

SALÃO DE
INICIAÇÃO CIENTÍFICA
XXIX SIC

UFRGS
PROPESQ



múltipla 
UNIVERSIDADE
inovadora  inspiradora

Evento	Salão UFRGS 2017: SIC - XXIX SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS
Ano	2017
Local	Campus do Vale
Título	Avaliação da Primeira Etapa Elementar do Mecanismo de Hidrogenação de Aldeídos por Nanopartículas de Prata ou Ouro
Autor	CAMILA ISERHARDT DA SILVA
Orientador	MAXIMILIANO SEGALA

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

Autor: Camila Iserhardt da Silva e Orientador: Maximiliano Segala

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

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-mercaptopbenzóico), que apresenta um núcleo estável de Ag_{32} .

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. As geometrias de todos os complexos, exceto a nanopartícula Ag_{32} , foram completamente otimizadas usando o pacote Orca como feito em [4] para nanoclusters de ouro. Todos os estados fundamentais estudados não apresentaram frequências imaginárias ou apresentaram frequências abaixo de 20 cm^{-1} e os estados de transição apresentaram uma única frequência imaginária.

Duas aproximações do H_2 foram testadas: pelo oxigênio $\{Ph_2P(=O\leftarrow H_2)(M)\}$ e pelo metal $\{Ph_2P(=O)(M\leftarrow H_2)\}$, 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, representado por $\{Ph_2P(-O-H\dots H-M-)\}$, e o TS(M) o qual é o TS da aproximação pelo metal $\{Ph_2P(=O)(M\dots H_2)\}$. 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 $\{Ph_2P(-O-H)(H-M-)\}$.

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. Quando o metal é a Ag, o mecanismo evolui para o estado de transição onde o H_2 está ligado a Ag (TS(M)), para então ir para o segundo estado de transição, no qual o H_2 é dividido entre a Ag e o O (TS(O)) evoluindo então para o produto da hidrogenação. Já, quando temos como metal o Au, o primeiro estado de transição do mecanismo é o TS(O), seguido do TS(M) e evoluindo para o produto. De forma a avaliar veracidade do modelo escolhido (com um único metal) nós comparamos $Ag_1(\text{SPO})_2$ com o $Ag_{32}(\text{SPO})_2$. As geometrias praticamente iguais, exceto pelas ligações Ag-P mais longas no $Ag_{32}(\text{SPO})_2$, demonstram que os cálculos realizados para os complexos $Ag_1(\text{SPO})_2$ podem descrever corretamente o comportamento da nanopartícula $Ag_{32}(\text{SPO})_2$.

[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] M. S. Bootharaju, V. M. Burlakov, T. M. D. Besong, C. P. Joshi, L. G. Abdul Halim, D. M. Black, R. L. Whetten, A. Goriely, O. M. Bakr, *Chem. Mater.*, 27, 4289 (2015).

Pesquisa desenvolvida junto ao Centro Nacional de Supercomputação da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.