

# ANÁLISE DE CÁLCULOS ESTRUTURAIS DE COMPLEXOS METÁLICOS DO 8-QUINOLINOL UTILIZANDO-SE PROGRAMAS MM2 E PM3

**Luiz Felipe Leão Franco Lobo**

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

**Roberto Rodrigues Coelho**

Orientador, Eng<sup>o</sup>. Químico, D. Sc.

## RESUMO

*Neste estudo, complexos metálicos do 8-Quinolinol tiveram suas estruturas calculadas utilizando-se programas de mecânica molecular MM2 e semi-empírico PM3. Os comprimentos de ligação e ângulos destes complexos, obtidos por estes cálculos foram comparados com dados experimentais*

*de técnicas de difração de Raios-X constantes da literatura. Estas comparações são apresentadas sob a forma de uma tabela que sintetiza, em erros globais e índices de correlação, todos os resultados obtidos para comprimentos e ângulos de ligação para cada complexo estudado.*

## 1. INTRODUÇÃO

O 8-Quinolinol e seus derivados alquilados, possuem diversas aplicações na área da Química. Entre elas, a principal é atuar como agente extratante na extração líquido-líquido (extração por solvente) que é uma das técnicas mais modernas utilizadas pela metalurgia extrativa na recuperação e purificação de metais a partir de jazidas minerais, efluentes e rejeitos industriais. A importância deste processo aumenta, na medida que conseguimos recuperar metais de importância industrial, como é o caso do gálio. Esta classe de substância é utilizada como extratante de uma série de elementos devido ao seu alto poder de quelação (complexação) com diferentes metais, tanto os representativos como os de transição e terras raras.

Podem ser dados outros exemplos da importância destas substâncias, como o caso do 8-Quinolinato de Cobre, utilizado como fungicida, no tratamento preventivo de tintas e em tecelagem [1]. Outra utilização extremamente importante destas substâncias como quelantes é a complexação com compostos organo-mercuriais [2,3], que auxilia no monitoramento de mercúrio em amostras ambientais provenientes, principalmente, do garimpo do ouro. Tais complexos metálicos também vem sendo cada vez mais utilizados como intermediários na síntese de antibióticos [4], como efetivos antissépticos [1,5] e como reagentes para fluorimetria [6].

## 2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho, foi caracterizar qual dos programas é mais apropriado para o estudo desses complexos metálicos, através da comparação entre os comprimentos de ligação e ângulos de ligação calculados pelos programas MM2 e PM3 para os complexos metálicos do 8-Quinolinol com seus respectivos valores experimentais oriundos de técnicas de difração de Raio-X.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

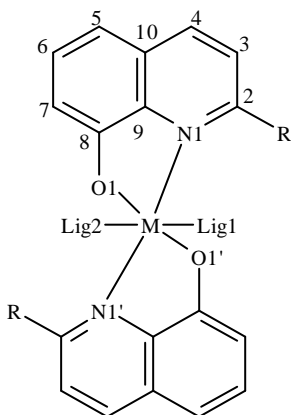
Na resolução dos cálculos estruturais dos complexos metálicos do 8-Quinolinol, o Software utilizado foi o Hyperchem 4.5 da Hypercube, utilizando computador PC 486. Foram utilizados 2 métodos de cálculo, o primeiro foi o MM2, que é um método de mecânica molecular que tem sua base nas Leis da mecânica clássica de Newton, o segundo foi o PM3, método semi-empírico baseado na mecânica quântica. Após a resolução dos cálculos, foram extraídos os valores otimizados dos comprimentos de ligação e dos ângulos das estruturas, e estes foram comparados com os dados experimentais de difração de raio-X, retirados da literatura. A comparação dos dados foi feita de duas maneiras, através de tabelas que fornecem o erro absoluto em relação a cada comprimento de ligação e ângulo e também o erro percentual global calculado do programa utilizado em relação ao valor experimental. Através dos valores apresentados pelas tabelas, escolheram-se os comprimentos de ligação e os ângulos ao redor do átomo metálico, para construção de gráficos que fornecem o índice de correlação dos valores calculados em relação aos valores experimentais. Para cada complexo, foram construídas 2 tabelas e 2 gráficos, uma tabela e um gráfico em relação aos comprimentos de ligação e também em relação aos ângulos de ligação.

Devido à limitações para apresentação do texto do trabalho, estas tabelas e gráficos não estão apresentadas, em lugar destas, está apresentada uma tabela sintetizando todos os resultados obtidos para erro global e índice de correlação para cada complexo metálico do 8-Quinolol. As tabelas e gráficos foram construídos em programa Microsoft Excel97, e os desenhos das estruturas foram feitos em programa ChemWindow3 da SoftShell international.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As estruturas dos complexos metálicos do 8-Quinolol e a tabela síntese dos resultados são apresentadas e comentadas a seguir:

Figura 1- Estruturas dos Complexos de I a V.



I - Bis (2-metil 8hidroxiquinolina) etil npropil estanho (IV). M-Sn, R-metil, Lig1-etil, Lig2- n-propil.

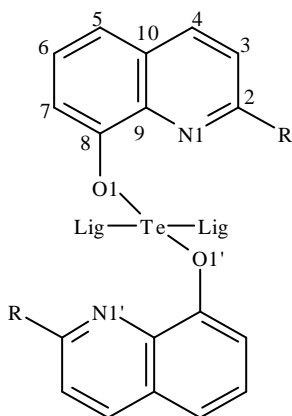
II - Bis (2-metil 8-hidroxiquinolina) berílio (II) dihidratada. M-Be, R- metil, Lig1-H<sub>2</sub>O, Lig2-H<sub>2</sub>O.

III - Bis (8-hidroxiquinolina) zinco dihidratada. M-Zn, R-H, Lig1-H<sub>2</sub>O, Lig2-H<sub>2</sub>O.

IV - Clorobis (2-metil 8-hidroxiquinolina) gálio (III). M-Ga, R-metil, Lig1-Cl, Lig2- não possui.

V - Bis (8-hidroxiquinolina) Cobre (III). M-Cu, R-H, Lig1-não possui, Lig2-não possui.

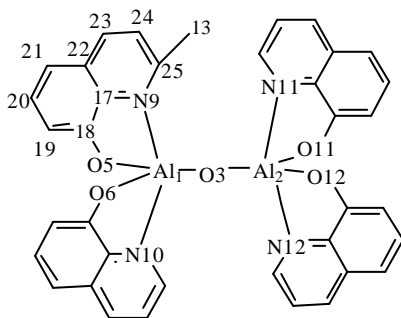
Figura 2- Estruturas dos Complexos VI e VII.



VI - Bis (2-metil 8-hidroxiquinolina) dimetil telúrio. R-metil, Lig-metil.

VII - Bis (8-hidroxiquinolina) di-(p-toluil) telúrio. R-H, Lig-toluil.

Figura 3 Estrutura VIII- Bis (2-metil 8-hidroxiquinolina) alumínio (III) - ? - oxo-bis (2-metil 8-hidroxiquinolina) alumínio (III).



**Tabela 1- Síntese dos Resultados Obtidos para as Estruturas de I a VIII.**

Moléculas	Programa							
	MM2				PM3			
	Compr. De lig.		Angulo de lig.		Compr. De lig.		Angulo de lig.	
	E. G.	I. C.	E. G.	I. C.	E. G.	I. C.	E. G.	I. C.
Estrutura I	10,43	0,0064	12,66	0,7877	3,59	0,9755	2,95	0,9945
Estrutura II	3,99	0,8488	2,90	0,8861	1,51	0,9710	2,60	0,8235
Estrutura III	5,10	0,9943	1,78	0,9578	3,17	0,9958	1,84	0,9886
Estrutura IV*	5,63	-----	9,50	-----	11,29	-----	8,63	-----
Estrutura V**	3,15	0,9810	8,89	0,6102	-----	-----	-----	-----
Estrutura VI	7,31	0,9449	28,52	0,9413	7,73	0,9577	41,61	0,2486
Estrutura VII	7,42	0,9620	27,62	0,4767	7,23	0,9839	39,31	0,0065
Estrutura VIII	7,64	0,9447	9,81	0,9161	3,84	0,9642	3,18	0,7663

E. G. - Erro global (%).

I. C. - Índice de correlação.

\* - Não foi calculado o índice de correlação neste caso, devido à insuficiência de pontos experimentais para montar o gráfico.

\*\* - O programa PM3 não está parametrizado para o átomo de cobre.

Podemos observar pela análise dos dados para a Estrutura I que o programa PM3 mostrou-se mais eficiente que o MM2, por apresentar um erro percentual global bem menor, tanto em relação aos comprimentos de ligação como também aos ângulos da estrutura, no entanto, notou-se que, para as ligações do estanho com o oxigênio, os resultados da mecânica molecular apresentaram-se mais consistentes que os do PM3. Como era de se esperar, o PM3 apresentou um ótimo valor para o índice de correlação em relação aos comprimentos de ligação e ângulos de ligação. Já o MM2 mostrou-se um método inferior para o cálculo da estrutura em questão, especialmente no que diz respeito aos comprimentos de ligação, visto o baixíssimo valor encontrado para o índice de correlação. Observe-se no entanto, que tanto o MM2 como o PM3 foram mais eficientes para o cálculo dos ângulos de ligação do que para o cálculo dos comprimentos de ligação.

Para a Estrutura II, tanto o programa MM2 como o PM3 apresentaram excelentes resultados em relação a comprimentos de ligação e ângulos, sendo que o PM3 apresentou-se ainda melhor que o MM2 com valores

calculados extremamente próximos dos experimentais, o que nos leva a concluir que estes programas são muito bem parametrizados para o complexo com o berílio. Tanto o programa MM2 como o PM3, apresentaram ótimos valores para os índices de correlação dos comprimentos de ligação e dos ângulos de ligação. O índice de correlação dos comprimentos de ligação para o PM3 apresentou-se melhor do que para o MM2 como era de se esperar. Já analisando os ângulos, percebemos que o índice de correlação para o MM2 é superior ao do PM3, o que pode parecer estranho a primeira vista devido ao MM2 ter apresentado um maior erro percentual global, isto se deve ao fato de que para o cálculo do índice de correlação só foram levados em conta os ângulos de ligação em torno do átomo de berílio e especificamente estes ângulos, foram melhor calculados pelo MM2.

Para a Estrutura III, podemos notar que os dois programas foram eficientes no cálculo dos comprimentos de ligação, sendo que o PM3 mostrou-se um pouco superior por apresentar um menor erro percentual global, pode-se chamar ainda a atenção ao fato de que o MM2 foi ligeiramente superior no cálculo das ligações entre o nitrogênio e os carbonos do anel aromático. Já em relação aos ângulos de ligação, os dois programas foram muito eficientes apresentando uma margem de erro bastante similar e inferior a 2%. Os excelentes valores apresentados pelos índices de correlação para comprimentos de ligação e ângulos, confirmam que ambos os programas, MM2 e PM3 são muito eficientes para o cálculo estrutural do complexo onde o metal empregado é o zinco.

O programa MM2 mostrou-se mais eficiente no cálculo dos comprimentos de ligação da Estrutura IV, enquanto que o PM3 foi superior no cálculo dos ângulos de ligação. Devido aos poucos dados de difração de raio-X disponíveis na literatura, não é possível afirmar com certeza se algum dos programas é ou não eficiente no cálculo da estrutura do complexo em questão, apenas com a disponibilidade de um maior conjunto de dados experimentais poderíamos tirar conclusões mais precisas a respeito da eficiência destes programas para o complexo de gálio. Não foram calculados os índices de correlação, devido justamente à ausência de um maior número de dados experimentais.

No caso da Estrutura V, complexo de Bis (8-hidroxiquinolina) cobre (II), o cálculo só foi feito através do MM2, pois o programa PM3 não apresenta parâmetros suficientes para o cálculo de uma estrutura que contenha o

átomo de cobre. Desta forma, só foi possível comparar o desempenho do MM2 com os dados experimentais, que apresentou-se bem para o cálculo dos comprimentos de ligação, mas dando uma margem de erro de quase 10% para o cálculo dos ângulos de ligação. O programa MM2 apresentou um elevado valor para o índice de correlação dos comprimentos de ligação, confirmando o que havia sido constatado pelo valor do erro global calculado. Já para o cálculo dos ângulos, o programa não mostrou muita eficiência, vide o baixo valor encontrado para o índice de correlação.

Em relação aos comprimentos de ligação apresentados para a Estrutura VI, observamos que os resultados obtidos tanto para o MM2 como para o PM3 foram próximos, mas apresentaram uma significativa margem de erro. Já para os ângulos, concluímos que os dois programas estudados foram completamente ineficientes, sendo que neste caso o método semi-empírico apresentou-se ainda pior. Fazendo uma análise mais minuciosa da estrutura, vamos notar que o PM3 apesar de ter apresentado resultados piores, ele foi bem mais eficiente que o MM2 no cálculo de alguns ângulos de maior relevância em torno do átomo de telúrio como o C(1)-Te-C(2), o Te-O(1)-C(3) e o Te-O(2)-C(13). Em relação aos comprimentos de ligação, como era de se esperar, os valores obtidos para os índices de correlação foram bastante razoáveis e próximos um do outro já que os erros percentuais globais para os dois programas apresentaram praticamente o mesmo valor. O índice de correlação calculado para os ângulos pelo PM3 foi muito baixo, concordando com o grande valor encontrado para o erro calculado, já o MM2 apresentou um ótimo valor para o índice de correlação não concordando a primeira vista com o valor do erro global, isto possivelmente ocorreu devido a uma compensação de erros que ocorre no cálculo do índice de correlação.

Para a Estrutura VII, os cálculos dos comprimentos de ligação feitos pelos programas MM2 e PM3 apresentaram praticamente a mesma margem de erro, sendo que o PM3 mostrou-se mais eficiente apenas no cálculo das ligações entre o telúrio e o nitrogênio. Em relação aos ângulos de ligação, os dois programas mostraram-se completamente ineficientes, sendo que o PM3 apresentou resultados ainda menos satisfatórios que o MM2. Através da análise dos índices de correlação apresentados, concluímos que tanto o MM2 como o PM3 foram relativamente eficientes no cálculo dos comprimentos de ligação, já no que se refere aos ângulos, nem o MM2 e o PM3 foram eficientes, e este fato fica evidenciado nos valores encontrados para os

respectivos índices de correlação, onde o PM3 apresentou um valor baixíssimo.

Devemos notar que, nas estruturas VI e VII, a 8-hidroxiquinolina está ligada ao telúrio apenas pelo oxigênio, diferindo bastante dos outros complexos estudados, permitindo a rotação livre da oxina em torno do átomo de telúrio. Este grau de liberdade rotacional, com certeza foi determinante nos resultados inferiores apresentados por ambos os programas para as Estruturas VI e VII, em relação às estruturas mais rígidas estudadas.

Em linhas gerais, apenas o PM3 foi eficiente no cálculo da estrutura VIII, apresentando erros percentuais para comprimentos e ângulos de ligação entre 3 e 4%. O programa MM2 não mostrou a mesma eficiência, apresentando margens de erro bastante consideráveis para comprimentos e ângulos de ligação. Procedendo-se uma análise mais aprofundada, verificamos que o programa MM2 apresentou melhores resultados para o cálculo dos ângulos em torno do átomo de alumínio, tal fato fica melhor evidenciado com a observação dos índices de correlação dos ângulos de ligação da estrutura. Em relação aos comprimentos de ligação, os índices de correlação encontrados para ambos os programas foram bastante satisfatórios. Esperava-se que o índice de correlação do PM3 se apresentasse um pouco mais elevado do que o do MM2, mas estes se mostraram muito próximos, devido ao fato de o MM2 ter sido bastante eficiente no cálculo dos comprimentos de ligação escolhidos para a construção do gráfico, que são aqueles de maior importância, localizados em torno do átomo de alumínio. Para os ângulos de ligação, o índice de correlação foi melhor para o MM2, apesar deste programa ter apresentado um maior erro global. Isto se deve ao fato do MM2 ter apresentado superioridade em relação ao PM3 no cálculo dos ângulos de ligação em torno do átomo de alumínio, pois foram estes ângulos utilizados no cálculo do índice de correlação para Estrutura VIII.



## 5. CONCLUSÕES

Pela análise dos índices de correlação, o programa PM3 mostrou-se sempre superior ao MM2 no cálculo dos comprimentos de ligação. O PM3 foi eficaz no cálculo dos comprimentos de ligação de quase todos os complexos estudados, com exceção ao gálio, cuja quantidade de dados experimentais foi insuficiente para se tirar alguma conclusão, e também ao cobre, que não está parametrizado no programa PM3.

O programa MM2 também foi eficaz no cálculo dos comprimentos de ligação da maioria dos complexos, menos em relação ao complexo de estanho que apresentou um valor muito baixo para o índice de correlação, e em relação ao complexo de gálio.

Em relação ao cálculo dos ângulos, não houve supremacia de um ou outro programa, o MM2 foi superior no cálculo das Estruturas II, VI, VII, VIII, sendo eficiente para as Estruturas II e III apenas. Já o PM3 foi melhor para o cálculo das Estruturas I e III, sendo eficiente para as Estruturas I, II e III. Para a Estrutura V, apenas foi calculado o índice de correlação do MM2, e este se apresentou baixo.

De forma geral, a Estrutura III foi a que apresentou os melhores resultados, tanto para o MM2, como para o PM3. As Estruturas VI e VII, envolvendo o átomo de telúrio, apresentaram os piores resultados, demonstrando que ambos os programas não estão adequadamente parametrizados para complexos oxínicos envolvendo o átomo de telúrio semelhantes aos utilizados neste trabalho

O programa MM2 foi ineficiente no cálculo das Estruturas I, VI e VII, enquanto que o PM3 foi ineficiente para as Estruturas V, VI e VII, e incapaz de calcular a Estrutura V. Pouco pode-se concluir em relação à Estrutura IV, devido à ausência de um maior número de dados experimentais da literatura.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 - KIRR-OTHMER, (1950). "ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY", VOL. 11, P. 389. (INTERSCIENCE ENCYCLOPEDIA, INC, N. Y.).
- 2 - KUNIYA, J. , (1984). "THE COMPLEX FORMATION OF ORGANOMERCURY WITH 8-QUINOLINOL", BULL. CHEM. SOC. JPN., 57 (8), p. 2266-70.

- 3 - SUGIMOTO, T , (1984). "THE EXTRACTION OF ORGANOMERCURY WITH 8-QUINOLINOL INTO BENZENE", *CHEM. SOC. JPN.*, 57 (8), p. 2271-5.
- 4 - UGALDE, F. X., (1977). "SULFAMIDE WITH WEAK INTESTINAL ABSORPTION", *SPAN* 452, 681(CL. CO7D), 6 PP.
- 5 - WARNER, V. D. , (1975). "SYNTHESES AND IN VITRO EVALUATION OF 8-HIDROXIQUINOLINAS AS DENTAL PLAQUE INHIBITORS", *J. PHARM. SCI.*, 64 (9), p. 1563-6.
- 6 - FANG, R. , (1986). "PROGRESS IN ORGANIC REAGENTS FOR FLUORESCENCE ANALYSIS", *HUAXUE SHUJI*, 8 (5), p. 278-86.
- 7 - KUMAR .DAS, V. G. , (1984). "X-RAY CRISTAL STRUCTURE OF BIS (2-METHYLQUINOLIN-8-OLATO)(ETHYL)N-PROPYLTIN(IV)", *J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN.*, (21), p. 1418-19.
- 8 - VAN NIEKERK, J. C. , (1979). "CRYSTAL STRUCTURE OF BIS (2-METHYL-8-HIDROXIQUINOLINATO) BERILLIUM(II) DIHYDRATE", *S. AFR. CHEM.*, 32 (3), p. 85-88.
- 9 - MASLAKOV, A. G. , (1994). "BIS-(8-OXO QUINOLINE) DIORGANO TELLURIUM (IV) COMPOUNDS; STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC STUDIES", *JOURNAL OF ORGANOMETALIC CHEMISTRY*, 480, p. 261-266.
- 10 - PALENIK, GUS J. , (1964). "THE STRUCTURE OF COORDINATION COMPOUNDS. III. A REFINEMENT OF THE STRUCTURE OF ZINC 8-HYDROXYQUINOLINATE DIHYDRATE", *ACTA CRYST.*, (17), p. 696-700.
- 11 - DYMOCK, K. ; PALENIK, GUS J. , (1973). "SYNTHESIS AND STRUCTURE OF FIVE-COORDINATE GALLIUM COMPLEX: CHLOROBIS-(8-HYDROXY-2-METHYLQUINOLINATO) GALLIUM(III)", *J. C. S. CHEM. COMMUN.*, (22), p. 884-885.
- 12 - KUSHI, Y. ; FERNANDO, Q. , (1970). "THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF BIS (2-METHYL-8-QUINOLINOLATO) ALUMINUM(III)-? -OXO-BIS (2-METHYL-8-QUINOLINOLATO) ALUMINUM(III)", *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 92 (1), 91-96.
- 13 - PALENIK, GUS J. , (1964). "THE STRUCTURE OF COORDINATION COMPOUNDS. II. THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF THE ? FORM OF ANHYDROUS COPPER 8-HYDROXYQUINOLINATE", *ACTA CRYST.*, (17), p. 687-695.
- 14 - KUSHI, Y. ; FERNANDO, K. , (1969). "THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF NA ALUMINIUM COMPLEX CONTAINING PENTACO-ORDINATED ALUMINIUM ATOMS", *J. C. S. CHEM. COMMUN.*, (10), p. 555-56.