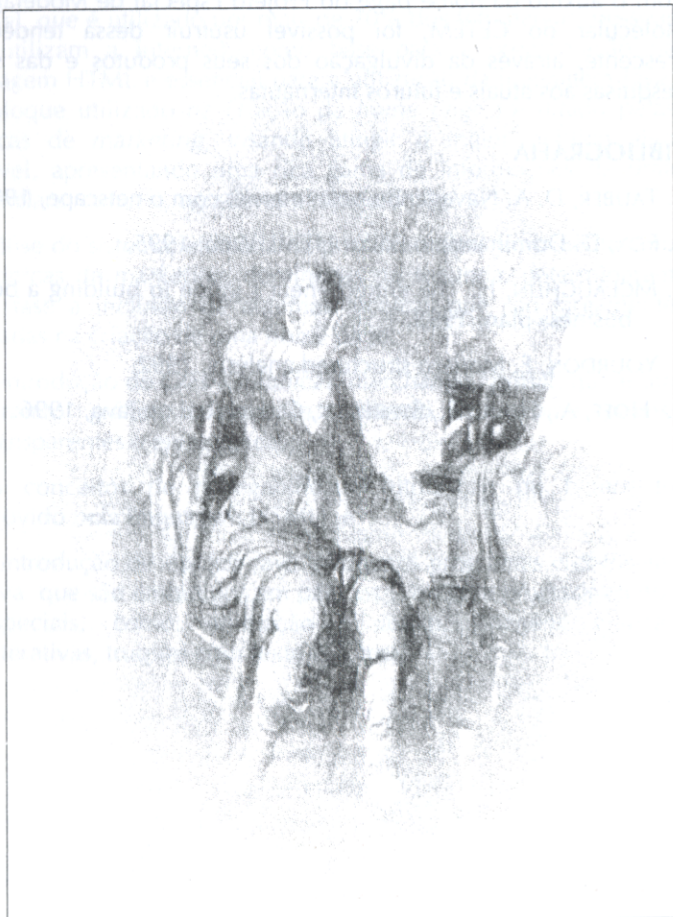


PROJETOS ESPECIAIS: Síntese Orgânica



Síntese da 7-alil-8-hidroxiquinolina

Alexandre da Silva Capinam Ferreira
Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UERJ

Peter Rudolf Seidl
Orientador, Químico Industrial, Ph.D

Roberto Ottoni Portela Couto
Co-orientador, Químico Industrial

RESUMO

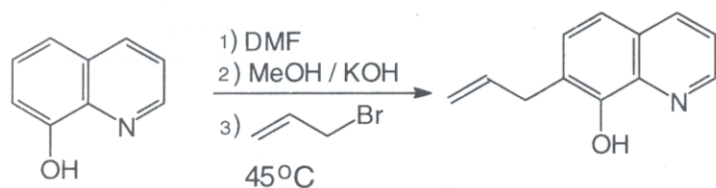
Esse trabalho aborda a síntese da 7-alil-8-hidroxiquinolina, que serve como substrato da síntese de um composto da classe 7-alquil-8-hidroxiquinolina. Este composto é utilizado na extração líquido-líquido para recuperação de vários metais, elementos de transição e terras-raras. A metodologia, identificação e caracterização do composto são apresentados.

1. INTRODUÇÃO

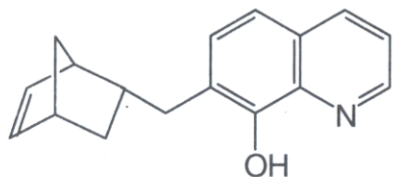
Compostos de 8-hidroxiquinolinas substituídas e não-substituídas são conhecidas por sua habilidade em se coordenar com íons de uma variedade de metais de transição, formando complexos relativamente estáveis, conhecidos como quelatos. Essa técnica é muito usada em métodos químico-analíticos (1).

Quelatos têm sido utilizados em processos de extração hidrometalúrgicos para recuperação de valiosos metais a partir de soluções aquosas. Estes processos de extração compreendem basicamente duas etapas. Na primeira etapa, uma solução aquosa impura contendo o metal desejado na forma de íons é posta em contato com uma solução orgânica, não miscível com água, do extratante. O íon do metal é extraído da fase aquosa para a fase orgânica, formando um quelato com o extratante orgânico. Na segunda etapa, transfere-se o metal extraído para uma solução aquosa, regenerando os íons do metal e formando uma solução relativamente concentrada do metal desejado. O metal pode, então, ser recuperado desta solução por qualquer método conveniente de recuperação, tal como eletrólise (2).

O presente trabalho visa a preparação do composto 7-alil-8-hidroxiquinolina, de acordo com a reação abaixo:



Este composto, por sua vez, será utilizado posteriormente na síntese de um composto da classe 7-alkil-8-hidroxiquinolina (figura abaixo) via uma cicloadição de Diels-Alder (2).



2. OBJETIVO

Sintetizar compostos da classe dos 7-alkil-8-hidroxiquinolinas, conhecidos comercialmente como KELEX, a serem utilizados como extratantes orgânicos em tecnologia mineral. Estes compostos têm a propriedade de atuar como complexantes efetivos e seletivos para uma vasta gama de metais, formando compostos de alto valor agregado (1).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O produto obtido na síntese foi analisado através de espectros de absorção na região do infravermelho, feitos em espectrofotômetro Perkin-Elmer (MOD. 1600, SÉRIE FTIR); e através de análise elementar.

Os reagentes utilizados na síntese foram:

- 8-hidroxiquinolina, (VETEC);
- brometo de alila;
- dimetil-formamida (DMF);

- metanol, (ISOFAR);
- hidróxido de potássio (KOH), (VETEC).

Em um balão de 1 litro, tritubulado e de fundo redondo, coloca-se cerca de 0,2 moles de 8-hidroxiquinolina dissolvida em 100 mL de DMF. Adiciona-se, então, solução de KOH em metanol ao balão.

Acopla-se ao balão um termômetro e um condensador de refluxo. Após a mistura alcançar a faixa de temperatura de 35-45oC, adiciona-se o brometo de alila (cerca de 0,2 moles).

A mistura é mantida em refluxo, sob agitação vigorosa e à temperatura média de 40oC, por um tempo total de reação de 16 horas.

Lava-se o produto obtido com água destilada por duas vezes. Depois evapora-se o solvente que ainda possa estar na fase orgânica, por meio do rota-vapor.

4. RESULTADOS

Foram realizados 3 experimentos, usando a proporção de 1:1, em número de moles, de 8-hidroxiquinolina e brometo de alila. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela a seguir:

Reação	8-h.q.(g)	7-alil-8-h.q.(g)	Rend.(%)
1	29.6	11,10	30,52
2	29.0	10.20	28,04
3	14.5	4.84	26,31

8-hq - 8-hidroxiquinolina; 7-alil-8-hq - 7-alil-8-hidroxiquinolina

Nota:

A proporção de brometo de alila para 8-HQ foi de 1:1 na reação 1; de 1:0,93 na reação 2 e de 1:0,90 na reação 3. Daí, a possível redução no rendimento destas reações se comparadas com a reação 1.

5. CARACTERIZAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO

A análise dos espectros da amostra apresenta bandas de absorção características da alquilação da molécula de 8-hidroxiquinolina pela cadeia alílica. O pico na Figura 2, em aproximadamente 3052 cm^{-1} , mostra uma deformação axial (C-H) de olefina. Esse pico não é observado no espectro da molécula de 8-hidroxiquinolina (Figura 1). Abaixo são mostrados os espectros da 8-hidroxiquinolina e do 7-alil-8-hidroxiquinolina:

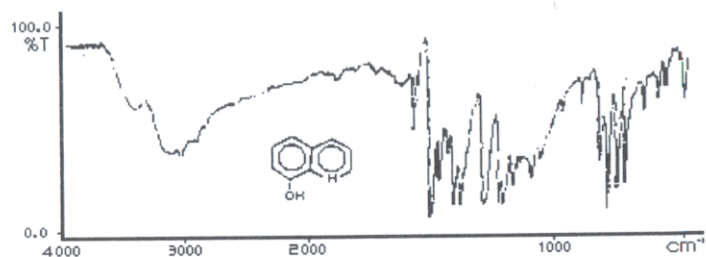


Figura 1- Espectro padrão da 8-hidroxiquinolina

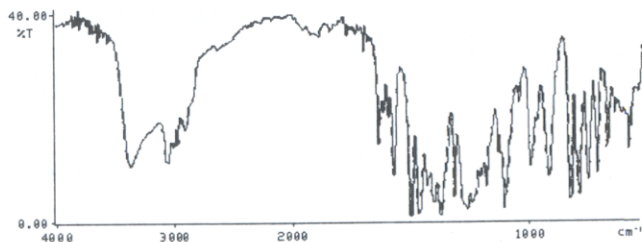


Figura 2 - Espectro do 7-alil-8-hidroxiquinolina

A análise elemental indicou que houve realmente a reação de alquilação, pois a proporção dos átomos de carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio no produto estava de acordo com o que era esperado para molécula de 7-alil-8-hidroxiquinolina.

O composto mostrou-se solúvel em solventes orgânicos, tais como clorofórmio e diclorometano.

6. CONCLUSÃO

Embora tenha se conseguido a formação do produto desejado, o rendimento mostrou-se aquém do esperado. Mas, como esta é uma rota de síntese que ainda está em estudo, esperamos um aumento de rendimento nas próximas reações, já que algumas adaptações ao procedimento estão sendo realizadas.

AGRADECIMENTOS

Ao CETEM, pelo apoio da infra-estrutura de laboratório e equipamentos, e ao CNPq/RHAE pelo suporte financeiro dado a esta pesquisa.

BIBLIOGRAFIA

1. SILVA, R. B., CORRÊA, M. B., SOUZA, F. A. G. *Síntese de extratantes de metais parte II: 7-Alquil-8-Hidroxiquinolinas* (KELEX). Rio de Janeiro: CETEM/CNPq 1992 (RT 2/92).
2. HENKEL CORPORATION AMBLER, Pa.KOKKO, K. S. et al. *Alkylated 8-Hydroxyquinoline derivatives Via a Diels-Alder Cyclo-Addition to 5,7-Diallyl or 7-Allyl Substituents Thereon*. INT. Cl. C07D 215/26. U.S. Cl. 4,698,429. Oct. 6, 1987.