

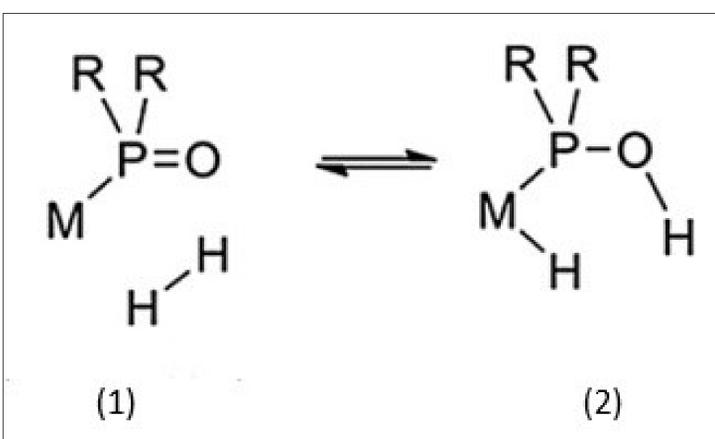
Introdução

Metais cunháveis como o Cu, a Ag e o Au são conhecidos por serem quimicamente inertes; entretanto foi reportada a atividade de compostos de Au [1]. Descobriu-se que essa reatividade é devido ao tamanho diminuto das partículas (< 2 nm), pois mudanças dramáticas ocorrem em relação ao empacotamento dos átomos nessas condições. Como as propriedades óticas e eletrônicas de clusters metálicos são determinadas pelo tamanho, é importante entender como estas mudam no regime de tamanhos diminutos. O trabalho desenvolvido tem por objetivo entender a interação de nanopartículas de ouro e prata com óxidos de fosfinas secundárias partindo de complexos dos metais para descrever a natureza das interações existentes entre elas e descrever o processo de clivagem heterolítica do hidrogênio com complexos destes metais.

Metodologia

Os complexos de Ag e Au foram otimizados utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) nos programas Orca [2] e Gaussian09 [3]. Utilizamos os funcionais de troca-correção BP86 e a função de base Def2TZVP. E no Orca foi utilizado também a correção relativística ZORA e termos de dispersão de Grimme. As frequências vibracionais foram calculadas para caracterizar cada estado, desta forma os estados de transição apresentaram uma frequência imaginária e os estados fundamentais nenhuma.

Resultados e Discussões



Esquema 1. Clivagem heterolítica do H₂[4]

A clivagem heterolítica do hidrogênio ocorre de acordo com o Esquema 1. Duas aproximações do H₂ foram analisadas: a aproximação do H₂ pelo oxigênio e a aproximação do H₂ pelo metal, de acordo com a Figura 1. Cálculos foram realizados para estimar a energia envolvida no processo de clivagem para as duas aproximações. Os dados obtidos encontram-se na Tabela 1.

Cálculos demonstraram que a aproximação do H₂ pelo metal é mais estável do que a aproximação do H₂ pelo oxigênio. Quando o metal ligado ao complexo é Ag, a aproximação é cerca de 2,3 kcal/mol mais estável, quando o metal é Au a diferença é de 3,5 kcal/mol.

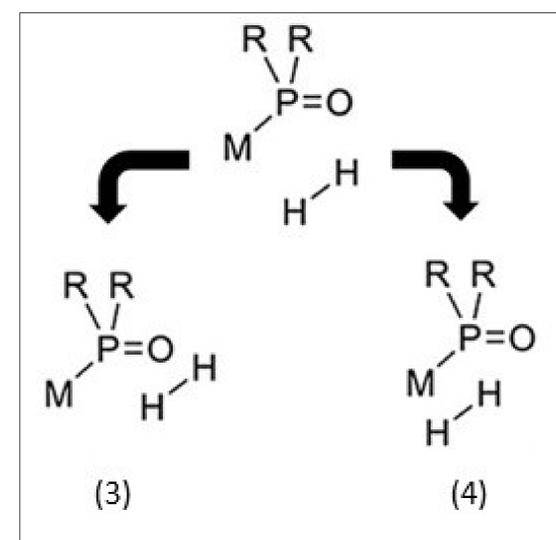


Figura 1. Possíveis posições do átomo de hidrogênio antes da clivagem na nanopartícula.

Tabela 1. Variações de energia envolvidas no processo de clivagem heterolítica do hidrogênio obtidas utilizando o programa Orca.

	Variação de Energia (kcal/mol)	
	Ag	Au
2 → 3	10,25	19,91
2 → 23_TS*	22,64	47,45
2 → 4	7,92	16,40
2 → 24_TS*	39,81	42,73

* 23_TS e 24_TS são respectivamente os estados de transição entre as estruturas 2 e 3 e 2 e 4.

Observa-se que em todas elas as distâncias entre o metal e o P são maiores quando o metal é a Ag. As distâncias entre todos os outros átomos não apresentaram um comportamento sistemático, com a análise de uma distância específica hora sendo maior com Ag e menor com o Au.

Tabela 2. Distâncias interatômicas da estrutura 2, tendo Au e Ag como metais.

Ag_2	Distância (Å)	Au_2	Distância (Å)
H1 – Ag	1,651	H1 – Au	1,618
Ag – P	2,356	Au – P	2,306
P – O	1,659	P – O	1,655
O – H2	0,974	O – H2	0,974
H2 – H1	4,519	H2 – H1	4,390

As distâncias interatômicas das estruturas 2,3 e 4 tendo como metal Ag ou Au e sem a presença dos grupos R estão apresentadas nas tabelas 2, 3 e 4.

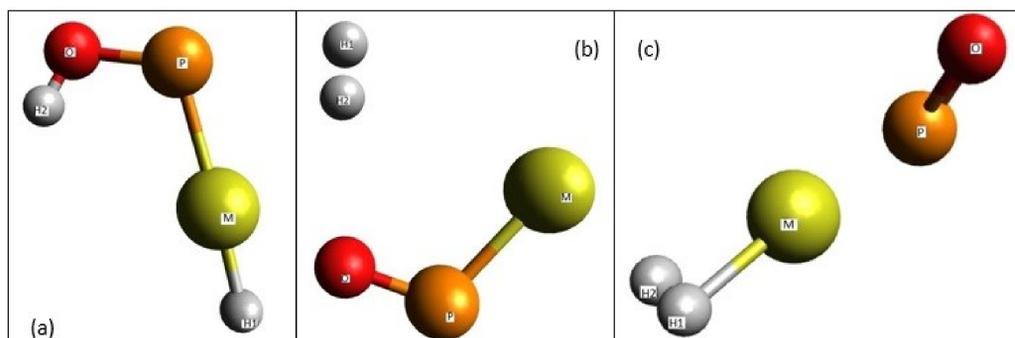


Figura 2. (a) Átomos da Estrutura 2 sem os grupos R. (b) Átomos da Estrutura 3 sem os grupos R. (c) Átomos da Estrutura 4 sem os grupos R.

Tabela 3. Distâncias interatômicas da estrutura 3, tendo Au e Ag como metais.

Ag_3	Distância (Å)	Au_3	Distância (Å)
H1 – Ag	3,287	H1 – Au	3,641
Ag – P	2,356	Au – P	2,260
P – O	1,509	P – O	1,499
O – H2	2,380	O – H2	2,491
H2 – H1	0,757	H2 – H1	0,755

Tabela 4. Distâncias interatômicas da estrutura 4, tendo Au e Ag como metais.

Ag_4	Distância (Å)	Au_4	Distância (Å)
H1 – Ag	2,061	H1 – Au	1,971
Ag – P	2,362	Au – P	2,294
P – O	1,509	P – O	1,502
O – H2	5,193	O – H2	5,101
H2 – H1	0,773	H2 – H1	0,790

Agradecimentos



Referências

- [1] M.-C. Daniel e D. Astruc, Chem. Rev. 2004, 104, 293.
- [2] F. Neese, Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci., 2012, 73.
- [3] Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [4] Eoin Rafter, Torsten Gutmann, Florian Löw, Gerd Buntkowsky, Karine Philippot, Bruno Chaudret e Piet W. N. M. van Leeuwen. Catal. Sci. Technol. 2013, 3, 595.