Catalisadores Ácidos de Fase Sólida em Reações de Esterificação.

Sandro L. Barbosa* (PQ)[1], Miguel J. Dabdoub (PQ)[2], Gabriela R. Hurtado (PQ)[2], Stanlei I. Klein (PQ)[3], Cristielle R. Cunha (IC)[1], Adriano C. M. Baroni (PQ)[4], Bianca M. Santana {IC)[1], Patrícia B. Andrade (IC)[1], Marina L. de Araújo (IC)[1], Daniel A. Bortoleto (PG)[2] ***sanbarbo@usp.br***

[1]Departamento de Farmácia-Bioquímica, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e do Mucuri (UFVJM), rua da Glória, 187, Diamantina/MG, CEP 39100-000.
[2]Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas (LADETEL), Departamento de Química, FFCLRP, Universidadede São Paulo, Av. Bandeirantes, 3900, Ribeirão Preto-SP, CEP 14040-901.

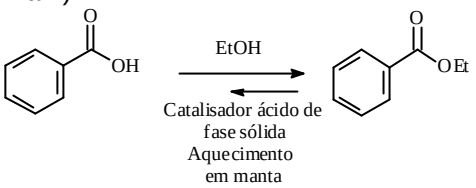
[3]Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química de Araraquara, Unesp, Rua Francisco Degni s/n, Quitandinha, Araraquara, SP, CEP 14800-900.
[4]Departamento de Farmácia, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS), cidade universitária, Campo Grande/MS, CEP 79070-900.
Palavras Chave: catálise heterogênea ácida, esterificação, green chemistry.

Introdução

Compostos orgânicos contendo grupamento ésteres em suas estruturas são de grande importância na síntese orgânica, pois são usados como intermediários na síntese de drogas, plásticos, perfumes, aromatizantes químicos, na química fina, de fármacos, cosméticos, solventes e auxiliares quirais [1]. Nos últimos anos várias metodologias tem sido empregadas como alternativas a ácidos inorgânicos concentrados usados como catalisadores em reações de esterificação, tais como a utilização de Fe3+-montmorilonita [2], Filtrol-24 [3] e zircônia sulfatada [4], etc. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura relatam os ganhos ambientais obtidos com esses processos e também não atividade catalítica desses catalisadores, quando o ácido carboxílico contém em sua estrutura um anel aromático, independente do álcool conter ou não um anel aromático em sua estrutura [5].

Resultados e Discussão

Diante das dificuldades que encontramos ao buscar na literatura um catalisador de fase sólida que pudesse catalisar com êxito uma reação de esterificação de um ácido carboxílico contendo um anel aromático, nosso grupo de pesquisa resolveu desenvolver um ou alguns catalisador (es) que pudessem suprir essa lacuna. Testamos a reação entre o ácido benzóico e o etanol na proporção de 2,8:1 em um processo catalisado por óxido de metais como suporte e por sais de metais de transição. Inicialmente utilizamos uma proporção de 1:1 de óxido de metais e sais de metais de transição em 0,250 gramas do catalisador, sendo esse processo auxiliado por uma manta de aquecimento, e acompanhado por TLC. Os resultados mostraram a obtenção do ester desejado, mas em baixos rendimentos. A fim de otimizar o processo, buscamos a proporção ideal para o catalisador, onde após varias tentativas, obtivemos uma proporção de 80% dos sais de metais de transição para 20% do óxido de metais, em 1,0 hora de aquecimento a uma temperatura de 60° C, com rendimento de 92% (Esquema 1).



Os resultados mostraram a eficiência do catalisador de fase sólida, já que havíamos conseguido suprir com êxito a deficiência na obtenção de ésteres aromáticos. Mas pretendíamos ainda reduzir o tempo de reacão, o qual já estava excelente, pois em alguns processos esses ésteres não são obtidos nem mesmo após 20 horas de aquecimento [5]. Realizamos essas reações nas mesmas proporções pré-determinada, mas utilizando agora a irradiação por microondas, para nossa surpresa o tempo do reacãol abaixou para 4 minutos e o rendimento aumentou de 92% para 95%. Posteriormente buscamos a síntese de outros ésteres, tais como o acetato de benzila e o benzoato de etila, nesses processos assim como na literatura [5] não obtivemos êxitos em sintetizar os ésteres desejados. Essa deficiência do nosso processo, tem sido suprida atualmente em um trabalho de pesquisa empregando pentacloreto de nióbio.

Conclusões

Esse novo método de síntese de ésteres aromáticos se mostrou uma excelente e rápida alternativa para reações clássicas de esterificação, onde a não utilização de ácidos inorgânicos concentrados traz um grande ganho ambiental, levando nos a respeitar os princípios da Green Chemistry.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, a CAPES e a Fapemig pelo apoio financeiro.

[1] *Education in Chemistry* **1997**, *34*, 62. [2] Kantam, M. L.; Bhaskar, V.; Choudary, B. M. Catalysis Letters **2002**, *78*, 185-188. [3] Yadav, G. D.; Metha, P. H. *Ind. Eng. Chem. Res*. **1994**, *33*, 2198-2208. [4] Singh, A.; Hiwale, R.; Mahajani, S. M.; Gudi, R. D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, *33*, 2198-2208. [5] kaimal, T. N. B.;

Ramalinga, K.; Vijayalakshmi, P. *Tetrahedron Letters* **2002**, *43*, 879-882.