

Síntese regioseletiva do mono-oxalato de benzila a partir do ácido oxálico usando NbCl_5 em um meio livre de solventes

Sandro L. Barbosa^{1*} (PQ), Camila D. Lima¹ (PG), Larissa S. Mourão¹ (IC), Melina A. R. Almeida¹ (IC), Stanlei I. Klein² (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 do Estado de São Paulo – UNESP, Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, R. Prof. Francisco Degni 55, Quitandinha, Araraquara/ SP, Brasil, CEP 14800-900.

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

Palavras Chave: síntese regioseletiva, mono-oxalato de benzila, pentacloreto de nióbio, livre de solvente.

Abstract

Regioselective synthesis in solvent free media of mono-benzyl oxalate from oxalic acid using NbCl_5 . Selective synthesis in solvent free conditions of mono-benzyl oxalate from oxalic acid and benzyl alcohol using NbCl_5 .

Introdução

Nosso grupo de pesquisa tem se dedicado nos últimos anos, ao estudo e desenvolvimento de novas metodologias para a reação de esterificação. Desta forma, diversos trabalhos foram publicados, destacando a aplicação de catalisadores sólidos, tais como, $\text{SiO}_2/\text{ZnCl}_2$, $\text{SiO}_2/\text{FeSO}_4$,¹ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NbCl}_5$, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbCl}_5$,² e mais recentemente o $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$.³ Recentemente buscamos contornar o desvio de sintetizar diretamente e de forma seletiva o oxalato de dibenzila e o mono-oxalato de benzila a partir da aplicação dos catalisadores por nos desenvolvidos. Sendo assim, aplicamos o $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$, inicialmente na síntese do mono-oxalato de benzila. Após diversas tentativas de síntese jamais conseguimos obtê-lo de forma pura, sempre na forma de uma mistura de mono e diéster, na proporção de 40:60 (CG/EM). Quando buscamos a síntese do diéster a partir do ácido oxálico e álcool benzílico (excesso), usando também o $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$, conseguimos obtê-lo em alto rendimento (90%) e sem a presença do mono éster. Acreditando que ainda podessemos obter exclusivamente o mono-oxalato, substituímos o $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ por um haleto metálico, o NbCl_5 , onde usamos este como reagente do meio reacional em uma mistura contendo ácido oxálico/ NbCl_5 /álcool benzílico em proporções equimolares em um meio livre de solventes e a t.a.

Resultados e Discussão

A síntese “regioseletiva” do mono - oxalato foi realizada a partir da adição simultânea em um balão de fundo redondo (100mL) de ácido oxálico (1,0mmol)/álcool benzílico (1,0 mmol)/ NbCl_5 (1,0 mmol). A reação foi conduzida sob agitação magnética (figura 1).

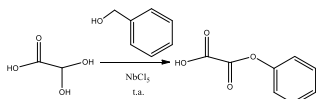


Figura 1. Síntese do mono – oxalato de benzila.

O tempo reacional foi determinado por CCD, utilizando como eluente uma mistura de hexano e acetato de etila (9:1). O produto obtido foi extraído com éter etílico e solução saturada de NaHCO_3 , seco em Na_2SO_4 anidro, concentrado por rotoevaporação e analisado via CG/EM (figura 2).

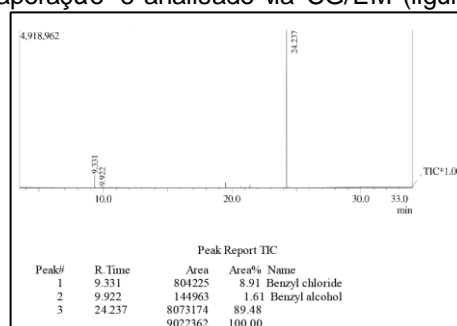


Figura 2. CG dos produtos obtidos.

O monoéster foi obtido em 89,48% (CG) e 75% (purificação por coluna cromatográfica) de rendimento, sendo também obtido 8,91% cloreto de benzila como impureza, sobrando 1,61% de álcool benzílico. Sendo a sua estrutura confirmada pelo método de fragmentação sob impacto eletrônico, EM m/z 180 (3.45) $[\text{M}]^+$ $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}^+$, 91 (100.0) $[\text{M}-\text{C}_2\text{HO}_4]^+$ C_7H_7^+ , 77 (6.90) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4]^+$; MS (ESI, positivo) m/z 181.0901 ($[\text{M}+\text{H}]^+$). No presente momento temos realizado estudos da viabilidade mecanística deste processo. Estudos prévios baseados na análise de IV dos complexos inorgânicos intermediários formados demonstraram a formação de ligação Nb-O, proveniente de alcoolatos de nióbio.

Conclusões

Com este trabalho preenchemos uma lacuna existente na literatura, através da inserção de uma metodologia para a síntese exclusiva do mono – éster, a qual se mostrou simples, limpa, não necessitando do uso de solventes e compatível as normas da química verde.

Agradecimentos

À Capes, Fapemig, e ao CNPq.

¹Barbosa S. L.; Dabdoub M. J.; Hurtado G. R.; Klein S. I. *Catalysis Letters*, **2006**, 313, 146-150. ²Barbosa S. L.; Hurtado G. R.; Klein S. I.; Junior V. L.; Dabdoub M. J.; Guimarães C. F. *Applied Catalysis A: General*, **2008**, 338, 9–13. ³Barbosa S. L.; Ottone M.; Costa M. C.; Junior G. C.; Lima C. D.; Glososki G. C.; Lopes N. P.; Klein S. I. *Cataysis Communications*, **2015**, 68, 97 – 100.