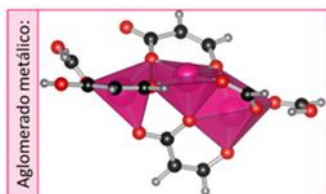


## Estudo teórico da atividade catalítica da rede metalorgânica MOF-74 na reação de cianossililação de aldeídos

**Aluno:** Jessyca Soares Alves

**Orientador:** Prof. Dr. Heitor Avelio de Abreu

A cianossililação de aldeídos é uma reação de grande interesse químico. Esta reação, além de ser capaz de aumentar a cadeia carbônica original através da formação de ligação entre átomos de carbono, também proporciona uma rota conveniente para a preparação de cianoidrinas quirais. Estes compostos constituem intermediários altamente versáteis capazes de serem convertidos em uma variedade de compostos quirais muito utilizados nas indústrias farmacêuticas e agroquímicas.<sup>[1]</sup> A MOF-74 já foi aplicada experimentalmente como catalisador nesse tipo de reação e se destaca devido a sua elevada estabilidade térmica e solvática.<sup>[2]</sup> Este trabalho tem como objetivo estudar ao nível molecular as reações de cianossililação de aldeídos utilizando um modelo de aglomerado metálico para a representação da MOF-74 (Figura 1).



**Figura 1.** Modelo de aglomerado metálico utilizado para simular o sítio ativo da M-MOF-74.

Na primeira etapa do trabalho foi realizada a validação do estudo, com objetivo de determinar o nível de cálculo teórico mais adequado para o estudo da reação não catalisada. Para isso, foram avaliados o custo computacional e a concordância das variações energéticas com dados de referência. O melhor nível de cálculo foi o LC- $\omega$ PBE /6-311++G(d,p) dentre todos os níveis testados (diferentes combinações de funcionais e funções de base), tomando-se como referência o método MP2.

Em seguida, utilizando-se o nível de cálculo teórico selecionado, passou-se a investigar a reação catalisada com a Mg-MOF-74. Como substratos foram empregados

o formaldeído, o acetaldeído e o benzaldeído, os quais também foram utilizados para o estudo da reação não catalisada. Assim, investigaram-se as espécies intermediárias e os estados de transição envolvidos em um possível mecanismo da reação, sendo que estes últimos estão sendo caracterizados através de cálculos de coordenadas intrínsecas de reação (IRC, do inglês *Intrinsic Reaction Coordinate*).<sup>[3]</sup>

Observou-se para a reação não catalisada que tanto o favorecimento cinético quanto o termodinâmico seguem a mesma tendência, favorecendo o mecanismo com o formaldeído, seguido do acetaldeído e benzaldeído. Isto pode ser explicado através do impedimento estérico dos substratos, o qual aumenta na ordem:  $me < ac < bz$ , aumentando a repulsão na formação do estado de transição e conseqüentemente aumentando a energia de ativação da etapa limitante. Além disso, o formaldeído apresenta o átomo de carbono da carbonila mais eletrofílico para entrada do grupo nucleofílico, o que resulta em maior favorecimento eletrônico.

Comparações entre os mecanismos não catalisados e catalisados para o substrato acetaldeído, mostraram que a velocidade da reação aumentou por um fator de  $10^6$  e  $10^8$  vezes para o produto de configuração *R* e *S* respectivamente. Portanto, fica comprovado ao nível molecular a atividade catalítica desta rede metalorgânica.

Os mecanismos envolvendo os outros substratos para a reação catalisada estão em andamento. As estruturas otimizadas, os dados cinéticos e termodinâmicos serão discutidos com maiores detalhes.

[1]M. Dekamin *et al*, *Applied Organometallic Chemistry*, 24, 229, 2010.

[2]J. Low *et al*, *Journal of the American Chemical Society*, 131,p. 15834, 2009.

[3]K. Fukui *et al*, *Journal of Physical Chemistry*, 74, p. 4161, 1970