

MODELAGEM MOLECULAR DO EFEITO DOS SUBSTITUINTES NA DISTÂNCIA DE LIGAÇÃO OH DO 8-QUINOLINOL, TENDO COMO REFERÊNCIA ABSORÇÕES NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Márcio Mendes Sylvino

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

Roberto Rodrigues Coelho

Orientador, Eng^o. Químico, D. Sc.

RESUMO

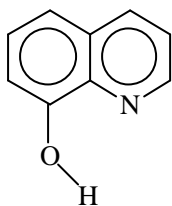
Com o objetivo de identificar o efeito dos substituintes na ligação OH do 8-quinolol, foi conduzido um estudo comparativo entre a frequência no infravermelho constante da literatura e a distância de ligação do grupo O-H do 8-quinolol. Utilizando modelagem molecular, foi feito o cálculo estrutural das moléculas do 8-quinolol

substituídas. Foram usados os métodos MM+ (mecânica molecular), AM1 e PM3 (semi-empíricos) para esses cálculos, tendo como principal finalidade definir o melhor método para se correlacionar a distância calculada de ligação da molécula 8-quinolol com os dados experimentais da absorção na região do infravermelho

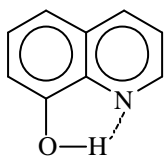
1. INTRODUÇÃO

O 8-quinolol, conhecido como oxina (Estrutura 1), é capaz de formar uma série de interações, devido a posição específica do nitrogênio e da hidroxila. As mais importantes são a formação de quelatos e as pontes de hidrogênio. As pontes de hidrogênio, que podem ser tanto intramoleculares (2) como intermoleculares (3), dependendo das condições, podem ser preferencialmente do tipo OH...N ao tipo OH...O¹. As pontes de hidrogênio intermoleculares são mais significativas a altas concentrações por serem mais fortes, enquanto as pontes de hidrogênio intramoleculares são mais fracas, predominam em soluções diluídas³. Como iremos analisar uma série de absorções no infravermelho, é importante reconhecermos a presença ou

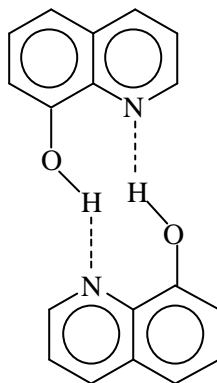
não dessas pontes de hidrogênio, pois a formação destas interfere no valor da frequência OH da oxina⁶.



Estrutura (1)



Estrutura (2)



Estrutura (3)

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi analisar o efeito do substituinte na molécula de 8-quinolinol através da relação entre a distância calculada da ligação OH e as correspondentes absorções no infravermelho.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para se obter as absorções no infravermelho foram utilizados os seguintes trabalhos contendo dados espectrais de derivados do 8-quinolinol:

No primeiro, de Badger e Moritz², foi feito o espectro de 17 oxinas substituídas, em um espectrômetro de duplo-feixe Grubb-Parsons S4, todas em soluções diluídas ($< 0,005 \text{ M}$) de CCl_4 . Nessa concentração, pontes de hidrogênio intermoleculares não são importantes^{3,7}. Este trabalho contém 17 estruturas com as correspondentes frequências OH, que serão relacionadas com suas respectivas distâncias de ligação.

O segundo trabalho é o de Misić-Vuković⁴. Neste trabalho foi utilizado um espectrômetro de infravermelho Perking-Elmer, modelo 337, usando uma solução de CCl₄ 0,01 M. Foram obtidas 7 frequências OH.

Já as distâncias de ligação foram obtidas através do cálculo estrutural por computador, das moléculas de 8-quinolinol substituídos. A modelagem molecular dessas moléculas será feita por três métodos computacionais : MM+, AM1 e PM3.

Os cálculos das distâncias de ligação foram feitos em computador PC - pentium 3, utilizando o software Hyperchem 4.5. Através deste software foram utilizados três métodos de cálculo : o MM+, de mecânica molecular; o AM1 e o PM3, que são métodos semi-empíricos. O método MM+ não é parametrizado para calcular estruturas diméricas ligadas por pontes de hidrogênio. Portanto, este método só será útil para calcular o monômero.

O trabalho de modelagem molecular foi dividido em três partes :

1. Cálculo de cada molécula com a estrutura 1 ;
2. Cálculo de cada molécula com a estrutura 2 ;
3. Cálculo de cada molécula com a estrutura 3 .

Logo, cada molécula será calculada três vezes em cada parte e cada molécula será relacionada com os dois tipos de absorção no espectro infravermelho, retirados da literatura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são mostrados os resultados em tabelas (1.1, 2.1, 3.1) dos cálculos da distância de ligação OH das moléculas derivadas do 8-Quinolinol em suas três estruturas, usando os três métodos computacionais. Também são mostradas tabelas (1.2, 2.2, 3.2) com os índices de correlação de cada método com os dados de absorção.

4.1 Cálculo da distância de Ligação de cada molécula na estrutura 1

Tabela 1.1 - Distâncias de Ligação OH (\AA) calculadas por cada método

8-QUINOLINOL		MM+	AM1	PM3
1	5-H-	0,94174	0,96911	0,95033
2	5-Flúor-	0,94175	0,96931	0,95039
3	5-Cloro-	0,94171	0,96955	0,95048
4	5-Iodo-	0,94171	0,96987	0,95057
5	5-Formil-	0,94171	0,96935	0,95039
6	5-Acetil-	0,94170	0,96921	0,95037
7	5-Benzil-	0,94178	0,96893	0,95023
8	5-Metil-	0,94174	0,96904	0,95036
9	5-Nitro-	0,94167	0,97144	0,95171
10	5-Fenilazo-	0,94174	0,96994	0,95081
11	5-Etoxicarbonil-	0,94162	0,97048	0,95106
12	5-7-Dicloro-	0,94170	0,97059	0,95056
13	5-7-Dibromo-	0,94170	0,97122	0,95073
14	7-Cloro-	0,94173	0,97016	0,95042
15	5-Cloro-7-Iodo-	0,94171	0,97092	0,95109
16	2-Metil-	0,94176	0,96903	0,95037
17	5-7-Di-Iodo-	0,94170	0,97127	0,95115
18	5-Flúor-7-Iodo-	0,94171	0,97067	0,95102
19	5-CHO-	0,94167	0,97024	0,95086
20	5-CH ₂ OH-	0,94172	0,96948	0,95052

Tabela 1.2 - Coeficientes de correlação obtidos

$r_{OH / LOH}$	MM+	AM1	PM3
Badger e Moritz	0,48893	- 0,31984	- 0,42212
Misic-Vukovic	0,85964	- 0,88583	- 0,85828

4.2 Cálculo da distância de Ligação de cada molécula na estrutura 2

Tabela 2.1 - Distâncias de Ligação OH (\AA) calculadas por cada método

8-QUINOLINOL		MM+	AM1	PM3
1	5-H-	0,94186	0,96911	0,95033
2	5-Flúor-	0,94186	0,96932	0,95039
3	5-Cloro-	0,94185	0,96954	0,95048
4	5-Iodo-	0,94184	0,96988	0,95057
5	5-Formil-	0,93993	0,96960	0,95055
6	5-Acetil-	0,94170	0,96968	0,95056
7	5-Benzil-	0,94167	0,96916	0,95043
8	5-Metil-	0,94188	0,96905	0,95036
9	5-Nitro-	0,93986	0,97132	0,95172
10	5-Fenilazo-	0,94184	0,96995	0,95079
11	5-Etoxicarbonil-	0,94181	0,97048	0,95107
12	5-7-Dicloro-	0,94175	0,97060	0,95056
13	5-7-Dibromo-	0,94171	0,97120	0,95073
14	7-Cloro-	0,94178	0,97016	0,95042
15	5-Cloro-7-Iodo-	0,94171	0,97095	0,95111
16	2-Metil-	0,94190	0,96903	0,95036
17	5-7-Di-Iodo-	0,94167	0,97126	0,95115
18	5-Flúor-7-Iodo-	0,94172	0,97069	0,95102
19	5-CHO-	0,94181	0,97025	0,95086
20	5-CH ₂ OH-	0,94185	0,96950	0,95056

Tabela 2.2 - Coeficientes de correlação obtidos

$r_{OH / LOH}$	MM+	AM1	PM3
Badger e Moritz	0,63537	- 0,41244	- 0,55265
Misic-Vukovic	0,65125	- 0,89647	- 0,85721

4.3 Cálculo da distância de Ligação de cada molécula na estrutura 3

Tabela 3.1 - Distâncias de Ligação OH ($\overset{\circ}{A}$) calculadas por cada método

8-QUINOLINOL		AM1	PM3
1	5-H-	2,02874	1,78295
2	5-Flúor-	2,02868	1,78382
3	5-Cloro-	2,03173	1,78426
4	5-Iodo-	2,03309	1,78480
5	5-Formil-	2,02915	1,78447
6	5-Acetil-	2,02978	1,78911
7	5-Benzil-	2,03033	1,78908
8	5-Metil-	2,03147	1,78440
9	5-Nitro-	2,04018	1,78857
10	5-Fenilazo-	2,03627	1,78902
11	5-Etoxicarbonil-	2,03926	1,78646
12	5-7-Dicloro-	2,03068	1,78346
13	5-7-Dibromo-	2,03049	1,77986
14	7-Cloro-	2,02705	1,78216
15	5-Cloro-7-Iodo-	2,02873	1,78558
16	2-Metil-	2,04488	1,78954
17	5-7-Di-Iodo-	2,02989	1,78640
18	5-Flúor-7-Iodo-	2,02600	1,78526
19	5-CHO-	2,03372	1,78530
20	5-CH ₂ OH-	2,03271	1,78744

Como MM+ não é parametrizado para estruturas diméricas, foram obtidos apenas quatro coeficientes de correlação na tabela abaixo.

Tabela 3.2 - Coeficientes de correlação obtidos

$r_{OH / LOH}$	AM1	PM3
Badger e Moritz	- 0,21076	- 0,42833
Misic-Vukovic	- 0,25911	- 0,25863

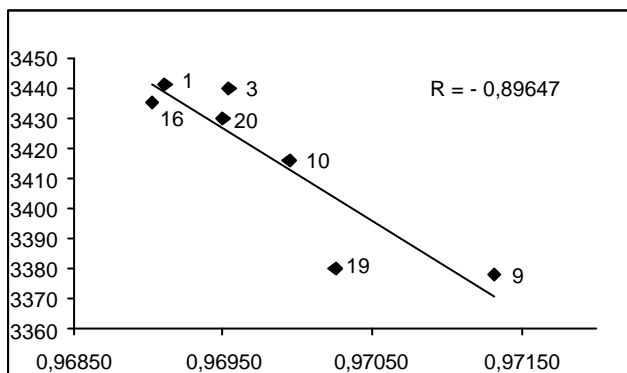


Gráfico 1 - Relação entre a Distância calculada de ligação OH (\AA) da estrutura 2 por AM1 e os dados espectrais de Misić-Vuković (vide tabela 2.1)

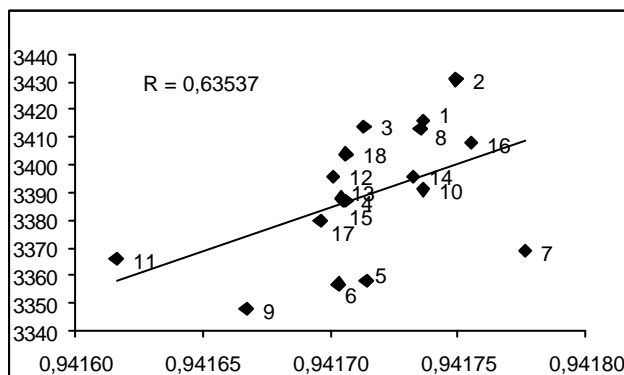


Gráfico 2 - Relação entre a Distância calculada de ligação OH (\AA) da estrutura 2 por MM+ e os dados espectrais de Badger e Moritz (vide tabela 2.1)

Badger e Moritz correlacionaram em seu trabalho as absorções OH no infravermelho com as constantes ν de cada molécula². O desvio da linearidade foi maior do que o erro esperado e a correlação insatisfatória foi explicada pela provável existência de pontes de hidrogênio intramoleculares². Analisando as correlações onde se utilizou as absorções de Badger e Moritz, percebemos que estas também foram insatisfatórias, ocorrendo um desvio da linearidade para as moléculas com grupos fortemente atratores ou doadores de elétrons, como 5-formil, 5-acetil, 5-benzil e 5-NO₂, como pode ser visto no gráfico 1.

Os melhores índices de correlação foram obtidos utilizando a estrutura 2 para o cálculo de ν_{OH} . Este resultado está de acordo com a suspeita de Badger e Moritz da formação de pontes de hidrogênio intramolecular nessas moléculas, já que a hipótese da presença da estrutura 3 foi desprezada com a utilização de soluções diluídas para a obtenção do espectro³. O baixo valor das correlações ao se calcular ν_{OH} com dímeros (estrutura 3) confirma a hipótese. Analisando as correlações de Misić-Vuković com os três tipos de estruturas calculadas, verificamos que os valores são mais altos, provavelmente porque a pureza dos compostos investigados é maior e a técnica mais avançada⁵. Percebeu-se também o desvio das moléculas com os substituintes 5-NO₂, 5-Cl, 5-CHO e 2-CH₃. Os três primeiros são grupos atratores de elétrons. Badger e Moritz mencionam em seu trabalho² que o efeito de grupos atratores de elétrons é o de aumentar a frequência da hidroxila, já que estes grupos alteram a densidade eletrônica em volta do átomo de nitrogênio, afetando a ligação OH através da ponte de hidrogênio. Para os grupos empurradores de elétrons o efeito é inverso, ou seja, a frequência da hidroxila atinge níveis menores de energia, pois está formando pontes de hidrogênio com o heteroátomo N (1), que teve sua densidade eletrônica aumentada pelo substituinte. Quanto ao desvio do grupo 2-CH₃, este pode ser explicado por sua proximidade ao heteroátomo N (1), também interferindo com a formação de ponte de hidrogênio.

5. CONCLUSÃO

Analisando os gráficos que relacionam as absorções de Badger e Moritz com os três tipos de estruturas, pode-se dizer que a melhor estrutura foi a do monômero com pontes de hidrogênio intramolecular (Estrutura 2), o que confirma a suspeita de Badger e Moritz da formação de pontes de hidrogênio intramolecular nessas moléculas. Já nos gráficos com as absorções de Misić-Vuković, vemos que a estrutura que obteve os melhores resultados foi a do monômero simples, com destaque para o método AM1, ligeiramente melhor

que o PM3. Observou-se que as moléculas que desviaram da linearidade em todos os gráficos possuem grupos fortemente atratores ou empurradores de elétrons, que além de influírem sobre a ligação da hidroxila através dos efeitos indutivos e de ressonância, altera a densidade eletrônica do heteroátomo N (1), que por sua vez poderá afetar a ligação OH através da ponte de hidrogênio.

BIBLIOGRAFIA

1. GOMEZ BELTRAN, F., PUEBLA REMACHA M. P., DE VAL MALLÉN, R. M., "ÓPTICA PURA Y APLICADA", vol. 13, (1980). 27
2. BADGER, G. M., MORITZ, A. G., "J. CHEM. SOC." (1958). 3437-3442
3. BADGER, G. M., MORITZ, A. G., "J. CHEM. SOC." (1958). 3442
4. MISIC-VUKOVIC ET AL, "J. SERB. CHEM. SOC." (1986). 241-247
5. MISIC-VUKOVIC ET AL, "J. SERB. CHEM. SOC." (1986). 243
6. SURYANARAYANA, I., SAIKIA, B. K., "INDIAN J. PURE APPL. PHYS.", vol. 18, (1979). 1010.
7. INGRAHAM, L. L., CORSE, G., BALLEY, G. F., STIFT, F., "J. AM. CHEM. SOC.", (1952). 2297
8. AFIFI, M. S., SHABANA, A. A., "EGYPT. J. CHEM.", vol. 27, nº 3, (1984) 385-387.
9. Sharma, S. N., Gupta, R. B., Gupta, P. L., "Acta Ciencia Indica", vol. 6, nº 2, (1980). 58-61