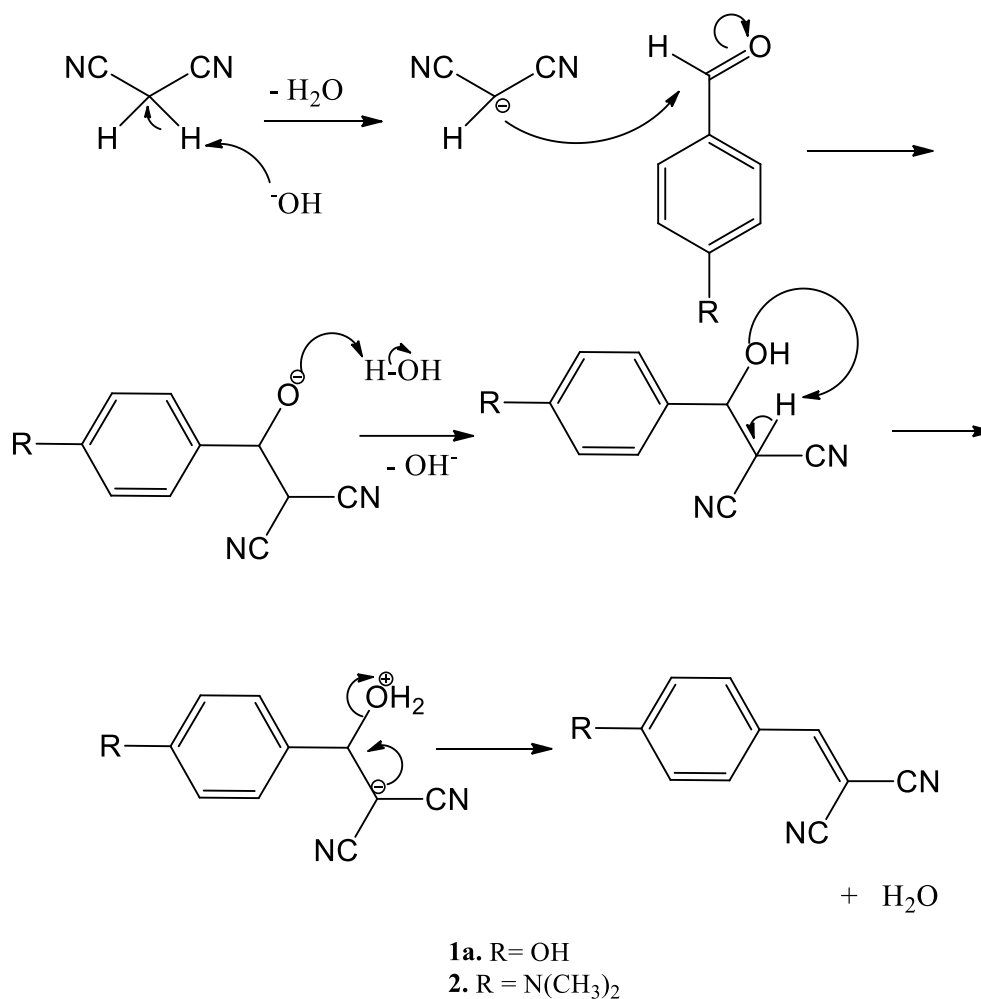
## 5 Resultados e Discussão

A síntese dos compostos **1a** e **2** foi realizada através da reação de condensação de Knoevenagel, que envolve as etapas de adição nucleofílica à carbonila seguida de uma etapa de eliminação de uma molécula de água e a formação de uma ligação dupla carbono-carbono (**Figura 11**).



**Figura 11.** Equação geral da reação de condensação de Knoevenagel para a preparação dos compostos **1a** e **2**.

Os compostos foram obtidos seguindo-se o procedimento de Sheibani e Saljoogi.<sup>19</sup> A reação ocorreu entre a malononitrila e os aldeídos aromáticos, em mistura de água/etanol (4:1, v/v) na presença de hidróxido de sódio como catalisador, a 50 °C. O mecanismo para as reações de condensação estudadas encontra-se representado na **Figura 12**. Inicialmente, o íon hidróxido atua como base abstraindo um dos hidrogênios ácidos da malononitrila. O ânion obtido atua como nucleófilo atacando o carbono eletrofílico da carbonila do aldeído, com geração do intermediário tetraédrico correspondente. Com a formação de uma ligação carbono-carbono, o oxigênio torna-se carregado negativamente e, então, é protonado pela água. Em seguida, esse oxigênio é protonado, por prototropismo, pelo outro próton da própria molécula, sendo o H mais ácido entre os carbonos sp<sup>3</sup>, formando um carbânion. A liberação de água ocorre com a formação da dupla ligação carbono-carbono na molécula.

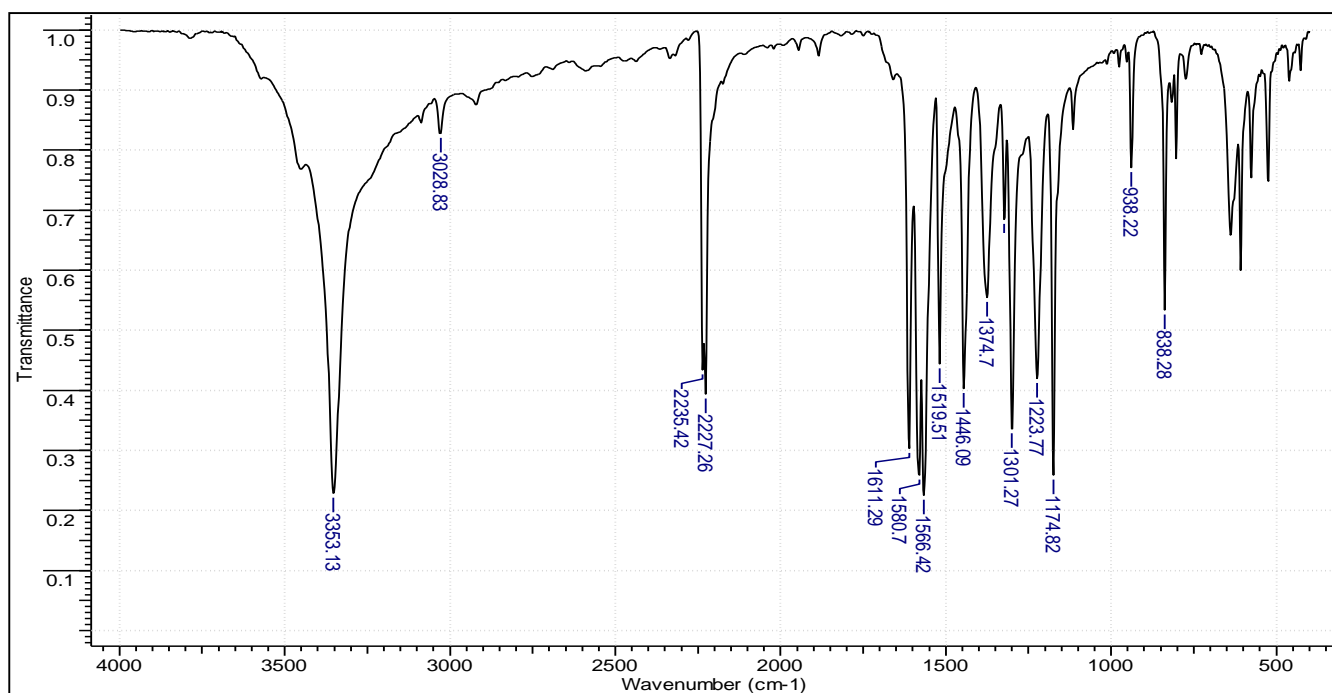


**Figura 12.** Mecanismo de reação para a síntese dos compostos **1a** e **2**.

Os compostos formados ao longo da reação são precipitados, pois são insolúveis em meio aquoso, deslocando o equilíbrio do sistema para a formação do produto. Após o tempo de reação, o sólido formado foi filtrado pelo método simples.

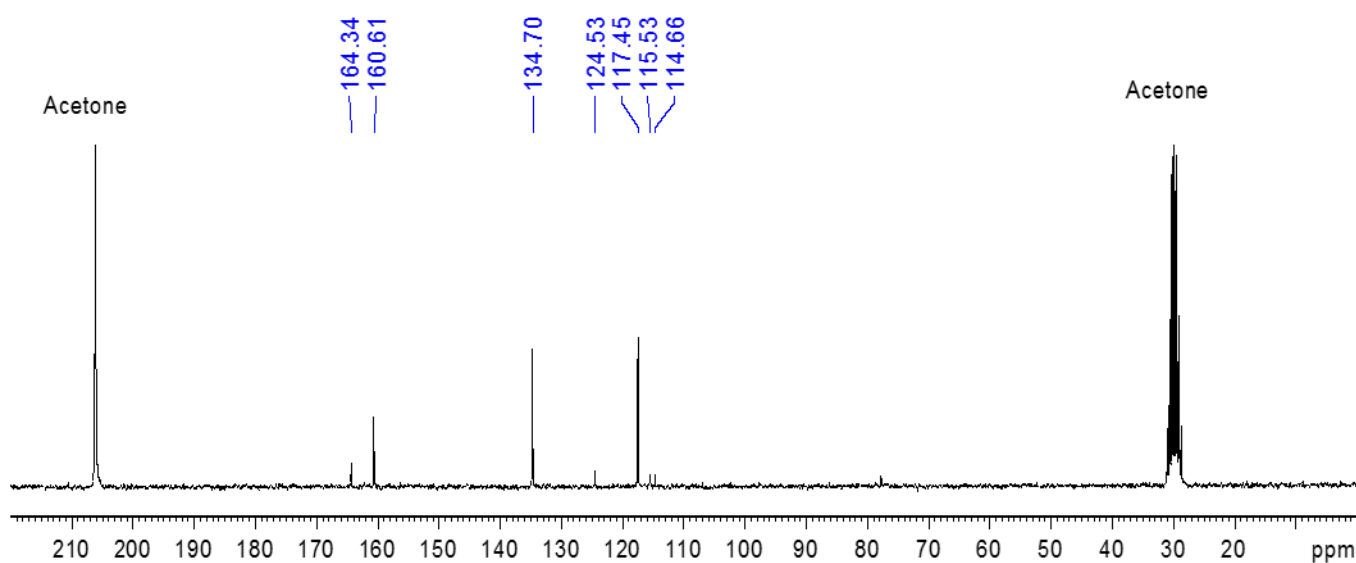
Os produtos foram purificados através da técnica de recristalização. Após a recristalização, verificou-se a pureza dos compostos por cromatografia de camada delgada. Caracterizaram-se os compostos em seguida por ponto de fusão, e técnicas de IV, RMN de <sup>1</sup>H, RMN de <sup>13</sup>C e HRMS.

O composto **1a** foi obtido com 80 % de rendimento e apresentou ponto de fusão de 186 °C. A análise no IV do produto apresentou uma banda característica de C–OH em 3353 cm<sup>-1</sup> e em 2227 cm<sup>-1</sup> a banda correspondente ao grupo CN (**Figura 13**).



**Figura 13.** Espectro de IV do composto **1a**, em pastilha de KBr.

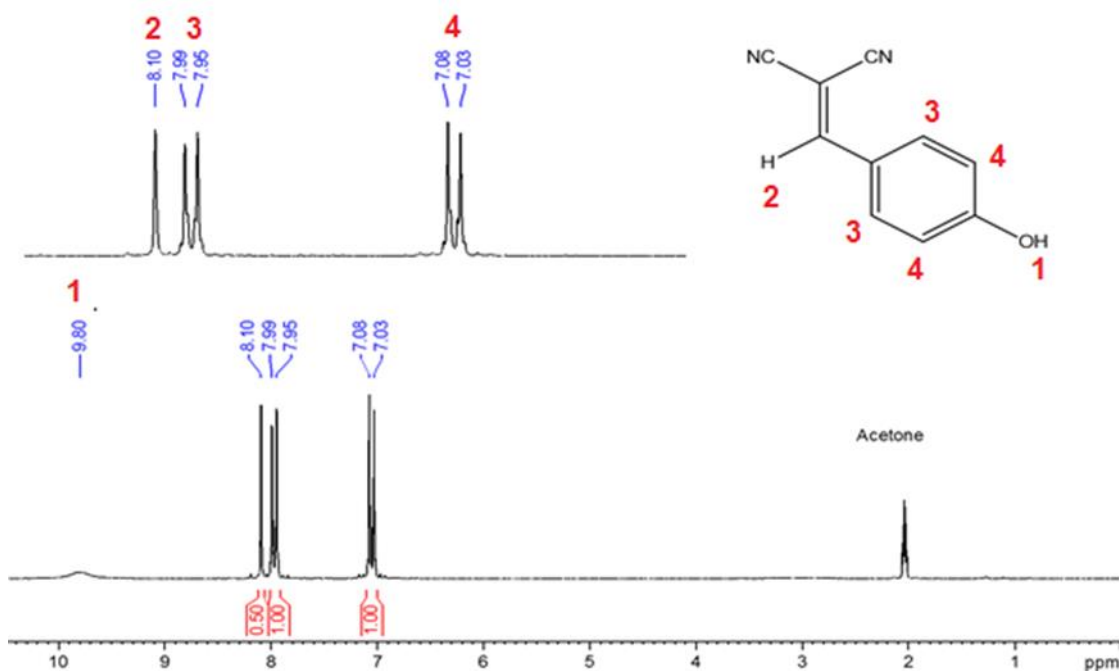
O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , em acetona deuterada como solvente, apresentou os 8 sinais correspondentes aos carbonos presentes na molécula (**Figura 14**). Os sinais em  $\delta$  115,53 ppm e  $\delta$  114,66 ppm são referentes aos grupos CN e os sinais em  $\delta$  164,34 ppm,  $\delta$  134,7 ppm,  $\delta$  124,53 ppm e  $\delta$  117,45 ppm são referentes aos carbonos do anel aromático.



**Figura 14.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (50 MHz) do composto **1a** em acetona deuterada.

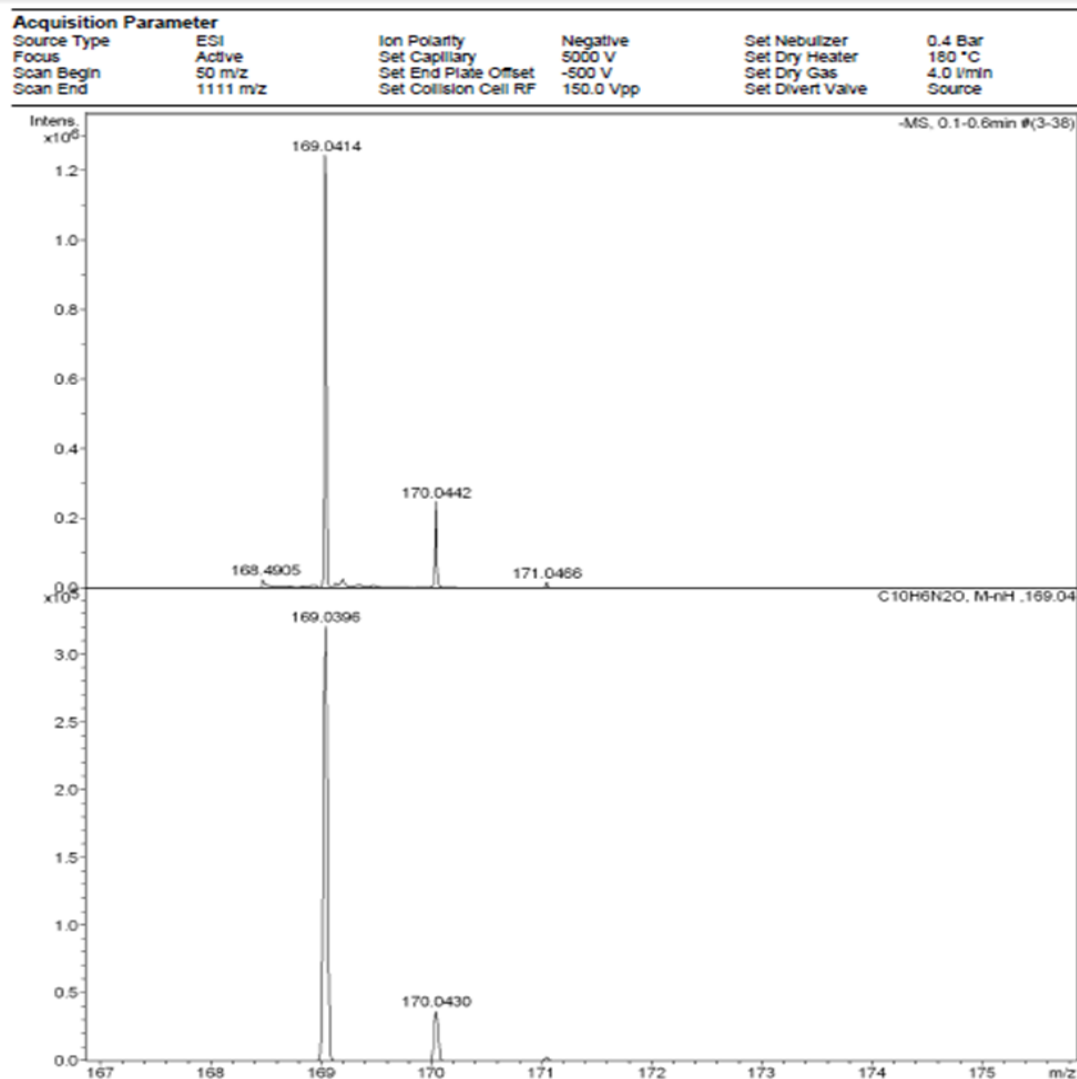


O espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , em acetona como solvente, confirma a estrutura do composto por apresentar em  $\delta$  9,80 ppm um simpleto referente ao hidrogênio do grupo OH; em  $\delta$  8,10 ppm um simpleto referente ao hidrogênio ligado ao grupo C=C fora do anel, e em  $\delta$  7,97 ppm e  $\delta$  7,05 ppm dois dupletos referentes aos hidrogênios do anel aromático (**Figura 15**).



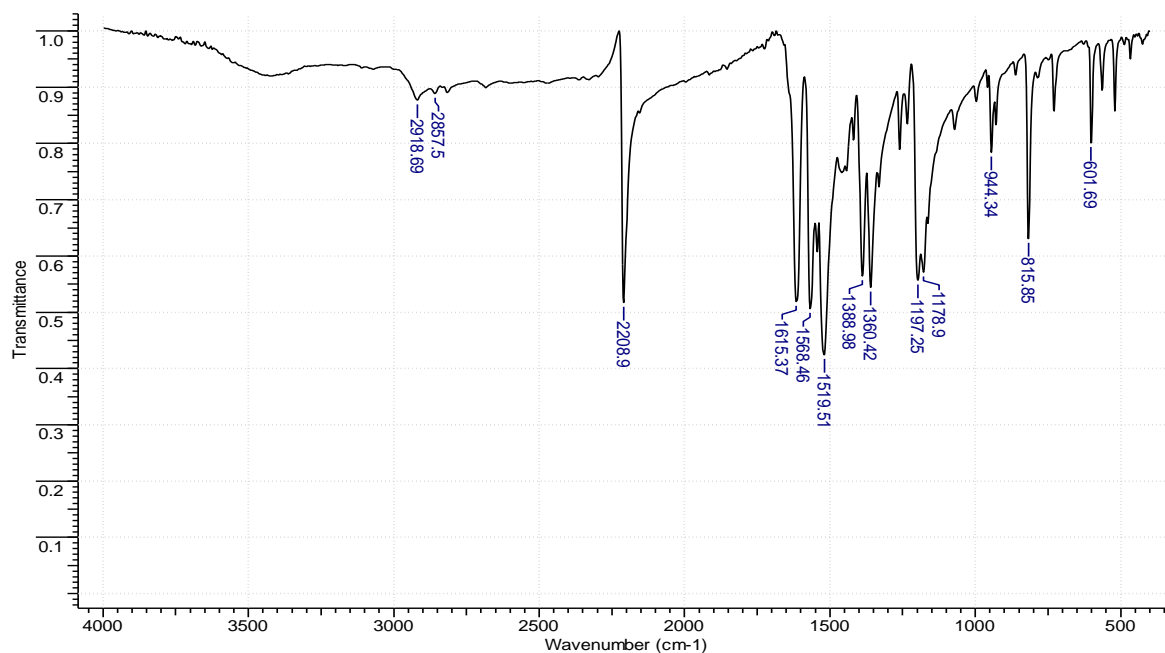
**Figura 15.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) do composto **1a** em acetona deuterada.

Foi realizado o espectro de massas de alta resolução (**Figura 16**), utilizando fonte de ionização por *electrospray* em modo negativo (ESI(-)) e observou-se o pico correspondente à massa do composto **1a** com a perda de um próton  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ,  $m/z$ : 169,0414 sendo este valor aproximado ao teórico,  $[\text{M}-\text{H}]^-$ ,  $m/z$ : 169,0396.



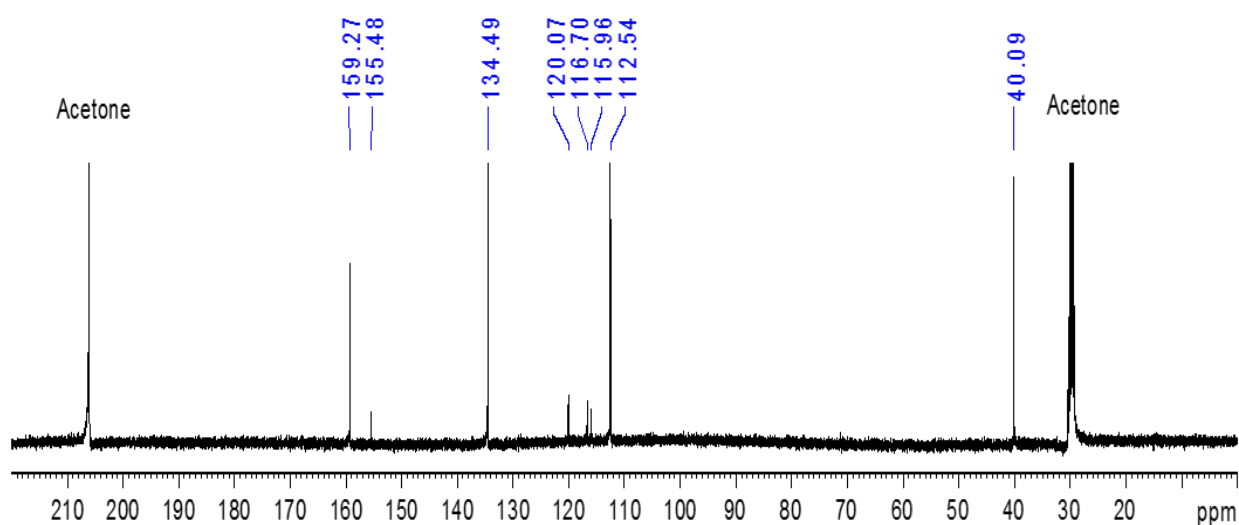
**Figura 16.** Espectro de massas de alta resolução do composto **1a** utilizando fonte ESI(-). Experimental (acima) e teórico (abaixo).

O composto **2** foi obtido com 90 % de rendimento e apresentou o ponto de fusão de 178–180 °C. A análise no IV do produto apresentou bandas em 2918  $\text{cm}^{-1}$  e 2857  $\text{cm}^{-1}$  (**Figura 17**), correspondentes às ligações C–H do grupo dimetilamino, e em 2208  $\text{cm}^{-1}$  verifica-se a banda correspondente ao grupo CN.



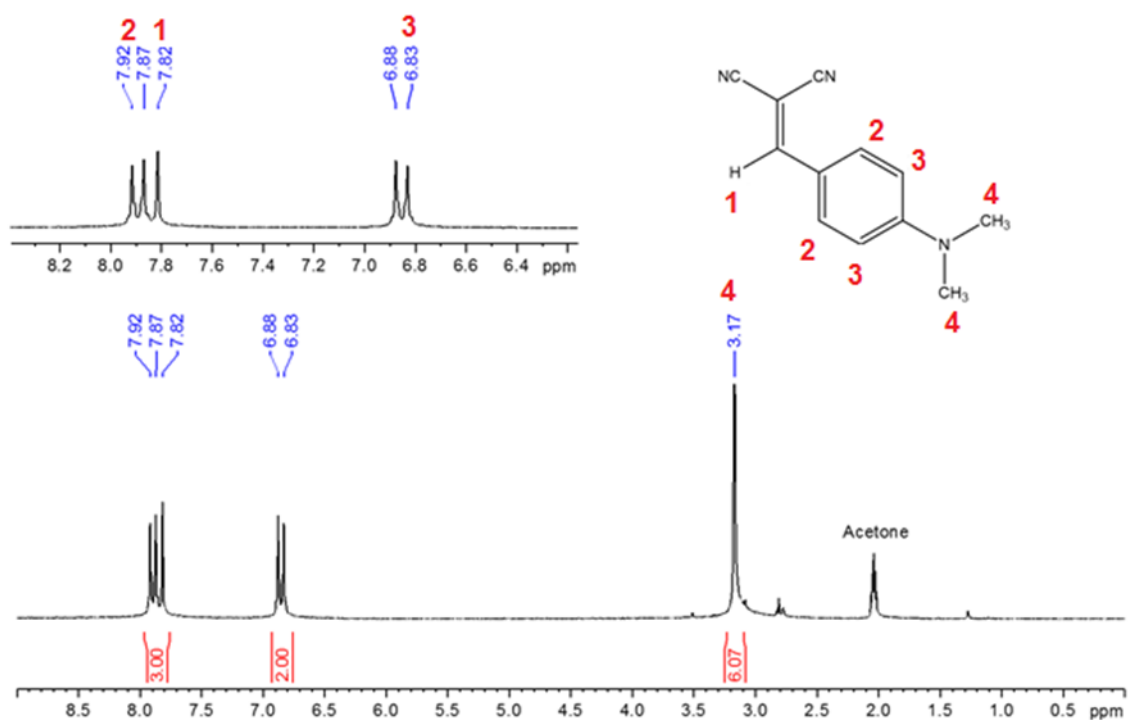
**Figura 17.** Espectro de IV do composto **2** em pastilha de KBr.

O espectro de RMN de <sup>13</sup>C, em acetona como solvente, apresentou 9 sinais correspondentes aos carbonos presentes na molécula. Em  $\delta$  116,7 ppm e  $\delta$  115,96 ppm verificou-se os sinais correspondentes aos carbonos dos grupos nitrila e em  $\delta$  40,09 ppm o sinal referente aos carbonos alifáticos do grupo dimetilamino (**Figura 18**). Os sinais em  $\delta$  155,48 ppm,  $\delta$  134,49 ppm,  $\delta$  120,07 ppm e  $\delta$  112,54 ppm são referentes aos carbonos do anel aromático.



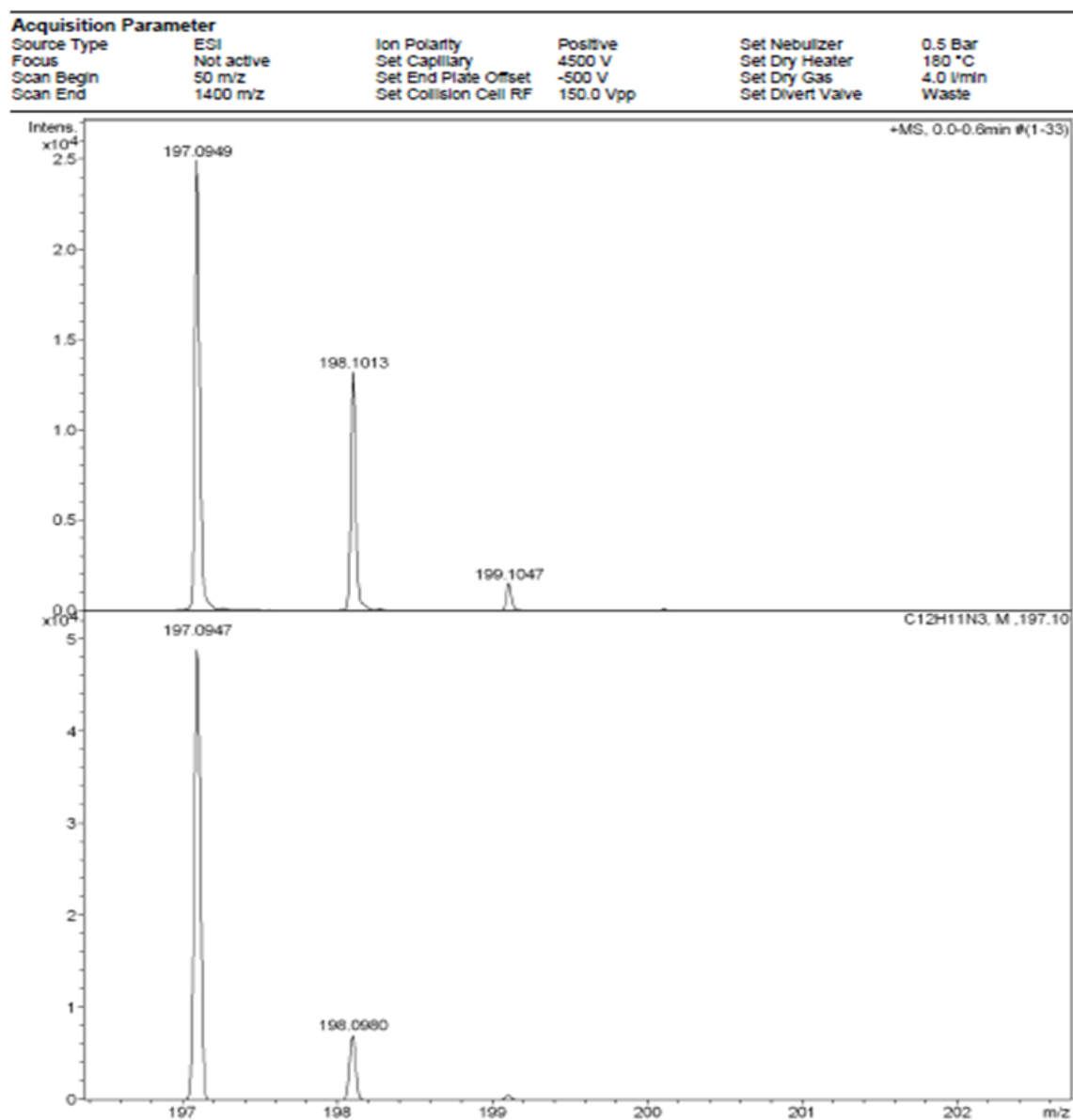
**Figura 18.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) do composto **2** em acetona deuterada.

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , em acetona deuterada como solvente, confirma a estrutura do composto por apresentar em  $\delta$  7,82 ppm um simpleto referente ao hidrogênio ligado ao grupo C=C fora do anel, em  $\delta$  7,89 ppm e  $\delta$  6,85 ppm dois dupletos referentes aos hidrogênios do anel aromático e em  $\delta$  3,17 ppm o simpleto referente aos hidrogênios dos grupos metilas (**Figura 19**).



**Figura 19.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz) do composto **2** em acetona deuterada.

Foi realizado o espectro de massas de alta resolução, utilizando fonte de ionização por *electrospray* em modo positivo (ESI(+)) e observou-se o pico correspondente à massa do composto **2** [M]<sup>+</sup>, *m/z*: 197,0949 sendo este valor aproximado ao teórico, [M]<sup>+</sup>, *m/z*: 197,0947 (**Figura 20**).

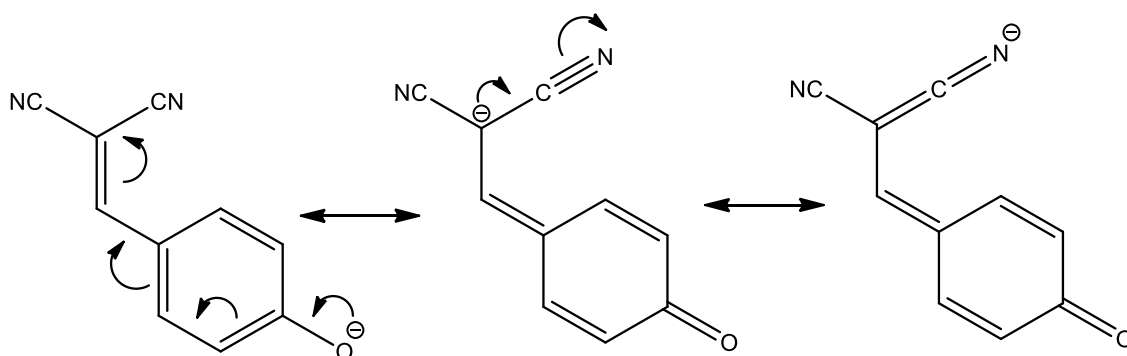


**Figura 20.** Espectro de massas de alta resolução do composto **2** utilizando fonte ESI(+). Experimental (acima) e teórico (abaixo).

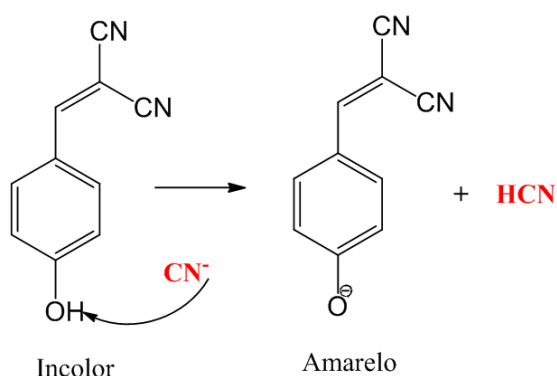
## 5.1 Quimiossensor baseado em reações ácido-base

O composto **1** foi estudado como quimiossensor cromogênico aniônico, considerando-se o potencial de ânions básicos para reagir com a hidroxila presente na molécula, em uma reação do tipo ácido-base. A interação do ânion com a hidroxila proporciona uma mudança de coloração que sinaliza a presença do analito, através de uma mudança de coloração.

Nos dois solventes estudados, acetonitrila e água, o composto **1a** não apresenta coloração. Quando na presença do  $\text{CN}^-$  passa a ter uma coloração amarela, devido à desprotonação do grupo OH, o que faz com que passe a ocorrer uma conjugação eletrônica, observado na **Figura 21**. A reação do  $\text{CN}^-$  ocorre conforme a **Figura 22**.

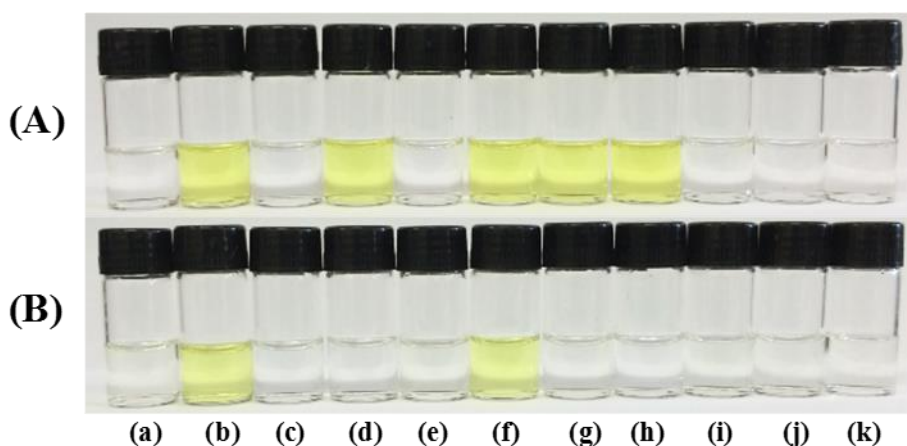


**Figura 21.** Conjugação eletrônica da espécie **1b**.



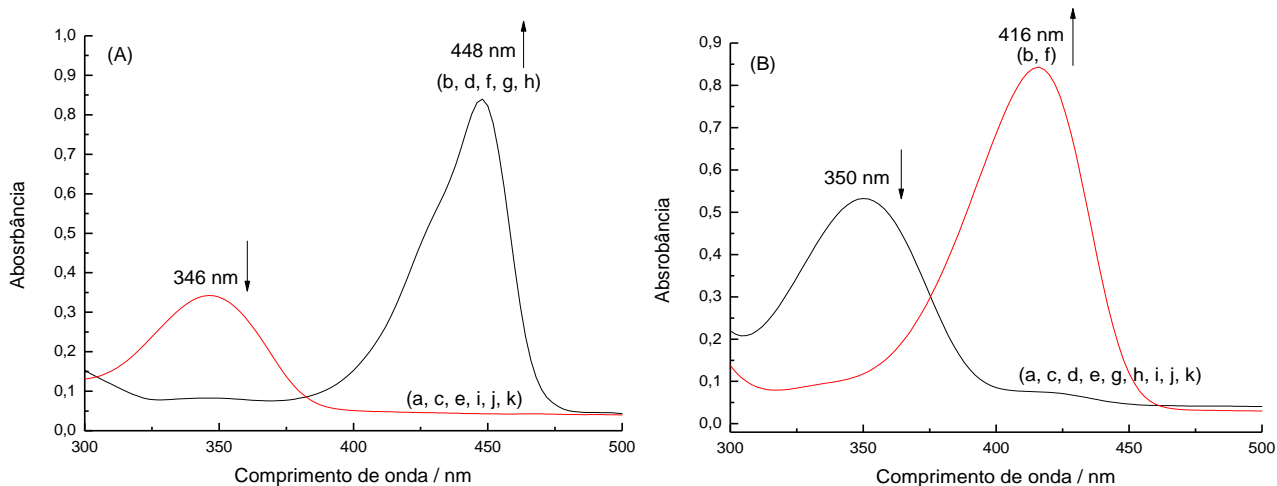
**Figura 22.** Reação do  $\text{CN}^-$  com o composto **1a** para gerar a espécie **1b**.

Foi preparada uma solução do composto **1a**, em acetonitrila e também em água, e adicionado diferentes ânions ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ ) como sais de tetra-*n*-butilamônio. Em meio orgânico observou-se a mudança de coloração na presença dos ânions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e  $\text{F}^-$  (**Figura 23A**). Já em meio aquoso, o composto foi seletivo para o  $\text{CN}^-$ , conforme a **Figura 23B**. A seletividade do composto **1a** em água pode ser explicado considerando as energias de hidratação dos ânions testados, sendo que as energias de  $\text{F}^-$  ( $-465 \text{ kJ mol}^{-1}$ ),  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ( $-365 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $-465 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) são elevadas em comparação com o de  $\text{CN}^-$  ( $-495 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>34</sup> Assim, o  $\text{CN}^-$  é o ânion menos hidratado e pode reagir mais facilmente com o composto **1a**, na reação ácido-base, desprotonando o grupo OH.



**Figura 23.** Soluções de: **1a** (a), **1b** (b), e **1a** na presença de (c)  $\text{HSO}_4^-$ , (d)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , (e)  $\text{NO}_3^-$ , (f)  $\text{CN}^-$ , (g)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , (h)  $\text{F}^-$ , (i)  $\text{Cl}^-$ , (j)  $\text{Br}^-$  e (k)  $\text{I}^-$  em **(A)** acetonitrila e **(B)** água. A concentração de cada ânion foi de  $6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e a do composto **1a** em acetonitrila e em água foi de  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.

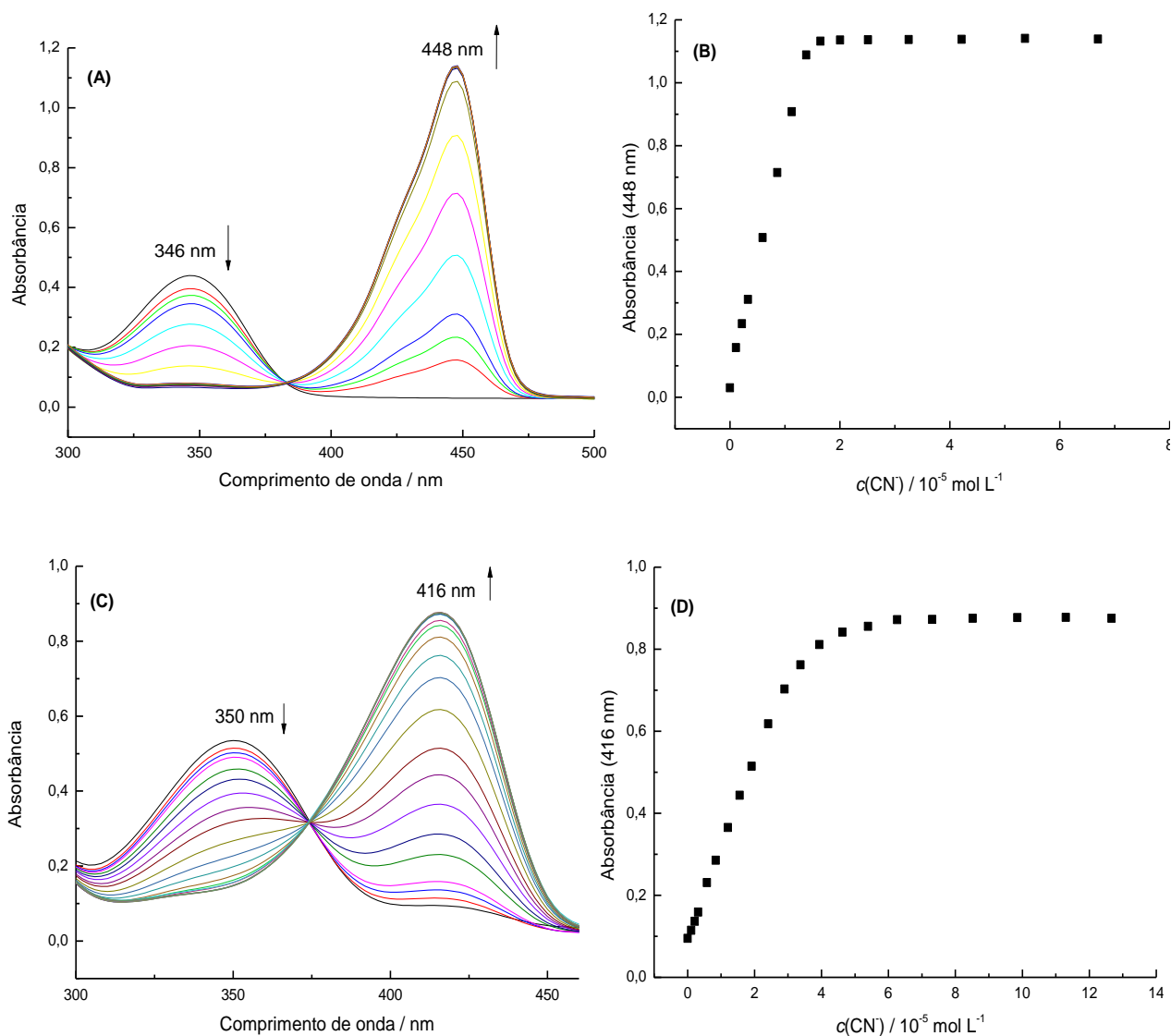
Foram realizados estudos usando-se a técnica de espectrofotometria de UV-vis nos dois solventes. Em acetonitrila o composto **1a** apresenta uma banda com  $\lambda_{\text{max}}$  em 346 nm, e na presença de alguns ânions ocorre o desaparecimento desta banda e o surgimento da banda com  $\lambda_{\text{max}}$  em 448 nm. Em meio aquoso o composto apresenta uma banda com  $\lambda_{\text{max}}$  em 350 nm e ao sofrer desprotonação essa banda desaparece simultaneamente com o aparecimento de outra banda com um  $\lambda_{\text{max}}$  em 416 nm (**Figura 24**).



**Figura 24.** Espectros de UV-vis das soluções de: **1a** (a), **1b** (b) e **1a** na presença de (c)  $\text{HSO}_4^-$ , (d)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , (e)  $\text{NO}_3^-$ , (f)  $\text{CN}^-$ , (g)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , (h)  $\text{F}^-$ , (i)  $\text{Cl}^-$ , (j)  $\text{Br}^-$  e (k)  $\text{I}^-$  em acetonitrila (**A**) e em água (**B**). A concentração de cada ânion foi de  $6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e para o composto **1a** em acetonitrila e em água foi de  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.

Foi titulado o composto **1a**, em meio orgânico e em meio aquoso, com quantidades crescentes de  $\text{CN}^-$ . Em acetonitrila observou-se o desaparecimento da banda em  $\lambda_{\text{max}} = 346 \text{ nm}$  e o surgimento de outra banda em  $\lambda_{\text{max}} = 448 \text{ nm}$  (**Figura 25A**). O ponto isobéstico em  $382 \text{ nm}$  sugere que há presença das duas espécies em equilíbrio, a espécie protonada e a desprotonada. A curva de titulação correspondente (**Figura 25B**) apresentou um comportamento típico para uma estequiometria do composto **1a**: $\text{CN}^-$  do tipo 1:2. O LOD encontrado para o  $\text{CN}^-$  foi de  $3,56 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e o LOQ foi de  $1,19 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Em água, com a adição do ânion observou-se o desaparecimento da banda com  $\lambda_{\text{max}}$  em  $350 \text{ nm}$  e o surgimento da banda com  $\lambda_{\text{max}}$  em  $416 \text{ nm}$  (**Figura 25C**). O ponto isobéstico em  $374 \text{ nm}$  sugere que há presença das duas espécies em equilíbrio. A curva de titulação foi aplicada para o  $\lambda_{\text{max}} = 416 \text{ nm}$  e apresentou um comportamento típico para uma estequiometria do composto **1a**: $\text{CN}^-$  do tipo 1:2. Em concentrações do ânion mais elevadas ocorre a adição nucleofílica do  $\text{CN}^-$  à dupla  $\text{C}=\text{C}$  fora no anel aromático. O LOD encontrado para o  $\text{CN}^-$  foi de  $3,96 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e o LOQ foi de  $1,32 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  (**Figura 25D**).





**Figura 25.** Influência da adição de quantidades de CN<sup>-</sup> sobre o espectro de UV-vis a 25 °C do composto **1a** em CH<sub>3</sub>CN **(A)** e sua correspondente curva de titulação em 448 nm **(B)** e em água **(C)** e sua correspondente curva de titulação em 416 nm **(D)**. A concentração de **1a** em CH<sub>3</sub>CN foi de 1,0×10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> e em água igual a 2,0×10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>.

Com a obtenção do gráfico das curvas de titulação, os dados experimentais foram ajustados com a utilização da equação:

$$\text{Abs} = [\text{Abs}_0 + \text{Abs}_{12}K_{12}(\text{C}_{\text{A}^-})^2] / [1 + K_{12}(\text{C}_{\text{A}^-})^2] \quad (3)$$

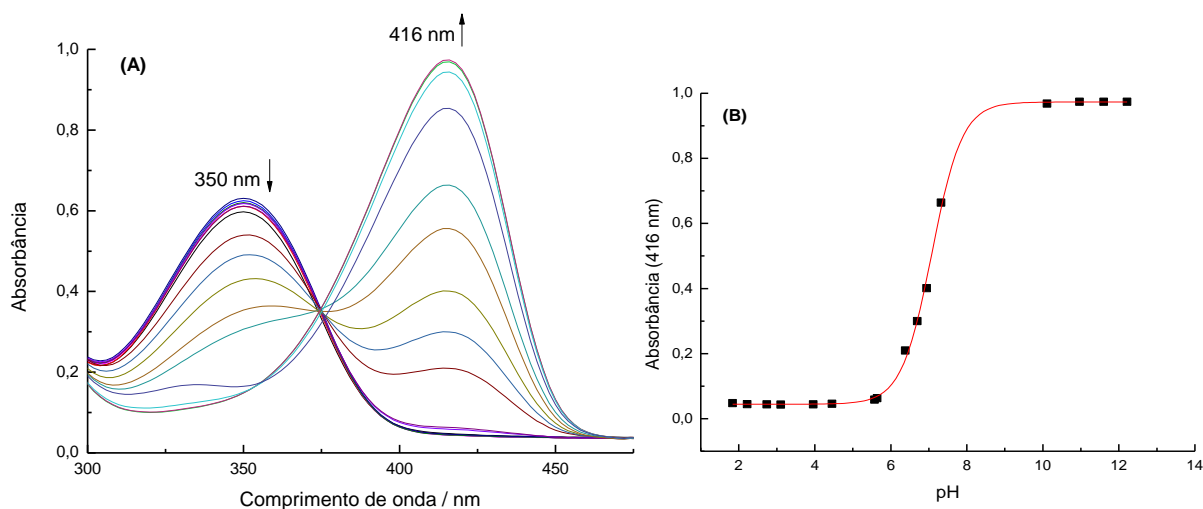
Nessa equação,  $Abs$  é o valor de absorvância após cada adição do ânion,  $Abs_0$  é a absorvância inicial sem ânion adicionado,  $Abs_{12}$  é o valor máximo de absorvância obtido pela adição do ânion considerando-se a estequiometria quimiossensor:ânion 1:2,  $C_{A^-}$  é a concentração do ânion em cada adição e  $K_{12}$  é a constante de ligação. Com o ajuste dos dados experimentais por meio da equação (1) foi possível calcular a constante de ligação  $K_{12}$ .

	Condição experimental	Ânion	$K_{12}/ (L mol^{-1})$	S.D.
<b>1a</b>	Acetonitrila	$CN^-$	$(2,26 \pm 0,4) \times 10^{10}$	$5,9 \times 10^{-2}$
<b>1a</b>	Água	$CN^-$	$(2,81 \pm 0,2) \times 10^9$	$2,1 \times 10^{-2}$

**Tabela 1.** Constantes de equilíbrio a 25 °C para **1a** com  $CN^-$ .<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Dados experimentais usando a equação (3); S.D.: desvio padrão;  $K_{12}$ : constante de equilíbrio.

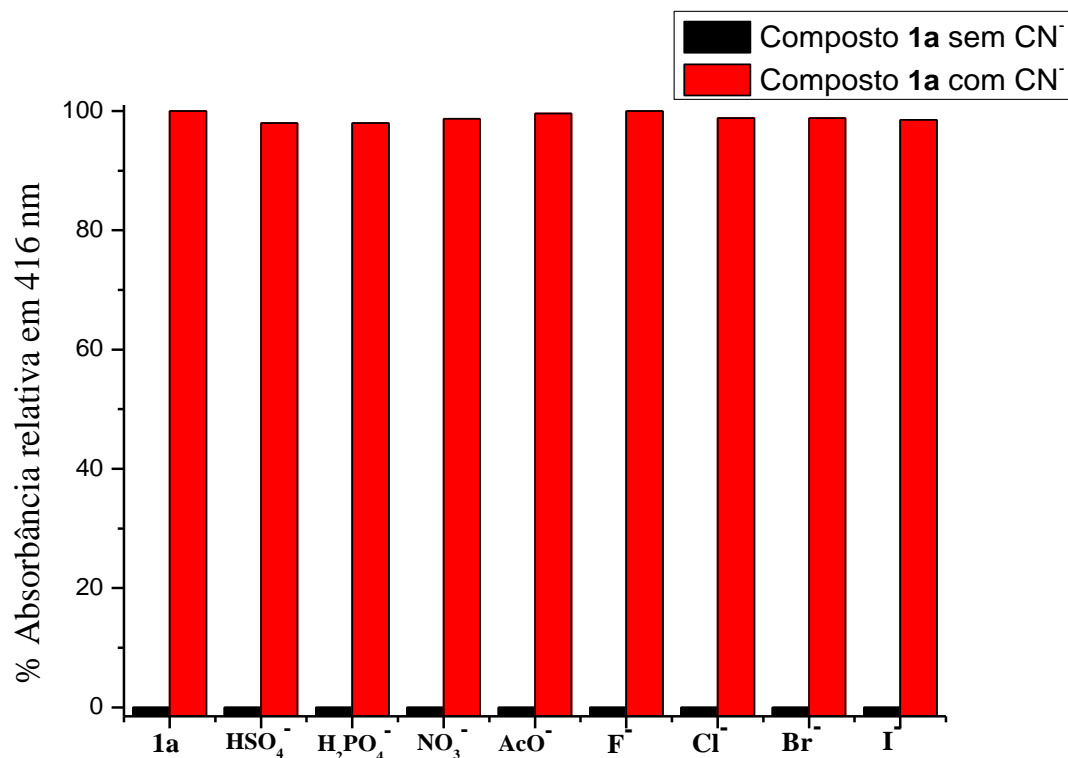
A **Figura 26A** mostra a absorvância em função do pH utilizado para determinar o valor de  $pK_a$  para o composto **1a** em meio aquoso. Observou-se que a cor e os espectros de UV-vis desta solução foram similares ao produto da reação do composto **1a** com adição de quantidades crescentes de  $CN^-$  (**Figura 25C**). Assim, em meio mais básico o ânion  $OH^-$  pode competir com o ânion  $CN^-$ . O valor de  $pK_a$  do composto **1a** em água foi estimado em  $7,08 \pm 0,02$  (**Figura 26B**). O valor do  $pK_a$  do HCN em água é de  $9,31^{35}$  assim sendo, o  $CN^-$  é capaz de realizar a desprotonação do composto **1a**, pois sua base conjugada é suficientemente forte para que isso ocorra.



**Figura 26.** (A) Espectros de UV-vis para o composto **1a** em valores crescentes de pH. (B) Valores de absorbância para **1a** a 416 nm em função do pH. Os dados experimentais foram ajustados usando uma equação sigmoidal para fornecer um valor de  $pK_a$  de  $7,08 \pm 0,02$  ( $r^2 = 0,9989$ ).

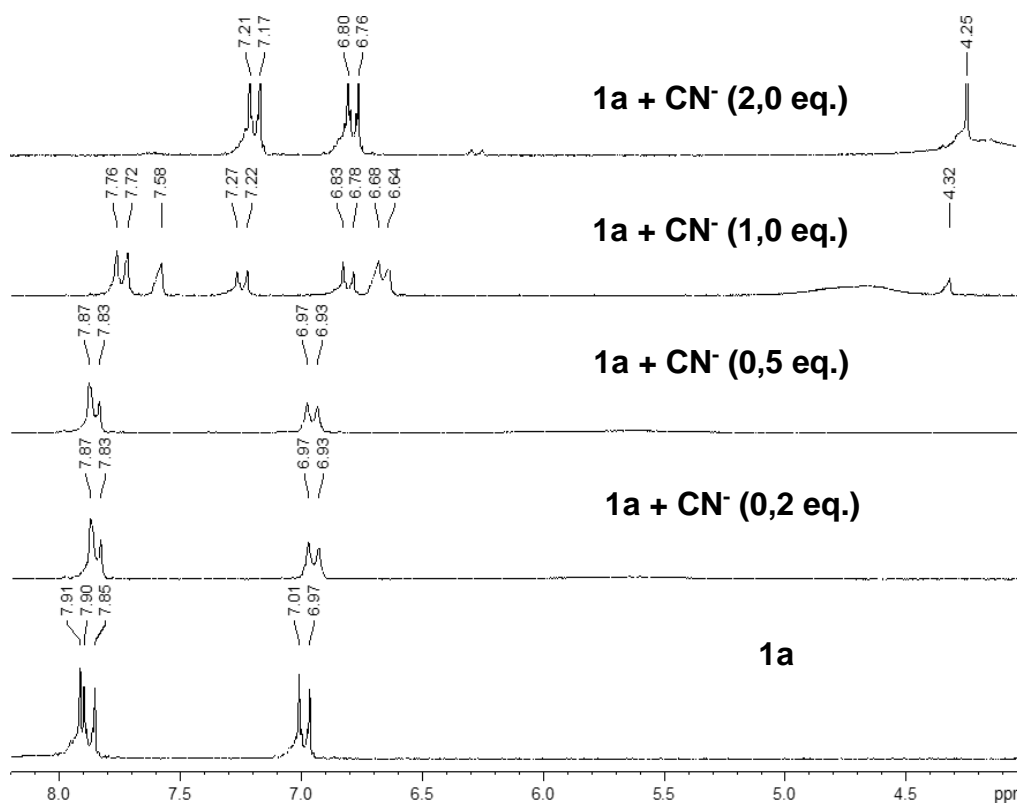
O uso de um quimiossensor possui a vantagem de ser reutilizável, pois a reação ácido-base é reversível. Assim, após a reação com o ânion o composto **1a** pode ser protonado novamente com a adição de ácido. Entretanto, há limitações do uso do composto **1a** conforme o pH de uma solução: em meio fortemente ácido, a detecção de  $CN^-$  é prejudicada pois o ânion  $CN^-$  é protonado na forma de HCN e a reação com o quimiossensor é dificultada. Em meio mais básico ocorre a competição do  $OH^-$  com o  $CN^-$ . Em solução com excesso de  $CN^-$  ocorrerá, além da reação ácido-base, o ataque nucleofílico do  $CN^-$  sobre a ligação C=C fora do anel aromático. Apenas a reação ácido-base é desejável, pois é a que sinaliza a reação com o  $CN^-$ . A quebra da ligação C=C fora do anel interrompe a conjugação eletrônica da molécula, o que a torna incolor, assim como a solução do composto **1a** quando protonado, não sendo observado nenhuma mudança detectável na região do UV-vis.

O composto **1a** foi testado na presença dos ânions estudados em meio aquoso, para verificar a influência do  $CN^-$  presente na solução de cada ânion e pode-se verificar que não há influência destes ânions para a detecção de  $CN^-$  (Figura 27), evidenciando que o sistema é um quimiossensor cromogênico seletivo para o ânion  $CN^-$ .



**Figura 27.** Absorbância relativa do composto **1a** na presença de ânions em água.

A **Figura 28** mostra o espectro de RMN de <sup>1</sup>H do composto **1a** em CD<sub>3</sub>CN, mostrando alterações nos deslocamentos químicos com a adição do CN<sup>-</sup>. Fez-se o espectro, primeiramente, sem a presença do CN<sup>-</sup> e posteriormente com a presença de CN<sup>-</sup> em diferentes concentrações. O ataque do CN<sup>-</sup> ao quimiossensor abstrai o H do grupo OH presente no composto **1a** e não é observado alterações significativas nos espectros até a adição de 0,5 equivalente de CN<sup>-</sup>. Após a adição de 1 equivalente do ânion, ocorre o surgimento de outras bandas, mostrando que ocorre outra reação do CN<sup>-</sup> com o quimiossensor, que é melhor observada quando 2 equivalentes de CN<sup>-</sup> são adicionados, onde ocorre o ataque nucleofílico do CN<sup>-</sup> na dupla ligação dos carbonos fora do anel aromático. Inicialmente, em  $\delta$  7,85 ppm o simpleto referente ao hidrogênio ligado ao grupo C=C fora do anel. Após a adição de 2 equivalentes do ânion, o simpleto se encontra em  $\delta$  4,25 ppm.

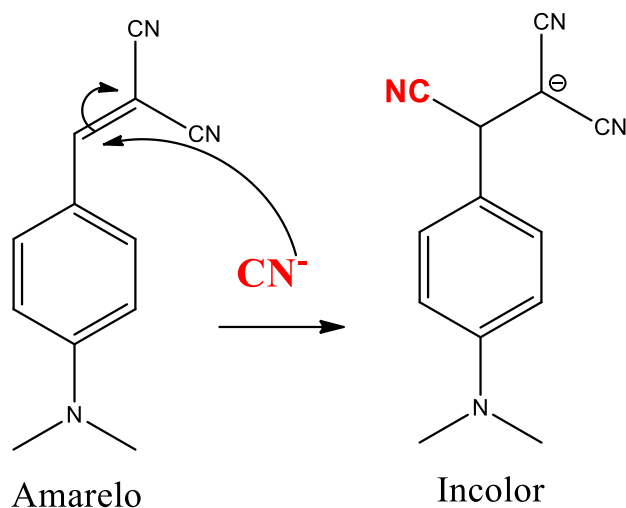


**Figura 28.** Influência da adição de diferentes equivalentes de CN<sup>-</sup> no conjunto de espectros de RMN de <sup>1</sup>H (200 MHz) do composto **1a** ( $4 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>) em CD<sub>3</sub>CN.

## 5.2 Quimiodosímetro para espécies aniônicas

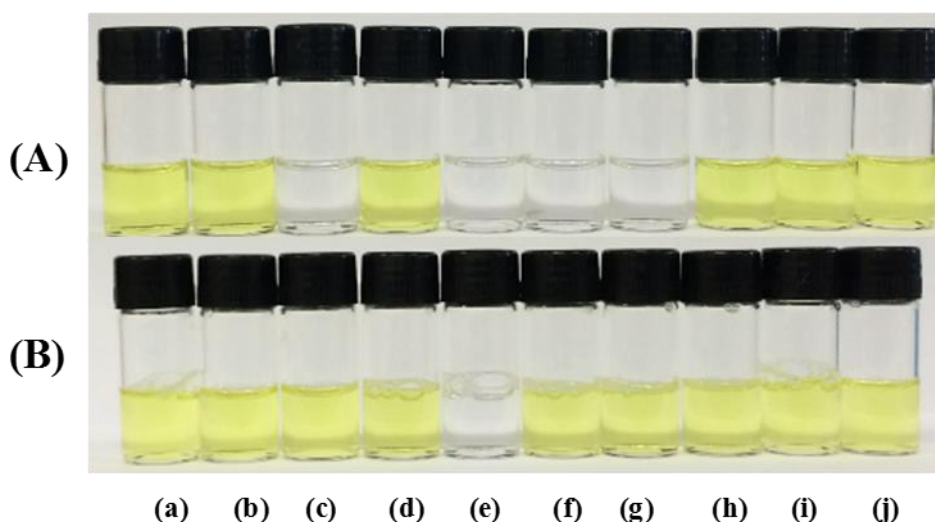
O composto **2** foi estudado como quimiodosímetro cromogênico aniônico, considerando-se o potencial de ânions básicos para atacar o centro nucleofílico da molécula, em uma reação de adição nucleofílica. A interação do ânion com a dupla ligação proporciona uma mudança de coloração que sinaliza a presença do analito.

Nos dois solventes estudados, acetonitrila e água na presença de CTAB, o composto **2** apresenta coloração amarela. Quando na presença do CN<sup>-</sup> a solução passa a ser incolor, devido ao ataque do ânion à dupla ligação, o que leva a conjugação eletrônica existente entre as porções elétron-doadora e elétron-aceitadora a ser interrompida, conforme mostra a **Figura 29**.



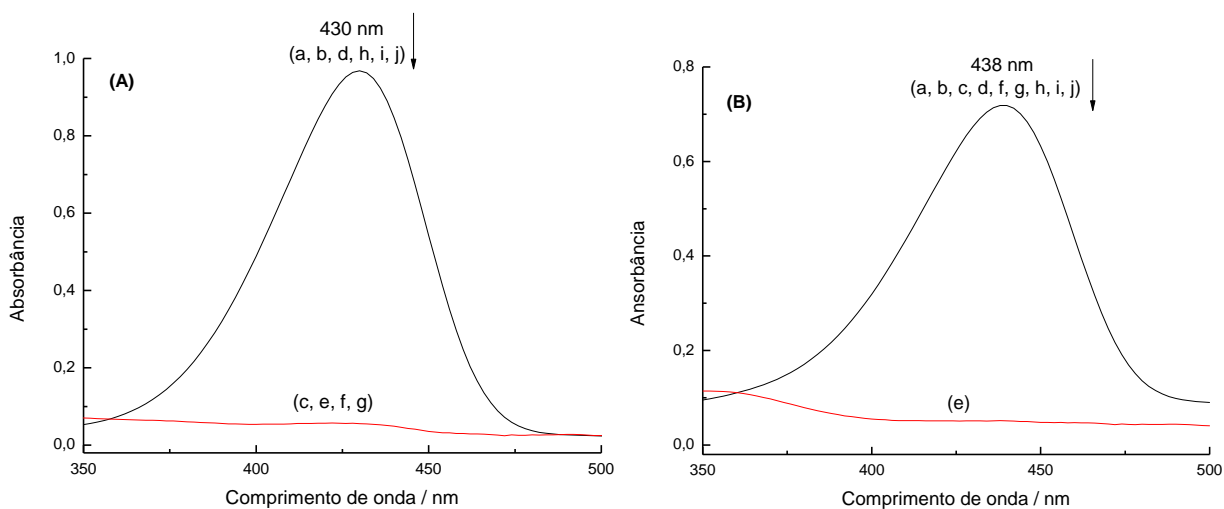
**Figura 29.** Reação do  $\text{CN}^-$  com o composto **2**.

Foi preparada uma solução do composto **2** em  $\text{CH}_3\text{CN}$  e foram adicionados diferentes ânions, conforme mostra a **Figura 30**. Observou-se a mudança de coloração na presença dos ânions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e  $\text{F}^-$  (**Figura 30A**). O composto também foi testado para outro solvente, água na presença do surfactante CTAB ( $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), e observou-se que houve seletividade para o  $\text{CN}^-$  (**Figura 30B**). O composto **2** não solubilizou completamente em água e a adição do surfactante CTAB foi necessária para que ocorresse a solubilização completa do composto. A CMC para o CTAB varia entre  $0,9\text{--}1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , mas a concentração utilizada de surfactante foi de  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  para garantir a completa solubilização do composto **2** em solução. Deve ser considerado aqui que Li *et al.*<sup>14</sup> estudaram este mesmo composto anteriormente para a detecção de  $\text{CN}^-$ , mas não haviam feito o estudo em água, muito provavelmente porque também se depararam com o problema da insolubilidade do composto em água pura. Assim, o uso do surfactante representa uma maneira simples de se solubilizar o composto em água a fim de utilizá-lo na detecção de  $\text{CN}^-$ .



**Figura 30.** Soluções de **2** na ausência (a) e na presença de (b)  $\text{HSO}_4^-$ , (c)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , (d)  $\text{NO}_3^-$ , (e)  $\text{CN}^-$ , (f)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , (g)  $\text{F}^-$ , (h)  $\text{Cl}^-$ , (i)  $\text{Br}^-$ , (j)  $\text{I}^-$  em **(A)** acetonitrila e **(B)** água e CTAB ( $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). A concentração de cada ânion foi de  $6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e do corante foi igual a  $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

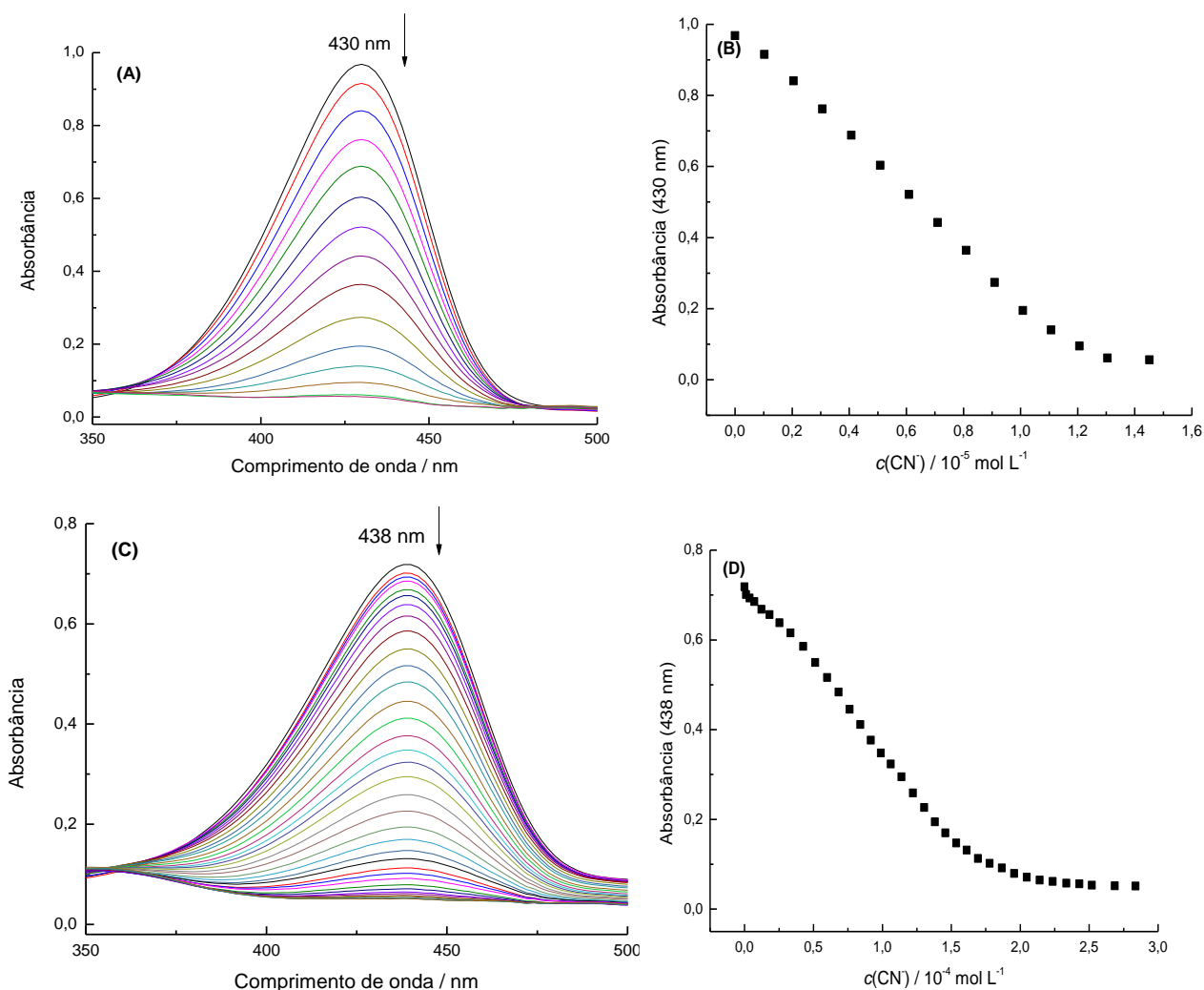
A partir de cada solução, foi realizado o espectro de UV-vis do composto **2** nos dois solventes. O composto **2** apresenta uma banda com  $\lambda_{\text{max}}$  em 430 nm em acetonitrila e  $\lambda_{\text{max}}$  em 438 nm em água. Na presença de alguns ânions ocorre o desaparecimento destas bandas (**Figura 31**).



**Figura 31.** Espectros de UV-vis das soluções de **2** na ausência (a) e na presença de (b)  $\text{HSO}_4^-$ , (c)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , (d)  $\text{NO}_3^-$ , (e)  $\text{CN}^-$ , (f)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , (g)  $\text{F}^-$ , (h)  $\text{Cl}^-$ , (i)  $\text{Br}^-$  e (j)  $\text{I}^-$  em **(A)** acetonitrila e **(B)** água com CTAB ( $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). A concentração de cada ânion foi de  $6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e a do corante em acetonitrila e em água foi igual a  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.

Foi realizada a titulação do composto, nos dois solventes, com quantidade crescente de  $\text{CN}^-$ . Com a adição do ânion observou-se o desaparecimento da banda com  $\lambda_{\text{max}}$  em 430 e 438 nm. A curva de titulação foi

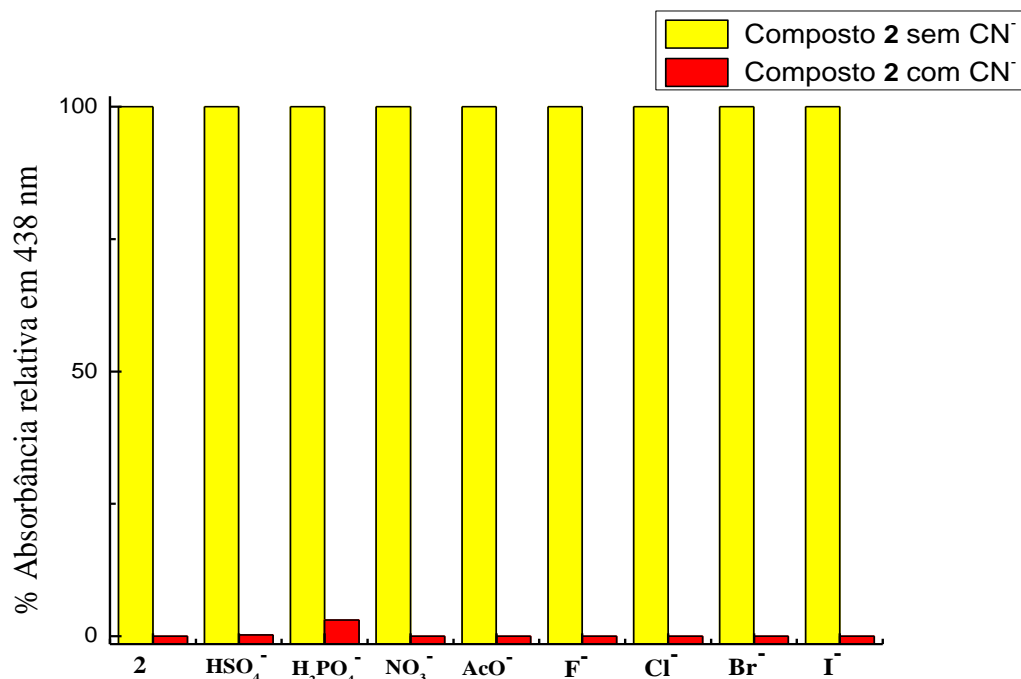
aplicada para o  $\lambda_{\max}$ . A concentração final de  $\text{CN}^-$  foi de  $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  para a titulação em acetonitrila e  $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  para a titulação em água. O LOD encontrado para o  $\text{CN}^-$  foi de  $2,54 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e o LOQ foi de  $8,48 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  em acetonitrila (**Figura 32B**). Em meio aquoso na presença de CTAB, o LOD encontrado para o  $\text{CN}^-$  foi de  $1,55 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e o LOQ foi de  $5,15 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  (**Figura 32D**).



**Figura 32.** Influência da adição de quantidades de  $\text{CN}^-$  sobre o espectro de UV-vis a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  do composto **2** em  $\text{CH}_3\text{CN}$  (**A**), com sua correspondente curva de titulação em  $430 \text{ nm}$  (**B**) e (**C**) em água contendo CTAB ( $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), com sua correspondente curva de titulação em  $438 \text{ nm}$  (**D**). A concentração do composto **2** em  $\text{CH}_3\text{CN}$  foi de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e em água foi de  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

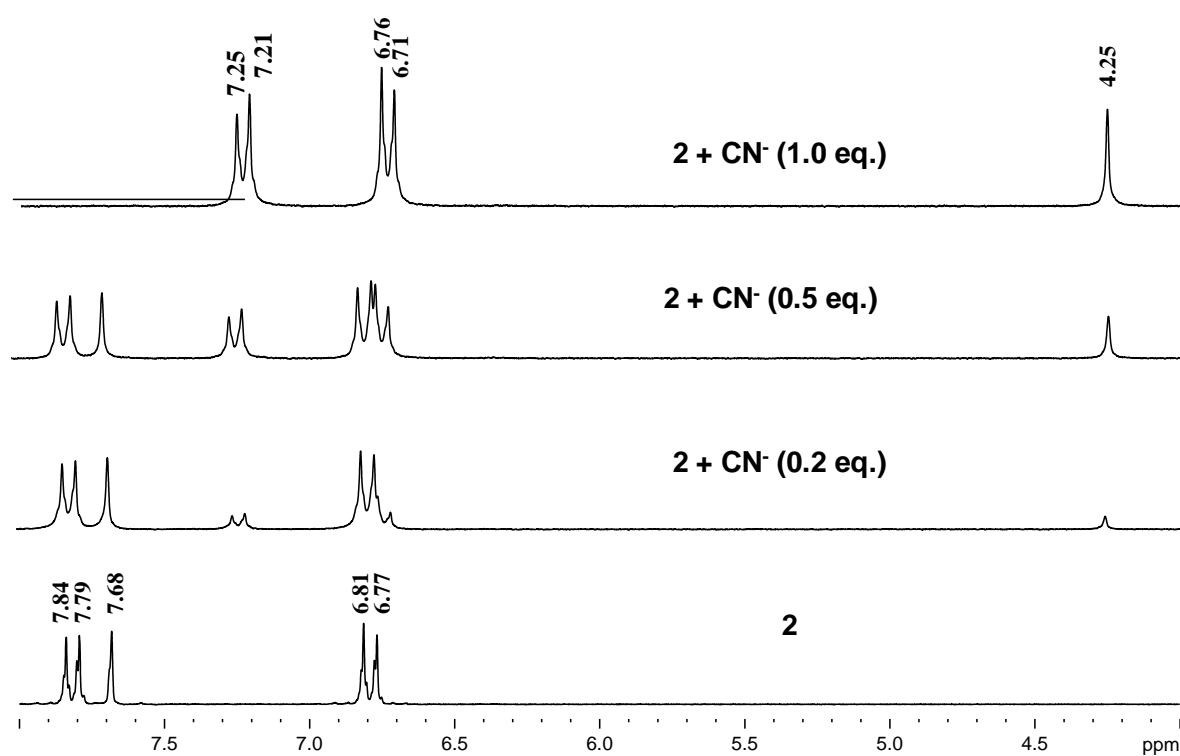
O composto **2** foi testado na presença dos ânions estudados em meio aquoso na presença de CTAB, para verificar a influência do  $\text{CN}^-$  presente na solução de cada ânion (**Figura 33**). Pode-se verificar que não há influência significativa destes ânions para a detecção de  $\text{CN}^-$ , evidenciando que o sistema é um quimiosímetro seletivo para o  $\text{CN}^-$ .





**Figura 33.** Influência dos ânions na detecção de CN<sup>-</sup> pelo composto **2** em água.

A **Figura 34** mostra o espectro de RMN de <sup>1</sup>H do composto **2** em DMSO-d<sub>6</sub>, mostrando alterações nos deslocamentos químicos com a adição do ânion CN<sup>-</sup>. Fez-se o espectro, primeiramente, sem a presença do CN<sup>-</sup> e posteriormente com a presença de CN<sup>-</sup> em diferentes concentrações. Após a adição de 1 equivalente do ânion, o simpleto em  $\delta$  7,68 ppm referente ao hidrogênio ligado aos carbonos da dupla ligação fora do anel aromático, desaparece, e aparece um simpleto em  $\delta$  4,25 ppm. Isso está de acordo com a reação proposta do quimiodosímetro com o CN<sup>-</sup>, mostrado na **Figura 29**, onde ocorre o ataque nucleofílico do CN<sup>-</sup> sobre a dupla ligação dos carbonos fora do anel aromático. A estequiometria da reação foi de 1 equivalente do composto **2** que reage com 1 equivalente de CN<sup>-</sup>.



**Figura 34.** Influência da adição de diferentes equivalentes de  $\text{CN}^-$  no conjunto de espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) do composto **2** ( $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) em  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

## 6 Conclusões

Os compostos sintetizados **1a** e **2** apresentaram bons rendimentos e foram de fácil execução, além de ser uma técnica com baixo custo de reagentes e de pouca geração de resíduos tóxicos, pois a técnica se baseia em princípios de química verde, com o uso de solvente aquoso (água e etanol).

O estudo do composto **1a** para atuar como um quimiossensor foi satisfatório, pois foi seletivo para o  $\text{CN}^-$ , em meio aquoso, sinalizando a reação com a mudança de coloração, que inicialmente é incolor e passa para uma solução amarela. Isso ocorre devido à presença de conjugação eletrônica no composto **1a** quando desprotonado.

Para o composto **2**, a estratégia de uso como um quimiossímulo também foi satisfatória, pois foi seletivo para o  $\text{CN}^-$ , em meio aquoso micelar. Nessa reação a ligação do  $\text{CN}^-$  com o composto **2** é irreversível e a sinalização do dispositivo ocorre com a mudança de coloração, que inicialmente é amarela, para tornar-se incolor na presença de  $\text{CN}^-$ . O meio micelar foi fundamental para a solubilização do composto nesse meio e contribuiu na melhoria das análises espectrofotométricas. Dessa forma, foi possível aprimorar a técnica encontrada na literatura para o composto **2**, sendo que foi possível utilizar o dispositivo para a detecção de  $\text{CN}^-$  em meio puramente aquoso, sem adição de solvente orgânico.

Entre todos os ânions estudados não houve interferência para a detecção do  $\text{CN}^-$ , com a exceção do composto **1a**, pois em meio básico o ânion  $\text{OH}^-$  irá competir com o  $\text{CN}^-$  na reação ácido-base com o quimiossensor.

A preocupação com a detecção de  $\text{CN}^-$  ocorre devido a ele ser dificilmente degradado na natureza e apresentar um alto grau de toxicidade. A detecção em meio aquoso dos compostos **1a** e **2** pode ser interessante para verificar a presença do ânion em água potável, por exemplo. A OMS considera que a concentração máxima de  $\text{CN}^-$  na água potável deve ser  $7,0 \times 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$ . Os valores obtidos de LOQ para o composto **1a** foi de  $3,43 \times 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$  e para o composto **2** foi de  $1,34 \times 10^{-4} \text{ g L}^{-1}$ . Assim, os dispositivos podem ser utilizados para a determinação de  $\text{CN}^-$  em água potável, sendo que o composto **1a** apresentou maior sensibilidade na detecção e quantificação do ânion.

## 7 Referências Bibliográficas

- 1 MARTÍNEZ-MÁÑEZ, R.; SANCENÓN, F. Fluorogenic and chromogenic chemosensors and reagents for anions. **Chemical reviews**, v. 103, n. 11, p. 4419–4476, 2003. ISSN 0009–2665.
- 2 BOIOCCHI, M. et al. Nature of urea–fluoride interaction: incipient and definitive proton transfer. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 50, p. 16507–16514, 2004. ISSN 0002–7863.
- 3 ZELDER, F. H.; MÄNNEL-CROISÉ, C. Recent advances in the colorimetric detection of cyanide. **CHIMIA International Journal for Chemistry**, v. 63, n. 1–2, p. 58–62, 2009. ISSN 0009–4293.
- 4 GALE, P. A. Supramolecular chemistry: from complexes to complexity. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 358, n. 1766, p. 431–453, 2000. ISSN 1364–503X.
- 5 LEHN, J.-M. Supramolecular chemistry: from molecular information towards self-organization and complex matter. **Reports on progress in physics**, v. 67, n. 3, p. 249, 2004. ISSN 0034–4885.
- 6 MACHADO, V. G.; BAXTER, P. N.; LEHN, J.-M. Self-assembly in self-organized inorganic systems: a view of programmed metallosupramolecular architectures. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 12, n. 4, p. 431–462, 2001. ISSN 0103–5053.
- 7 LEHN, J.-M.; SANDERS, J. Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives. **Angewandte Chemie-English Edition**, v. 34, n. 22, p. 2563, 1995. ISSN 0570–0833.
- 8 GOUVEIA-MATOS, J. D. M. Mudanças nas cores dos extratos de flores e do repolho roxo. **Química Nova na Escola**, v. 10, p. 6–10, 1999.
- 9 ZIMMERMANN-DIMER, L. M.; MACHADO, V. G. Quimiossensores cromogênicos e fluorogênicos para a detecção de analitos aniônicos. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2134–2146, 2008.
- 10 YANG, Y. et al. Luminescent chemodosimeters for bioimaging. **Chemical reviews**, v. 113, n. 1, p. 192–270, 2012. ISSN 0009–2665.

- 11 MORAGUES, M. E.; MARTÍNEZ-MÁÑEZ, R.; SANCENÓN, F. Chromogenic and fluorogenic chemosensors and reagents for anions. A comprehensive review of the year 2009. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 5, p. 2593–2643, 2011.
- 12 KIM, S.-H. et al. The synthesis and spectral properties of a stimuli-responsive D- $\pi$ -A charge transfer dye. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 78, n. 1, p. 234–237, 2011. ISSN 1386–1425.
- 13 CHENG, X. et al. Reaction-Based Colorimetric Cyanide Chemosensors: Rapid Naked-Eye Detection and High Selectivity. **ACS applied materials & interfaces**, v. 4, n. 4, p. 2133–2138, 2012. ISSN 1944–8244.
- 14 LI, Q. et al. A colorimetric and fluorescent cyanide chemosensor based on dicyanovinyl derivatives: Utilization of the mechanism of intramolecular charge transfer blocking. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 136, p. 1047–1051, 2015. ISSN 1386–1425.
- 15 AGENCY., E. P. **Toxicological review of hydrogen cyanide and cyanide salts**. Washington, DC. 2010.
- 16 AGENCY, E. P. **Toxicological profile for cyanide**. Atlanta, Georgia 2004.
- 17 GUPTA, R. C. **Handbook of toxicology of chemical warfare agents**. Academic Press, 2015. ISBN 0128004940.
- 18 MA, J.; DASGUPTA, P. K. Recent developments in cyanide detection: a review. **Analytica chimica acta**, v. 673, n. 2, p. 117–125, 2010. ISSN 0003–2670.
- 19 SHEIBANI, H.; SALJOOGI, A. S. A high-speed and eco-friendly catalytic system for Knoevenagel condensation of aldehydes with malononitrile and ethyl cyanoacetate in aqueous media. **Heteroletters**, 2012.
- 20 ELINSON, M. N. et al. Stereoselective electrocatalytic transformation of arylidenemalononitriles and malononitrile into (1R, 5S, 6R)\*-6-aryl-2-amino-4, 4-dialkoxy-1, 5-dicyano-3-azabicyclo [3.1. 0]

- hex-2-enes. **Tetrahedron**, v. 60, n. 51, p. 11743–11749, 2004. ISSN 0040-4020.
- 21 FREEMAN, F. Chemistry of malononitrile. **Chemical reviews**, v. 69, n. 5, p. 591–624, 1969. ISSN 0009-2665.
- 22 LAUE, T.; PLAGENS, A. **Named organic reactions**. John Wiley & Sons, 2005. ISBN 0470026448.
- 23 KNOEVENAGEL, E. Ueber eine darstellungsweise der glutarsäure. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 27, n. 2, p. 2345–2346, 1894. ISSN 1099-0682.
- 24 SMITH, M. **J. March in March's Advanced Organic Chemistry**: Wiley-Interscience, NY 2001.
- 25 WEST, C. C.; HARWELL, J. H. Surfactants and subsurface remediation. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 12, p. 2324–2330, 1992. ISSN 0013-936X.
- 26 DALTIM, D. Tensoativos: química, propriedades e aplicações. **São Paulo: Blucher**, 2011.
- 27 PELIZZETTI, E.; PRAMAURO, E. Analytical applications of organized molecular assemblies. **Analytica Chimica Acta**, v. 169, p. 1–29, 1985. ISSN 0003-2670.
- 28 ELWORTHY, P. H.; FLORENCE, A. T.; MACFARLANE, C. B. **Solubilization by surface-active agents and its applications in chemistry and the biological sciences**. London: Chapman and Hall, 1968.
- 29 NOME, F.; NEVES, A.; IONESCU, L. Solution Behavior of Surfactant: theoretical and applied aspects, v. 2. **New York**, 1982.
- 30 ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T. Characteristic features of surfactants. **Surfactants and Interfacial Phenomena, Fourth Edition**, p. 1–38, 1978. ISSN 1118228928.
- 31 MUKERJEE, P.; MYSELS, K. J. **Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems**. DTIC Document. 1971

- 32 DESHMUKH, M. et al. Green approach for Knoevenagel condensation of aromatic aldehydes with active methylene group. **Synthetic Communications**, v. 42, n. 8, p. 1177–1183, 2012. ISSN 0039–7911.
- 33 ARMOUR, M.–A. **Hazardous laboratory chemicals disposal guide**. CRC press, 2003. ISBN 1420032380.
- 34 MARCUS, Y. Thermodynamics of solvation of ions. Part 5.—Gibbs free energy of hydration at 298.15 K. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 87, n. 18, p. 2995–2999, 1991.
- 35 MCMURRY, J. **Organic Chemistry**. 8th ed. Brooks/Cole, Cengage Learning, 2012.