

Pentacloro de nióbio: reagente ou catalisador em reações de esterificação?

Sandro L. Barbosa^{1*} (PQ), Camila D. Lima¹ (PG), Melina A. R. Almeida¹ (IC), Larissa S. Mourão¹ (IC), Gabriela R. Hurtado² (PQ), Stanlei I. Klein³ (PQ)

¹ Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM. - Rodovia MGT 367- Km 583 nº 5000- Alto da Jacuba, Diamantina/MG, Brasil, CEP 39100-000. Tel.: (38) 3532-1234.

² Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP, Instituto de Ciência e Tecnologia, Av. Eng. Francisco José Longo, nº 777, Jardim São Dimas, São José dos Campos, SP, Brasil, CEP 12245-000.

³ Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP, Instituto de Química, R. Prof. Francisco Degni s/n, Quitandinha, Araraquara/ SP, Brasil, CEP 14800-900.

*e-mail:sandro.barbosa@ufvjm.edu.br

Palavras Chave: catalisador, reagente, pentacloro de nióbio, esterificação.

Introdução

Em trabalhos anteriores o nosso grupo de pesquisa demonstrou que haletos ou sulfatos metálicos suportados em sílica ou alumina¹ são extremamente ativos na catálise de reações de esterificação, porém pobres, ou falham completamente, na esterificação da mistura ArCOOH/ArCH₂OH. Buscando suprir essa deficiência, está sendo realizado o estudo da aplicação de NbCl₅ como catalisador na esterificação dessa mistura.

Resultados e Discussão

Neste trabalho, inicialmente foi testado o NbCl₅ como catalisador na síntese do benzoato de benzila. O processo reacional foi realizado a t.a., sem a presença de atmosfera inerte ou adição de solventes (tolueno ou benzeno) frequentemente empregados. Adicionou-se simultaneamente o ácido benzoico (1.0 mmol), o álcool benzílico (5.6 mmols) e o NbCl₅ (0.20 mmol). O tempo reacional foi determinado através de CCD empregando uma mistura dos eluentes hexano e acetato de etila na proporção de 6:4. Mesmo após 24 h de reação não foi verificado o consumo total do ácido benzoico utilizado como reagente limitante, sendo o rendimento obtido em torno de 15% (confirmado por CG/EM). Devido ao baixo rendimento aumentou-se a proporção de NbCl₅ empregado na reação, ou seja, foi utilizado 1.0 mmol e 1.5 mmol sendo que em todo o processo foram mantidas as mesmas condições citadas anteriormente. Após 3hs de reação foi obtido o éster entre 90 e 98% de rendimento (CG/EM) respectivamente. Esse excelente resultado propiciou o emprego do NbCl₅ em outros processos de esterificação (Fig. 1).



Figura 1. Reação de esterificação em NbCl₅

Na etapa final do processo reacional, o produto foi filtrado sob pressão reduzida para remoção do óxido de nióbio, formado no meio reacional, transferido e

extraído em um funil de separação contendo éter etílico (3x20 ml), solução saturada de Na₂CO₃ e em seguida foi seco em Na₂SO₄.

Conclusões

Diante desse resultado, a lacuna existente na literatura, referente à síntese de ésteres onde o álcool contém grupamentos aromáticos em sua estrutura foi suprido com êxito. Neste momento do trabalho está sendo proposto um novo mecanismo para esse processo reacional, visto que o rendimento reacional aumentou quando foi utilizado quantidade equivalente (90%) e com 1,5 equivalentes apresentando conversão de 98% para o respectivo éster, fato que levou a conclusão de que o NbCl₅ participa ativamente do processo reacional como reagente e também como catalisador. Em outro trabalho² foi descrito que NbCl₅ na presença de álcoois leva a formação de uma mistura de alcoolatos, assim como, Constantino e colaboradores³ empregaram NbCl₅ na síntese de 1-Indanonas, onde descrevem que seu uso em quantidades equimolares ou em pequeno excesso quando na presença de ácidos carboxílicos leva a formação de cloretos de ácidos. Baseado nos resultados desses trabalhos, acredita-se que o mecanismo reacional deva passar pela formação de cloretos de ácidos e de uma mistura de alcoolatos de nióbio, seguido da formação do éster desejado. Estudos de ESI/MS e de CG/EM estão sendo realizados com o intuito de confirmação da formação desses intermediários reativos e serão em breve apresentados para a comunidade científica.

Agradecimentos

À Fapemig, Fapesp, Capes e ao CNPq.

¹Barbosa S. L.; Dabdoub M. J.; Hurtado G. R. and Klein S. I. *Catalysis Applied A: general*, **2006**, *313*, 146-150. ²Barbosa S. L.; Hurtado G. R.; Klein S. I.; Junior, V. L. Dabdoub M. J.; Guimarães, C. F. *Catalysis Applied A: general*, **2008**, *338*, 9-13. ³Polo, E. C.; Silva-Filho, L. C.; José da Silva, G. V.; Constantino, M. G. *Quim. Nova* **2008**, *31*,(4), 763-766.