

Avaliação da Primeira Etapa Elementar do Mecanismo de Hidrogenação de Aldeídos por Nanopartículas de Prata ou Ouro

Camila Iserhardt da Silva (G); Maximiliano Segala (PQ)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química
camila.iserhardt@hotmail.com, maximiliano.segala@ufrgs.br

Introdução

Piet van Leeuwen publicou recentemente [1,2] estudos sobre óxidos de fosfinas secundárias (SPOs) na estabilização de nanopartículas de Au e seu uso como catalisador na hidrogenação de aldeídos substituídos. Comparando com compostos de ouro, os compostos de prata apresentam propriedades físicas desejáveis, boa abundância relativa e baixo custo, porém ainda são poucos os estudos descrevendo as suas propriedades. Bigioni et. al. publicaram em 2013 [3] resultados cristalográficos para $M_4^+[Ag_{44}(p\text{-MBA})_{30}]^{-4}$ (onde M_4^+ = contra-íon alcalino e p-MBA = ácido p-mercaptobenzóico), que apresenta um núcleo estável de Ag_{32} .

Metodologia

As geometrias de todos os complexos, exceto a nanopartícula Ag_{32} , foram completamente otimizadas usando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) no programa Orca[4]. Utilizamos os funcionais de troca correção BP86 e a função de base Def2TZVP. E também a correção relativística ZORA e termos de dispersão de Grimme.

Resultados e Discussões

Estudou-se a interação de nanopartículas de prata e ouro com SPO a partir de complexos desses metais para descrever a natureza das interações entre eles e descrever o processo de clivagem heterolítica do hidrogênio nos complexos. Foi realizado um estudo teórico do primeiro passo do mecanismo de reação proposto por van Leeuwen para a hidrogenação de aldeídos [1,2] usando Ag e Au como metais na nanopartícula. Dois modelos foram utilizados: i) complexos M-SPOs; ii) nanopartículas Ag_{32} -SPO. Nenhum dos estados fundamentais apresentaram frequências imaginárias ou apresentaram estas frequências abaixo de 20 cm^{-1} . Já os estados de transição apresentaram uma única frequência imaginária como esperado.

Duas aproximações do H_2 foram testadas: pelo oxigênio, estrutura (3) e pelo metal, estrutura (4), sendo essa última mais estável que a primeira, com diferença de energia de 2,3 kcal/mol quando o metal é a Ag e de 3,5 kcal/mol quando é Au. Estas duas possibilidades de aproximação nos levaram a estudar dois estados de transição (TS) sendo eles o TS(O) o qual é o TS da aproximação pelo O e o TS(M) o qual é o TS da aproximação pelo metal. O TS(O) é 17,2 kcal/mol mais estável do que o TS(M) quando o Ag é o metal, porém quando Au é o metal o TS(O) é 4,7 kcal/mol menos estável do que o TS(M). O produto final observado experimentalmente é representado por pela estrutura (2).

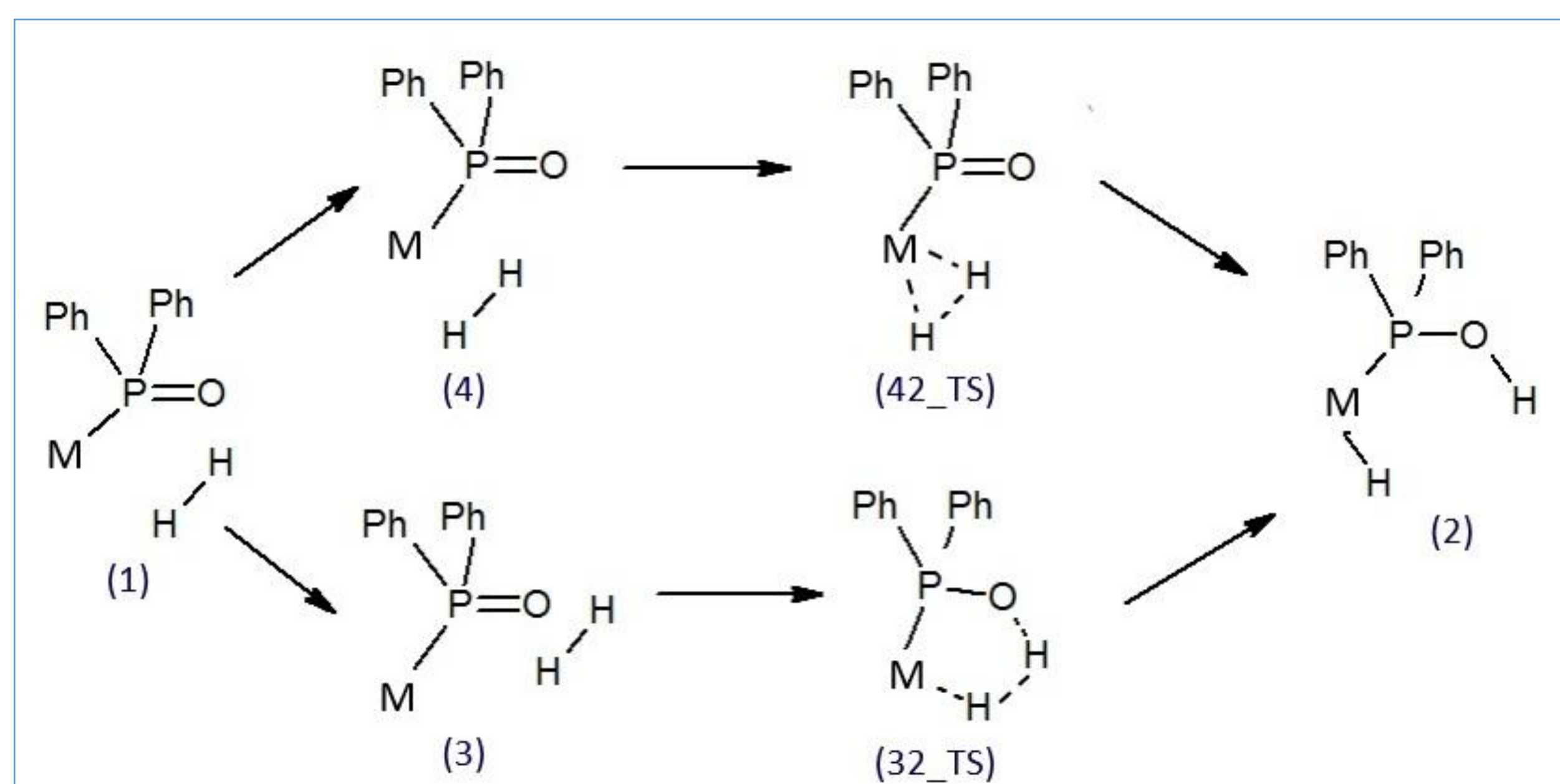


Figura 1. Etapas da aproximação do H_2 nas nanopartículas. Etapas (1), (2), (3) e (4) são os estados fundamentais e as etapas (32_TS) e (42_TS) são os estados de transição. M = Ag ou Au.

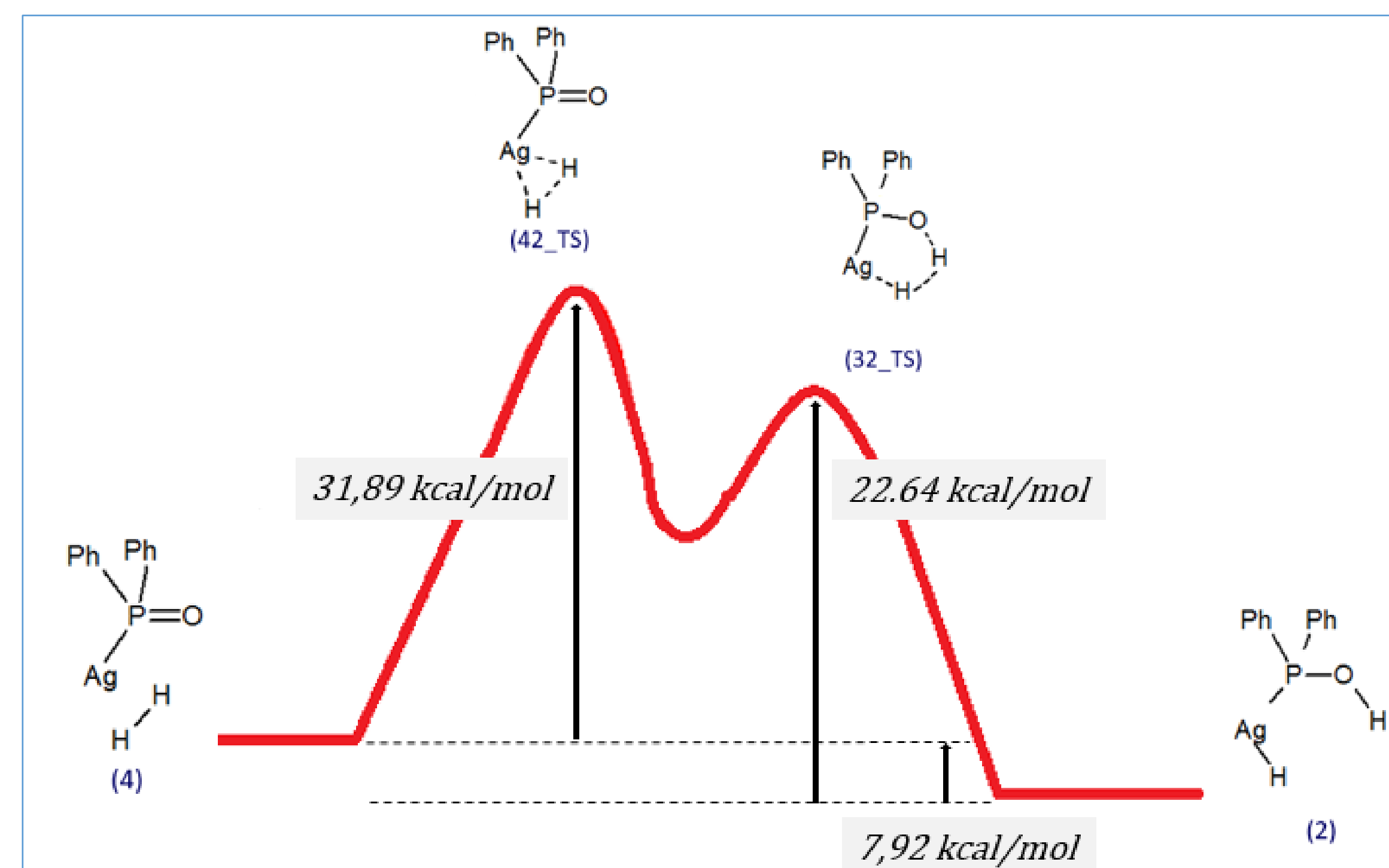


Figura 2. Energias envolvidas no mecanismo proposto quando $M=Ag$.

A partir dos valores de energia concluímos que o mecanismo ocorre de maneira diferente para Ag e Au, ambos iniciando com o H_2 se aproximando do metal, porém evoluindo de maneiras distintas. Nossos resultados indicam que para Ag, o mecanismo começa pela etapa 42_TS para então evoluir para o 32_TS chegando finalmente ao produto. Já, quando temos como metal o Au, o primeiro estado de transição do mecanismo é o 32_TS que deve evoluir diretamente para o produto. De forma a avaliar veracidade do modelo escolhido (com um único metal) nós comparamos $Ag_1(SPO)_2$ com o $Ag_{32}(SPO)_2$. As geometrias praticamente iguais, exceto pelas ligações Ag-P mais longas no $Ag_{32}(SPO)_2$, demonstram que os cálculos realizados para os complexos $Ag_1(SPO)_2$ podem descrever corretamente o comportamento da nanopartícula $Ag_{32}(SPO)_2$.

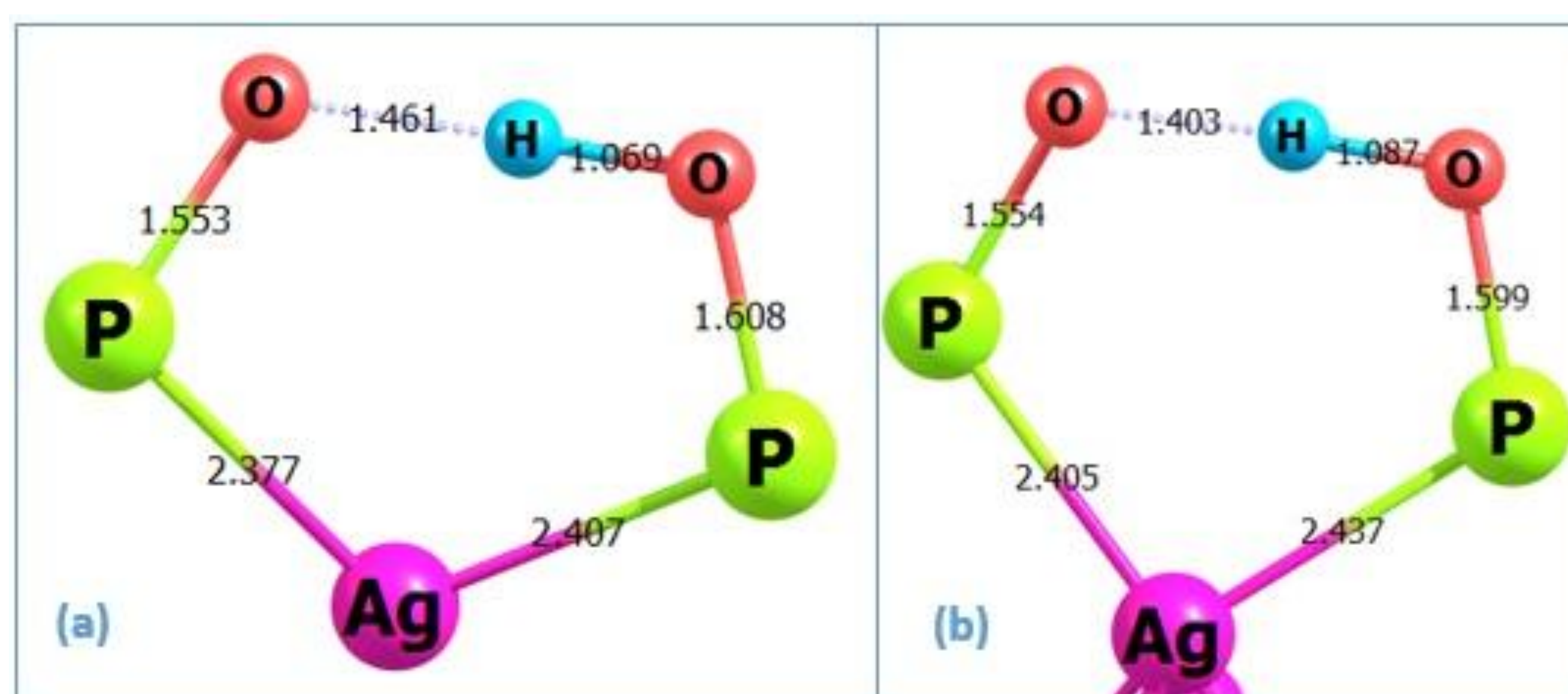


Figura 3. Distâncias interatômicas do (a) $Ag_1(SPO)_2$ e (b) $Ag_{32}(SPO)_2$. Grupos Ph omitidos para melhor visualização.

Agradecimentos



Referências

- [1] I. Cano, M. A. Huertos, A. M. Chapman, T. Gutmann, P. B. Groszewicz, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 7718 (2015).
- [2] I. Cano, A. M. Chapman, A. Urakawa, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 2520 (2014).
- [3] A. Desireddy, *Nature*, 501, 399 (2013).
- [4] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2012, 73.