

O Uso de RMN para Estudar a Relaxação da Água em Soluções de Polímeros Hidrofílicos

Fernanda do Carmo Egídio¹ (PG)*, Edvaldo Sabadini² (PQ), Fred Yukio Fujiwara² (PQ).

* fcegidio@iqm.unicamp.br

¹Instituto de Química -Universidade Estadual de Campinas - CP 6154 - CEP 13084-862 - Campinas, SP.

Palavras Chave: polímeros hidrofílicos, ligação de hidrogênio, relaxação.

Introdução

O tempo de relaxação transversal, T_2 , do solvente é muito sensível à interação com o soluto. A presença de um soluto diminui o T_2 das moléculas de solvente diretamente ligadas a ele, pois a dinâmica molecular do solvente é restringida. A diferença de ambiente químico experimentado pelos hidrogênios da água que solvata os solutos, em relação àqueles do seio da fase aquosa, faz com que a cinética de relaxação transversal dos hidrogênios da água seja alterada.¹

Moléculas que apresentam grupos OH, quando em solução, afetam a relaxação magnética do solvente (água) devido à disponibilidade de todos ou de alguns dos hidrogênios hidroxílicos realizarem troca química com hidrogênios da água. A troca rápida entre os hidrogênios é o principal mecanismo que afetam a relaxação transversal em sistemas de carboidratos.²

Nesse trabalho, estudamos os efeitos da formação de ligações de hidrogênio intramoleculares sobre a taxa de relaxação transversal, R_2 (recíproco de T_2) das moléculas de água em soluções aquosas de polímeros hidrofílicos. Essas ligações diminuem o número de hidrogênios disponíveis para troca química, não alterando, significativamente, a taxa de relaxação transversal da água, mesmo com o aumento da concentração de polímero.

Resultados e Discussão

Em um sistema onde ocorra troca rápida entre as moléculas de solvente, livres e ligadas, o tempo de relaxação é descrito pelo T_2 médio, e R_2 tem uma dependência linear com a concentração do soluto.³

O poli(etileno glicol), PEG, possui apenas hidroxilas nas extremidades da cadeia. Essas hidroxilas podem formar ligações de hidrogênio intramoleculares, não alterando R_2 da água, cujo valor para água pura é $0,4 \text{ s}^{-1}$ (Figura 1). Entretanto, o PEG 200 g mol^{-1} não deve formar essas ligações, como mostram os resultados, provavelmente, por não possuir geometria favorável para estabelecê-las.

Comportamento semelhante foi observado para outros polímeros hidrofílicos. O poli(etileno glicol) dimetil éter, PEGdME, e o poli(vinilpirrolidona), PVP, não apresentam hidroxilas em suas moléculas e, portanto, não alteram o valor de R_2 da água. O PVA,
31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

poli(álcool vinílico), rico em grupos hidroxilas, afeta intensamente a relaxação da água. No entanto, observou-se que a intensidade do efeito é menor, devido a diminuição do número de grupos OH envolvidos em ligações intramoleculares. Dessa forma, apenas uma fração dessas hidroxilas está disponível para a troca química.

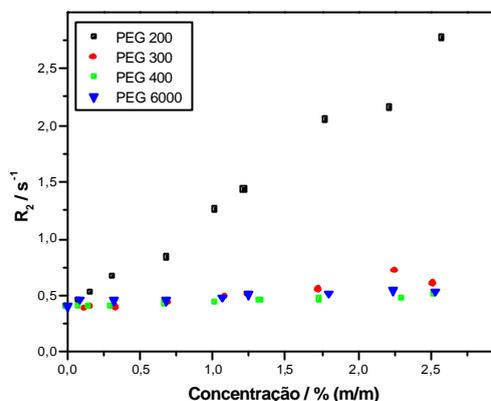


Figura 1. Taxa de relaxação da água em soluções de PEG 200, 300, 400 e 6000 g mol^{-1} .

Conclusões

A presença de grupos hidroxilas em polímeros hidrofílicos afeta diretamente a relaxação da água, quando em solução, devido à troca química entre seus hidrogênios.

A formação de ligações de hidrogênio intramoleculares entre os grupos hidroxila restringe o número de hidrogênios capazes de realizar a troca com o solvente, refletindo em menores valores de R_2 da água.

Agradecimentos

Ao CNPq, pelo suporte financeiro.

¹ Sabadini, E.; Egídio, F. C.; Fujiwara, F. Y.; Cosgrove, T. *J. Phys. Chem.* **2008** (no prelo)

² Hills, B. P.; Takacs, S. F.; Belton, P. S. *Mol. Phys.* **1989**, *67*, 918.