

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. Desiredy, *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.