

ESTUDO DO EFEITO DE ÁTOMOS DE FLÚOR NA REAÇÃO DE ACETALIZAÇÃO DE DERIVADOS FLUORADOS DE ACETOFENONA CATALISADA COM ÓXIDO DE NIÓBIO.

Christian Marcelo Paraguassú Cecchi^{1,3} (PG), Leonardo S. de Barros¹ (PG), Júlio E. Paiva Sena-Maia¹ (PG), Aurélio Baird Buarque Ferreira¹ (PQ), José Carlos Netto-Ferreira^{1,2} (PQ), Darí Cesarín-Sobrinho¹ (PQ)*

*dari@ufrj.br

¹Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, UFRRJ. Rodovia BR-465, Km 07 - Seropédica - Rio de Janeiro 23890-000 - Brasil.

²Divisão de Metrologia Química, LAMOC, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Inmetro

³Instituto Federal Fluminense - IFF, Coordenação de química, Campus: Campos-Centro. Rua Dr. Siqueira, 273 - Parque Dom Bosco - Campos dos Goytacazes, RJ - CEP. 28030-130 - Brasil.

Palavras Chave: acetalização, óxido de nióbio, catálise ácida, ácido de Bronsted, química verde, etilenoglicol.

Introdução

As reações de acetalização de compostos carbonílicos são interessantes do ponto de vista químico como proteção de grupos, formação de intermediários reativos e ainda na síntese de novos aditivos para o diesel e biodiesel¹.

A catálise ácida convencional utilizada nestes sistemas envolve o emprego de ácidos fortes em meio homogêneo necessitando para tal a retirada de água do meio reacional.

Os catalisadores heterogêneos são empregados em muitos processos químicos devido à sua elevada eficiência e à possibilidade da utilização em vários métodos catalíticos, incluindo a de leito fixo, além da facilidade de reutilização, e de possibilitar a síntese na ausência de solvente².

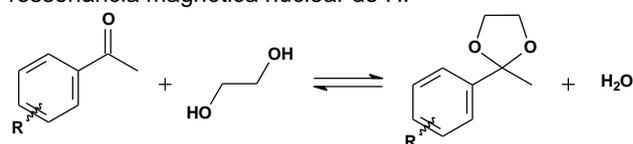
A utilização de óxido de nióbio como catalisador vem mostrando eficiência em reações tanto como um ácido de Brønsted quanto de Lewis. Os catalisadores baseados em óxido de nióbio produzidos pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, Araxá, Brasil), ou seja Nb₂O₅ HY340 e Nb₂O₅/H₃PO₄ (fosfato de nióbio), apresentam uma estrutura cristalina que, em função da metodologia de ativação do catalisador, poderá apresentar diferentes níveis de acidez dependendo da relação H₂O/Nb₂O₅, sendo portanto função da quantidade de água que é removida durante o processo de ativação.

Sendo assim, decidiu-se estudar os efeitos de átomos retiradores de elétrons (Figura 1) e qual seria a sua influência sobre a reatividade no processo de acetalização, por etilenoglicol, de acetofenona e seus derivados contendo átomos de flúor catalisado por Nb₂O₅ HY340 ou fosfato de nióbio.

Resultados e Discussão

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. As reações foram realizadas em um banho térmico onde foram reagidos 30 mmol de etilenoglicol com 1 mmol de cetona (acetofenona e seus derivados) a uma temperatura de 80 °C. A massa de catalisador utilizada foi ajustada para uma relação de 1,5 mmol de sítios ácidos existentes na reação³. A taxa de conversão na reação de acetalização com a acetofenona e seus derivados fluorados foi avaliada em intervalos de tempo (12, 24, 36 e 48 horas) por cromatografia em fase gasosa (CG). A caracterização dos produtos foi feita por cromatografia

gasosa acoplada a espectrometria de massas e RMN¹H ressonância magnética nuclear de H.



- 1 - R = H (Acetofenona)
- 2 - R = 3'-flúor-acetofenona
- 3 - R = 3',4'-di-flúor-acetofenona
- 4 - R = 2',6'-di-flúor-acetofenona
- 5 - R = 2', 3', 4', 5', 6'-penta-flúor-acetofenona

Figura 1. Reação de acetalização da acetofenona e seus derivados em etilenoglicol com catalisador Nb₂O₅ HY340 ou Nb₂O₅/H₃PO₄ da CBMM.

Tabela 1. Rendimento da reação de acetalização da acetofenona e seus derivados em Nb₂O₅ HY340 ou fosfato de nióbio.

48 horas	1	2	3	4	5
Nb ₂ O ₅ HY340	31	5	4	0	0
Fosfato de nióbio	34	25	24	7	2

Conclusões

A reação de acetalização da acetofenona (1) e seus derivados fluorados 2-5, mostrou-se sensível à presença dos átomos substituintes, sendo a reatividade do sistema reduzida diretamente com o aumento do número de átomos de flúor. Foi verificado também que entre os dois catalisadores utilizados, o fosfato de nióbio apresentou melhores rendimentos para a reação de acetalização.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERJ, IFF, INMETRO e UFRRJ

¹ Mota, C. J. A.; Silva, C. X. A.; Gonçalves, V. L. C. *Quím. Nova* **2009**, 32, 639.

² Sudarsanam, P.; Malleshm, B.; Prasad, A. N.; Reddy, P. S.; Reddy, B. M. *Fuel Process. Technol.* **2013**, 106, 539.

³ Souza, T. E.; Portilho, M. F.; Souza, P. M. T. G.; Souza, P. P.; Oliveira, L. C. A. *ChemCatChem* **2014**, 6, 2961.