

Alquilação da 8-Hidroxiquinolina seguida de Hidrogenação Catalítica: síntese de derivados alquilados da 8-Hidroxiquinolina

Alexandre Duarte da Silva
Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFRJ

Roberto Ottoni Portela Couto
Orientador, Químico Industrial

Peter Rudolf Seidl
Co-orientador, Químico Industrial, D.Sc.

RESUMO

Os derivados alquilados da 8-hidroxiquinolina são usados como extratantes de metais contidos em lixívia industriais, nos processos de extração líquido-líquido. O objetivo desse trabalho foi de realizar a alquilação da 8-hidroxiquinolina, através de reação de proteção do grupo hidroxila, seguida de hidrogenação catalítica do éter formado, restaurando a função fenólica.

1. INTRODUÇÃO

As 8-hidroxiquinolinas e seus derivados alquilados possuem uma infinidade de aplicações dentro da área de química. A 8-hidroxiquinolina é um composto que forma quelatos insolúveis com muitos metais e que tem sido usado em análise inorgânica quantitativa. As 8-hidroxiquinolinas são também utilizadas como extratantes orgânicos de uma série de elementos. O poder de complexação dessas substâncias com diferentes metais, tanto os representativos como os de transição e terras raras, faz com que tais insumos orgânicos ocupem lugar de destaque como quelantes em química analítica, e como extratantes em processos de recuperação e purificação de metais a partir de suas principais fontes: jazidas minerais, efluentes e rejeitos industriais.

A introdução de um grupo alquila no anel benzênico da 8-hidroxiquinolina tem o objetivo de diminuir a solubilidade do composto resultante em água e facilitar sua dissolução em

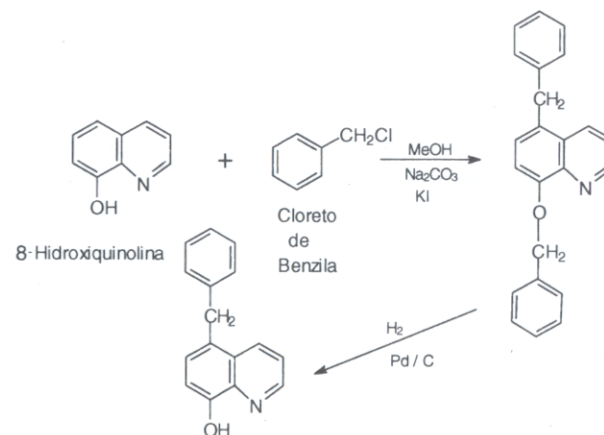
solvente orgânico, obtendo-se assim moléculas com maior caráter hidrofóbico. Para introduzir um grupo alquila no anel benzênico é necessário proteger o grupo hidroxila.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de classes de extratantes orgânicos para uso em tecnologia mineral.

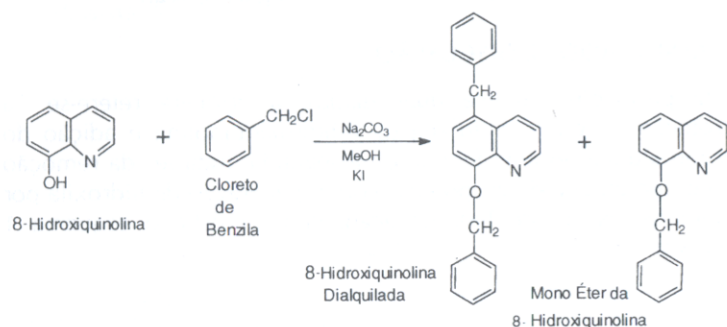
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este protocolo envolve duas etapas: a primeira refere-se à proteção do grupo hidroxila da 8-hidroxiquinolina e adição do grupo alquila no anel fenólico; na segunda, trata-se da remoção do grupo alquila do grupo éter, com regeneração da hidroxila por meio de reação de hidrogenação, como mostra o esquema 1 abaixo:



3.1 Primeira Etapa

A síntese envolveu a alquilação e formação do grupo éter utilizando cloreto de benzila, metanol, carbonato de sódio (Na_2CO_3) e iodeto de potássio sob refluxo e agitação, durante quinze horas. A reação sofreu monitoramento através de cromatografia em camada fina, segundo o esquema 2:



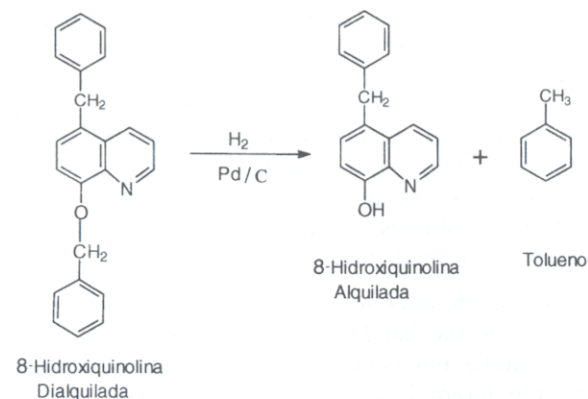
Após tratamento adequado do meio reacional, a 8-hidroxiquinolina dialquilada foi purificada por cromatografia em coluna e separada do mono éter da 8-hidroxiquinolina.

No espectro de infravermelho, observamos o aparecimento das bandas em 1263 e 1203 cm^{-1} , características da deformação axial da ligação C-O-C.

O espectro de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H) também confirmou a estrutura.

3.2 Segunda Etapa

O produto purificado foi colocado no hidrogenador em acetato de etila e ácido acético, sendo utilizado como catalisador o sistema paládio/carbono (Pd/C, 10%), à pressão de 42 psig, gerando a 8-hidroxiquinolina alquilada e tolueno, segundo o esquema abaixo:



No espectro de infravermelho, observamos a presença da banda em 3428 cm^{-1} , característica da deformação axial de OH do anel fenólico.

O espectro de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H) também confirmou a estrutura. O rendimento da reação foi de 18%.

4. PARTE EXPERIMENTAL

As sínteses envolveram operações de agitação, separação, extração, técnicas de cromatografia em camada fina, cromatografia em coluna, lavagem de vidraria e manuseio de evaporador rotatório. Toda parte de pesquisa bibliográfica foi realizada no Chemical Abstract, Beilstein e SCI (CD-ROM). Consultas de rotina à biblioteca foram feitas nos livros Organic Synthesis, Inorganic Synthesis, Organic Reactions, entre outros.

4.1 Técnicas de Cromatografia

A técnica de cromatografia de coluna utilizada foi a cromatografia de adsorção sólido - líquido. A coluna é usada para separar uma mistura por cromatografia. A coluna é empacotada com sílica gel, a fase estacionária, misturada com o eluente e sem permitir que a coluna fique seca, a amostra líquida adsorvida em sílica gel é adicionada no topo. A fase móvel líquida, o eluente, escoia através da coluna carregando os componentes da mistura. Contudo devido

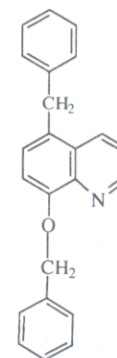
ao poder de adsorção seletivo da fase estacionária, os componentes se movem através da coluna com velocidades diferentes. Um componente que é fracamente adsorvido elui mais rapidamente que um mais fortemente adsorvido. O eluente é adicionado à coluna, coletando em diferentes frascos as eluições de velocidades diferentes. As frações recolhidas são de mesmo volume. O eluente é evaporado, ficando-se com o componente. As frações assim obtidas são analisadas segundo a técnica de cromatografia em camada fina.

O eluente escolhido deve solubilizar os componentes produzindo grande separação das bandas. A melhor técnica para sua escolha é a cromatografia em camada fina. Os solventes selecionados como eluente foram hexano e acetato de etila, utilizados na proporção de 1:1.

A cromatografia de camada fina envolve os mesmos princípios da cromatografia em coluna, isto é, uma forma de cromatografia de adsorção sólido-líquido. Contudo, neste caso a fase sólida é espalhada como uma camada fina em uma placa de alumínio. Uma gota da amostra é adicionada na placa cromatográfica e a placa é colocada na câmara de eluição, com uma quantidade de eluente que esteja abaixo do nível do "spot". O eluente migra para o topo da placa carreando os componentes da mistura em velocidades diferentes. O resultado pode ser uma série de "spots" ao longo da placa cromatográfica.

A detecção dos "spots" na cromatografia em camada fina foi feita usando como revelador a luz ultravioleta.

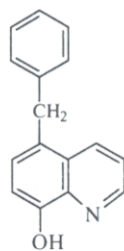
4.2 Procedimento



$C_{23}H_{19}NO$
P.M. = 325,41

Reação de Obtenção do Éter Alquilado da 8-Hidroxiquinolina⁸

14,5 g (96 mmoles) de 8-hidroxiquinolina, 600 mL de metanol, 21,2 g (200 mmoles) de carbonato de sódio (Na_2CO_3), 26 mL de cloreto de benzila (226 mmoles) e 500 mg (3 mmoles) de iodeto de potássio (KI) foram deixados em refluxo por quinze horas. O metanol foi removido por meio de destilação à pressão reduzida no evaporador rotatório. Adicionou-se 100 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) ao resíduo de cor vinho que foi lavado três vezes com 100 mL de solução de hidróxido de sódio 5% e três vezes de 100 mL de água destilada e seco com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), obtendo-se 28,6 g de produto de reação. O produto foi purificado em coluna cromatográfica de sílica gel.



$C_{16}H_{13}NO$
P.M. = 235,28

Reação de Hidrogenação Catalítica

No hidrogenador foram deixados 6,0g (18 mmoles) de éter alquilado, 600 mg de Pd/C e acetato de etila à 42 psig em meio de ácido acético. O produto foi purificado em coluna de sílica e armazenado a temperatura ambiente tendo sido obtidos 4g.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O protocolo desenvolvido para obtenção da 8-hidroxiquinolina alquilada é eficiente, e mostrou que a rota escolhida é viável.

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. PERRIN, D.D., ARMAREGO, W.L.F. *Purification of laboratory chemicals*. Pergamon Press, 3rd edition, 1989.
2. SOLOMONS, T.W.G. *Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, 4th edition, 1988.
3. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1st student edition, 1988.
4. VOGEL, A.I. *Análise Orgânica Qualitativa*. Ao Livro Técnico, 3^a edição, 1990.
5. SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRILL, T.C. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. Rio de Janeiro: Guanabara 3^a edição, 1979.
6. STAHL, E., BOLLIGER, H.R., BRENNER, M. et al. *Thin-layer chromatography: a laboratory handbook*. Academic Press Inc, Publishers, 1965.
7. REITZ, A., AVERY, M.A., VERLANDER, M.S. et al. Synthesis of ring-alkylated isoproterenol derivatives. *J. Org. Chem.* v.46, 1981, p.859-4863.
8. ROBERTS, R.M., GILBERT, J.C., RODEWALD, L.B. et al. An introduction to modern experimental organic chemistry. Holt, Rinehart and Winston, INC, 1969.