

312

**REAÇÕES ÁCIDO-BASE ENTRE CALIX[6]ARENOS E PIRIDINAS: MEDIAÇÃO POR LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO E INFLUÊNCIA DO MEIO.** *Silma Alberton Corrêa, Francine Furtado Nachtigall (orient.) (UFRGS).*

Calixarenos são macrociclos fenólicos com acidez maior que a dos fenóis correspondentes, com valores de  $pK_a$  tipicamente menores que 5. Reagem por transferência de próton e formam complexos moleculares com aminas alifáticas. Visando seu uso em separação e detecção, nosso grupo vem estudando as interações de calix[6]arenos com piridina e derivados em meio aquoso e orgânico. Foram realizadas reações ácido-base do *p*-nitrocalix[6]areno com piridina em água, DMSO e etanol, e em acetonitrila com piridina, 2-picolina, 4-picolina e quinolina, acompanhadas através de titulação espectrofotométricas no UV-vis, observando-se o aparecimento da banda do fenolato conforme a solução de base era adicionada. As titulações em acetonitrila mostram que bases como piridina e derivados são capazes de abstrair dois prótons do *p*-nitrocalix[6]areno, e a parte curva no início da titulação sugere certa simultaneidade nas duas etapas. Em solução aquosa, mesmo com a adição de excesso de 3:1 em piridina, não ocorre uma variação substancial do espectro do calixareno. Em DMSO, o espectro de UV-vis da solução de calixareno sem a adição de base já é o característico do difenolato e não sofre alterações com a adição de piridina. Em etanol ocorre um comportamento intermediário entre água e DMSO. Os resultados mostram que, diferente de outros ácidos, o *p*-nitrocalix[6]areno é um ácido mais fraco em água e em solvente prótico, como etanol, que em solventes apróticos. Isto é interpretado como efeito da estrutura macrocíclica, com hidroxilas próximas e em posição favorável à formação de ligações de hidrogênio intramoleculares, mais eficazes na estabilização do fenolato que a solvatação. As moléculas de água competem pelas ligações de hidrogênio com as hidroxilas fenólicas, alterando a conformação do macrociclo e aproximando a acidez do calixareno à dos fenóis isolados.