

Resultados de Alguns Estudos Sobre o Efeito Raman Ressonante*

O. Sala, Paulo S. Santos e Marcia L.A. Temperini

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, C.P. 20780, São Paulo, S.P. - Brasil

(Recebido em 18/5/78)

Com o desenvolvimento dos lasers, a possibilidade de excitar espectros Raman numa grande gama de comprimentos de onda permitiu, nos últimos anos, o desenvolvimento de estudos sobre o efeito Raman ressonante. Esse efeito ocorre quando a frequência da radiação excitante se situa dentro de uma banda de absorção eletrônica do composto e é caracterizado por um apreciável aumento na intensidade de algumas bandas Raman e o aparecimento de progressões de harmônicas e mesmo de combinações de outros modos vibracionais com essas progressões. Esse aumento de intensidade permite obter espectros Raman de soluções bastante diluídas, da ordem de $10^{-5}M$, razão pela qual tem despertado interesse no estudo de sistemas biológicos.

Do ponto de vista teórico vários tratamentos foram apresentados, utilizando diferentes métodos de aproximação, e para comprovação dessas teorias o estudo de moléculas relativamente simples é de importância fundamental. Com esse objetivo estudamos os compostos: Cu_3PS_4 e $(NH_4)_4Mo_2Cl_8 \cdot NH_4Cl \cdot H_2O$, no estado sólido, e os íons MoS_4^{2-} e RuO_4^{2-} em solução aquosa. Nossa contribuição, nesse estudo, consistiu essencialmente nos seguintes pontos:

1. Fizemos uma representação do perfil de excitação onde é melhor evidenciado o efeito de variação de intensidade por ressonância Raman, independentemente da intensidade da radiação espalhada¹.

2. Mostramos que o pico do perfil de excitação desloca-se para o lado da frequência vibracional, sendo bem notável o efeito quando se compara o perfil de uma frequência fundamental com o de sua harmônica. Esse deslocamento é justificado teoricamente considerando o denominador da expressão para a intensidade Raman deduzida por Nafie e col.²

$$I \propto \prod_{m=0}^n [(\nu_e - \nu_0 + m\nu_R)^2 + \Gamma^2]^{-1}$$

onde ν_e e ν_0 são, respectivamente, a frequência de absorção eletrônica e a frequência excitante, ν_R é a frequência vibracional e Γ é o termo de amortecimento. Para $m=0$ este denominador levaria a um máximo de intensidade para $\nu_0 = \nu_e$ e para $m=1$ o máximo seria para $\nu_0 = \nu_e + \nu_R$; o produto destes dois termos daria um máximo para uma radiação excitante ν_0 entre ν_e e $\nu_e + \nu_R$, que teria um valor tanto maior quanto maior fosse ν_R . O mesmo raciocínio sendo válido para as harmônicas.

3. Encontra-se freqüentemente na literatura a afirmação de que a intensidade das harmônicas decresce com o aumento do número quântico vibracional. Observamos que isso nem sempre ocorre. Se a excitação ocorrer em frequências maiores do que a da banda de absorção eletrônica, uma harmônica de maior ordem que coincida com a frequência dessa banda pode adquirir maior ganho de intensidade do que uma de menor ordem.

Verificamos esse efeito para o Cu_3PS_4 quando excitamos o espectro com a radiação 457,9 nm, sendo que o pico de absorção ocorre entre as frequências da segunda e da terceira harmônica. Na Tabela 1 mostramos os valores de intensidade para a frequência fundamental ν_1 (P - S) e das

três primeiras harmônicas, com excitação em 457,9 nm e também, para efeito de comparação, em 488,0 nm, onde ocorre o comportamento normalmente citado.

Excitação (nm)	ν_1	$2\nu_1$	$3\nu_1$	$4\nu_1$
488,0	100	6,5	1,0	0,3
457,9	100	32,2	42,0	40,9

Tabela 1. variação de intensidade de harmônicas para o Cu_3PS_4 . Os valores de intensidade para ν_1 foram normalizados para 100.

4. Com o estudo do íon MoS_4^{2-} procuramos mostrar que há uma dependência da intensidade Raman não somente com a frequência da radiação excitante mas também com a frequência da radiação espalhada, ou mais precisamente, com a posição relativa dessa radiação dentro da banda de absorção.

Com esta finalidade medimos a razão de intensidades anti-Stokes/Stokes para a frequência fundamental ν_1 (Mo - S) e sua primeira harmônica. Sendo a razão de intensidades dada por $I_{AS}/I_S = (\nu_{AS}/\nu_S)^4 \exp(-hc\nu/kT)$, podemos escrever a relação $R = (\nu_S/\nu_{AS})^4 \exp(hc\nu/kT) \cdot I_{AS}/I_S$, que seria = 1 para o efeito Raman ordinário mas que poderia ser $\neq 1$ na condição de ressonância, se nossa hipótese for correta. O valor dessa relação depende da posição relativa das frequências espalhadas na região da banda de absorção e, em particular, na posição da transição 0-0 pôde ser aproximadamente 1. Na Tabela 2 temos os valores de R para diferentes excitações.

Excitação (nm)	Fundamental	1.ª harmônica
514,5	4,2	45,4
496,5	2,8	7,2
488,0	1,4	2,2
476,5	1,0	0,9
457,9	0,7	0,4

* V. texto.

Tabela 2. valores da razão de intensidades anti-Stokes/Stokes (R) para o MoS_4^{2-} .

5. O íon $Mo_2Cl_8^{4-}$, na forma de seu sal de amônio, foi estudado com a finalidade de mostrar que o efeito Raman ressonante no caso de amostra no estado sólido não pode ser interpretado utilizando o esquema de níveis de energia do íon livre. Trabalho anterior³ sobre o efeito Raman ressonante de vários sais desse íon interpretava o efeito ressonante com excitação em 568,2 nm, cuja energia é inferior à da transição 0-0 para esse íon, como sendo devido à população

de níveis vibracionalmente excitados, na temperatura ambiente. Os espectros que obtivemos em temperatura ambiente e de nitrogênio líquido mostraram não ser correta esta interpretação. Mesmo com excitação de menor energia, 610 nm, pudemos observar a presença de harmônica de ν_1 (Mo-Mo) indicando efeito ressonante⁴. No estado sólido o alargamento das bandas e a presença de excitons pode acarretar uma passagem contínua de pré-ressonância para ressonância rigorosa, que é provavelmente o que ocorre neste caso.

6. Investigamos, recentemente, o espectro Raman ressonante do íon RuO_4^{2-} , obtendo o perfil de excitação para ν_1 (Ru-O) (820 cm^{-1}) e sua primeira harmônica. Os perfis mostraram uma diminuição de intensidade Raman na região da banda de absorção do RuO_4^{2-} em 465 nm, que foi interpretada como devida a efeito Raman anti-ressonante. Esse efeito, que ultimamente tem despertado muito interesse, foi interpretado⁵ como resultante da interferência destrutiva entre dois termos do tensor de espalhamento. O caso mais usual em que ocorre essa interferência é quando na região de pré-ressonância de uma transição eletrônica

permitida existe uma transição proibida e a contribuição dos dois termos do tensor forem comparáveis e de sinais opostos.

O espectro de absorção do RuO_4^{2-} apresenta bandas em 465 e 375 nm, que foram atribuídas⁶ à transição interna e de transferência de carga, respectivamente. Interpretamos os resultados obtidos como sendo devidos à contribuição dessas duas transições e usando as expressões de Stein e col.⁵ calculamos o perfil teórico, que apresentou boa concordância com os valores experimentais.

* Estes trabalhos tiveram suporte financeiro do CNPq e FAPESP.

¹ O. Sala e M.L.A. Temperini, Chem. Phys. Letters, 36, 652 (1975).

² L.A. Nafie, P. Stein e W.L. Peticolas, Chem. Phys. Letters, 12, 131 (1971).

³ R.J.H. Clark e M.L. Frank, J. Am. Chem. Soc. 97, 2691 (1975).

⁴ P.S. Santos, M.L.A. Temperini e O. Sala, Chem. Phys. Letters, no prelo.

⁵ P. Stein, V. Miskowski, W.H. Woodruff, J.P. Griffin, K.G. Werner, B.P. Gaber e T.G. Spiro, J. Chem. Phys. 64, 2159 (1976).

⁶ C.K. Jørgensen, Prog. Inorg. Chem., 12, 101 (1970).

NOVIDADES CIENTÍFICAS

Atividade Antimalárica de Polímeros Sacarídicos da Dapsona e Sulfadimetoxina*

Andrejus Korolkovas, Elizabeth Igne Ferreira, José Divino Lima e Antoniana U. Krettli

Faculdade de Ciências Farmacêuticas, USP, C.P. 30780 - São Paulo, SP, Brasil

(Recebido em 19/5/78)

Algumas sulfonamidas e certas sulfonas são amplamente utilizadas no tratamento da malária e da lepra, em razão de sua alta atividade contra os agentes etiológicos dessas parasitoses. Entretanto, a toxicidade elevada, bem como o aparecimento de raças de parasitos resistentes a esses compostos, suscitam a necessidade de novos agentes terapêuticos contra os microrganismos causadores da malária e da lepra.

Entre os diversos meios de se conseguir novos fármacos está a modificação molecular, que consiste na síntese de homólogos, análogos ou congêneres de um composto químico com estrutura definida e atividade biológica bem conhecida. Um dos métodos de modificação molecular é a *latenciação*.

Entende-se por *latenciação* a incorporação de um composto biologicamente ativo em um transportador inativo que, após sofrer biotransformação, por via enzimática ou química, libera o fármaco ativo para exercer sua ação terapêutica. Esse tipo de modificação molecular visa a vários objetivos, dentre os quais conseguir fármacos de ação prolongada. Nesse sentido, como transportadores têm sido amplamente utilizados os mais variados polímeros, que podem ser incorporados ao composto ativo através de complexos, de ligações iônicas ou de ligações covalentes.

No presente trabalho¹, como transportador foi utilizado o amido oxidado pelo periodato (dialdeído polimérico do amido, DAS), comercialmente conhecido como Sumstar-190. Os polímeros da sulfadimetoxina e dapsona foram preparados mediante reação dos grupos aminos primários livres desses fármacos com os grupos aldeídicos do amido oxidado, em meio tamponado (tampão borato/carbonato de sódio pH 10,5) e sob agitação, obtendo-se, dessa forma, as bases de Schiff correspondentes. As fórmulas propostas para ambos os polímeros estão representadas na Figura 1.

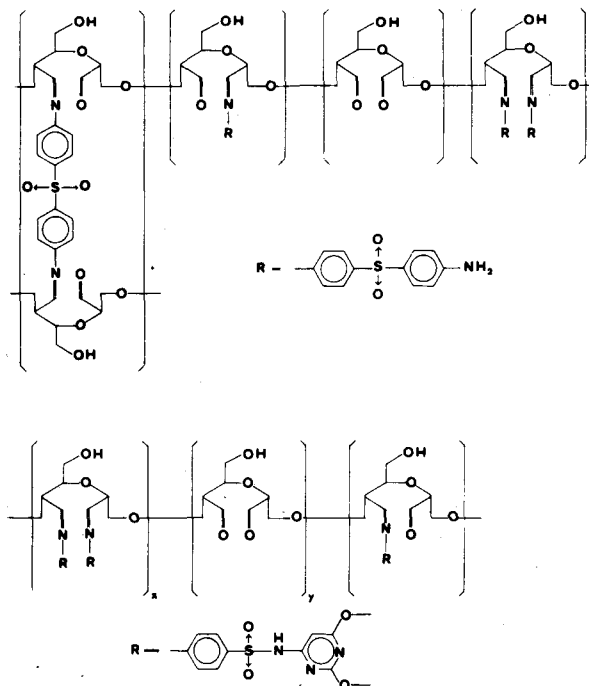


Fig. 1. Estruturas prováveis dos polímeros sacarídicos da dapsona e sulfadimetoxina, respectivamente.

Tais polímeros podem ser hidrolisados, *in vivo*, regenerando o amido oxidado e as aminas ativas. O Sumstar-190, inativo contra a malária, poderia ser metabolizado a glicose, que é um produto útil ao organismo.