

# Catálise heterogênea usando Metal-Organic Frameworks (MOF) com lantanídeos na reação de cianosilação de aldeídos

Poliane Karenine Batista<sup>1\*</sup> (PG), Danilo J. M Alves<sup>1</sup> (IC), Marcelo O. Rodrigues (PG)<sup>2</sup>, Severino A. Junior (PQ)<sup>2</sup>, Juliana A. Vale<sup>1</sup> (PQ). [pollykarenine@gmail.com](mailto:pollykarenine@gmail.com)

<sup>1</sup>Departamento de Química/ Universidade Federal da Paraíba – UFPB – João Pessoa - PB.

<sup>2</sup>Departamento de Química Fundamental/ Universidade Federal de Pernambuco – UFPE – Recife- PE.

Palavras Chave: Íons lantanídeos, Eu-MOF, cianosilação de aldeídos, catálise.

## Introdução

Diversos compostos de íons lantanídeos tem sido aplicado como ácido de Lewis em catálise orgânica.<sup>1</sup> A reação de cianosilação de aldeídos e cetonas utilizando nitratos, triflato e complexos com ligantes orgânicos, tais como ditiocarbamatos e β-dicetonados de lantanídeos são exemplos de eficientes catalisadores descritos na literatura para essa reação.<sup>1</sup>

Neste trabalho, investigamos a aplicação da rede polimérica, Európio-MOF<sup>2</sup> (Figura 1) na catálise heterogênea da reação de cianosilação de diversos aldeídos.

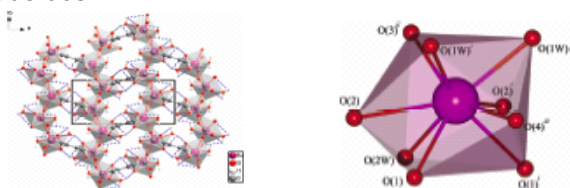
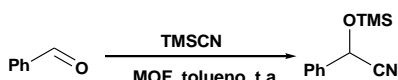


Figura 1. Estrutura polimérica da MOF: [Eu<sub>2</sub>(MELL)(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]

## Resultados e Discussão

Os primeiros estudos foram realizados variando a quantidade do catalisador e o tratamento da MOF na adição de TMSCN à benzaldeído (Tabela 1).

Tabela 1: Adição de TMSCN a benzaldeído



Entrada	Eu-MOF (mg)	Conversão(%) <sup>a</sup>
1	5	44
2 <sup>b</sup>	5	72
3 <sup>b</sup>	10	90
4 <sup>b</sup>	30	100

Condições: PhCHO: TMSCN (1:2). Tempo da reação 180 minutos (TLC). <sup>a</sup>Acompanhado por CG-MS. <sup>b</sup> MOF pré-aquecida a 100<sup>o</sup> C /1h.

Os melhores resultados foram obtidos quando a MOF é pré-aquecida para eliminação de água da cavidade do polímero (entrada 3 e 4). Ainda buscando otimizar a reação, realizamos o estudo da influência do solvente na velocidade da reação e conversão da cianidrina O-sililada (Tabela 2).

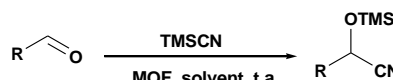
Tabela 2. Diferentes solventes na reação de cianosilação de benzaldeído

Entrada	Solventes	Tempo-min <sup>a</sup>	Conversão(%)
1	PhCH <sub>3</sub>	180	90
2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	90	98
3	THF	100	95
4	CH <sub>3</sub> CN	60	100
5	EtOH	180	14
6	H <sub>2</sub> O	180	0

Condições: PhCHO:TMSCN (1:2). 10 mg de MOF pré-aquecida a 100<sup>o</sup> C /1h foi usada. <sup>a</sup>Acompanhado por TLC. <sup>b</sup>Acompanhado por CG-MS.

De posse das melhores condições de reação para o benzaldeído (entrada 4), aplicamos a mesma metodologia em uma série de aldeídos aromáticos e alifáticos com rendimentos que variaram de moderados a excelentes (Tabela 3).

Tabela 3. Adição de TMSCN a aldeídos com Eu-MOF.



Entrada	R	Tempo(h) <sup>a</sup>	Conversão(%) <sup>b</sup>
1	2-naftil	5	85
2	4NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3	93
3	4Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3	92
4	4OH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3	95
5	4-toluil	6	75
6	2-piridil	3	62
7	2-furfuril	1	100
8	piperonil	3	69
9	Hexanil	3	65
10	salicilil	6	83
11	Valeralil	3	99
12	NO <sub>2</sub> furfuril	3	85

Condições: RCHO:TMSCN (1:2). 10 mg de MOF pré-aquecida a 100<sup>o</sup> C /1h foi usada. <sup>a</sup>Acompanhado por TLC. <sup>b</sup>Acompanhado por CG-MS.

## Conclusões

Foi possível obter cianoidrinas O-sililadas com altas conversões utilizando uma rede polimérica de lantanídeo Eu(MOF).

## Agradecimentos

UFPE, UFPB, CNPq, PRONEX-CNPq-FACEPE

<sup>1</sup>(a) Kobayashi, S.; Sugiura, M.; Kitagawa, H.; Lam, W.W.-L. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2227. (b) Vale, J. A.; et al. *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 829; (c) Vale, J. A.; et al. *Chem. Commun.* **2006**, *31*, 3340.

<sup>2</sup>Junior, S.A.; Rodrigues, M. O., et al. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 12181.