

Alquilação da Quinolina Via Radicais Livres

Inês Teodoro Sant'Anna

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UERJ

Roberto Ottoni Portela Couto

Orientador, Químico Industrial

Peter Rudolf Seidl

Co-orientador, Químico Industrial, Ph.D

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo discutir a obtenção do composto 2-heptil-quinolina, intermediário na síntese do extratante orgânico 2-heptil-8-hidroxiquinolina, cujo alto poder de quelação e caráter hidrofóbico acentuado, permitem, de forma seletiva, purificar e recuperar metais de alto valor agregado.

1. INTRODUÇÃO

Em metalurgia extrativa os heterocíclicos nitrogenados pertencentes à classe das 8-hidroxiquinolinas têm grande representatividade, uma vez que o alto poder de quelação diversificação e seletividade dos metais a serem complexados permite a obtenção e purificação de metais de alto valor agregado (ex: Pt, Ga, U), oriundos de rejeitos industriais do beneficiamento de minérios.

No mundo, um grande número de países já utiliza esses compostos para recuperação de metais por processos de extração líquido-líquido, e, com base nos requisitos necessários para tal finalidade, não só o alto poder de quelação mas também um caráter hidrofóbico deve ser observado. Este último aspecto gera a necessidade de reações que introduzam substituintes hidrocarbônicos aos núcleos heterocíclicos em questão.

É natural que se pense em reações do tipo Friedel-Craft; entretanto, para sistemas heterocíclicos nitrogenados, essa síntese não se aplica. Baseado neste fato, vários métodos alternativos de alquilação vêm sendo propostos.

Estamos testando a síntese de obtenção do extratante orgânico 2-heptil-8-hidroxiquinolina, partindo-se, primeiramente, da alquilação da quinolina com posterior sulfonação e fusão alcalina.

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo abordar resultados e discussões referentes à 1ª etapa do método proposto, a qual resulta na formação do intermediário 2-heptil-quinolina, por alquilação via adição nucleofílica de radicais alquila, como demonstra a Figura 1.

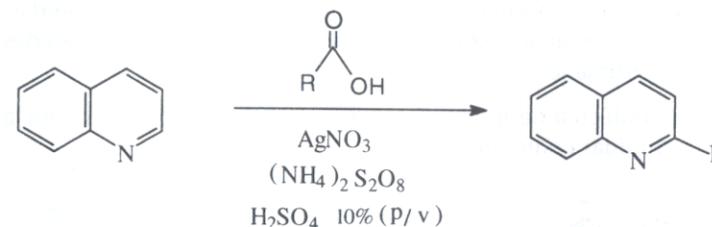


Figura 1 - Reação de alquilação da quinolina via radicais livres

Tais radicais são gerados pela descarboxilação de ácidos através do efeito oxidativo do persulfato de amônia em presença de sais de prata.

A ação catalítica do sal de prata acontece de acordo com a reação em cadeia de oxi-redução do radical alquila explicitada pela Figura 2.

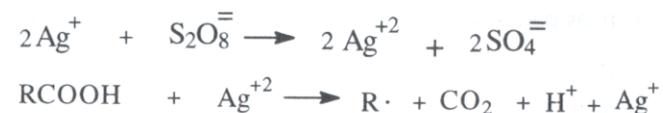


Figura 2 - Reação de oxi-redução do radical alquila

3. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os radicais centrados em carbonos são espécies que reagem rapidamente por uma variedade de interações (dimerização, desproporcionamento, abstração de hidrogênio), fazendo com que seja necessário o emprego de substratos altamente eletrón-deficientes para a realização de um processo seletivo e eficiente de alquilação.

Segundo Minisci (5), bases heteroaromáticas nitrogenadas apresentam singular reatividade quanto ao ataque nucleofílico, uma vez que, sendo o átomo de nitrogênio mais eletronegativo que o carbono, formas de ressonância dipolares são atribuídas, conferindo-se, assim, uma carga parcial positiva a certas posições do anel aromático.

Para a molécula de quinolina as principais formas de ressonância são atribuídas conforme a Figura 3.

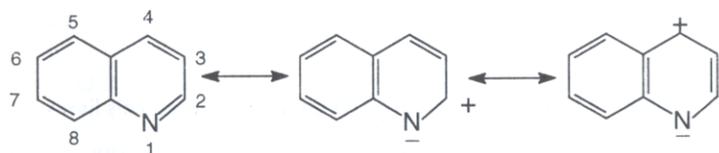


Figura 3 - Formas de ressonância dipolares.

Protonando-a, gera-se formas de ressonância sem espécies dipolares, acentuando obviamente a densidade de carga positiva nos carbonos 2 e 4, acarretando, então, que estas posições sejam as mais reativas para o processo de alquilação como mostrado na Figura 4.

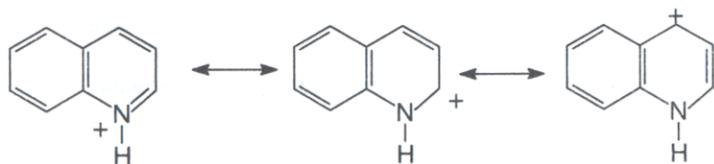


Figura 4 - Formas de ressonância protonadas

4. METODOLOGIA

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro PERKIN-ELMER, SÉRIE FT-IR, MODELO 1600, usando-se pastilhas de brometo de potássio (amostras sólidas).

Os reagentes utilizados foram: quinolina (VETEC), ácido caprílico (IFF), nitrato de prata (VETEC), ácido sulfúrico (ISOFAR) e persulfato de amônio (VETEC).

A eliminação dos solventes foi feita por destilação sob pressão reduzida.

Como fonte de aquecimento foi utilizado banho de óleo.

Os experimentos realizados tiveram como base o procedimento sugerido na literatura.(3)

Em balão redondo tritubulado, adaptado a um condensador de refluxo, funil de adição com equalizador de pressão e provido de agitação magnética, foram adicionados 0.10 mol de quinolina, 0.01 mol de AgNO_3 , 0.50 mol de ácido caprílico (ácido octanóico) e 100,00 ml da solução de ácido sulfúrico a 10% p/V, formando-se uma mistura heterogênea.

O sistema foi aquecido sob agitação magnética até a temperatura de refluxo (105°C) onde, após estabilização térmica, prosseguiu-se com a adição gota a gota, por funil de adição, da solução de 0.20 mol de persulfato de amônio em 10.00 ml de água deionizada, previamente preparada à temperatura de $70-90^\circ\text{C}$. Após liberação total de dióxido de carbono, manteve-se o refluxo por um período de 1h.

Iniciou-se o processo de purificação basificando-se a fase orgânica da massa reacional com solução 0.10 N de hidróxido de sódio até $\text{pH}=11$, objetivando, assim, ionizar todo ácido caprílico que ainda pudesse estar presente e remover todo material inorgânico. Em seguida, o produto alquilado foi extraído com metilisobutilcetona, removendo-se o solvente e quinolina em excesso por destilação fracionada a vacuô.

O gás dióxido de carbono liberado foi verificado por borbulhamento e turvação em água de barita.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

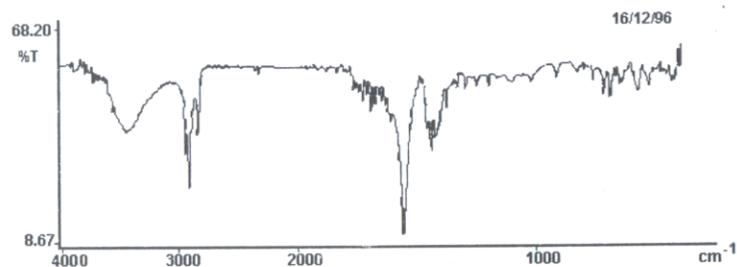
Os resultados e as respectivas condições experimentais à síntese do composto 2-heptil-quinolina estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições experimentais e resultados obtidos para a obtenção do composto 2-heptil-quinolina

| Reação | t (h) | R (%) |
|--------|---------|---------|
| 1 | 14 | 9.80 |
| 2 | 14 | 10.50 |
| 3 | 14 | 10.45 |

t- tempo de reação; R- rendimento

5.1 Caracterização



Dados espectrais:

IV u/KBr/Máx; cm^{-1} : 2900-2845 (deformação axial C-H alifático); 1559 (deformação angular N-H de amina); 1498 (C-H, vibrações de núcleo aromático).

Figura 5 - Espectro do composto 2-heptil-quinolina

Através da análise por infravermelho, foi possível confirmar a ausência da banda de absorção C=O em 1711 cm^{-1} , característica do ácido carboxílico, indicando, portanto, que houve descarboxilação. Paralelamente, pôde-se averiguar a ocorrência de alquilação pela presença da banda de absorção em $2900-2845 \text{ cm}^{-1}$ relativa à ligação C-H de alifáticos.

Observações:

Tendo em vista os baixos valores de rendimentos obtidos, estudos estão sendo realizados a fim de se identificar os possíveis fatores que estarão contribuindo para tal.

Apesar da alta reatividade apresentada pela molécula de quinolina, não é descartada a hipótese levantada por Kochi (6), o qual sustenta que reações paralelas de abstração de hidrogênio do ácido carboxílico pelo radical livre possam ocorrer. Entretanto, tem sido apontado como fator principal, a ineficiência do sistema de agitação, não permitindo uma boa interação entre os reagentes.

Também é válido ressaltar que a literatura (2,3,5) consultada aplica-se de forma eficiente a ácidos até quatro carbonos, apresentando bons resultados (rendimento para o ácido n-bútrico:100%). Porém, a utilização de ácidos carboxílicos de cadeia longa é uma inovação, sendo necessário analisar a influência de certos parâmetros, como temperatura e tempo de reação, no processo de alquilação.

6. CONCLUSÃO

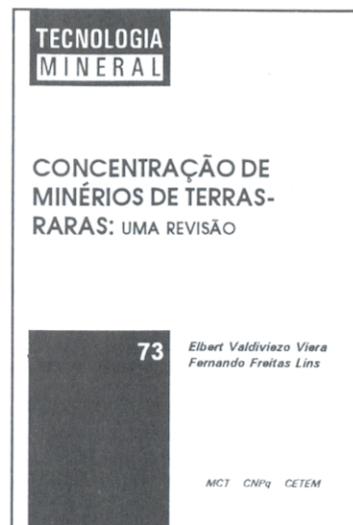
O processo encontra-se em fase de otimização, apresentando, como um grande aspecto positivo, a ocorrência de alquilação, na medida em que se considera o alto grau de dificuldade por parte de compostos heterocíclicos nitrogenados à reação em questão.

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. ALLINGER, N.L. *Química orgânica*. 2. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1978. p.245-246.
2. CERSOSIMO, F.N., PINTO, A.C. *Alquilação de sistemas heterocíclicos nitrogenados*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1992. (RT 28/92).
3. PINTO, A.C., SILVA, R.B., CORRÊA, M.B. *Alquilação de bases nitrogenadas por ácidos carboxílicos*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1993.
4. MARCH, J. *Advanced Organic Chemistry*. 3 ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1985.
5. MINISCI, F. Novel applications of free-radical reactions in preparative organic chemistry, synthesis, *International Journal of Methods in Synthetic Organic Chemistry*, n 1, Jan.1973.
6. KOCHI, J.K., JAMES, M.A. Silver(II): catalyzed oxidative decarboxilation of acids by peroxydisulfate. The role of silver(II). *J. Am. Chem. Soc.*, v.92, n.6, 1970, p.1651-1659.



NÚMEROS PUBLICADOS NA SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

1. Flotação de Carvão: Estudos em Escala de Bancada - Antonio R. de Campos, Salvador L. M. de Almeida e Amílcar T. dos Santos, 1979. (esgotado)
2. Beneficiamento de Talco: Estudos em Escala de Bancada - Nelson T. Shimabukuro, Carlos Adolpho M. Baltar e Francisco W. Holanda Vidal, 1979. (esgotado)
3. Beneficiamento de Talco: Estudos em Usina Piloto - Nelson T. Shimabukuro, Carlos Adolpho M. Baltar e Francisco W. Holanda Vidal, 1979. (esgotado)
4. Flotação de Cianita da Localidade de Boa Esperança (MG) - Ivan O. de Carvalho Masson e Túlio Herman A. Luco, 1979. (esgotado)
5. Beneficiamento de Diatomita do Ceará - José A. C. Sobrinho e Adão B. da Luz, 1979. (esgotado)
6. Eletrorecuperação de Zinco: uma Revisão das Variáveis Influentes - Roberto C. Villas Bôas, 1979. (esgotado)
7. Redução da Gipsita com Carvão Vegetal - Ivan O. de Carvalho Masson, 1980. (esgotado)
8. Beneficiamento do Diatomito de Canavieira do Estado do Ceará - Franz Xaver H. Filho e Marcello M. da Veiga, 1980. (esgotado)
9. Moagem Autógena de Itabirito em Escala Piloto - Hedda Vargas Figueira e João Alves Sampaio, 1980. (esgotado)
10. Flotação de Minério Oxidado de Zinco de Baixo Teor - Carlos Adolpho M. Baltar e Roberto C. Villas Bôas, 1980. (esgotado)
11. Estudo dos Efeitos de Corrente de Pulso Sobre o Eletrorefino de Prata - Luiz Gonzaga dos S. Sobral, Ronaldo Luiz C. dos Santos e Delfin da Costa Laureano, 1980. (esgotado)
12. Lixiviação Bacteriana do Sulfeto de Cobre de Baixo Teor Caraíba - Vicente Paulo de Souza, 1980. (esgotado)
13. Flotação de Minérios Oxidados de Zinco: uma Revisão de Literatura - Carlos Adolpho M. Baltar, 1980. (esgotado)
14. Efeito de Alguns Parâmetros Operacionais no Eletrorefino do Ouro - Marcus Granato e Roberto C. Villas Bôas, 1980. (esgotado)
15. Flotação de Carvão de Santa Catarina em Escala de Bancada e Piloto - Antonio R. de Campos e Salvador L. M. de Almeida, 1981. (esgotado)
16. Aglomeração Seletiva de Finos de Carvão de Santa Catarina: Estudos Preliminares - Lauro Santos N. da Costa, 1981. (esgotado)
17. Briquetagem e a sua Importância para a Indústria - Walter Shinzel e Regina Célia M. da Silva, 1981. (esgotado)
18. Aplicação de Petrografia no Beneficiamento de Carvão por Flotação - Ney Hamilton Porfírio, 1981. (esgotado)
19. Recuperação do Cobre do Minério Oxidado de Caraíba por Extração por Solventes em Escala Semipiloto - Ivan O. C. Masson e Paulo Sérgio M. Soares, 1981. (esgotado)
20. Dynawhirpool (DWP) e sua Aplicação na Indústria Mineral - Hedda Vargas Figueira e José Aury de Aquino, 1981. (esgotado)