

Estudo da não-coincidência Raman na auto-associação e solvatação de DMSO.

Jocasta N. L. de Avila¹ (PG)*, Paulo Sérgio Santos² (PQ) *jocasta@usp.br

^{1,2}Laboratório de Espectroscopia Molecular (Lab. 411), Instituto de Química da Universidade de São Paulo, CEP 05508-000, São Paulo, SP, Brasil.

Palavras Chave: DMSO, não-coincidência Raman, solvatação.

Introdução

O dimetilsulfóxido, DMSO, é amplamente utilizado como solvente orgânico, tendo ainda a capacidade de carrear fármacos e dissolver sais inorgânicos com grande eficiência. Devido à presença do grupo S=O na sua estrutura, pode interagir com outras espécies se comportando ou como ácido ou como base de Lewis. Ainda como consequência de sua estrutura e de sua distribuição de cargas, apresenta no estado líquido fortes evidências de auto-associação^[1]. Por causa da sua extensiva auto-associação no estado líquido, a atribuição do seu espectro vibracional também é motivo de controvérsias. No caso específico do DMSO e suas espécies associadas, pode-se fazer uso do chamado *efeito de não-coincidência Raman* (NCR), que se manifesta experimentalmente pela não coincidência das frequências Raman dos componentes isotrópico e anisotrópico de um dado modo normal da molécula^[2]. A essência do NCR pode ser compreendida através do acoplamento dos momentos de dipolo elétricos de transição associados a um particular modo normal molecular que se manifesta diferentemente nos componentes do espectro Raman.

Resultados e Discussão

No presente estudo, o NCR observado no modo ν SO do DMSO, ca. 1050 cm^{-1} , foi investigado para o líquido puro e em soluções iônicas, sendo este da ordem de 8 cm^{-1} para o líquido puro.

Para todos os sistemas DMSO/A (A: I^- , SCN^- , OCN^- , N_3^-) avaliados, observou-se que concentrações superiores a 10% em massa dos eletrólitos causam uma alteração drástica na forma de linha e intensidade integrada da banda associada ao modo ν SO, nos componentes Raman, e ainda no espectro infravermelho dessas soluções. Variações significativas e anômalas de NCR ($\text{NCR} < 0$, Fig. 1A) também foram observadas.

A adição de espécies catiônicas (Mg^{2+} e Li^+) em DMSO levou ao surgimento de uma nova banda sobreposta a esta, mas na região de maior frequência, indicando que há forte interação cátion-dipolo, conforme ilustrado na Fig. 1B. No caso do Li^+ , a análise espectral mostrou que a interação com DMSO deve ser mais efetiva quando comparada ao

Mg^{2+} . Ambos os casos foram caracterizados por elevados valores de NCR anômalos.

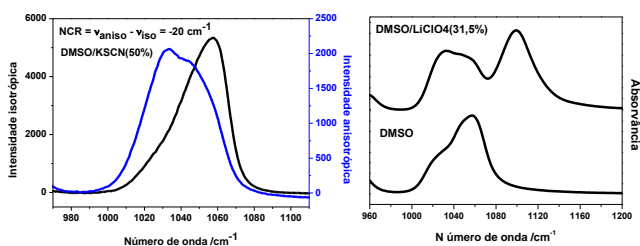


Figura 1. (A) Componentes Raman de uma solução 50% m/m de KSCN em DMSO, $\text{NCR} = -20\text{ cm}^{-1}$. (B) Infravermelho do modo ν SO.

A magnitude da interação cátion/dipolo foi acompanhada pela formação de par iônico cátion/ SCN^- e cátion/ OCN^- em DMSO e pela adição dos éteres de coroa 18-crown-6 e 12-crown-4. Os resultados mostraram que a perturbação nos ânions (modo ν CN, ca. 2100 cm^{-1}) é significativamente maior com o Mg^{2+} . A interação do íon lítio com DMSO prevalece também na presença de 18-crown-6, enquanto que as demais têm seu equilíbrio de associação afetado. Cálculos de distribuição de carga em *clusters* de DMSO estão em andamento para que se possa inferir sobre a natureza dessas interações e estrutura de solvatação.

Conclusões

A interpretação desta anomalia no valor de NCR ainda é motivo de controvérsia na literatura, mas pode ser justificada pela presença de interações fortes de curto alcance^[3] que são responsáveis também pela maior flutuação da frequência vibracional, a qual se manifesta no alargamento da banda em todos os sistemas estudados quando comparados ao DMSO puro. De modo geral, os resultados deste estudo sugerem que espécies moleculares e iônicas perturbam fortemente o equilíbrio da associação do DMSO.

Agradecimentos

À CNPq, Capes e ao Instituto de Química da USP.

¹ Kirilov, A., *J. Physical Chemistry*. **2012**, 117, 9439-9448.

² Logan, D. E., *Chemical Physics*. **1986**, 103, 215-225.

³ Kirilov, A., *J. Raman Spectroscopy*. **1993**, 24, 167-172.