

## Aplicação do $\text{NbCl}_5$ como reagente na síntese “seletiva” em fase sólida do oxalato de dibenzila a temperatura ambiente e em um meio livre de solventes

**Sandro L. Barbosa<sup>1\*</sup> (PQ), Camila D. Lima<sup>1</sup> (PG), Larissa Souza<sup>1</sup> (IC), Melina A. R. Almeida<sup>1</sup> (IC), Stanlei I. Klein<sup>2</sup> (PQ), Gabriela R. Hurtado<sup>3</sup> (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 – UNESP, Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, R. Prof. Francisco Degni s/n, Quitandinha, Araraquara/ SP, Brasil, CEP 14800-900.

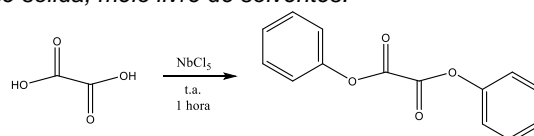
3. Universidade Estadual Paulista – UNESP, Departamento de Engenharia Ambiental, Instituto de Ciência e Tecnologia, Rodovia Presidente Dutra Km 137,8, São José dos Campos/ SP, Brasil, CEP 12247-004.

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

Palavras Chave: Oxalato de dibenzila, pentacloreto de nióbio, fase sólida, meio livre de solventes.

### Abstract

$\text{NbCl}_5$  using as reactant in the “selective” synthesis of dibenzyl oxalate in solid phase, at room temperature and solvent-free conditions. In this work, we describe the use of  $\text{NbCl}_5$  in the synthesis of dibenzyl oxalate in solvent free conditions.



A mistura obtida (diéster e impureza) obtido foi extraído em éter etílico e solução saturada de  $\text{NaHCO}_3$  e seco em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro. O produto foi purificado por cristalização, onde foi utilizado uma mistura contendo água e metanol como solvente na proporção de 75:25 e o rendimento obtido de 90% (10% cloreto de benzila como impureza). Vale ressaltar que por este procedimento em nenhum momento observamos a formação do monoéster de oxalato de benzila como sub-produto. Estudos prévios de mecanismos, via análise dos complexos inorgânicos formados, tem indicado que ocorre a formação de diferentes alcólatos de nióbio como intermediários reativos. Dados de caracterização físico-química do produto: ponto de fusão (80-82°C), RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz)  $\delta$  5.3 (4H, s), 7.2-7.5 (10H, m). IR (KBr)  $\nu_{\text{max}}$  3020, 1760, 1490, 1450, 1380, 1240, 1210, 929, 900, 860, 760, 740, 700  $\text{cm}^{-1}$ . MS (ESI, positivo) m/z 271.1471 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 293.0782 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ).

### Introdução

A esterificação é uma das reações fundamentais em síntese orgânica, uma vez que pode proporcionar a proteção e a fácil manipulação do grupo carboxílico.<sup>1</sup> Desta forma, nosso grupo de pesquisa tem se dedicado nos últimos anos, ao estudo e desenvolvimento de novas metodologias para esta reação aplicando catalisadores heterogêneos, tais como:  $\text{SiO}_2\text{-ZnCl}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NbCl}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbCl}_5$  e mais recentemente a mistura  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  na síntese de diferentes ésteres.<sup>2,3,4</sup> Os diésteres de ácido oxálico são reagentes importantíssimos em reações de formação de ligação C-C (alquilação), sendo obtidos em meio reacional mantido em elevada temperatura, sob adição de solventes orgânicos (tolueno) e em rendimentos moderados.<sup>5</sup> Neste trabalho, nosso grupo de pesquisa decidiu fazer uma revisão dos trabalhos por nos publicados e como resultado descobrimos que os haletos metálicos, como o  $\text{NbCl}_5$ , são excelentes reagentes de esterificação, quando utilizados de forma única, ou melhor em um meio reacional livre de solventes e mantido à t. a.

### Resultados e Discussão

O processo de síntese do oxalato dibenzila foi realizado a partir da adição simultânea em um balão de fundo redondo (100mL) de ácido oxálico (1.0mmol), álcool benzílico (2.0mmol) e  $\text{NbCl}_5$  (1.0 mmol). A reação de diesterificação foi conduzida em um meio livre de solventes orgânicos e sob agitação magnética a t. a. durante um período de 1.0 horas, O tempo reacional foi determinado e acompanhado por CCD, utilizado como eluente uma mistura de hexano e acetato de etila na proporção de 9:1, figura 1.

### Conclusão

Como observado neste trabalho inserimos na literatura uma nova metodologia de síntese exclusiva de diésteres, tomando como exemplo, o oxalato de dibenzila aplicando  $\text{NbCl}_5$ , que se caracteriza por ser um processo simples, limpo e ambientalmente correto, não necessitando do uso de solventes e altas temperaturas.

### Agradecimentos

À Capes, Fapemig, e ao CNPq.

<sup>1</sup>Smith, M. B.; March, J. *Advanced Organic Chemistry*, 5th ed.; Wiley: New York, **2001**, pp 484–490. <sup>2</sup>Barbosa S. L.; Dabdoub M. J.; Hurtado G. R.; Klein S. I. *Catalysis Letters*, **2006**, *313*, 146-150. <sup>3</sup>Barbosa S. L.; Hurtado G. R.; Klein S. I.; Junior V. L.; Dabdoub M. J.; Guimaraes C. F. *Applied Catalysis A: General*, **2008**, *338*, 9–13. <sup>4</sup>Barbosa S. L.; Ottone M.; Costa M. C.; Junior G. C.; Lima C. D.; Glososki G. C.; Lopes N. P.; Klein S. I. *Catalysis Communications*, **2015**, *68*, 97 – 100. <sup>5</sup> Bergman J.; Norrby P-O.; Sand P. *Tetrahedron*, **1990**, *46*, (17), 6113-6124.