



Cristalização de Nanocatalisadores com Ligantes de Tiofosfina Secundária SPS

IC: Gabriel Maciel de Almeida

Orientador: Henri Stephan Schrekker

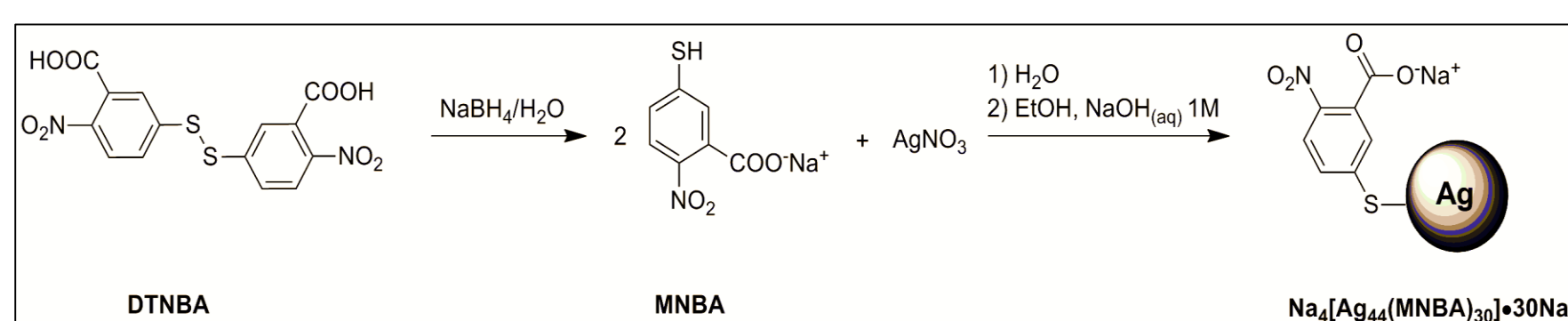
UFRGS – Instituto de Química

Introdução

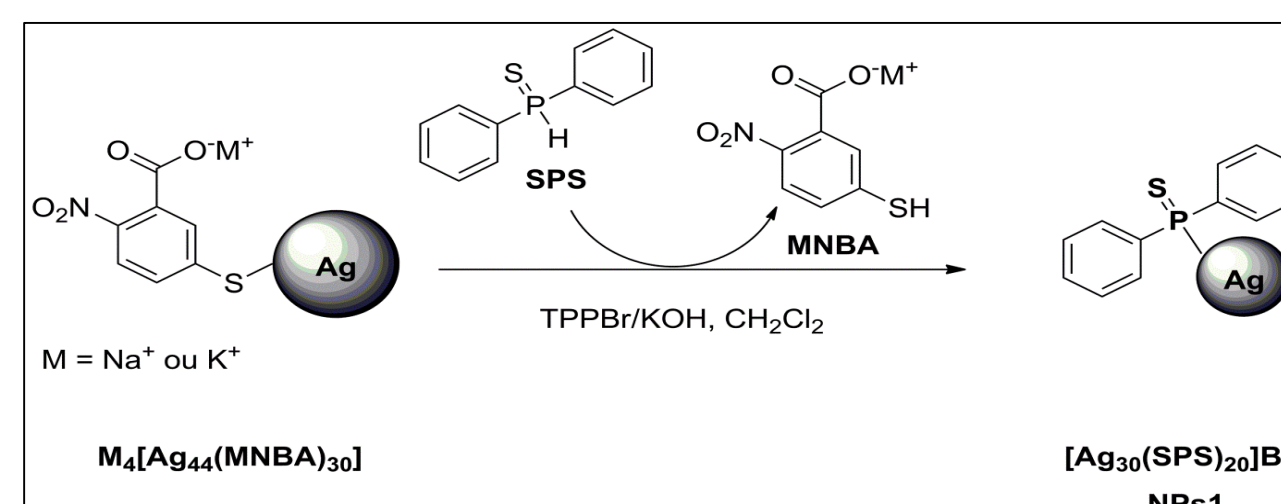
As nanopartículas metálicas (NPM) são de grande interesse em catálise devido à sua grande área superficial, o que significa um maior número de sítios ativos disponíveis numa reação catalítica. Além disso, as NPM possuem qualidades químicas que não são observáveis quando esses metais estão em aglomerados de escala maior que poucos nm. Para obter controle do tamanho e mantê-las monodispersas é necessário adicionar agentes estabilizantes na sua síntese, uma vez que estas são termodinamicamente instáveis e tendem à coalescer. Os agentes estabilizadores mais comuns são os ligantes clássicos utilizados na química de coordenação/organometálica (aminas, carbenos, tióis, fosfinas, etc). Observa-se que a estabilização, tamanho e forma das nanopartículas, assim como a sua reatividade, são afetadas pelas propriedades coordenantes dos ligantes. Os ligantes atuam não somente como estabilizantes, mas também, mudam as propriedades eletrônicas, estéricas e os sítios ativos da superfície metálica ao igual que em catálise homogênea. O objetivo deste projeto foi sintetizar NP de prata monodispersas com ligantes de tiofosfina secundária (SPS) com intenção de se estudar as propriedades químicas e suas aplicações em catálise. O foco desta apresentação é a parte da cristalização das NP de prata sintetizadas com ligantes de SPS para poder estudar a estrutura molecular das mesmas, possibilitando assim uma relação entre a estrutura do catalisador e o empenho catalítico.

Experimental

- Foi realizada a reprodução da síntese do produto de partida conforme método utilizado¹. Foi usado ácido 2,2'-dinitro-5,5'-ditiobenzoico (DTNBA), boridreto de sódio (NaBH_4) e nitrato de prata (AgNO_3), dando origem ao produto $\text{Na}_4[\text{Ag}_{44}(\text{MNBA})_{30}]\cdot 30\text{Na}$ (Esquema 1).
- O produto obtido no final do primeiro processo foi dissolvido em meio aquoso. Após adicionou-se a fase orgânica contendo o ligante de tiofosfina dissolvido, formando um sistema de duas fases. O frasco foi colocado sob agitação intensa, e após verificou-se a troca dos ligantes pela mudança da cor das fases orgânica e aquosa (Figura 1 e Esquema 2).



Esquema 1. Síntese do nanocluster de partida.



Esquema 2. Troca de Ligantes.

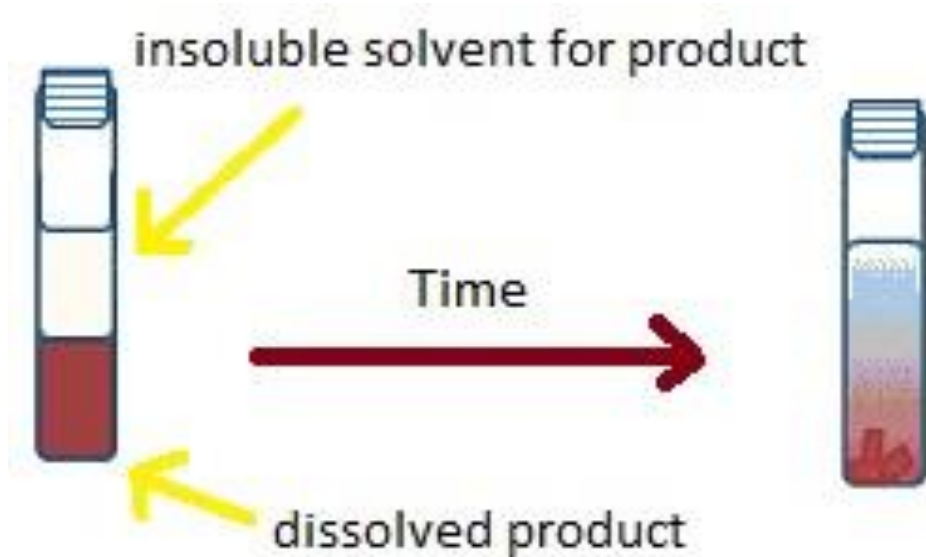


Figura 1. De cima p/ baixo, fases aquosa e orgânica.

Cristalização

Difusão líquido-líquido

Consiste em colocar uma solução com produto dissolvido em um vial e em seguida colocar por cima um solvente pouco miscível e insolúvel para o produto.



Resultados

➤ Com relação à técnica de difusão líquido-líquido: Essa técnica, entretanto, se mostrou pouco promissora. As precipitações que normalmente ocorriam eram na parede interna do vial, o que sugere que a difusão ocorria rapidamente. Não foi obtido nenhum sólido cristalino através da técnica de difusão líquido-líquido.

➤ Com relação à técnica de difusão de vapor: Assim, após diversos experimentos, foi definido que as medidas que davam os melhores precipitados foram com o produto dissolvido em diclorometano num volume entre 0,5 mL e 1 mL, com uma concentração de NPM de 2-3 mg/mL de solvente, com um volume de pentano como solvente secundário de 3-4 mL e descansando no freezer. Nessas condições eram adquiridos precipitados das NPM de cor preta e com formatos "bolinhas de algodão emaranhadas de fios" de tamanhos de 0,5-0,25 mm. Alguns sólidos obtidos através dessa técnica nessas condições foram enviados para análise de difração de raios X, mas não foi possível definir uma estrutura cristalina desses produtos.

➤ Através da técnica de cristalização por evaporação lenta foi obtido um sólido cristalino. Como se pode observar na Figura 3, ele possui lados muito retos e cor muito escura. A difração de raios X do cristal resultou na estrutura mostrada na Figura 4 e uma fórmula molecular de $[\text{Ag}_{56}\text{S}_{21}(\mu\text{-S-PPH}_2)_{24}]^{-10}$. Há alguns espaços de densidade eletrônica baixa no cristal, provavelmente onde pode se encontrar os contra íons e um pouco de solvente preso dentro do cristal.

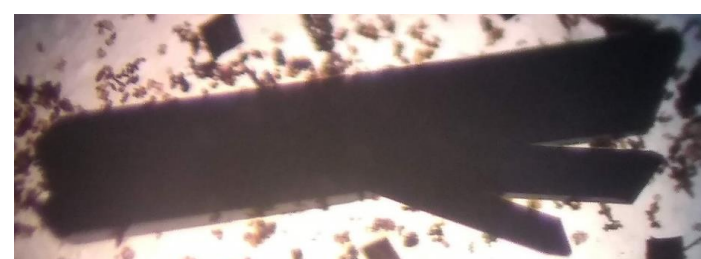


Figura 3. Foto tirada de um microscópio. O tamanho do cristal é de ~1,5 mm.

Conclusões

Através da técnica de evaporação lenta foi possível adquirir um cristal das nanopartículas bom o suficiente para ser analisado em raio-x e dar uma estrutura molecular do cluster.

Referências

- L. G. Abdul Halim, S. Ashraf, K. Katsieva, A. Kirmani, N. Kothalawala, D. H. Anjum, S. Abbas, A. Amassian, F. Stellacci, A. Dass, I. Hussain, O. M. Bakr, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 10148.

Evaporação lenta

Consiste em dissolver as NPM em solvente e permitir que esse solvente evapore lentamente fazendo com que a solução fique saturada e o produto precipite lentamente, formando cristais.



Figura 2. Vidraria utilizada na preparação da sistema de evaporação lenta.

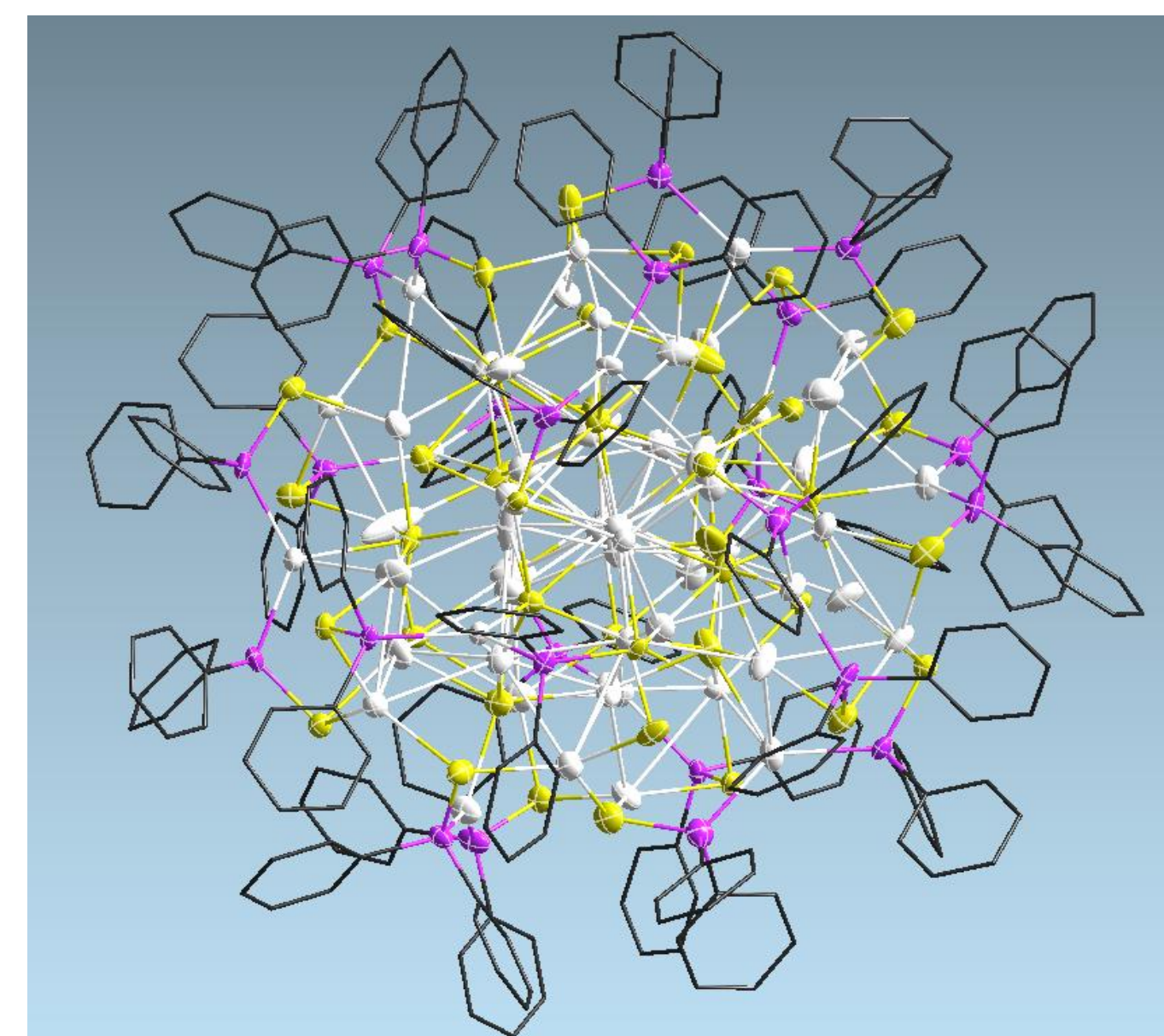


Figura 4. Estrutura do cluster $[\text{Ag}_{56}\text{S}_{21}(\mu\text{-S-PPH}_2)_{24}]^{-10}$.

AGRADECIMENTOS