

## BIBLIOGRAFIA

1. CHAKRABARTI, A., SHARMA, M.M. Cationic Ion Exchange Resins as Catalyst. *Reactive Polymers*, v. 20, p. 1-45, 1993.
2. TACKE, B., SÜCHTING, H. *Landwirtsch Jahrb.*, 41, 717, 1911; cf. W. Neir, Ion Exchangers as Catalysts, in K. Dorfner (Ed.), *Ion Exchangers*, Walter de Gruyter, Berlin, 1991.
3. ADAMS, B.A., HOLMES, E.L. *J. Soc. Chem. Ind.*, v. 54, n. 1, 1935, *British Patents*, 450, 308-309, 1936.
4. CHAUDHURI, B., SHARMA, M.M. Alkylation of Phenol with  $\alpha$ -Methylstyrene, Propylene, Butene, Isoamylene, 1-Octene, and Diisobutylene: Heterogeneous vs Homogeneous Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 30, p. 227-231, julho 1990.
5. CAMPBELL, C.B., ONOPCHENKO, A., SANTILLI, D.S. Alkylation of Phenol by 1-Dodecene and 1-Decanol. A Literature Correction. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 63, p. 3665-3669, dezembro 1990.
6. SANTOS, J.A., LACHTER, E.R. Alquilação do Benzeno e do Tolueno com Álcool isopropílico catalisada por resinas trocadoras de cátions. In: XVI JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 16/ JORNADA DE INICIAÇÃO ARTÍSTICA E CULTURAL, 6, UFRJ.
7. SANTOS, J.A., LACHTER, E.R., TABAK, D. Síntese do Cumeno : alquilação de Benzeno com Isopropanol catalisada por resinas trocadoras de cátions. In: XXXIV CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 34, 1994. Porto Alegre.
8. SILVA, M.S. et al. Benzylolation of Benzene, Toluene and Anisole with Benzyl alcohol catalyzed by cation-exchange resins. *Reactive Polymers*, 1995.

# PAINEL 2

## *Estudo Preliminar da Estrutura de Compostos de Gálio, Alumínio e Sódio com Núcleos Quinolínicos*

**André Silva Pimentel**

Bolsista de Inic. Tecn. Industrial, Química, UFRJ.

**Paulo Roberto Nagibe**

Orientador, Químico. Ds.C.

### 1. INTRODUÇÃO

O gálio é um elemento químico muito importante na indústria opto-eletrônica. Ele pode ser obtido como sub-produto do processamento da bauxita pelo processo Bayer (1). Esse processo é usado na extração da alumina ( $Al_2O_3$ ) a partir da bauxita e envolve uma lixiviação cáustica do mineral à temperatura e pressão elevadas, seguida pela separação da solução resultante de aluminato de sódio e precipitação seletiva do alumínio sob a forma de alumina hidratada. O liquor Bayer é uma mistura de aluminato de sódio, galato de sódio e hidróxido de sódio. A extração do gálio é feita usando-se compostos quinolínicos, mostrados na Figura 1, alquilados na posição 7 que agem como ligantes. Na figura 1, R = H para 8-hidroxiquinolina e  $NO_2$  para 5-nitro-8-hidroxiquinolina, e R' = grupo alquila para 7-alquil-5-nitro-8-hidroxiquinolina ou 7-alquil-8-hidroxiquinolina, e H para 8-hidroxiquinolina ou 5-nitro-8-hidroxi quinolina.

A simulação computacional desse processo é importante e precisa-se de vários parâmetros estruturais dos compostos de

gálio, alumínio e sódio com núcleos quinolínicos que ainda não foram estudados. A determinação desses parâmetros é feita usando-se técnicas de cristalografia como a Difração de Raios X (2, 3), e técnicas como a Espectrometria no Infravermelho, no Infravermelho distante (6), no Ultravioleta, de Absorção Atômica (4) e de Ressonância Magnética Nuclear (2, 3, 5).

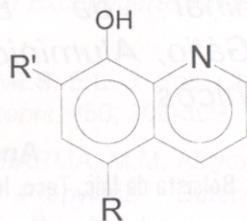


Figura 1 - Compostos quinolínicos

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é preparar os compostos de gálio, alumínio e sódio com a 8-hidroxi quinolina e com a 5-nitro-8-hidroxi quinolina, ligantes estes previamente sintetizados pela pesquisadora Rosângela B. da Silva (SQF/DQI/CETEM). Além disso propõe-se fazer o estudo cristalográfico de Difração de Raios X e o estudo de Espectrometria no Infravermelho, no Infravermelho distante, no Ultravioleta, de Absorção Atômica e de Ressonância Magnética Nuclear.

## 3. METODOLOGIA

A preparação dos compostos de Gálio e Alumínio (2-4) é feita adicionando-se os núcleos quinolínicos a uma solução alcalina do metal na proporção de 3 moles do ligante para 1 mol do metal. No caso dos compostos de sódio, adicionam-se os núcleos quinolínicos a uma solução de hidróxido de sódio na proporção de 1 mol do ligante para 1 mol do metal. Para todos os compostos, mede-se o ponto de fusão ou a faixa na qual o material se decompõe.

O estudo cristalográfico é conduzido por técnicas e condições especiais de cristalização dos vários compostos citados acima. No estudo cristalográfico, usam-se técnicas de Difração de Raios X em Pó e de Monocristal, a fim de determinar a estrutura da molécula (2, 3).

No estudo espectrométrico utilizam-se as técnicas de Espectrometria no Infravermelho na faixa de 4000 a 400 nm; e no infravermelho distante na faixa de 400 a 200 nm para se determinar os parâmetros moleculares do campo de força da molécula (6), no ultravioleta na faixa de 400 a 200 nm e Ressonância Magnética Nuclear, com vistas a determinar a geometria e a isomeria da molécula (5).

O crescimento dos cristais está sendo conduzido pela técnica de evaporação lenta do solvente. As soluções das amostras foram preparadas em alta concentração dos complexos em etanol e colocadas em um recipiente fechado com uma tampa de borracha, onde foi inserida uma agulha de seringa que serve como estreitamento da comunicação entre o recipiente e o exterior; esse recipiente foi colocado em repouso num dessecador a vácuo.

## 3. RESULTADOS OBTIDOS

A preparação dos complexos foi feita (4) a partir de uma solução alcalina de gálio (hidróxido de sódio - PH=12) e obteve-se no caso dos complexos com a 8-hidroxi quinolina, sólidos de coloração amarela; já no caso dos complexos com a 5-nitro-8-hidroxi quinolina, sólidos de coloração laranja. A concentração do metal no complexo (CMC) foi obtida por Espectrometria de Absorção Atômica (AA) (4), cujos resultados experimentais estão dentro do erro permitido de 10%, com boa concordância se comparados aos resultados teóricos da CMC em complexos de gálio octaédricos monohidratados, mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1 - Dados de Ponto de Fusão dos compostos de gálio**

Metal	Ligante	PFligante (°C)	PFcomplexo (°C)
Ga	8-hidroxiquinolina	76	350(dec.)
Ga	5-nitro-8-hidroxiquinolina	180-1	306(dec.)

**Dados de CMC dos compostos de gálio**

Metal	Ligante	CMC(ppm)	
		Teór.	Exp.
Ga	8-hidroxiquinolina	13,4	12,4
Ga	5-nitro-8-hidroxiquinolina	12,4	11,7

O estudo de Espectrometria no Ultravioleta (UV) das soluções dos compostos quinolínicos de gálio, alumínio e sódio em etanol indica a forte absorção desses compostos na faixa de 200 a 300 nm. Os comprimentos de onda das bandas de absorção dos ligantes e dos compostos quinolínicos de gálio, glumínio e gódio são mostrados na Tabela 2.

**Tabela 2- Absorção dos compostos no UV (200 a 300 nm)**

Ligantes	Metal	$\lambda$ (nm)
8-hidroxiquinolina	Ga	204, 234, 256
	Al	203, 235, 255
	Na	207, 237
	-	207, 234
5-nitro-8hidroxiquinolina	Ga	204
	Al	203, 244, 284
	Na	-
	-	201, 241, 278

O estudo da Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Próton apresentou uma certa dificuldade, tendo em vista o elevado índice de solubilidade apresentado pelos compostos. Por este fato, a resolução do espectro foi bastante ruim, e só o deslocamento para campo baixo pode ser observado, o que comprova a complexação do ligante com o metal.

O estudo de Difração de Raios X de Pó do complexo do gálio com a 8-hidroxiquinolina e do composto de sódio com a mesma garantiu a seletividade da reação, pois os difratogramas desses dois compostos não possuem nenhuma semelhança; o mesmo acontece na reação com a 5-nitro-8-hidroxiquinolina. Com isso, pode-se sugerir que a 8-hidroxi quinolina e a 5-nitro-8-hidroxiquinolina preferem reagir com os íons  $Ga^{3+}$  do que com os íons  $Na^+$ . O mesmo estudo foi feito para o complexo de Alumínio com a 8-hidroxiquinolina e para o composto de sódio com a mesma, e podendo também ser sugerido que os núcleos quinolínicos preferem reagir com os íons  $Al^{3+}$  do que com os íons  $Na^+$ . Dessa maneira, a preferência dos núcleos quinolínicos com relação a esses três íons metálicos está em ordem crescente,  $Na^+, Al^{3+}$  e  $Ga^{3+}$ , o que comprova todos resultados obtidos no laboratório, só não se sabe quantificar essa preferência. Sugere-se, também, que a pureza dos produtos obtidos é maior que 99%, pois a sensibilidade do método de Difração de Raios X é 1%.

#### 4. CONSIDERAÇÕES GERAIS

O estudo de Difração de Raios X de Monocristal será feito após o crescimento dos cristais, com o objetivo de resolver a configuração absoluta de todos os compostos. Um outro passo do trabalho é o estudo de espectrometria no infravermelho distante e no Raman; entretanto, não se dispõe, no momento, de infraestrutura adequada para sua realização.

O estudo de Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de próton, bem com o estudo de Espectrometria no Infravermelho dos complexos de gálio e alumínio, estão sendo feitos.

Pode-se afirmar que os compostos preparados neste trabalho possuem uma boa pureza, maior que 99%, e que por isso os resultados futuros possivelmente terão uma boa concordância com a realidade.

Os resultados da espectrometria de absorção atômica mostram que os íons  $Ga^{3+}$  formam complexos octaédricos monohidratados com os núcleos quinolínicos, e confirmam os resultados obtidos por Difração de Raios X de Monocristal pelo Schmidbaur, H. et al (2, 3). Esse resultado pode ser confirmado, também, com os resultados da Ressonância Magnética Nuclear.

Pelo estudo de Espectrometria no Ultravioleta nada de interessante em relação à estrutura pode ser concluído; contudo, as bandas de absorção são bastante semelhantes.

### AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao RHAE/CNPq pelo total financiamento do projeto; ao professor Julio Zukerman-Schpector (IFQSC-USP), pelo apoio dado na parte de crescimento de cristais e Difração de Raios X de Monocristal; ao professor Celso Davanzo (IQ-UNICAMP), pelo apoio dado na parte de Espectroscopia Vibracional; e, sobretudo, a Rosângela Bezerra da Silva e ao Carlos Eduardo da Silva Cortez, pela proveitosa orientação dada na parte de preparação e análise química dos compostos.

### BIBLIOGRAFIA

1. STRATIS, J. A. et al. Analytical Letters, v. 22, n. 4, 1021-1031 (1989).
2. SCHMIDBAUR, H. et al. of Chem. Sciences, v. 46, n. 7, p. 901-911 (1991).
3. SCHMIDBAUR, H. et al of Chem. Sciences, v. 46, n. 8, p. 1065-1076, 1991.
4. FERREIRA, A. de A. et al. In: 18<sup>a</sup> REUNIÃO ANUAL DA SBQ, 18, 1995. (submetido e aceito).
5. BRADLEY, S. M., HOWE, R. F., KYDD, R. A. Magnetic Resonance in Chemistry, v. 31, p. 883-886, 1993.
6. THORNTON, D. A., Vibrational Spectroscopy, v. 4, n. 3, p. 309-319, 1993.