Influência dos Óxidos de Fosfinas na Estabilização de Nanopartículas de Prata

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

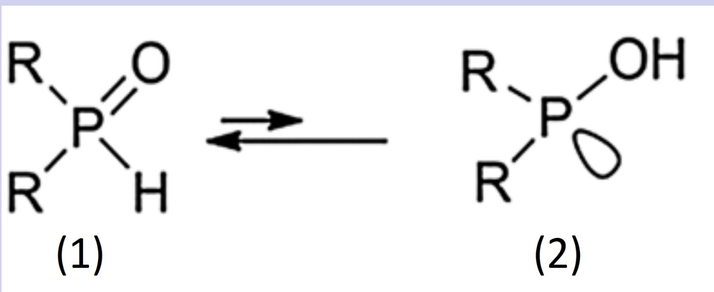
Introdução

Metais cunháveis como Cu, Ag e Au são conhecidos por serem quimicamente inertes; entretanto, foi reportada a atividade de compostos de Au na reação de transferência oxigênio/hidrogênio e na redução de NO por hidrogênio [1], sabe-se que essa reatividade é devido a nanopartículas menores de 2 nm. Muito tem se estudado sobre interações envolvendo nanopartículas de Au, porém ainda são poucos os trabalhos que estudam o comportamento das nanopartículas de Ag. Neste trabalho inicial estudamos a interação de fosfinas secundárias com a Ag visando descrever a natureza das interações existentes entre elas.

Metodologia

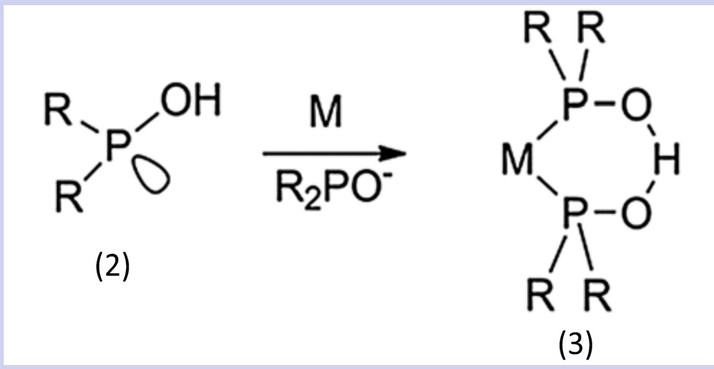
Um total de 8 complexos de Ag foram otimizados utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) como implementada no programa Gaussian09 [2]. No Gaussian os funcionais de troca-correção BP86 foram utilizados com a função de base Def2TZVP. As frequências vibracionais foram calculadas para caracterizar cada estado.

Resultados e Discussões



Esquema.1. Equílibrio tautomérico do $POHR_2$.[3]

Estudando o equilíbrio tautomérico do composto $POHR_2$ (Esquema 1), sendo R o grupo fenil, onde o hidrogênio pode estar ligado tanto ao fósforo (Estrutura **1**) quanto ao oxigênio (Estrutura **2**) descobre-se que a estrutura **1** é mais estável do que a **2**, pois esta apresenta uma energia 10,72 kJ/mol menor do que a estrutura **2**. Mesmo sendo a mais estável, é a estrutura **2** que se complexa com a prata formando a estrutura **3** [3].



Esquema.2. Complexação do metal(M) com a fosfina ($POHR_2$). [3]

A energia total da estrutura **3** é de $-5{,}01 \times 10^6$ kJ/mol a qual é cerca de 158,27 kJ/mol mais estável que a soma dos fragmentos que a compõe, demonstrando assim a estabilidade resultante da interação entre os ligantes fosfinas e o átomo de Ag.

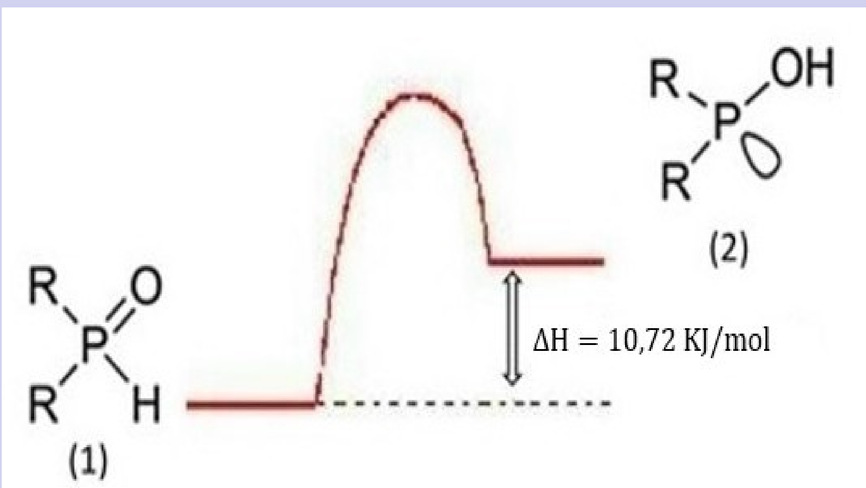
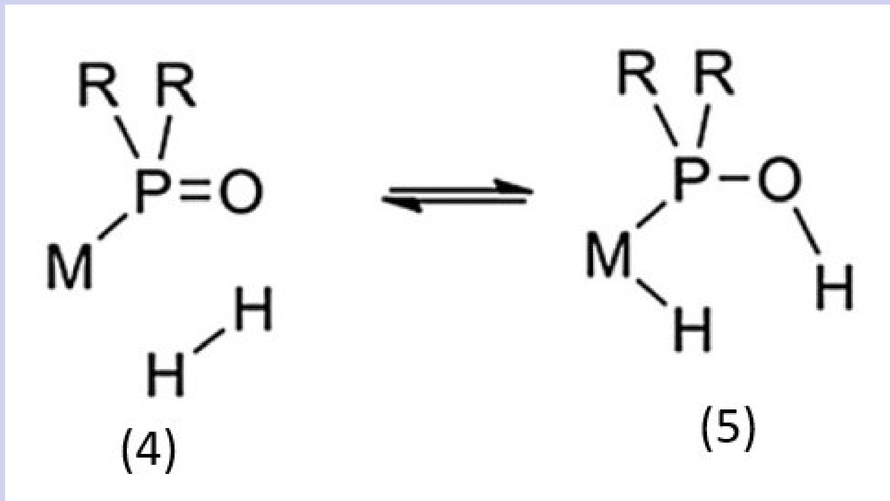


Figura 1. Variação de energia entre os estados 1 e 2.



Esquema 3. Clivagem heterolítica do H_2.

Analisando o equilíbrio apresentado no Esquema 3, duas posições iniciais do hidrogênio na estrutura **4** foram estudadas: uma próxima ao oxigênio (Estrutura **6**) e outra próxima a prata (Estrutura **7**). A estrutura **7** é cerca de 9,48 KJ/mol mais estável do que a **6**. Esses resultados demonstram a maior estabilidade quando o hidrogênio está mais próximo da prata, sendo então a partir dessa estrutura que a clivagem irá ocorrer.

Estudando as energias envolvidas no processo de clivagem do hidrogênio no óxido de fosfina descobriu-se que o composto é cerca de 34,96 kJ/mol mais estável após a clivagem (Estrutura **5**) do que antes da clivagem (Estrutura **4**), confirmando assim a grande capacidade que óxidos de fosfinas secundários tem de clivar e transferir heterolíticamente hidrogênio em um complexo de metal.

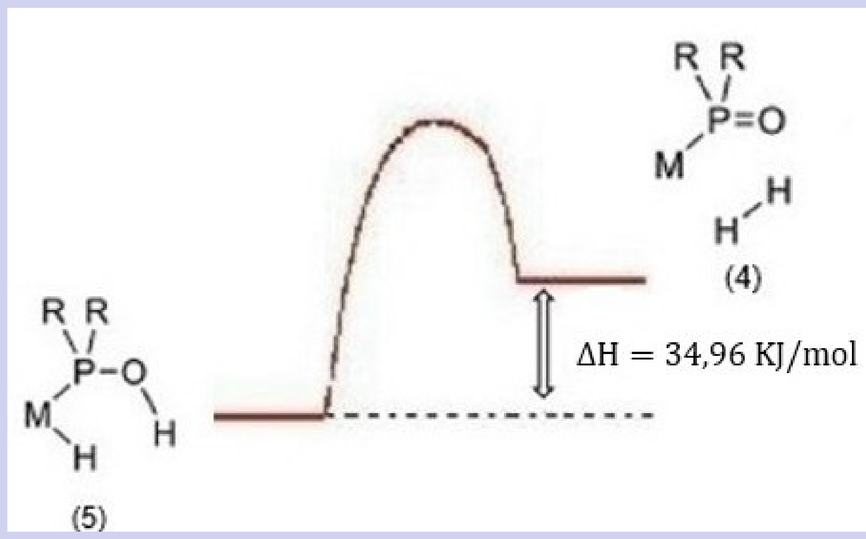


Figura 2. Variação de energia na clivagem heterolítica do H_2.

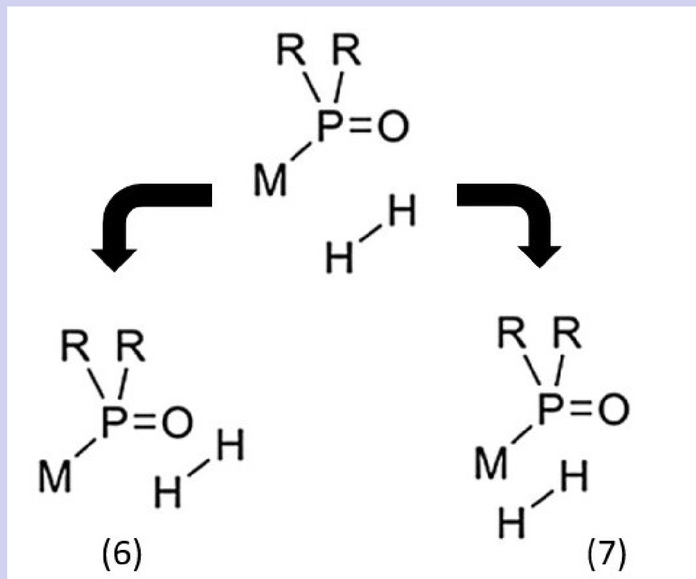


Figura 3. Possíveis posições do átomo de hidrogênio antes da clivagem na nanopartícula.

Agradecimentos

CESUP Centro Nacional de Supercomputação
CNPq Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Referências

[1] M.-C. Daniel e D. Astruc, Chem. Rev. 2004, 104, 293.
[2] Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
[3] 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.