

Estudo sobre a formação de agregados supramoleculares em líquidos iônicos imidazólios funcionalizados por ressonância magnética nuclear

Alberto A. R. Mota*¹ (PG), Claudia C. Gatto (PQ), Cláudia J. do Nascimento (PQ), Brenno A. D. Neto¹ (PQ)

albertomotabr@gmail.com

¹Laboratório de Química Medicinal e Tecnológica (LaQuiMeT), Instituto de Química, Universidade de Brasília (IQ-UnB).

Palavras Chave: Líquidos Iônicos, RMN, interações supramoleculares.

Introdução

A utilização de técnicas de RMN para caracterização e estudos comportamentais dos líquidos iônicos (LIs) frente a solventes, interações supramoleculares e intramoleculares, além de sua elucidação molecular vem sendo utilizada desde o surgimento destas substâncias.¹

O tempo de relaxação T₁, dito relaxação longitudinal é relacionado à recuperação da distribuição de Boltzmann de equilíbrio após um pulso de radiofrequência. Este tempo é diretamente influenciado por campos magnéticos locais flutuantes, causado por sua vizinhança. A medida de T₁ é sensível a movimentos dinâmicos rápidos ligados a molécula e também relacionado com suas interações (intra)-intermoleculares. Neste trabalho é apresentado o estudo dos tempos de relaxação T₁ dos hidrogênios do LI imidazólio funcionalizado cloreto de 1-metil-3-carboximetilimidazólio em concentrações variadas.

Resultados e Discussão

Todos os experimentos da medida de T₁ foram realizados no estado líquido utilizando como solvente o D₂O e tubos de 5 mm. Para os experimentos utilizou-se um capilar selado com benzeno deuterado como referência externa (7,15 ppm) em uma temperatura constante de 25 °C. Utilizou-se um espectrômetro Varian Mercury Plus 7,05 T (300 MHz). A técnica utilizada para a medida dos tempos de relaxação foi a de inversão-recuperação, com T_{1_min} = 0,005 s e T_{1_max} = 10,00 s e T_{exp} = 30 min.

Após o assinalamento inequívoco da molécula (Figura 1), os sinais foram atribuídos de acordo com o indicado na Figura 1.

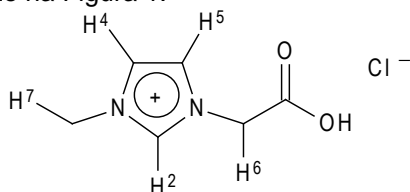


Figura 1. Estrutura do cloreto de 1-metil-3-carboximetilimidazólio e numeração dos hidrogênios. Hidrogênios homotópicos (não desenhados) têm a mesma numeração dos representados.

As medidas dos tempos de relaxação T₁ dos hidrogênios indicados, em diferentes concentrações molares, são visualizadas na Figura 2.

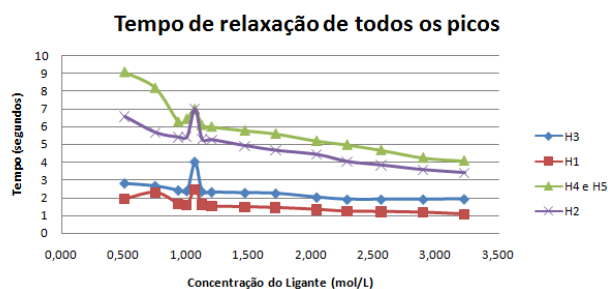


Figura 2. Tempos de relaxação T₁ em diferentes concentrações dos hidrogênios do cloreto de 1-metil-3-carboximetilimidazólio.

Pode-se observar que na concentração de $\approx 1,00$ mol·L⁻¹ há um aumento considerável do tempo de relaxação de todos os hidrogênios da estrutura e, após esta concentração, os tempos de relaxação sofrem uma diminuição significativa, permanecendo praticamente constantes, mesmo com o aumento da concentração.

Os resultados indicam que a formação de agregados supramoleculares (“números mágicos”²) a partir de uma concentração mínima é favorecida mesmo em um solvente com alta constante dielétrica, o que favoreceria a ionicidade do sistema. Com concentrações acima da mínima, a formação de agregados supramoleculares é favorecida, diminuindo a concentração de íons totalmente dissociados ou pares iônicos na solução.

Conclusões

A partir de uma concentração mínima em água deuterada são observados que agregados supramoleculares com seus “números mágicos” são preferenciais a íons livres e pares iônicos no estudo por tempos de relaxação T₁ em RMN do cloreto de 1-metil-3-carboximetilimidazólio.

Agradecimentos

Ao CNPq, FAPDF e CAPES pelo apoio financeiro.

¹ Ananikov, V. P. *Chem. Rev.* **2011**, *ASAP*, DOI: 10.1021/cr9000644.

² Gozzo, F. C.; Santos, L. S.; Augusti, R.; Consorti, C. S.; Dupont, J.; Eberlin, M. N. *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 6187-6193.