

# PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE DERIVADOS DA 8-HIDROXIQUINOLINA NO ESTADO SÓLIDO

Cássia Teresa RAMELO\*\*  
Roselena FAEZ\*  
Clóvis Augusto RIBEIRO\*\*  
Marisa Spirandelli CRESPI\*

- RESUMO: Os autores sintetizaram compostos derivados da 8-hidroxiquinolina com bromo, cloro e iodo no estado sólido. Termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IR), ressonância magnética nuclear (RMN) e difratometria de raios X foram utilizadas no estudo e caracterização dos compostos.
- PALAVRAS-CHAVE: Calorimetria exploratória diferencial (DSC); termogravimetria (TG); substituição; 8-hidroxiquinolina; 8-quinolinol.

## Introdução

Os produtos obtidos por substituição no anel da 8-hidroxiquinolina vêm sendo freqüentemente estudados como reagentes analíticos para metais. A substituição na oxina origina complexos insolúveis com uma variedade de metais.

Diferentes métodos de halogenação da 8-hidroxiquinolina são descritos, com substituição variável nas posições 5 e 5,7.<sup>3-6,8,9</sup>

O presente trabalho visou sintetizar os compostos 5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina, 5,7-dicloro-8-hidroxiquinolina e 7-iodo-8-hidroxiquinolina (Figura 1), em meio de ácido acético, e identificá-los por meio da calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IR) e ressonância magnética nuclear (RMN) para o derivado de iodo.

\* Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP - Brasil.

\*\* Alunas de Pós-Graduação do Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP - Brasil.

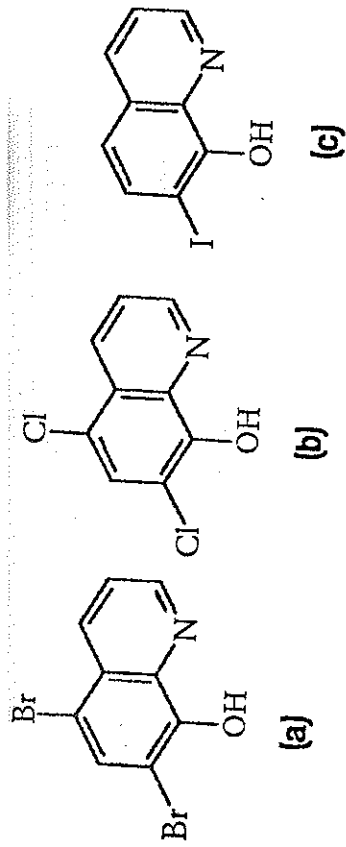


FIGURA 1 - Estruturas: (a) 5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina; (b) 5,7-dicloro-8-hidroxiquinolina; (c) 7-iodo-8-hidroxiquinolina.

## Material e métodos

### Métodos de preparação

#### Preparação da 5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina

Pesaram-se cerca de 2,5 g de 8-hidroxiquinolina, dissolvidas em 50 mL de ácido acético glacial e elevou-se o volume a 100 mL com água destilada. Adicionou-se, gota a gota, água de bromo sob agitação. Filtrou-se o precipitado obtido em funil de Buchner, utilizando-se papel de filtro Whatman 44, e lavou-se o precipitado obtido com água destilada. O precipitado foi seco a 60 °C em estufa e armazenado em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro como agente secante.

#### Preparação da 5,7-dicloro-8-hidroxiquinolina

Cerca de 8,0 g de permanganato de potássio foram colocadas em um balão de três bocas conectado a um funil de separação, contendo 50 mL de ácido clorídrico concentrado, a uma proveta com 200 mL de solução saturada de cloreto de sódio e a um frasco de segurança. Adicionou-se o ácido clorídrico lentamente ao permanganato de potássio e borbulhou-se o cloro gasoso gerado, em uma solução contendo 2,5 g de 8-hidroxiquinolina em 50 mL de ácido acético glacial e 50 mL de água destilada. Filtrou-se o precipitado obtido em funil de Buchner, utilizando-se papel de filtro Whatman 44, que foi lavado com água destilada, seco a 60 °C em estufa, e armazenado em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro como agente secante.

### Preparação da 7-iodo-8-hidroxiquinolina

Dissolveram-se 7,2 g de iodeto de potássio puro em 20 mL de água destilada,<sup>1</sup> adicionaram-se 2,6 g de iodo puro e elevou-se o volume a 200 mL. Esta solução foi transferida para um funil de separação e adicionada lentamente a uma solução contendo 2,5 g de 8-hidroxiquinolina dissolvida em 50 mL de ácido acético glacial e 50 mL de água destilada. Filtrou-se o precipitado obtido em funil de Buchner, utilizando-se papel de filtro Whatman 44, que foi lavado com água destilada, seco em estufa à temperatura de 60 °C e armazenado em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro como agente secante.

### Métodos de caracterização

#### Termogravimetria

As curvas TG foram obtidas em termobalança TG50 do sistema Mettler TA 4.000, capaz de operar até temperatura de 1.000°C. Esse sistema é constituído de uma microbalança M3 com precisão de leitura de 1 µg e um forno com termômetro de resistência de platina (Pt 100) controlado por um microprocessador TA (TC 11) e uma impressora Epson FX-800.

As curvas TG foram obtidas sob atmosferas de ar sintético e nitrogênio com razão de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup>, fluxo de 150 mL.min<sup>-1</sup> e massa das amostras em torno de 7 mg em cadinho de α-alumina.

#### Calorimetria exploratória diferencial - curvas DSC

As curvas DSC foram obtidas em um equipamento DSC 25 do sistema Mettler TA 4.000, composto de um sensor DSC padrão com ouro-níquel capaz de operar até temperatura de 750°C, controlado por um microprocessador TA (TC 11), ligado a uma impressora Epson FX-800, previamente calibrado com padrão índio (Tf = 156,6 °C e ΔHf = 28,45 J/g).

As curvas DSC foram obtidas sob atmosferas de ar sintético e nitrogênio com razão de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup>, fluxo de 150 mL.min<sup>-1</sup> e massa das amostras em torno de 5 mg em cadinho de alumínio, com tampa perfurada.

#### Ressonância magnética nuclear - espectros de <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H

O espectro RMN de <sup>1</sup>H, registrado em um espectrofotômetro BRUKER AC 200F, 200 MHz, foi obtido utilizando-se CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub> (acetona deuterada) como solvente padrão de referência interna.

O espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  foi obtido em espectrofotômetro BRUKER AC 200F, 50  $\text{MHz}$ , utilizando-se  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  como solvente padrão de referência interna.

### Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros dos compostos foram obtidos no intervalo de  $4.000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , por meio de um espectrofotômetro de infravermelho da Perkin-Elmer, modelo 567, utilizando-se pastilhas de brometo de potássio.

### Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X (método do pó) foram obtidos em difratômetro horizontal HGZ 4/B com contador proporcional e discriminador de altura de pulsos em montagem Bragg-Bretano, com alvo de cobre submetido a 36 KV e 200 mA em exposição até 60 graus ( $2\theta$ ).

### Resultados e discussão

As curvas TG da 5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina apresentam duas etapas relevantes de perda de massa (Figura 2a). A primeira etapa pode ser atribuída à termod decomposição de parte do composto, acompanhada de uma segunda etapa em que a decomposição completa-se até  $650^\circ\text{C}$  sob atmosfera de ar sintético. Sob atmosfera de nitrogênio, observa-se a perda contínua de massa. Esses dados foram confirmados pela análise das curvas DSC (Figura 3a), em que o primeiro pico endotérmico,  $T=199^\circ\text{C}$ , é atribuído à fusão do composto. A presença de um pico exotérmico intenso, a  $276^\circ\text{C}$  sob nitrogênio e a  $282^\circ\text{C}$  sob ar sintético, poderia ser devido à termod decomposição do composto com liberação do bromo. No entanto, recolheu-se o material desprezado sob aquecimento em temperatura superior a  $280^\circ\text{C}$ , em um tubo contendo solução de amido e iodeto de potássio, e, não se observando a coloração violeta, descartou-se a possibilidade de liberação de bromo nesta etapa. A curva DSC e os espectros de absorção na região do infravermelho do material recolhido e condensado são, respectivamente, idênticos aos do composto inicial, o que sugere a volatilização parcial do composto na faixa de temperatura onde a curva TG apresenta variação de massa. Os difratogramas de raios X sugerem que o composto inicial apresenta diferença na estrutura cristalina em relação ao material recolhido, em razão do desaparecimento e do deslocamento de alguns picos quando os difratogramas são comparados (Figura 5a).

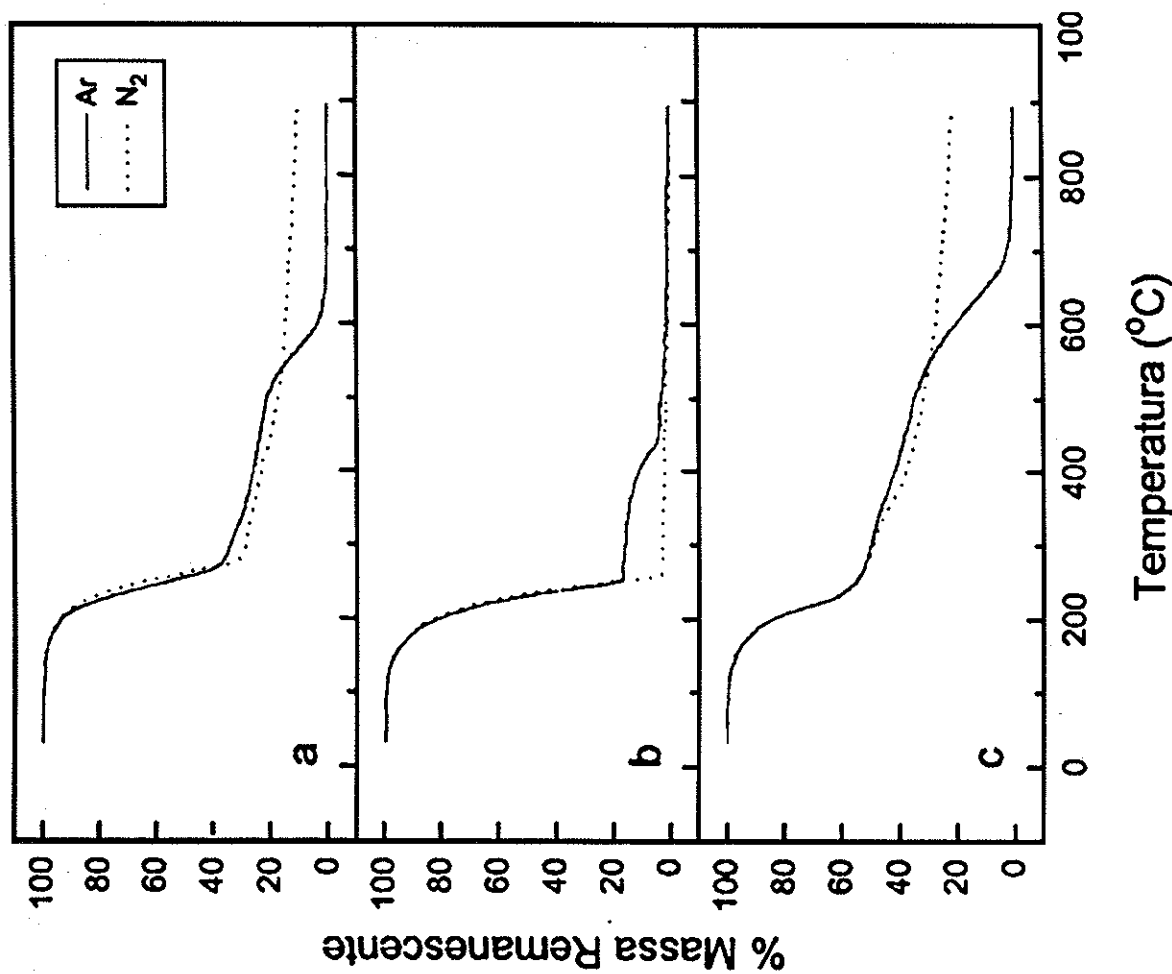


FIGURA 2 - Curvas TG: (a) 5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina; (b) 5,7-dicloro-8-hidroxiquinolina; (c) 7-iodo-8-hidroxi-quinolina; razão de aquecimento de  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , cadinho de alumina, atmosfera (fluxo de  $150\text{ ml min}^{-1}$ ).

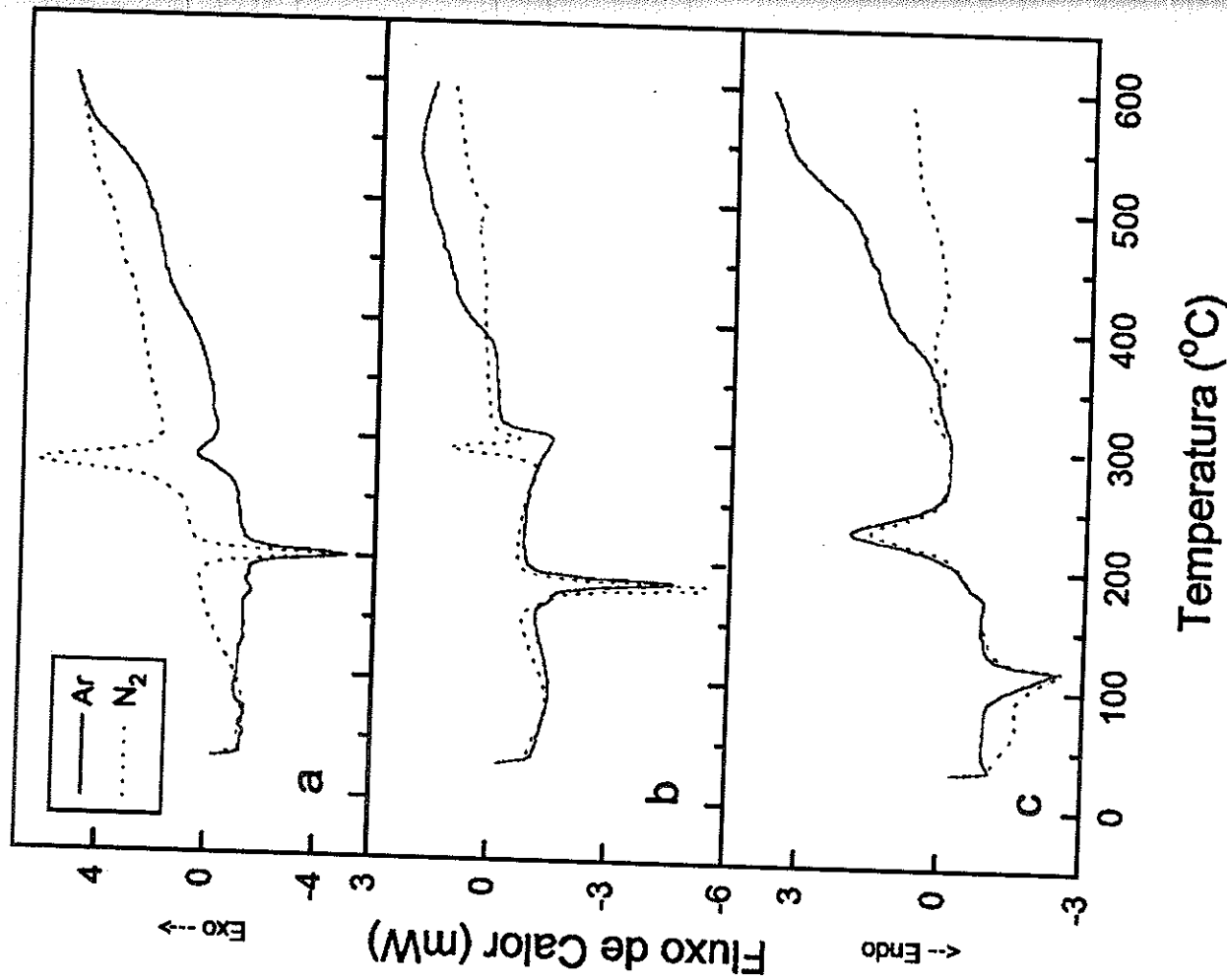


FIGURA 3 - Curvas DSC: (a) 5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina; (b) 7-iodo-8-hidroxi-quinolina; razão de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup>, cadinho de aluminíto, atmosfera (fluxo de 150 ml min<sup>-1</sup>).

A 5,7-dicloro-8-hidroxiquinolina apresenta duas etapas de perda de massa na curva TG (Figura 2b), sob atmosfera de ar sintético, sendo a primeira etapa atribuída à volatilização parcial do composto (87%) e, a segunda, à termodecomposição do restante do ligante. Sob atmosfera de nitrogênio, observa-se uma única etapa significativa atribuída à volatilização quase completa do ligante (96%), com perda contínua do resíduo não volatilizado até próximo de 500°C. Os picos observados nas curvas DSC desse composto (Figura 3b) estão em concordância com esses dados: o primeiro pico, em 180°C, é atribuído à fusão do composto original, o segundo, em 285°C, endotérmico, à volatilização parcial do composto. O pico exotérmico, em 294°C sob atmosfera de nitrogênio, provavelmente deve-se a uma transição cristalina ou rearranjo do composto volatilizado, pois o teste com iodeto de potássio e amido foi negativo e as curvas TG não apresentaram variação de massa nessa região. Verifica-se, ainda, sob atmosfera de ar sintético, o início de uma próxima etapa de termodecomposição do resíduo não volatilizado. A curva DSC do composto volatilizado apresentou comportamento idêntico ao do composto original.

Pelas curvas TG (Figura 2c), da 7-iodo-8-hidroxiquinolina, observa-se que a primeira etapa corresponde ao início da volatilização do composto acompanhada da termodecomposição com liberação de iodo, o que foi comprovado pelo teste positivo de iodeto de potássio e amido. Na segunda etapa ocorre a termodecomposição total do restante do ligante até 700°C em atmosfera de ar sintético, e parcial, sob atmosfera de nitrogênio. Pelas curvas DSC, essas etapas foram confirmadas (Figura 3c), sendo o primeiro pico referente à fusão do composto em 135°C, enquanto o segundo confirma a volatilização de parte do composto proposta pelas curvas TG. O terceiro pico relaciona-se à termodecomposição com liberação de iodo. A partir daí, observa-se o início de uma próxima etapa que não se completa sob atmosfera de ar sintético. Em atmosfera de nitrogênio, aparecem o quarto e quinto picos exotérmicos, que provavelmente se devem à termodecomposição do restante do ligante.

Pelas curvas DSC, sob atmosfera de nitrogênio, obtiveram-se os pontos de fusão dos compostos, e os valores encontrados foram comparados com a literatura,<sup>2</sup> comprovando-se a obtenção dos derivados com alto teor de pureza, como mostrado na Tabela 1. No entanto, o ponto de fusão observado para a 7-iodo-8-hidroxiquinolina não pode ser relacionado com a literatura, em virtude da ausência desses dados.

Para a identificação desses compostos, foi necessária então a análise de espectros de <sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H por ressonância magnética nuclear (RMN). O espectro de RMN apresentou sinais correspondentes a nove átomos de carbono, dentre os quais o sinal em = 77,7 ppm (Tabela 2), correspondente ao carbono 7, pode ser atribuído à presença de halogênio ligado a esse próton, ocasionando a diminuição do deslocamento químico esperado se esse átomo fosse de hidrogênio. Este fato pode ser comprovado analisando-se o espectro de RMN de <sup>1</sup>H que apresentou cinco sinais relativos a prótons -CH-, porém, na posição 7, não foi verificado esse tipo de sinal (Tabela 2).

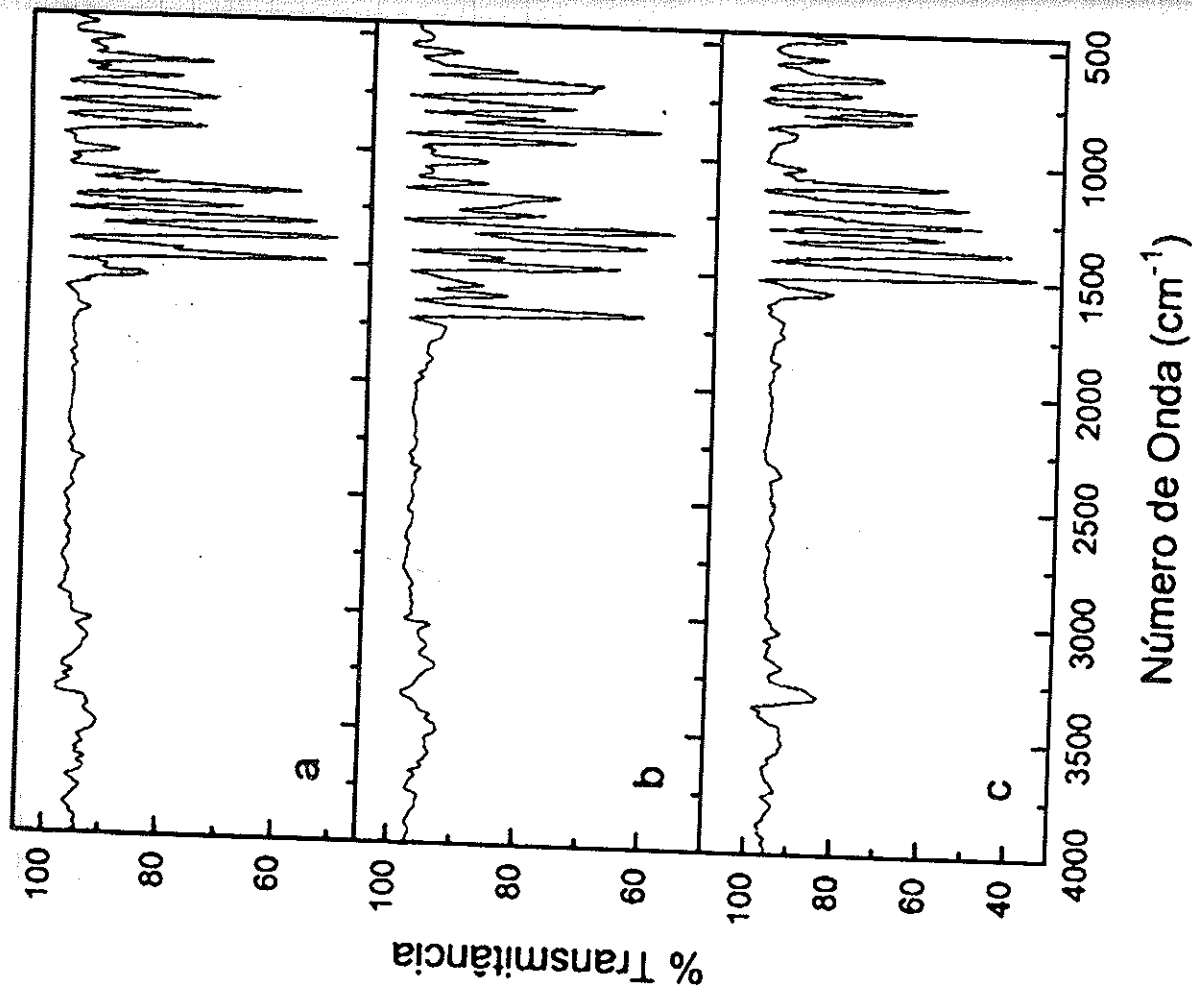


FIGURA 4 - Espectros vibracionais (IV): (a) 7,7-dibromo-8-hidroxiquinolina; (b) 5,7-dicloro-8-hidroxiquinolina; (c) 7-iodo-8-hidroxiquinolina.

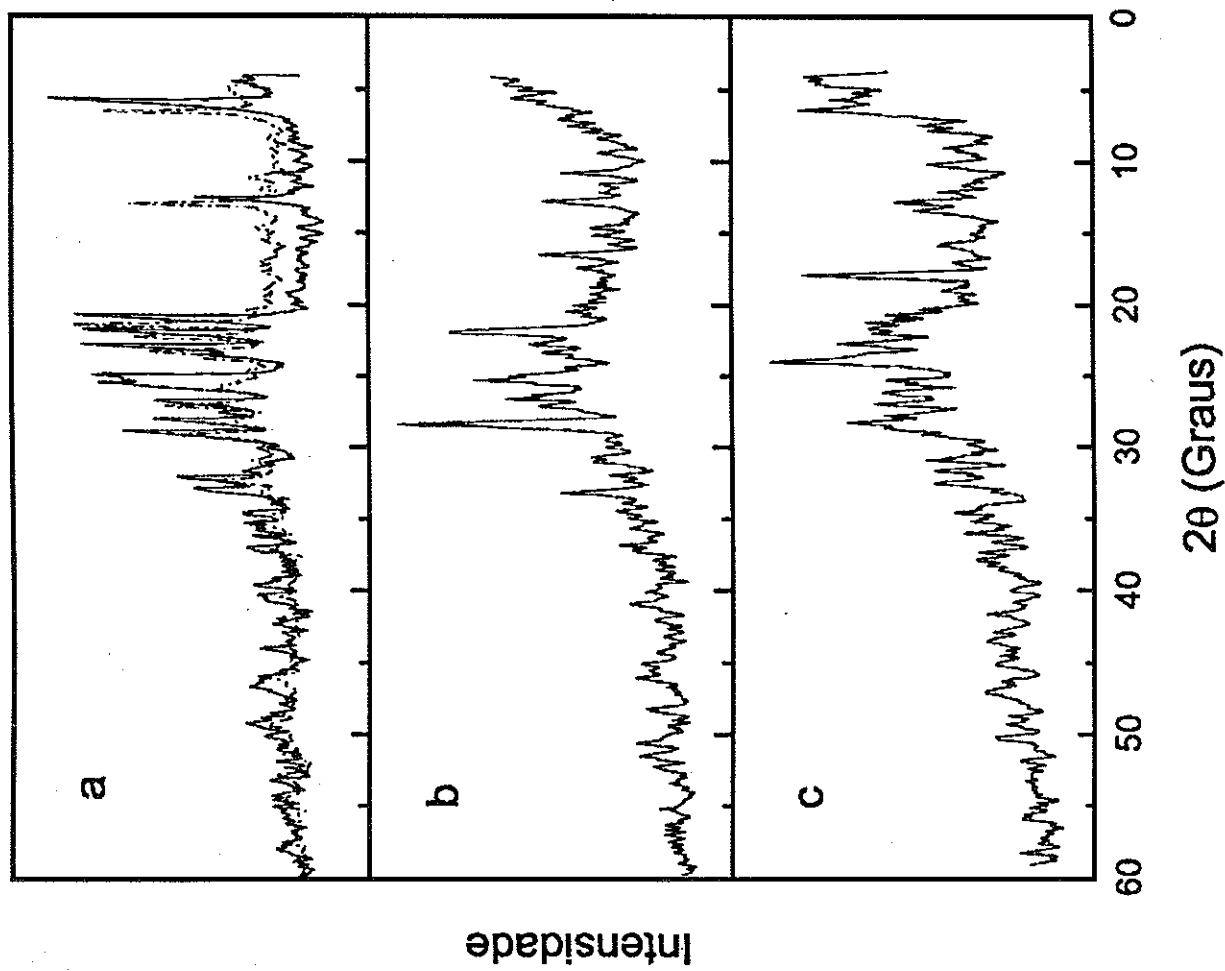


FIGURA 5 - Difractogramas de raios X: (a) 5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina, (—) inicial, (- - -) vortalizado; (b) 5,7-dicloro-8-hidroxiquinolina; (c) 7-iodo-8-hidroxiquinolina.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos obtidos foram comparados com o da 8-hidroxiquinolina, verificando-se a ocorrência de bandas de absorção características de cada substituinte. Os espectros dos derivados apresentaram bandas atribuídas aos grupos -CBr- (1.050-980  $\text{cm}^{-1}$ ), -CCl- (1.200-1.139  $\text{cm}^{-1}$ ) e -CI- (1.037-900  $\text{cm}^{-1}$ ). Os espectros diferenciam-se, ainda, na região de 900-400  $\text{cm}^{-1}$ , por deslocamentos e intensidades de picos característicos para cada composto.

Com relação aos dados da literatura,<sup>9</sup> para a 5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina e para a 5,7-dicloro-8-hidroxiquinolina, nota-se concordância com os espectros obtidos experimentalmente.

Tabela 1 - Pontos de fusão, massa molecular e porcentagem de pureza dos derivados da 8-hidroxiquinolina

Composto	Massa molecular	Ponto de fusão experimental ( $^{\circ}\text{C}$ )	Ponto de fusão literatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Pureza (%)
5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina	302,95	199,4	190-205	99,60
5,7-dicloro-8-hidroxiquinolina	214,06	179,9	179,8-180	99,24
7-iodo-8-hidroxiquinolina	271,05	135,0	-	99,30

Tabela 2 - Dados de RMN  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  (0,5 M em  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) da 7-iodo-8-hidroxiquinolina

C	$\delta$ (ppm)	H	$\delta$ (ppm)
1	149,7	1	8,81
2	123,4	2	7,58
3	129,3	3	8,32
4	137,2	4	7,25
5	129,3	5	7,80
6	137,0		
7	77,7		
8	154,3		
9	138,3		

$\delta$  = Deslocamento químico em partes por milhão.

## Conclusão

Pelas curvas TG, pode-se verificar o diferente comportamento térmico de cada composto. Para a 5,7-dicloro-8-hidroxiquinolina observa-se a volatilização completa sob atmosfera de nitrogênio; parcial, para a 5,7-dibromo; e quase não perceptível, para a 7-iodo-8-hidroxiquinolina. Sob atmosfera de ar sintético, verifica-se que todos os compostos se decompõem, seja total, parcial ou praticamente não observado de acordo com a seqüência esperada para os halogênios na tabela periódica.

Com a análise das curvas DSC, pode-se identificar a 5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina e a 5,7-dicloro-8-hidroxiquinolina, comparando-se os pontos de fusão obtidos com os apresentados na literatura.<sup>2</sup> Obtiveram-se, ainda, as porcentagens de pureza desses compostos.

A 7-iodo-8-hidroxiquinolina foi identificada pela análise dos espectros de RMN, quando se comprovou a posição do átomo de iodo no anel da 8-hidroxiquinolina. O ponto de fusão e a análise de pureza do composto foram obtidos pelos dados das curvas DSC.

Os espectros de infravermelho possibilitaram a confirmação final dos compostos obtidos, além de auxiliar na caracterização dos compostos intermediários de termo-decomposição.

Por meio da difratometria de raios X, concluiu-se que os compostos obtidos apresentam estruturas cristalinas características (Figura 5).

O uso dessas quatro técnicas (TG, DSC, RMN e IR) comprovou a obtenção dos compostos derivados da 8-hidroxiquinolina de acordo com os objetivos propostos no trabalho.

## Agradecimentos

Os autores agradecem pelo auxílio financeiro recebido da FAPESP (Proc. n. 850853-1) e pelas bolsas concedidas pela CAPES e pelo CNPq. Agradecem também ao Dr. Nivaldo Boralli e ao Prof. Dr. Antonio Faveres Caires, pela obtenção dos espectros de RMN.

RAMELO, C. T. et al. Synthesis and thermal characterization of 8-hydroxyquinoline derivatives compounds in the solid state. *Ecl. Quim. (São Paulo)*, v.20, p.49-60, 1995.

■ **ABSTRACT:** The authors studied the synthesis of 8-hydroxyquinoline derivated compounds with bromide, chloride and iodine in the solid state. Differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG), nuclear magnetic resonance (NMR), IR vibrational spectroscopy (IR) and X-ray diffraction powder patterns XRD were used in the studies and characterization of these compounds.

■ **KEYWORDS:** Differential scanning calorimetry (DSC); thermogravimetry (TG); 8-hydroxyquinoline derivatives; 8-quinolinol.

## Referências bibliográficas

- 1 ASSUMPTÃO, R. M. V., MORITA, T. *Manual de soluções, reagentes e solventes*. São Paulo: Edgar Blucher, 1968. p.86.
- 2 CHENG, K. L. et al. *Handbook of Organic Analytical Reagents*. Florida: CRC, 1982. p.253
- 3 DAS, A., MUKHERJI, S. L. A new approach to synthesis of dihalogenated 8-quinolinol derivatives. *J. Org. Chem.*, v.22, p.1111, 1957.
- 4 ERROZ, C. L. et al. Kinetic determination of 8-hydroxyquinoline in the presence of halogenated derivatives using 2,6-dichloroquinoline-4-chloromine. *An. Quim.*, v.87, p.263-6, 1991.
- 5 IRVING, H., PINNINGTON, A. R. Some bromine-substituted derivatives of 8-hydroxyquinoline. *J. Chem. Soc.*, p.290-5, 1957.
- 6 MOELLER, T., RAMANIAH, M. V. Some observations on the 8-quinolinol and 5,7-dihalo-8-quinolinol chelates of uranium (VI). *J. Am. Chem. Soc.*, v.76, p.5251-2, 1954.
- 7 ————. Some observations on the 8-quinolinol and 5,7-dihalo-8-quinolinol chelates of scandium. *J. Am. Chem. Soc.*, v.76, p.6030-2, 1954.
- 8 ————. The chemistry of thorium. VI. Some observations on the 5,7-dihalo-8-quinolinol chelates of thorium. *J. Am. Chem. Soc.*, v.76, p.2022-4, 1954.
- 9 POUCHERT, C. H. *The Aldrich Library of FT-IR Spectra* - v.2, 859D, 861C e 862A.
- 10 WEIZMAN, M., BOGRACHAV, E. V. Derivatives of 5-chloro-8-hydroxyquinoline. *J. Chem. Soc.*, v.69, p.1222, 1947.

Recebido em 1.2.1995.  
Aceito em 30.3.1995.