

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**“INVESTIGAÇÃO TEÓRICA SOBRE A POSSIBILIDADE DOS
PORFIRINATOS DE SILÍCIO (IV) CATALISAREM O₂ E NO :
UMA ABORDAGEM TERMODINÂMICA”**

Marcos Valério Battisti

Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, Universidade
de São Paulo, para a obtenção do título
de Doutor em Ciências (Físico-Química)

Orientador:

Prof. Dr. Albérico Borges Ferreira da Silva

Co-orientador:

Prof. Dr. Francisco Carlos Nart (em memória)

São Carlos

2007

***“Você faz cada pergunta esdrúxula!”
(Francisco C.Nart)***

***“Nunca ande pelo caminho traçado, pois ele
conduz somente até onde os outros já foram.”(Graham Bell)***

***“Sou otimista. Mas meu otimismo é de combate. Con-
siste em dizer que o que nós faremos da Terra depende de
nossa energia em lutar pelo homem.” (Linus Pauling)***

***O que nos cria problemas não é o que não sabemos,
mas aquilo que sabemos com certeza que não é verdade .
(Mark Twain)***

AGRADECIMENTOS

A Jeová, meu Deus, que me abençoou no passado e me abençoa no presente. O futuro pertence a ELE.

À minha esposa Soraia pelo seu amor, carinho e compreensão nas adversidades.

Ao meu querido, amado e idolatrado filho Victor Mathews. Você é um sopro divino na minha vida.

Aos meus pais Vanderlei Battisti e Salime A.M.Battisti, e minha irmã Ana Paula Battisti, que sempre me apoiaram em todos os momentos da minha vida. Eu não estaria aqui sem a ajuda deles.

Ao Professor, com P maiúsculo, Dr. Francisco Carlos Nart pela amizade, paciência e orientação.

Ao Professor, com P maiúsculo, Dr. Albérico B. F. da Silva pela amizade, companheirismo e orientação nessa tese.

Ao Chicão, pela sua valiosa contribuição nesse trabalho.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

PRÓLOGO

Quando terminei minha dissertação de mestrado em 2002, eu me encontrava numa situação curiosa: tinha bolsa garantida, mas estava sem orientador. Acho que faz parte da minha natureza, quero dizer, não consigo permanecer por muito tempo num mesmo lugar, no mesmo assunto. Foi quando o conheci. Na verdade em 2000, quando ele foi meu professor de Termodinâmica Avançada. Já naquela época ele me pareceu um professor diferenciado, alguém que sabia o que dizia dentro e fora da sala de aula. Para mim, sua característica mais marcante era a objetividade. Informalmente falando, era um homem aparentemente tímido, mas inquieto intelectualmente, com aquele andar rápido e determinado característico das pessoas que tem pouco tempo a perder. Seus olhos continham uma mistura de pressa contida numa aparente tranqüilidade. Ele tinha pressa, mas não apressava ninguém.

Não posso dizer que fomos grandes amigos. Não por culpa dele, é claro, porque sempre estive bem disposto a interagir com seus alunos e comigo não foi diferente. Acontece que sou alguém mais distante, que pouco se envolve com os colegas de trabalho. Se nesses anos de doutorado conversamos 15 vezes foi muito. Explico melhor.

Ele trabalhava com assuntos convencionais, mais especificamente eletrocatalise, que eu chamava de convencional, e ele aceitava isso muito bem. Convencional porque ele trabalhava com metais de transição, amplamente utilizado em eletrocatalise heterogênea. Trabalhei aproximadamente 2 anos aprendendo o convencional, ou seja, eletrocatalise com metais de transição, até perceber que aquilo não daria o progresso que eu estava procurando. Era necessário procurar caminhos alternativos. Primeiramente comecei com membrana de célula a combustível, mas logo percebi que o caminho mais acertado era tentar contornar os problemas dos catalisadores em células a combustível, como o envenenamento por CO e o fato desses catalisadores serem feitos de metais escassos na natureza.

Cronologicamente falando, quando comecei a pensar nesse assunto, eu só tinha mais 1 ano e 4 meses de bolsa. Não pensei duas vezes. Abandonei meu projeto de doutorado que foi traçado no início, lá em 2002, para abraçar algo novo. Sair dos metais de transição para algum material mais barato, de fácil aquisição e que funcionasse como catalisador. Estaria preparado?

Confesso que ele não recebeu com entusiasmo a minha decisão. Lembro-me como se fosse hoje, ele falando na sua sala que se a

minha idéia fosse boa, com certeza alguém já teria feito antes, sem contar o pouco tempo que teria para realizar os experimentos. Respondi que iríamos começar fazendo cálculos teóricos para comprovar se a minha idéia funcionaria ou não. Se funcionasse, então eu continuaria nesse assunto. Caso contrário, voltaria para o calabouço - aquele lugar onde as idéias estão cristalizadas - o meu plano original de trabalho.

Ele percebeu que eu não voltaria a trabalhar no meu plano de doutorado original e, como é dito no mundo do boxe, jogou a toalha. “Eu não tenho capacidade de orientar você, eu não sei nada sobre esse assunto”, foram suas palavras. Respondi: “Então somos dois. Vamos aprender juntos”. Seus olhos brilharam. Ali ele retomou o fôlego e comprou minha idéia. Ele gostava dos desafios.

Daí a conhecer o Prof. Albérico da Química Quântica foi um pulo. Ele prontamente acolheu minha idéia e com o auxílio valoroso do Chicão, fomos moldando a tese que você tem em mãos. Tese que ele não leu.

Voltando um pouco no tempo, lembro-me que tive sinusite. Fiquei em casa e mandei para ele, por e-mail, minha qualificação. Ele ligou para minha casa e conversamos, por, no máximo, três minutos.

Os três últimos minutos que me foram dados (talvez) para me despedir dele. Disse-me que iria entregar a qualificação na secretaria, que estava exausto, com muita dor de cabeça e que seria melhor que eu me qualificasse na segunda metade de outubro (2006) porque ele estaria livre a partir desse período. Agradei e desliguei o telefone. Engraçado....Como fazemos planos sem sabermos o dia de amanhã.

Fiquei sabendo no domingo. Acho que fui o último a saber. Alguém me avisou por telefone, mas não pude acreditar. Os nomes das vítimas saíram na televisão, mas foi na Internet, na página da empresa aérea GOL, que encontrei seu nome: Francisco Nardt. Era ele, apesar do erro no sobrenome.

A tese que você tem em mãos é dedicada também a eles, aos Professores com P maiúsculo, tão difícil de achar, pois são corajosos, honestos e comprometidos em formar seus alunos.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| 1. COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E AS MUDANÇAS NO CLIMA NA TERRA | 1 |
| 1.1. CATÁLISE E CATALISADORES | 8 |
| 1.2. A QUÍMICA QUÂNTICA E O DESENHO DE NOVOS CATALISADORES | 21 |
| 1.3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 24 |
| 2. MÉTODOS DE QUÍMICA QUÂNTICA | 29 |
| 2.1. PRECISÃO E APLICABILIDADE DE MÉTODOS DE QUÍMICA QUÂNTICA | 33 |
| 2.1.1. AB INITIO | 34 |
| 2.1.2. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT) | 35 |
| 2.2. DESCRIÇÃO QUALITATIVA DAS REAÇÕES QUÍMICAS ATRAVÉS DA DFT | 40 |
| 2.3. POTENCIAL QUÍMICO | 41 |
| 2.4. ÍNDICES DE REATIVIDADE DE FUKUI | 42 |
| 2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 43 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 44 |
| 3.1. ESTUDO TEÓRICO SOBRE CATÁLISE NOS PORFIRINATOS DE SILÍCIO (IV) | 44 |
| 3.2. PORFIRINATO DE SILÍCIO (IV) E H ₂ O | 46 |
| 3.3. PORFIRINATO DE SILÍCIO (IV) COM O ₂ E NO | 50 |
| 3.4. OCTAETILPORFIRINATO DE SILÍCIO (IV) COM O ₂ E NO | 54 |
| 3.5. LABILIDADE | 71 |
| 3.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 72 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|-------|
| Figura 1: Representação esquemática de uma reação exotérmica e sua respectiva energia de ativação Ea_1 e seu abaixamento Ea_2 graças à utilização de um catalisador específico | 9 |
| Figura 2: Representação da ligação M-CO | 13 |
| Figura 3: Diagrama representativo para (a) molécula e (b) átomo ou radical | 14 |
| Figura 4: (a) e (b) Representação esquemática do anel porfirínico (Por) e OEP coordenado com silício com as respectivas classificações dos átomos presentes no anel; (c) visualização em 3D | 19 |
| Figura 5: (a) Voltametria cíclica 0,1 V/s de $1,0 \times 10^{-3} M$ de (OEP)Si(OH) ₂ em PhCN contendo 0,1M de perclorato de tetra-n-butilamônio (TBAP) e (b) Esquema do ocorrido em (a) | 20 |
| Figura 6: (a) e (b) LUMO +2 e (c) e (d) LUMO +3 | 47 |
| Figura 7: (a) Início da hidrólise do complexo porfirínico. Repare no rompimento da ligação entre o silício 11 e o nitrogênio 17; (b) Sobreposição dos orbitais HOMO -1 do silício e da hidroxila | 48 |
| Figura 8: Tetra – p – toluiporfirina | 49 |
| Figura 9: (a) Dicátion porfirinato de silício no início da reação com o oxigênio; (b) o produto final otimizado | 51 |
| Figura 10: (a) HOMO e (b) LUMO+3 do porfirinato de silício (IV) e oxigênio | 52 |
| Figura 11: (a) Octaetilporfirina com oxigênio no início da reação. (b) Formação da ponte entre N ₈₅ -O ₈₇ -O ₈₆ -Si ₈₁ | 56 |
| Figura 12: (a) HOMO, (b) LUMO, (c) LUMO+2, (d) LUMO+3 do octaetilporfirinato de silício (IV) | 57e58 |
| Figura 13: Formação de duas moléculas de água, a partir da inserção de duas moléculas de hidrogênio | 59 |
| Figura 14: Octaetilporfirinato de silício (IV) reagindo com duas moléculas de NO | 61 |

| | |
|--|-------|
| Figura 15: Octaetilporfirinato de silício (IV) e as quatro hidroxilas nos carbonos meso, e a reação com oxigênio | 62 |
| Figura 16: Octaetilporfirinato de silício (IV) e as quatro hidroxilas nos carbonos meso, e a reação com NO | 63 |
| Figura 17: (a) Octaetilporfirinato de silício (IV) com novos grupos depois de reagir com oxigênio. Hidroxilas 82 e 83, 84 e 85, 86 e 87, 88 e 89 nos carbonos meso do anel. Um átomo de cloro 90 foi adicionado ao silício. (b) Formação espontânea da água | 65 |
| Figura 18: (a) Lateral da molécula de NO com octaetilporfirinato de silício (IV) com 4 hidroxilas nos carbonos meso, com contra-íon cloro e a reação com uma molécula de NO; (b) LUMO visto sobre a molécula do cloro octaetilporfirinato de silício (IV) coordenado com NO; (c) HOMO visto sobre a molécula do cloro octaetilporfirinato de silício (IV) coordenado com NO. | 65e66 |
| Figura 19: Cloro octaetilporfirinato de silício (IV) + NO, que reagiu com três moléculas de hidrogênio formando água e amônio | 67 |
| Figura 20: Ferro tetraalquil porfirina (N-metil-2-piridil porfirina) | 69 |
| Figura 21: Configurações eletrônicas das espécies envolvidas. (a) e (b) moléculas paramagnéticas e (c) e (d) moléculas diamagnéticas | 70 |

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

