

Tabela V - Extração de Fe e Al da amostra de pó de quartzo com HCl 6N em temperatura de 90°C.

Tempo de Lixiviação (min)	Teor de Fe (ppm)	Teor de Al (ppm)	Extração (%)	
			Fe	Al
30	8,0	54,4	58,00	41,52
90	8,0	53,0	58,00	43,01
210	7,2	52,1	62,00	44,00

Tabela VI - Extração de Fe e Al da amostra de pó de quartzo com HCl 9N em temperatura 90°C.

Tempo de Lixiviação (min)	Teor de Fe (ppm)	Teor de Al (ppm)	Extração (%)	
			Fe	Al
30	4,6	46,7	76,00	49,76
90	4,8	41,6	75,00	55,26
210	4,0	40,0	76,00	56,00

PAINEL

11

Síntese de Derivados Quinoxalínicos Usados como Reagentes Analíticos na Complexação Seletiva de Metais

DESTAQUE

Jeferson Borghetti Soares
Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

Rosângela B. da Silva
Orientadora, Quím. Industrial, M.Sc.

1. INTRODUÇÃO

Fazendo parte do sistema de diazina encontra-se a classe das quinoxalinas (Figura 1), também conhecida como benzopirazina. Quinoxalinas são compostos biologicamente ativos. Muitos dos seus derivados apresentam propriedades tais como, anti-inflamatória, antidepressiva, tranqüilizante, bactericida, fungicida, antialérgica e outras (SAKATA, 1988).

Outra importante aplicação dos derivados quinoxalínicos tem sido no campo analítico, principalmente na área de análise inorgânica. A 2,3-dihidroquinoxalina, em solução levemente básica, é utilizada como reagente para metais alcalinos e alcalino-terrosos, sendo específica para bário e cálcio. A 5,8-dihidroxi-2,3-dimetilquinoxalina complexa com diversos metais, tais como

cobalto, índio, zinco, cádmio, mercúrio, e forma precipitados coloridos insolúveis em clorofórmio. Vários outros derivados apresentam grande aplicabilidade como complexantes de metais (ASUERO, 1985).

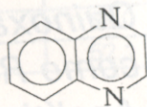


Figura 1 - Classe das quinoxalinas

2. OBJETIVO

Este projeto tem por objetivo sintetizar reagentes analíticos, não disponíveis comercialmente, capazes de atuar como complexantes seletivos de metais, visando a funcionalização (fase ligada) desses reagentes em matrizes poliméricas e em sílica gel, tornando possível a sua utilização em sucessivas operações de recuperação de metais em amostras líquidas e em amostras de ar.

3. PROPOSTAS SINTÉTICAS

3.1 A Partir de O-Diaminas Aromáticas

A síntese clássica envolve a condensação de o-diaminas aromáticas com um composto α -dicarbonílico (Figura 2).

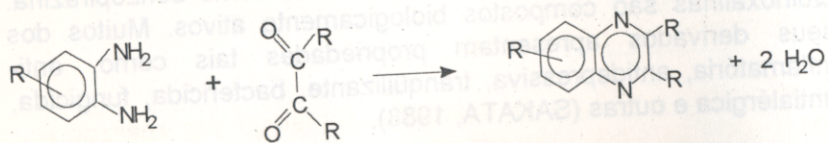


Figura 2 - Esquema de condensação de o-diaminas aromáticas com um composto α -dicarbonílico.

Este método é muito utilizado na síntese de quinoxalinas, uma vez que a presença de substituintes nos substratos permite a preparação de vários derivados (CHEESEMAN, 1978).

3.2 A Partir do M-Cresol (Figura 3)

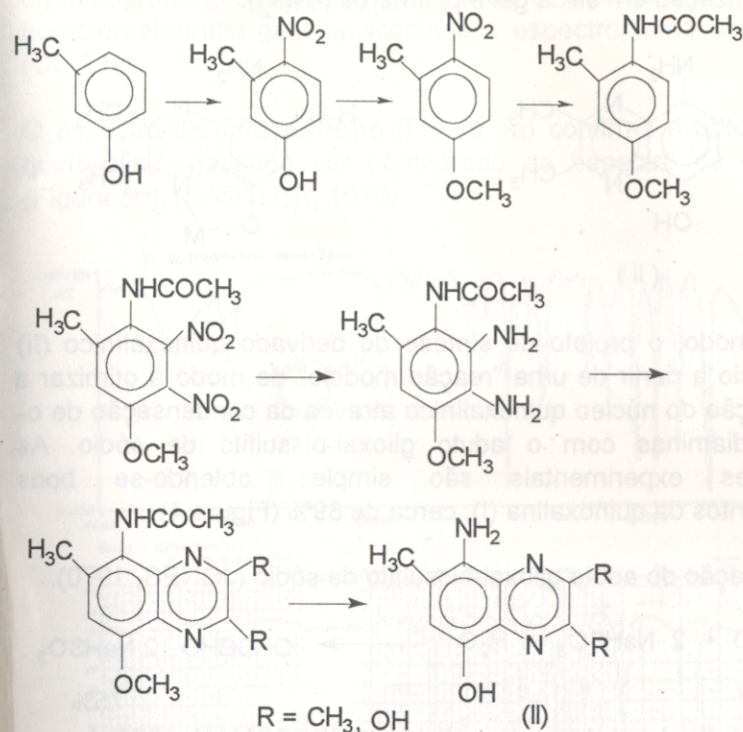


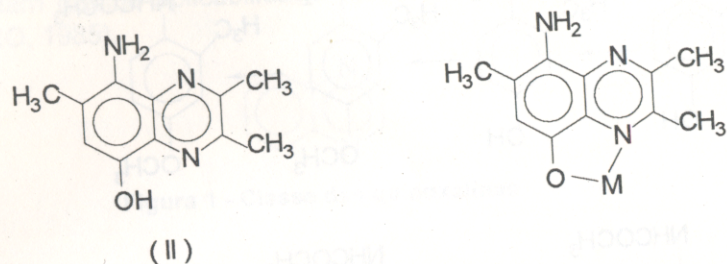
Figura 3 - Esquema de reação do derivado quinoxalínico (II) a partir do m-cresol

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Das propostas sintéticas apresentadas, optamos em realizar a síntese do derivado de interesse 2,3,7-trimetil-5-hidroxi-8-aminoquinoxalina (II), a partir do m-cresol.

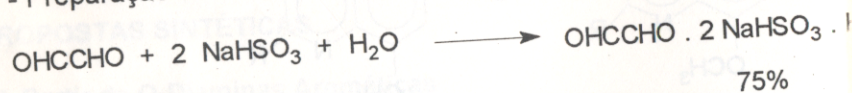
Esse reagente apresenta como aplicação analítica a complexação seletiva com os metais mercúrio, cobalto, cádmio e zinco (ASUERO, 1985 e OGUSHI, 1968). Além dos centros de complexação (N,O), também apresenta grupos que conferem à

molécula maior hidrofobicidade (-CH₃) e possibilidade de funcionalização em sílica gel e polímeros (-NH₂).



Desse modo, o projeto de síntese do derivado quinoxalínico (II) teve início a partir de uma "reação modelo" de modo a otimizar a preparação do núcleo quinoxalínico através da condensação de o-fenilendiaminas com o aduto glioxal-bissulfito de sódio. As condições experimentais são simples, obtendo-se bons rendimentos da quinoxalina (I), cerca de 89% (Figura 4).

- Preparação do aduto glioxal-bissulfito de sódio (JONES, 1970).



- Preparação do núcleo quinoxalínico (CHEESEMAN, 1978).

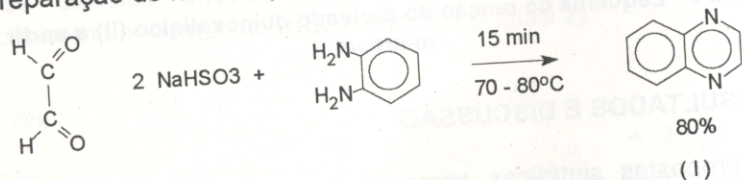


Figura 4 - Esquema de preparação do núcleo quinoxalínico (I)

A caracterização do produto foi feita por infravermelho (FT-IR), por cromatografia gasosa (CG) através de co-injeção com padrão e por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM).

O espectro de infravermelho (Figura 5a) confirma a obtenção da quinoxalina, podendo ser comparado ao espectro da literatura (Figura 5b), (SADTLER, 1970).

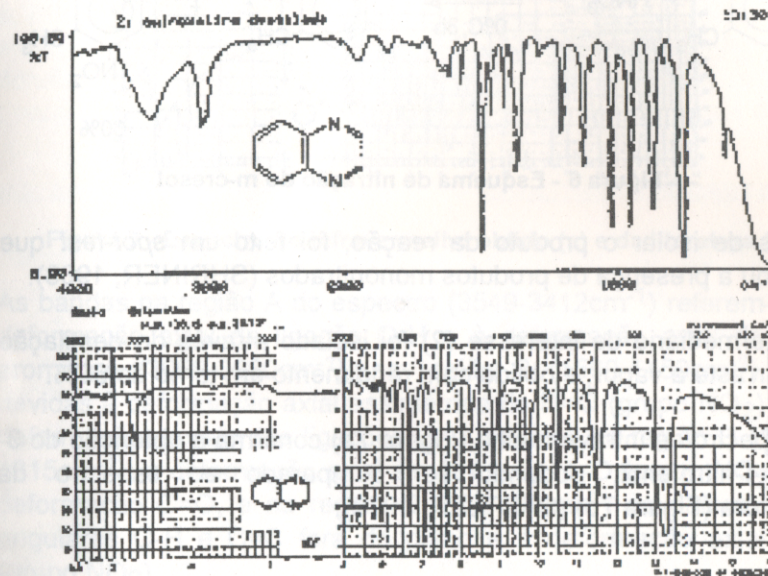


Figura 5 - Espectro de infravermelho obtido (a) e da literatura (b)

As bandas na região A do espectro (3060-3000cm⁻¹), referem-se às deformações axiais de C-H aromático; na região B(1500-1300cm⁻¹) são devidas às deformações axiais do anel para as ligações C-C e C-N, e na região C (756cm⁻¹), à deformação angular fora do plano das ligações C-H.

Uma vez otimizada a etapa de condensação para a formação do núcleo quinoxalínico, partimos para a síntese do derivado 2,3,7-trimetil-5-hidroxi-8-aminoquinoxalina, a qual envolve sete etapas, a partir do m-cresol.

A primeira etapa da síntese foi a reação de nitração (substituição eletrofilica) do m-cresol, que pode ocorrer nas posições orto e/ou para, em relação ao seu grupo ativante, (DEWAR, 1944) (Figura 6).

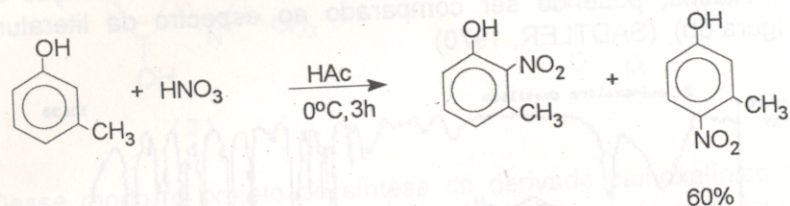


Figura 6 - Esquema de nitração do m-cresol

Antes de isolar o produto da reação, foi feito um *spot-test* que indicou a presença de produtos mononitrados (SHRINER, 1983).

O intermediário de interesse (2) foi isolado através de destilação por arraste a vapor, e obtido com rendimento em torno de 60%.

O espectro de infravermelho (Figura 7a) confirma a obtenção do 3-metil-4-nitrofenol, podendo ser comparado ao espectro da literatura (Figura 7b) (SADTLER, 1970).

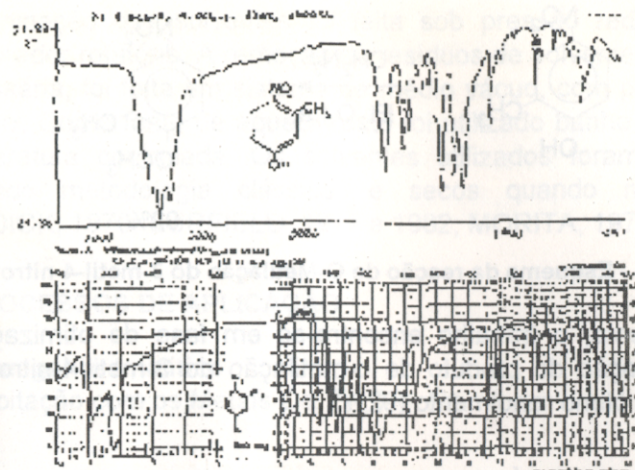


Figura 7 - Espectro do infravermelho obtido (a) e da literatura (b)

As bandas na região A do espectro ($3549\text{-}3412\text{cm}^{-1}$) referem-se à deformação axial da ligação O-H e à deformação axial do C-H aromático ($3060\text{-}3000\text{cm}^{-1}$); na região B ($1590\text{-}1450\text{cm}^{-1}$), são devidas à deformação axial assimétrica do N=O (grupo NO_2) e às deformações axiais das ligações C=C do anel; na região C ($1383\text{-}1215\text{cm}^{-1}$), à deformação axial simétrica do N=O (grupo NO_2) e à deformação C=O, e na região D ($862\text{-}690\text{cm}^{-1}$) às deformações angulares C-H e C=C fora do plano e à deformação axial C-N (grupo NO_2).

A etapa seguinte da síntese consiste na reação de o-metilação da hidroxila fenólica do 3-metil-4-nitrofenol, com a finalidade de proteção desse grupo para uma posterior redução do grupo nitro a amino (Figura 8).

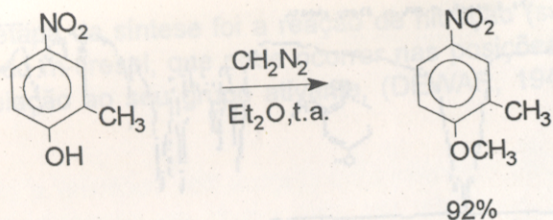


Figura 8 - Esquema da reação de O-Metilação do 3-metil-4-nitrofenol

No momento, o trabalho encontra-se em fase de otimização e caracterização do produto de o-metilação do 3-metil-4-nitrofenol, obtido em ótimo rendimento (92%).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Os pontos de fusão (P.F.) foram determinados em placa aquecedora Koffler, e os valores obtidos foram corrigidos por curva de calibração (IQ-UFRJ). Os espectros de massas de baixa resolução (EM) foram obtidos a 70eV em aparelho HP-5987-CG/MO SYSTEM, com representação automática por computador; os fragmentos foram descritos como relação entre unidades de massa atômica (u.m.a.) e a carga dos mesmos (m/z), e a abundância relativa expressa, para cada fragmento, em percentagem (IQ-UFRJ). Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em espectrômetro Perkin-Elmer, série FT-IR, modelo/1600, usando pastilhas em brometo de potássio anidro e/ou filmes de cloreto de sódio ou brometo de potássio. Os valores para as absorções foram referidos em número de onda, utilizando como unidade o centímetro recíproco (cm⁻¹), e os espectros foram calibrados com filme de poliestireno de 0,05mm de espessura nas absorções 3027, 1601 e 1028cm⁻¹ (CETEM/CNPq). As reações foram acompanhadas por cromatografia em camada fina (ccf) e os produtos, após isolamento, purificados por cromatografia em coluna ou preparativa e/ou cristalização / sublimação.

A eliminação dos solventes foi feita sob pressão reduzida em evaporador rotatório. A remoção de resíduos de solventes, quando necessária, foi feita em sistema de médio vácuo, com pressão de 1,0 torr. Como fonte de aquecimento foi utilizado banho térmico à temperatura controlada. Os solventes utilizados foram tratados segundo metodologia clássica, e secos quando necessário (RIDDICK, 1970; BURFIELD, 1977 e 1982; MORITA, 1972).

6. PROCESSOS DE APLICAÇÃO

6.1. Reagente Analítico

Precipitação com os Metais Cd, Zn, Hg, Co

6.2. Impregnação de Resinas

Funcionalização de Sílica (Figura 9)

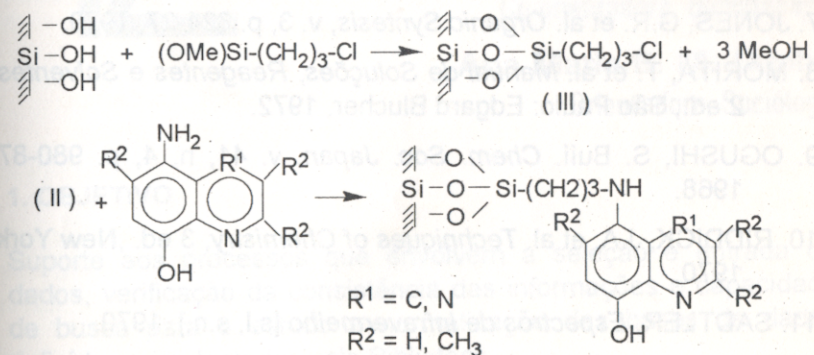


Figura 9 - Esquemas das reações de silanização e funcionalização da sílica gel com derivados quinolínicos e quinoxalínicos

7. CONCLUSÃO

A síntese desses reagentes analíticos possibilitará a sua utilização por métodos analíticos de via úmida, através da complexação e formação de precipitados com íons metálicos. Possibilitará, também, a impregnação ou mesmo a funcionalização de matrizes

poliméricas e sílica, permitindo o seu uso em sucessivas operações de recuperação de metais a partir de amostras líquidas e amostras de ar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASUERO, A.G. et al. *Microchemical Journal*, v. 31, p. 81-93, 1985.
2. ALDRICH, Catalog Handbook of Fine Chemicals (1992-1993).
3. BURFIELD, D.R. et al. *J. Org. Chem.*, v. 42, n.18, p. 3060-5, 1977.
4. BURFIELD, D.R. *J. Org. Chem.*, v. 47, p. 3821-4, 1982.
5. CHEESEMAN, G.W.H. et al. *Adv.Heterocyc.Chem.*, v. 22, p. 367-431, 1978.
6. DEWAR, J.S. *Journal Chem. Society*, p. 619, 1944.
7. JONES, G.R. et al. *Organic Synthesis*, v. 3, p. 824-27, 1970.
8. MORITA, T. et al. *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*. 2 ed., São Paulo: Edgard Blucher, 1972.
9. OGUSHI, S. Buí. *Chem. Soc. Japan*, v. 41, n. 4, p. 980-87, 1968.
10. RIDDICK, J.A. et al. *Techniques of Chemistry*, 3 ed., New York, 1970.
11. SADTLER, *Espectros de Infravermelho* [s.l, s.n.], 1970.
12. SAKATA, G. et al. *Heterocycles*, v. 27, n. 10, p. 2481-515, 1988.
13. SHRINER, R.L. et al.; *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 5 ed., New York, Willey & Sons, 1964.

PAINEL 12

Projeto de Informatização da Biblioteca

Jessé de Pina Coutinho

Bolsista de Inic. Científica, Adm. de
Empresas, Univ. Santa Úrsula

Marcello Varella Biagi

Co-orientador, Analista de Sistemas

Sheila Maria Vianna Coutinho

Co-orientadora, Bibliotecária

Ana Maria B. M. Cunha

Orientadora, Socióloga

1. OBJETIVO

Suporte aos processos que envolvem a seleção e entrada de dados, verificação da consistência das informações e capacidade de busca para o estudo e normatização das bases de dados definidas e implantadas pela Biblioteca.

2. METODOLOGIA

Através da utilização do *soft* Micro-ISIS para catalogação bibliográfica, são executadas as tarefas de levantamento dos dados bibliográficos através de planilhas específicas, da modelagem final das informações, entrada de dados no