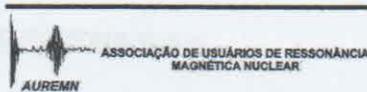




XI

**JORNADA BRASILEIRA
DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA
MINI-CURSOS EM RMN**

Programa



www.auremn.org.br

**04 a 06 de agosto de 2010
Curitiba, PR, Brasil**



TR58

CONSTRUÇÃO DE UMA CÉLULA RMN-ELETROQUÍMICA DE ALTA RESOLUÇÃO PARA ESTUDOS ESPECTROELETROQUÍMICOS *IN SITU*

*Luiza Maria da Silva Nunes,¹ Lúcio Leonel Barbosa,² Luiz Henrique Mazo,³ Luiz Alberto Colnago

*Instituto de Química de São Carlos/USP, luizanunes@iqsc.usp.br

¹Universidade Federal do Espírito Santo

²Instituto de Química de São Carlos/USP

³Embrapa Instrumentação Agropecuária

Keywords: NMR-Electrochemical; instrumentation; organochloride

A principal vantagem do acoplamento da espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de alta resolução com a técnica eletroquímica (EQ) visando estudos espectroeletroquímicos *in situ* é a possibilidade da elucidação estrutural de produtos e intermediários de uma reação em tempo real propiciando assim uma análise com maior sensibilidade. O primeiro estudo com RMN-EQ *in situ* foi realizado por Richards e Evans [1] em 1975 e, desde então, até os dias atuais somente sete trabalhos foram publicados envolvendo reações eletrolíticas em superfície do eletrodo com o monitoramento das espécies eletrogeradas por medidas *in situ* de RMN de ¹H. As dificuldades inerentes para o interfaceamento dessas duas técnicas, como a interferência mútua dos eletrodos metálicos na radiofrequência (RF), tipo de bobina, redução da razão sinal ruído nas medidas de RMN, justificam esse número reduzido de trabalhos.

Dessa forma, sabendo da escassez de estudos nesta área e da potencialidade da análise de RMN-EQ, o presente trabalho teve como principal objetivo a construção de uma célula de RMN-Eletroquímica de Alta Resolução para estudos *in situ* de reações de compostos organohalogenados. Para isso, foi necessário o estudo das interferências do tipo de material de eletrodos na RF bem como a influência da RF sobre as medidas eletroquímicas, e a definição das condições eletroquímicas e espectroscópicas para obtenção de uma melhor resposta analítica.

As medidas espectroeletroquímicas *in situ* foram realizadas com o potenciostato (Palm Instruments BV modelo PalmSens) acoplado ao espectrômetro de alta resolução (Varian modelo Inova 400) pela introdução da célula com três eletrodos na sonda de RMN de 10mm. Para estas medidas, o potenciostato foi colocado a 3 metros do magneto supercondutor para evitar interferência da radiofrequência.

A célula RMN-Eletroquímica de Alta Resolução foi construída para operar sob condições estáticas, com sistema convencional de três eletrodos, utilizando a fibra de carbono como eletrodo de trabalho (ET) e contra-eletrodo (CE) e um fio de



prata como eletrodo de referência (ER), conforme Figura 1. O suporte e a tampa da célula foram construídos em teflon para evitar interferência de RF e a conexão dos eletrodos foi realizada por uma solda, a qual foi protegida por um fio termo retrátil. O tubo de RMN de 10 mm foi cortado para ter 6 cm comprimento e sua fixação a tampa foi assegurada por um *oring* posto na parte inferior interna da mesma. A tampa com 28,2 cm de diâmetro e 1,5 cm de altura tinha três orifícios na parte superior central para introdução dos eletrodos, além de duas hastes (0,32 cm de diâmetro e 12 cm de comprimento) com um sistema de roscas em teflon para segurar o suporte com o cabo de conexão dos eletrodos fixado ao centro. Na outra extremidade do cabo de próximo ao potenciostato foram colocados três antiinterferentes de RF (microchoques) com valor individual de 270 μH , para que não houvesse interferência na medida eletroquímica.

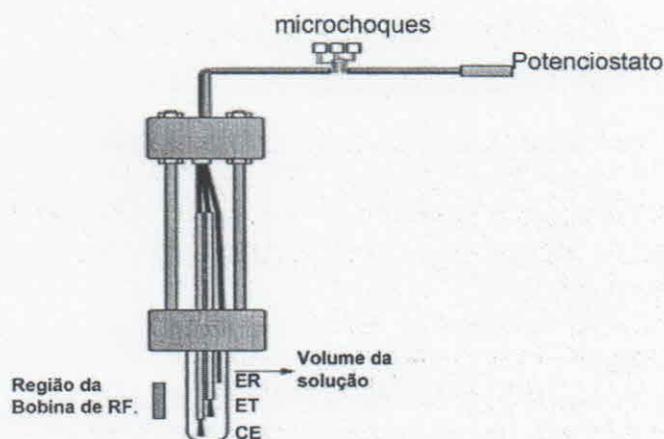


Figura 1. Design da célula RMN-Eletroquímica de Alta Resolução.

A célula RMN-Eletroquímica de Alta Resolução construída neste trabalho possibilitou a aquisição *in situ* de espectros de RMN de ^1H durante a eletrólise do 9-cloroantraceno. Os sinais espectrais obtidos para o produto da eletrólise foram concordantes com os da literatura^[2], no entanto, houve a presença de sinais extras que ainda estão sendo estudados para fazer uma melhor atribuição. Vale ressaltar ainda, que no âmbito brasileiro, esta foi a primeira célula de RMN-EQ de Alta Resolução construída, e que por ser simples e prática possibilita o desenvolvimento de uma nova metodologia de identificação em tempo real de produtos e intermediários de uma reação.

Referências

1. Richards, J.A.; Evans, D.H. *Analytical Chemistry*, **1975**, 47, 964-966.
2. Webster, R.D. *Analytical Chemistry*, **2004**, 76, 1603-1610.

FAPESP, EMBRAPA Instrumentação Agropecuária