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 tranquilidade. 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 $Ea1$ e seu abaixamento $Ea2$ 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 – toluiuporfirina	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

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reservas de petróleo nas diferentes partes do mundo e os anos restantes para o esgotamento, levando em consideração a taxa de produção de 2003	4
Tabela 2: Reservas de carvão nas diferentes partes do mundo e os anos restantes para o esgotamento, levando em consideração a taxa de produção de 2003	5
Tabela 3: Reservas de gás natural nas diferentes partes do mundo e os anos restantes para o esgotamento, levando em consideração a taxa de produção de 2003	6
Tabela 4: Alguns ácidos duros e moles	15
Tabela 5: Principais características das reações catalisadas por metais de transição em meio homogêneo e heterogêneo	16
Tabela 6: Abundância dos elementos na crosta terrestre. O silício é o segundo elemento em abundância na crosta terrestre	17
Tabela 7: Sistemas porfirínicos estudados e os respectivos valores de energia de Gibbs, entalpia e constantes de equilíbrio a 298,15K e 1 atm e energias de ligações (E.L)	68

RESUMO

A busca por materiais catalíticos fora dos metais de transição foi o objetivo dessa tese. Principalmente se considerarmos a escassez dos metais nobres como matéria prima para a catálise de moléculas diatômicas, em especial o oxigênio e o óxido de nitrogênio. A primeira molécula está diretamente relacionada com a obtenção de energia em células a combustível, especificamente, o ânodo das células a combustível. A segunda molécula está relacionada diretamente a eletroredução de íons nitrato, ou seja, na formação de uma molécula diatômica muito estável quimicamente e muito tóxica.

Por isso foi utilizada a DFT (Teoria do Funcional da Densidade) para a realização de diversas simulações a 298,15K e 1 atm, com moléculas no estado gasoso de porfirinatos de silício (IV) reagindo com O_2 e NO para a confirmação catalítica dos porfirinatos. Para isso foram utilizados os conjuntos de base 3-21G, 6-31G, 6-31G* e 6-31G(d), que mostraram tendências catalíticas dos porfirinatos estudados. Assim, por exemplo, pode-se evidenciar a tendência de hidrólise do porfirinato de silício (IV) através dos cálculos, já observado e demonstrado através de medidas experimentais.

Porfirinatos de silício (IV) e octaetilporfirinatos de silício (IV) mostram a mesma tendência de formação de ligação química com O_2 , forma de “ponte”, diferenciando nos valores absolutos de ΔG e ΔH , e na ligação do O_2 com o anel porfirínico. Com porfirinato, o oxigênio ligou-se com o silício e com o carbono meso; já com o octaetilporfirinato, o O_2 ligou-se com o silício e com o nitrogênio do anel, promovendo uma ruptura de ligação entre o silício (presente no centro das

porfirinas) e o nitrogênio do anel. A mesma tendência foi observada quando foram adicionadas hidroxilas nos carbonos meso do anel porfirínico, demonstrando que a presença de grupos doadores de elétrons nos carbonos meso não fortalece as ligações silício e nitrogênio presentes no sistema, e um átomo de cloro como contra-íon também não influencia no resultado final da reação. Quando reagimos o sistema com hidrogênio, observa-se a formação de duas moléculas de água fracamente ligadas ao sistema.

Octaetilporfirinato de silício (IV) reagiu apenas com duas moléculas de NO, sendo observado a formação de uma estrutura pentagonal sobre o silício, rompendo-se duas ligações entre silício e nitrogênio do anel porfirínico. Quando colocado hidroxilas e cloro no sistema octaetilporfirinato de silício (IV), observou-se a reação apenas com uma molécula de NO, ligada ao nitrogênio do anel, sem a formação de NO^+ , comum em sistemas porfirínicos cujo átomo central é ferro, por exemplo. Também observou-se a tendência de formação do íon amônio e água, quando é colocado no sistema moléculas de hidrogênio para reagir com o NO preso ao anel porfirínico.

Na prática, tanto os porfirinatos de silício (IV) quanto os octaetilporfirinatos de silício (IV) possuem contra-íons, sendo o mais comum o cloreto. Por isso, o estudo da labilidade do íon cloreto com as moléculas estudadas foi de fundamental importância na determinação da tendência desses sistemas. Assim pode-se inferir, por exemplo, que o cloreto é substituído pela molécula de oxigênio numa reação entre esses dois reagentes.

Para finalizar, CO e H₂ não reagiram com os porfirinatos de silício (IV), mostrando uma forte tendência à repulsão, devido à diferença de fase nos orbitais atômicos.

ABSTRACT

The search for catalytic materials out of the transition metals was the objective of this thesis. Mainly if we consider the scarcity of noble metals as raw materials for the catalysis of diatomic molecules, especially oxygen and nitrogen oxides. The first molecule is directly related to the getting of energy in fuel cells, specifically, the anode of the fuel cells. The second molecule is related directly to the electroreduction of nitrate ions, in other words, in the formation of a very stable diatomic molecule and also very poisonous.

Therefore, DFT was used (Density Functional Theory) for the accomplishment of several simulations, at 298,15K and 1 atm, with molecules in the gaseous state of silicon porphyrinatos (IV) reacting with O₂ and NO for their catalytic confirmation. For that, the bases 3-21G, 6-31G, 6-31G * and 6-31G(d) were used to study the catalytic tendencies of the porphyrinatos here studied. For instance, the tendency of hydrolysis of silicon porphyrinato (IV) can be evidenced through theoretical calculations, as already observed and demonstrated through experimental works.

Silicon porphyrinatos (IV) and silicon octaethylporphyrinatos (IV) showed the same tendency of forming a chemical bond with O₂. They form a “bridge” changing the absolute values for ΔG and ΔH , and form a O₂ bond with the porphyrinic ring. With porphyrinatos, the oxygen binds to silicon and to meso carbon; but with octaethylporphyrinato, the O₂ binds to silicon and to the nitrogen of the ring, promoting a rupture between the silicon (present in the center of the porphyrins) and the nitrogen of the ring. The same tendency was observed when hydroxyls

were added in the meso carbons of the porphyrinic ring showing that the presence of donor groups of electrons in the meso carbons does not strengthen the silicon and nitrogen bonds presented in the system, and a chlorine counter-ion does not influence the final result of the reaction as well. When we reacted the system with hydrogen, the formation of two weak molecules of water bound to the system is observed.

Silicon octaethylporphyrinato (IV) just reacted with two NO molecules, and was observed the formation of a pentagonal structure on silicon breaking two bonds between silicon and nitrogen of the porphyrinic ring. When one puts hydroxyls and chlorine in the system silicon octaethylporphyrinato (IV), the reaction was only observed with a molecule of NO bound to the nitrogen of the ring without the formation of NO^+ common in porphyrinic systems where the central atom is iron, for example. Also, it was observed the tendency of formation of the ammonium ion and water when we put in the system molecules of hydrogen to react with the NO linked to the porphyrin ring.

In practice, as the silicon porphyrinatos (IV) as the silicon octaethylporphyrinatos (IV) possess counter-ions, where the most common is with chloride. Therefore, the study of the lability of the ion chloride with the studied molecules was of fundamental importance in the determination of the tendency of these molecular systems. From there, for instance, we could observe that the chloride is substituted by the oxygen molecule in a reaction between the two reactants.

To conclude, CO and H₂ did not react with the silicon porphyrinatos (IV) showing a strong tendency to repulsion due to the phase difference in the atomic orbitals.

1. COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E AS MUDANÇAS NO CLIMA DA TERRA

Desde o início da revolução industrial, a população mundial cresceu assustadoramente e com ela a demanda por bens de consumo. Houve um acelerado crescimento da agricultura e da atividade industrial, concomitantemente com o aumento da população mundial, e com isso houve também um rápido aumento de CO₂ na atmosfera, que é um dos principais vilões no aumento de 0,6°C na temperatura global⁽¹⁻³⁾. O cenário que é apresentado para o futuro da Terra possui conotação apocalíptica: aumento do nível dos mares, mudanças radicais no clima afetando diretamente a agricultura e proliferação de doenças. Tudo isso está longe de ser relacionado às causas naturais⁽¹⁻³⁾.

De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA), a demanda global de energia, em 2002, foi suprida com 79,6% com combustíveis fósseis, seguida pela biomassa com 10,9%, energia nuclear 6,8%, hidroelétricas 2,2% e outras fontes de energias alternativas com 0,5%⁽⁴⁾. Apesar das preocupações sobre a mudança climática que conduziu ao Protocolo de Kyoto, que busca / buscava a diminuição da emissão de CO₂ global em 5% entre 1990 e 2008-2012⁽⁵⁾, parece que o uso de combustível fóssil continuará crescendo por várias décadas, principalmente se considerarmos o relativo baixo custo em relação às atuais fontes alternativas de energia. No entanto, se nenhuma medida para a diminuição ou captação de CO₂ for tomada, a expectativa de emissão desse gás aumentará de 26 Gigatoneladas (Gt), registrado no ano 2000, para 77 Gt em 2100, elevando de 370 ppm para aproximadamente 750 ppm no ano de 2100. Para termos a idéia

exata da gravidade desses números, para estabilizar em 550 ppm de CO_2 - esse valor já causaria mudanças significativas no clima do planeta - haveria a necessidade de reduzir e estabilizar as emissões para 15 Gt anualmente até 2050 e 50 Gt em 2100, comparados com as 77 Gt previstas para 2100. Tudo isso projetando o aumento da população mundial dos 6 bilhões de habitantes em 2000 para 8,5 bilhões em 2050 e 10 bilhões em 2100^(6,7).

Entende-se por captação de CO_2 o processo de absorção através de algum sequestrante, como por exemplo as árvores. O problema consiste nas já devastadas florestas que necessitam ser reflorestadas com o agravante de prejudicar áreas agrícolas; além disso, elas possuem o ciclo natural de deterioração voltando a liberar CO_2 . Outra maneira de capturar o CO_2 seria através da indução do aumento da população de peixes nos oceanos cujos esqueletos se pavimentariam, em grande parte com CaCO_3 , aumentando um processo natural de remoção do CO_2 da atmosfera⁽⁸⁾. Porém, o uso de tal fertilização oceânica poderia ter efeitos prejudiciais à vida marinha.

Os processos geológicos têm uma maior habilidade para reter CO_2 ⁽⁹⁾, que é separado do gás natural e é bombeado sob pressão de 1 Mega tonelada em arenito poroso, com 200 metros de espessura a 1000 metros abaixo do solo oceânico, para a formação lenta de carbonato para tornar-se parte dos substratos. Na Noruega, esse processo encarece o gás natural, mas é um processo menos dispendioso caso todo o material fosse jogado na atmosfera^(10,11).

O método mais comum de seqüestrar o dióxido de carbono consiste na sua reação com monoetanoamina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) para a formação de ácido carbâmico ($\text{CO}_2\text{HNHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)^(12,13). O CO_2 é liberado através do aquecimento

do ácido carbâmico e vendido para as indústrias de bebida e de alimentos, sendo liberado na atmosfera novamente, entre outros métodos. Embora o seqüestro de CO₂ em águas profundas parece ser a opção principal para compensar os altos níveis de CO₂ atmosférico, há uma gama de aspectos para ser considerado, levando sempre em conta que níveis de CO₂ acima de 10⁵ ppm no ar asfixia os seres humanos ^(14,15). Assim, a preocupação com esse método surge com a possibilidade da liberação súbita de CO₂ na atmosfera podendo asfixiar as pessoas nas imediações da ocorrência. Além disso, outro efeito seria na diminuição pH em 0,1 (considerando-se os 550 ppm já mencionados) que, em águas profundas, afetaria de forma preocupante a vida marinha, visto que nessas condições o pH é estável e a vida marinha não estaria adaptada a mudanças ^(16,17).

Como já é sabido, as nações ricas são as que mais poluem o planeta por necessitarem maior demanda de energia. Por exemplo, os Estados Unidos e o Japão, cuja renda per capita em 2002 e consumo per capita de energia foram de US\$ 31,992 (333,6 Giga Joules) e US\$ 44,847 (169,8 Giga Joules), respectivamente, e as duas nações mais populosas do mundo, China e Índia cujas quantias correspondentes foram de US\$944,1 (40,2 Giga Joules) e US\$ 493,3 (21,5 Giga Joules), respectivamente ⁽⁴⁾. Não podemos esquecer que mesmo as nações mais carentes do globo necessitam de energia à medida que vão se desenvolvendo. Portanto, ricos e pobres, em maior ou menor grau, poluem para gerar energia.

Como já mencionado anteriormente, o uso atual dos combustíveis fósseis está relacionado com a facilidade de produção de energia comparada às fontes

alternativas, principalmente se levarmos em consideração o petróleo e o gás natural. Porém, é provável que isto mude com a crescente demanda de energia, devido à limitação do encarecimento da produção do combustível fóssil e à exploração das reservas em locais geográficos menos acessíveis, à medida que as fontes naturais de maior acesso forem se esgotando. Parte dessa previsão já começa a tomar forma porque de acordo com a British Petroleum⁽¹⁸⁾, as reservas conhecidas e acessíveis de petróleo, gás natural e carvão estão com seus dias contados (Tabelas 1, 2 e 3)⁽¹⁸⁾. Se a taxa de extração de petróleo permanecer constante, contando a partir de 2003⁽¹⁸⁾, a previsão para o seu esgotamento estaria em torno de 41 anos.

Tabela 1: Reservas de petróleo nas diferentes partes do mundo e os anos restantes para o esgotamento, levando em consideração a taxa de produção de 2003

Região	Reservas de petróleo (Gt) em 2003	Anos estimados para o esgotamento das reservas naturais de petróleo
Oriente Médio	99	88
América do Sul e Central	14,6	41,5
Europa e Eurásia	14,5	17
África	13,5	33
América do Norte	8,8	12
Ásia do Pacífico	6,4	16
Total	156,7	41

Em 2003, o carvão representou 28,1% dos combustíveis fósseis utilizados, comparado com 44,6% do petróleo e 27,3% do gás natural. No entanto as reservas mundiais de carvão (Tabela 2) são muito maiores que as de petróleo e ainda a distribuição geográfica é bem diferente daquela do petróleo. Assim, a

região da Ásia localizada no pacífico, a América do Norte, a Europa e a Eurásia dominam as reservas de carvão ⁽¹⁸⁾.

Tabela 2: Reservas de carvão nas diferentes partes do mundo e os anos restantes para o esgotamento, levando em consideração a taxa de produção de 2003

Região	Reservas de carvão (Gt) em 2003	Anos estimados para o esgotamento das reservas naturais de carvão
Europa e Eurásia	355,4	300
Ásia do Pacífico	292,5	113
América do Norte	257,8	247
América do Sul e Central	217,5	354
África	55,4	233
Oriente Médio	1,7	???
Total	984,5	192

As reservas de gás natural estão sob domínio da Europa e Eurásia, e Oriente Médio que juntas possuem 76,2% das reservas mundiais (Tabela 3). A uma taxa de produção igual a 2003, essas reservas durariam 67 anos, mas o uso de CH₄ amplamente distribuído em solo oceânico pode se tornar uma significativa fonte de combustível fóssil ⁽¹⁹⁾.

Uma solução alternativa às emissões de dióxido de carbono ⁽²⁰⁻²²⁾ seria a produção de hidrogênio a ser utilizada em células a combustível. O hidrogênio usado produziria somente água e energia e contribuiria substancialmente para a redução de dióxido de carbono.

Tabela 3: Reservas de gás natural nas diferentes partes do mundo e os anos restantes para o esgotamento, levando em consideração a taxa de produção de 2003

Região	Reserva de gás (km ³) em 2003	Anos estimados para o esgotamento das reservas naturais de gás
Oriente Médio	71720	>100
Europa e Eurásia	62300	61
África	13780	97
Ásia do Pacífico	13470	43
América do Norte	7310	9,5
Américas do Sul e Central	7190	61
Total	175780	67

Contudo, não há uma fonte natural de H₂ livre, que atualmente é obtido, principalmente, dos combustíveis fósseis através das reformas do gás natural, petróleo e carvão, onde 1 t de CH₄ produz 0,5 t de H₂ e 2,75 t de CO₂; 1 t de petróleo produz 0,43 t de H₂ e 3,14 t de CO₂; 1 t de carvão produz 0,33 t H₂ e 3,67 t de CO₂. Assim, é produzido mais CO₂ na produção de H₂ do que seria produzido através da queima do combustível fóssil para obter a mesma quantidade de energia ⁽²³⁾. Se um dos objetivos é reduzir o CO₂ da atmosfera, o hidrogênio deve ser obtido preferencialmente da eletrólise da água. Mas aí podemos entrar num ciclo vicioso, já discutido anteriormente: os países que retiram sua eletricidade dos combustíveis fósseis ou das hidroelétricas que destroem ecossistemas inteiros. A produção de eletricidade através de sistemas alternativos como vento e sol ainda não são uma alternativa aos combustíveis fósseis.

Devido à sua baixa densidade, é impraticável o uso de hidrogênio gasoso a pressão atmosférica, principalmente se considerarmos o uso dessas células a

combustível em frotas de automóveis. Nesse caso, o hidrogênio deveria ser estocado em cilindros à altas pressões. Por isso, materiais como hidretos metálicos ou nanotubos de carbono podem eventualmente funcionar como armazenador compacto de hidrogênio, mas essa tecnologia ainda está sendo aperfeiçoada ^(24,25).

Se a produção de hidrogênio é uma situação a ser resolvida, o mesmo não podemos dizer sobre o oxigênio utilizado nas células a combustível, visto a sua existência livre na atmosfera. Há uma longa história de estudos em redução eletrocatalítica de oxigênio, especialmente por Anson e co-autores ⁽²⁶⁻²⁹⁾. Em geral, o oxigênio é reduzido a peróxido num processo via dois elétrons e, a potenciais mais negativos via dois elétrons, o peróxido é reduzido a água. A redução de oxigênio, via quatro elétrons para produzir água, é o mais desejado do ponto de vista de aplicação em células a combustível e tem sido observados em inúmeros compostos porfirínicos de ferro, cobalto e platina, apesar da cinética reacional ainda ser lenta. Por outro lado, a cinética reacional do oxigênio nos eletrodos à base de platina é lenta. Logo, muito interesse ainda existe no desenvolvimento de materiais capazes de reduzir o oxigênio, e entender como funciona o processo catalítico ainda é uma das metas principais para o desenvolvimento de novos materiais que, potencialmente, podem substituir os metais mais nobres no cátodo da célula a combustível.

1.1. CATÁLISE E CATALISADORES

Quando os gases nitrogênio e hidrogênio fluem através de um reator a elevadas temperatura e pressão, o resultado não é amônia como deveríamos esperar. Mas, quando partículas de ferro são colocadas no reator, os reagentes são convertidos rapidamente a amônia que é matéria-prima para os fertilizantes⁽³⁰⁾. Os fertilizantes são assimilados pelas células das plantas através de complexas reações bioquímicas, o que garante os alimentos necessários para a população mundial. Mas essas complexas reações bioquímicas ocorrem graças às enzimas; sem elas a vida não seria possível.

O que as enzimas e as partículas de ferro têm em comum? Ambos são catalisadores – substâncias que aceleram as reações químicas sem serem consumidos e sem interferirem no equilíbrio químico dessas reações. Como podemos perceber, todos nós somos dependentes dos catalisadores.

Afinal, como funciona um catalisador? Não é uma tarefa fácil responder essa pergunta. Mas a resposta está relacionada aos itens a,b e c abaixo.

A. AS COLISÕES FAVORÁVEIS

As condições fundamentais para que uma reação química ocorra são: contato entre os reagentes e afinidade química. A primeira condição está fundamentada na Teoria das Colisões, que é baseada nas idéias a seguir:

- Os reagentes precisam colidir uns com os outros para haver uma reação química;

- Nem todas as colisões são favoráveis à formação dos produtos. Não basta ter apenas o choque entre as moléculas para que a reação ocorra, é preciso ter energia suficiente para que sejam rompidas as ligações nos reagentes e formadas as novas ligações nos produtos.

B. ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Para cada reação existe um mínimo necessário de energia, sem o qual a reação não acontece. Choques entre as partículas, que não possuem esse mínimo necessário, são inúteis. Essa energia mínima é uma barreira que impede a ocorrência da reação, denominada energia de ativação (Figura 1).

- Inicialmente, as moléculas dos reagentes se aproximam com orientação favorável, ocorrendo a colisão com suficiente energia para o enfraquecimento das ligações (energia de ativação);
- A energia do conjunto aumenta, formando uma estrutura intermediária - complexo ativado – que se desmancha formando os produtos com energia menor e, conseqüentemente, mais estáveis.

Figura 1: Representação esquemática de uma reação exotérmica e sua respectiva energia de ativação *Ea1* e seu abaixamento *Ea2* graças à utilização de um catalisador específico.

Na catálise, o aumento da velocidade é explicado pelo fato do catalisador propiciar um caminho alternativo para que a reação ocorra com menor consumo de energia, ou seja, o catalisador torna a reação mais fácil, diminuindo a energia de ativação.

C. AFINIDADE QUÍMICA

O início de uma reação química é caracterizado pela afinidade química entre os reagentes. Essa afinidade, ou reatividade é caracterizada pelas mudanças na estrutura eletrônica de um reagente estimulado por uma perturbação externa. Na procura por uma correlação quantitativa entre reatividade e configuração eletrônica, o conceito de orbitais de fronteira foi estabelecido: para o caso de uma reação com um eletrófilo, ou acceptor de elétrons, a posição que é mais suscetível ao ataque eletrônico é o orbital molecular mais alto ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital - HOMO). Para o caso de uma reação com um nucleófilo, ou doador de elétrons, o mais baixo orbital molecular desocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital - LUMO) tem o papel principal. Portanto, quando duas moléculas se aproximam uma da outra, a reação começará com uma configuração que favorece a melhor sobreposição HOMO-LUMO ^(31,32).

De acordo com a teoria do orbital molecular, a energia de ionização de uma molécula (I) é a energia de um orbital HOMO e a afinidade eletrônica (A) é a energia do orbital (A) LUMO, com sinais trocados (Equações 1 e 2) ⁽³³⁾, ou seja:

$$I = -\epsilon_{\text{HOMO}} \quad (1)$$

$$A = -\epsilon_{\text{LUMO}} \quad (2)$$

$$\chi_m = (I+A)/2 = -\mu \quad (3)$$

$$\eta = (I-A) / 2 \quad (4)$$

onde: χ_m = eletronegatividade de Mulliken e η = dureza do sistema

A equação 3 ⁽³⁴⁾ indica a tendência de escape de elétrons numa espécie química, genericamente $A + :B \rightarrow A-B$. Os elétrons fluirão de B para A para formar uma ligação covalente, se $\mu_B > \mu_A$, até que os potenciais químicos se igualem para formar o potencial químico da molécula μ_{AB} .

A equação 4 ⁽³⁵⁻³⁷⁾ representa a exata definição de dureza, ou seja, a resistência à deformação ou mudança; em outras palavras, é a resistência que o potencial químico encontra em transferir elétrons.

Para os reagentes isolados A e B, podemos escrever:

$$\mu_A = \mu_A^0 + 2 \eta_A \Delta N \quad (5)$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + 2 \eta_B \Delta N \quad (6)$$

$$\mu_A = \mu_B \quad (7)$$

$$(5) - (6) = \Delta N = (\mu_B^0 - \mu_A^0) / 2 (\eta_A + \eta_B) \quad (8)$$

onde ΔN é a fração de elétrons transferidos de B para A na reação.

Podemos dizer que a eletronegatividade, $(\mu_B^0 - \mu_A^0) = (\chi_A^0 - \chi_B^0)$, na Equação 8, impulsiona a transferência de elétrons de uma espécie B para a espécie A, e “a dureza” $(\eta_A + \eta_B)$ inibe essa transferência.

Os valores de I e A nas Equações (1) e (2), definem a reatividade entre as moléculas. Se um elétron for transferido de A para B, com formação de íons A^+ e B^- , a variação de energia (ΔE) será igual a diferença entre a energia de ionização do átomo A (I_A) e a afinidade eletrônica do átomo B (A_B). Da mesma forma, o elétron transferido de B para A, formando B^+ e A^- , ΔE será $I_B - A_A$. Então, para decidirmos qual molécula é o ácido e qual molécula é a base, devemos observar a diferença⁽³³⁾:

$$(I_A - A_B) - (I_B - A_A) = 2(\chi_A^0 - \chi_B^0) \quad (9)$$

Um valor positivo para a Equação (9) significa mais facilidade (menor energia) de transferência de elétrons de B para A. Conseqüentemente, A é um ácido de Lewis e a direção do fluxo de elétrons é realmente determinada pela diferença de eletronegatividade. Mas existem casos onde há transferência de elétrons em ambos os lados e um caso típico é a retrodoação. A ligação carbono-metal (Figura 2) nos complexos carbonílicos pode ser considerada como sendo o resultante da doação de um par de elétrons do carbono para o metal, $M \leftarrow C \equiv O$, σ fraca e uma ligação π dativa, decorrente da sobreposição do orbital d_{xy} preenchido do metal com um orbital antiligante vazio $\pi^* 2p_y$ do carbono, formando uma ligação $M \rightarrow C$. E quando tratamos de orbitais ‘d’, em geral, o modelo proposto por

Pearson⁽³³⁾ não corresponde a realidade. O cobre, para as moléculas de H₂, CO e CH₃OH, é menos reativo que a platina embora a “dureza” e a eletronegatividade sejam praticamente as mesmas ⁽³³⁾.

Figura 2: Representação da ligação M-CO ⁽³⁾

Se representarmos um diagrama de orbital molecular em função das energias de um sistema químico, pode-se inserir os valores de χ_m e η no mesmo diagrama (Figura 3). Assumindo 10 eV à energia de ionização e -1 eV à afinidade eletrônica, os valores de χ_m e η são 4.5 eV e 5.5 eV, respectivamente, e está representada por linhas tracejadas no diagrama mostrado na Figura 3. A “dureza”, no mesmo diagrama (Figura 3), é mostrada como uma linha vertical tracejada. A distância (gap) entre o HOMO e o LUMO é igual a duas vezes o valor de η . Um sistema “duro” possui um gap grande entre o HOMO e o LUMO e um sistema “mole” possui um gap pequeno. Para átomos e ou radicais onde o HOMO é ocupado por um único elétron (SOMO – Singly Occupied Molecular Orbital), a situação muda porque a eletroafinidade refere-se à adição do segundo elétron no SOMO. Na teoria dos orbitais moleculares, $-\chi_m$ é a energia média de dois elétrons no orbital e $(I-A)$ é o valor médio da energia de interação de dois elétrons ⁽³³⁻³⁸⁾.

Figura 3: Diagrama representativo para (a) molécula e (b) átomo ou radical.⁽³³⁾

A dureza (η) pode ser considerada como aproximadamente a diferença entre a energia do LUMO e a energia do HOMO.

Pearson^(33,37) introduziu a magnitude da mudança na estrutura eletrônica de uma molécula, devido à uma mudança no número de elétrons do sistema, como uma medida de reatividade. Espécies são classificadas como “moles” se uma pequena quantidade de energia é exigida para mudar a configuração eletrônica delas, isto é, se os elétrons de valência são adicionados ou retirados facilmente. As espécies “duras” têm propriedades opostas, seguram seus elétrons de valência mais firmemente. A utilidade destes conceitos está baseada no princípio formulado por Pearson^(33,37), ou seja, interação entre base dura e ácido duro ou ácido mole e base mole (Tabela 4)^(32,33,35,38). Um exemplo de uma interação mole-mole é a adsorção de CO numa superfície metálica. Esta envolve a doação de elétrons da molécula, que é considerada base, para o substrato metálico que pode ser considerado como ácido; conseqüentemente pode ser chamada de uma reação

ácido-base. Uma reação duro-duro acontece predominantemente entre espécies altamente carregadas, difíceis de polarizar ou ionizar, onde a interação é eletrostática. Um exemplo⁽³¹⁾ de base dura é OH^- e um ácido duro é Mg^{2+} . Destas considerações pode ser entendida a preferência de interação mole-mole e duro-duro; bases moles não possuem uma ligação covalente forte com um ácido duro que tem baixa tendência para aceitar elétrons, nem uma interação eletrostática forte devido à baixa tendência da base mole em interagir eletrostaticamente.

Tabela 4: Alguns ácidos duros e moles^(32,38)

Ácidos Duros	H^+ , Li^+ , M^{2+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, Si^{+4}
Bases Duras	NH_3 , H_2O , ROH , OH^- , O_2 , NO , ClO_4^-
Ácidos Moles	Cu^+ , Ag^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Au^+ , Hg^{2+}
Bases Moles	H_2 , CO , NO^+ , CN^- , H^-

Como mencionado anteriormente, um catalisador é aquele que faz a reação química ser processada mais rapidamente, abaixando sua energia de ativação e, de fato, existem dois meios para que as reações químicas sejam realizadas: meio heterogêneo e meio homogêneo (Tabela 5).

Catálise numa única fase é denominada catálise homogênea, como por exemplo a reação de epoxidação catalisada por porfirinas de manganês. Por outro lado, quando ocorre a catálise na presença de mais de uma fase denomina-se catálise heterogênea. Esse é o caso, por exemplo, de um reagente na fase gasosa e o catalisador em fase sólida.

Tabela 5: Principais características das reações catalisadas por metais de transição em meio homogêneo e heterogêneo ⁽³⁹⁾

Característica	Homogênea	Heterogênea
Composição do catalisador e natureza dos sítios ativos	Moléculas discretas com sítios catalíticos bem definidos	Entidades moleculares não discretas e sítios catalíticos não bem definidos
Determinação do mecanismo reacional	Relativamente fácil através do emprego de técnicas clássicas espectroscópicas	Muito difícil
Propriedades do catalisador	Facilmente modificável, seletivo, baixa estabilidade térmica, atua em condições reacionais brandas	Difícilmente modificável, baixa seletividade, termicamente robusto
Separação dos produtos e reciclagem do catalisador	Geralmente muito difícil ou impossível	Geralmente fácil
Problemas difusionais	Geralmente não são importantes	Podem ser limitantes no processo
Reprodutibilidade	Elevada	Relativamente baixa

Como já foi mencionado, entender como funciona o processo catalítico ainda é um objetivo a ser alcançado, principalmente se levarmos em consideração a abundância dos elementos disponíveis na crosta terrestre (Tabela 6). De fato, a pouca abundância dos metais de transição para catálise nos obriga a investigação de outros elementos mais abundantes na natureza. Nesse caso, cabe a investigação sobre a possível atividade catalítica do silício, baseando-se no que é sabido sobre os metais de transição.

Tabela 6: Abundância dos elementos na crosta terrestre. O silício é o segundo elemento em abundância na crosta terrestre ⁽⁴⁰⁾

Elemento	Abundância (g / tonelada)
1-Oxigênio	455.000
2- Silício	272000
4- Ferro	62000
25- Cobre	68
30- Cobalto	29
69- Paládio	0,015
70- Platina	0,010
77- Rutênio	0,0001
77- Ródio	0,0001

Os complexos de silício, como as porfirinas de silício, despertam interesse⁽⁴¹⁾ porque possuem potencial catalítico e, dentro desse contexto, faz-se necessária a investigação das interações químicas dessas porfirinas com moléculas diatômicas como O₂, H₂, CO e NO, para entendermos melhor o potencial catalítico do silício. As três primeiras moléculas estão relacionadas diretamente com células a combustível e a última com um produto estável e indesejável na redução de íons nitrato. A redução dos íons nitrato tem recebido muita atenção nas últimas quatro décadas devido à possibilidade de obtenção de produtos químicos úteis de fontes abundantes e baratas para a produção de matérias primas derivadas de produtos nitrogenados⁽⁴²⁾. Como exemplo, podemos mencionar a hidroxilamina (NH₂OH), que é um intermediário na produção de Nylon; óxido nitroso (N₂O), composto utilizado como anestésico em aplicações médicas e a amônia (NH₃), que é uma das principais fontes de nitrogênio em fertilizantes ⁽⁴²⁾. Mais recentemente, a preocupação com a contaminação ambiental tem suscitado renovado interesse na reação de redução de íons nitrato,

uma vez que o uso intensivo de adubos inorgânicos tem aumentado o índice de contaminação de águas superficiais por lixiviação dos compostos nitrogenados que geram nitratos ⁽⁴²⁻⁴⁶⁾.

Já as células a combustível têm sido sistematicamente estudadas porque apresentam um grande potencial no que se refere à geração de energia de forma não poluente. Vários catalisadores a base de platina já foram estudados a fim de diminuir a contaminação por CO, referente ao hidrogênio utilizado nesses sistemas. Aproximadamente 20 ppm de CO misturado ao hidrogênio são suficientes para envenenar catalisadores de platina e até mesmo as ligas de platina, que são mais tolerantes ao CO do que a própria platina ⁽⁴⁷⁾.

O silício forma, preferencialmente, estruturas tetraédricas, o que impede a interação catalítica entre um reagente de interesse com o elemento químico já mencionado. Por isso, torna-se interessante a planarização do silício para a possível abertura de um sítio catalítico. Já foi relatado que as porfirinas coordenadas com silício sofrem hidrólise ⁽⁴¹⁾, o que é uma característica indesejável se precisarmos trabalhar num sistema aquoso. Esse é o caso da (Por)SiX₂ (Por = anel porfirínico e X = Cl) ou (TPP)SiX₂ (TPP = tetrafenilporfirina), por exemplo ⁽⁴⁸⁾. Por outro lado, a (OEP)SiX₂ (OEP = octaetil porfirina) é insensível a umidade porque as etilas fortalecem a ligação Si-N no anel porfirínico, pois são doadoras de elétrons, evitando a hidrólise (Figura 4 (c)).

Para investigarmos as propriedades catalíticas do silício nesta tese, inicialmente foram desconsiderados os ligantes X₂ presentes nesses sistemas (Figura 4), já que, na prática, esse sistema é um cátion divalente.

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.

Dentro da química de coordenação, metais d^0 , d^1 e d^2 são lábeis ⁽⁴⁹⁾. Estudos feitos com a $(\text{OEP})\text{SiX}_2$, onde X pode ser Cl^- , OH^- ou ClO_4^- , demonstrou que a labilidade desse sistema pode ser controlada eletroquimicamente⁽⁵⁰⁾. Assim, $(\text{OEP})\text{Si}(\text{OH})_2$ pode ser convertida em $(\text{OEP})\text{Si}(\text{ClO}_4)(\text{OH})$, mas o inverso não é verdadeiro (Figura 5). O potencial inicial do experimento⁽⁵⁰⁾ foi de 1,20V, reduzido até o potencial de 0,70V e oxidado novamente até 1,6V. Sobre essas condições, uma oxidação reversível foi obtida em 0,92V (Figura 5, processo 1). Em 1,34V há um processo de oxidação irreversível (Figura 5, processo 2) e uma oxidação

irreversível em 1.46V (Figura 5, processo 4). Uma segunda varredura foi feita de 1,6V até 0,7V (linha pontilhada) sendo observado o desaparecimento dos processos 1 e 2 (Figura 5), permanecendo os processo 3 (reversível) e 4 (Figura 5) ⁽⁵⁰⁾.

Apesar da hidroxila e o perclorato serem classificados como bases duras, o ânion perclorato é provavelmente mais duro que a hidroxila. Da mesma forma o metanol não reage com (OEP)SiCl₂, apesar desse álcool ser considerado uma base dura. Nesse caso específico, as porfirinas que possuem grupos doadores de elétrons não reagem com metanol. Já aquelas que possuem grupos retirantes de elétrons reagem com o álcool, por exemplo, o diânion tatra-p-toluiú porfirina (TTP)SiCl₂.

Figura 5: (a) Voltametria cíclica 0,1 V/s de 1,0x10⁻³M de (OEP)Si(OH)₂ em PhCN contendo 0,1M de perclorato de tetra-n-butilamônio (TBAP) e (b) Esquema do ocorrido em (a).

Fora dos metais de transição, a química dos complexos porfirínicos tem se desenvolvido lentamente devido à dificuldade experimental de síntese.

As porfirinas com os seus quatro nitrogênios circunscrevem um raio próximo dos 2,0 Å, e podem formar complexos com uma grande quantidade de elementos químicos. Do alumínio ao antimônio, cujos raios covalentes (r_{cov}) variam de 1,22 Å até 1,43 Å, respectivamente, os elementos podem formar complexos porfirínicos onde o elemento pode estar localizado dentro do plano do anel N_4 ou ligeiramente acima do plano, aproximadamente 0,1 Å ⁽⁵¹⁾.

Os elementos grandes e pesados como tálio, chumbo e bismuto formam, tipicamente, complexos fora do plano, onde o metal fica localizado a 1 Å acima do plano N_4 da porfirina. Já o silício ($r_{\text{cov}} = 1,18 \text{ Å}$) forma ligação com os quatro nitrogênios do anel somente se o anel se contrair significativamente através de uma distorção não planar do macrociclo porfirínico ⁽⁵²⁾.

Em geral, as porfirinas possuem uma grande variedade de aplicações ⁽⁵¹⁾. Por exemplo, as porfirinas de germânio e estanho têm sido investigadas por suas atividades médicas e biológicas; as de alumínio são usadas como iniciadores para polimerizações. **E a(s) aplicação(ões) da(s) porfirina(s) de silício?**

1.2. A QUÍMICA QUÂNTICA E O DESENHO DE NOVOS CATALISADORES

Juntamente com os benefícios, o desenvolvimento tecnológico nas últimas décadas trouxe aspectos negativos à sociedade moderna. Por razões econômicas e ambientais, a química tem que dar o exemplo à sociedade otimizando os métodos de síntese, minimizando custos e preservando o meio ambiente. Dentro

desse contexto, a química teórica torna-se uma ferramenta indispensável à química moderna, porque podemos prever com muita segurança os produtos desejados numa reação química.

Tradicionalmente, os catalisadores são projetados e melhorados por tentativa e erro. Antes que o catalisador a base de ferro, para a síntese de amônia fosse achado, aproximadamente 10.000 catalisadores diferentes tinham sido experimentados na primeira década do século XX⁽⁵²⁾. Este método de tentativa e erro ainda é empregado hoje em dia. Uma versão moderna desta aproximação é usada em Química Computacional, onde a procura é automatizada de forma que um número enorme de sistemas diferentes pode ser conferido dentro de um período curto de tempo e a custo reduzido.

De importância central para o progresso na descrição teórica de processos em superfície, os recentes desenvolvimentos estão na teoria da estrutura eletrônica. Há, basicamente, duas principais metodologias para cálculos de estrutura eletrônica, uma baseada na teoria de Hartree-Fock^(52,53) e outra na DFT (Density Functional Theory – Teoria do Funcional da Densidade)⁽⁵³⁾. A primeira resolve a equação de Schrödinger diretamente, aumentando em muito o tempo computacional. A segunda resolve a equação de Schrödinger de maneira aproximada obtendo-se resultados muito bons⁽⁵²⁾. Ambos métodos fazem uso de funções de base (ou conjuntos de base) para estudar os sistemas de interesse. Portanto, uma etapa importante é a escolha dos conjuntos de base, pois elas determinam a densidade eletrônica que se adapta às diferentes situações atômicas moleculares, ou seja, as bases são conjuntos de funções usadas para criar orbitais atômicos ou moleculares, dependendo do sistema. Atualmente há

dezenas de conjuntos de base, sendo os menores denominados *conjuntos de base mínima* porque são compostos por um número mínimo de funções que representam os elétrons nos átomos ⁽⁵³⁾. A convenção de nomenclatura comum para os conjuntos de base mínima é STO-XG onde X é um número inteiro. Esse tipo de base fornece resultados grosseiros ⁽⁵³⁾.

O conjunto de base 6-31G é uma das bases mais usadas em cálculos *ab initio* (Hartree-Fock ou DFT). Nesse conjunto, são usadas três funções gaussianas para descrever a estrutura eletrônica dos átomos⁽⁵⁴⁾. A primeira delas é uma contração de seis gaussianas primitivas e representa a estrutura eletrônica interna. A segunda função é obtida pela contração de três gaussianas primitivas, e a terceira é uma função gaussiana não contraída. A segunda e terceira funções representam a camada de valência do átomo. Por essa razão esse conjunto é denominado 6-31. As funções contraídas são obtidas por combinação linear das gaussianas primitivas e o conjunto de base 6-31G é adequado para estudos de geometrias de moléculas por ter uma relação custo benefício (computacionalmente falando) muito boa. Um outro conjunto de base bastante usado é o 6-311G, que tem como principal característica a otimização dos expoentes e coeficientes das gaussianas em nível MP2 para os átomos do primeiro período da tabela periódica para melhor descrição das camadas de valência. Na base 6-311G a estrutura eletrônica interna é representada por uma contração de seis gaussianas primitivas e a camada de valência é desdobrada em três funções ⁽⁵⁴⁾.

Nesta tese, o conjunto de base 6-31G foi o mais utilizado. Geralmente ele foi empregado com funções de polarização (6-31G*), que servem para melhor

descrever a deformação da nuvem eletrônica na molécula, e com funções difusas (6-31g(d)), que servem para melhor descrever a polarização eletrônica dentro da molécula.

Eventualmente, também foi utilizado o conjunto de base 3-21G para a otimização da geometria molecular. Isto foi feito visando diminuir o elevado tempo computacional gasto nestas otimizações de geometria molecular.

Vale lembrar que nesta tese optou-se por trabalhar com métodos de Química Quântica *ab initio*, em vez de semi-empíricos⁽⁵²⁾, pois os métodos semi-empíricos dependem de uma série de parâmetros empíricos que muitas vezes não são bem ajustados para os sistemas moleculares que se pretende estudar. Nos métodos semi-empíricos, muitas integrais moleculares são desprezadas, e as que restam são avaliadas a partir de parâmetros empíricos.

1.3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Walther, G.R.; Post, E.; Convey, P.; Menzel, A., Parmesan, C., Beebee, T.J.C., Fromentin, J.M., Hoegh Guldberg, O., Bairlein, F. **Nature** 416, 389-395, 2002.

[2] Mann, E.M.; Jones, P.D. **Geophys. Res.Lett.** 30, 15, 2003.

[3] Karl, T.R.; Trenberth, K.E. **Science** 302, 1719-1723, 2003.

[4] International Energy Agency, 2004. Key World Energy Statistics, IEA, Paris. Disponível em:<<http://www.iea.org/dbtw-wpd/bookshop/add.aspx?id=44>>. Acesso em 20/01/2007.

- [5] Deplete, J.; Lamb, R. Caring for Climate: A Guide to the Climate Change Convention and the Kyoto Protocol. UNFCCC, Bonn. Disponível em: <<http://www.unfccc.int/resource/convkp.html>>. Acesso em: 20/01/2007.
- [6] Houghton, J.T.; Ding, Y.; Griggs, D.J.; Noguer, M.; van der Linden, P.J.; Dai, X.; Maskell, K.; Johnson C.A. **Climate Change 2001: The Scientific Basis**. Cambridge University Press, 881p, 2001.
- [7] Clift, R. **Energy** 32, 262-268, 2007.
- [8] Chisholm, S.W.; Falkowski, P.J.; Cullen, J.J. **Science** 294, 309-310, 2001.
- [9] Falkowski, P. et al. **Science** 290, 291-296, 2000.
- [10] Herzog, H.J; Eliasson, B., Kaarstad, O. **Sci.Am.** 282, 54, 61, 2000.
- [11] Herzog, H.J. **Environ. Sci.Technol.** 35, 149A-153A, 2001.
- [12] Herzog H.J.; Drake, E.M.; **Annu. Rev.Energy Environ.** 21, 145-166, 1996.
- [13] Riemer, P. **Chem. Ind.** 20, 563-567, 1998.
- [14] Kling, G.W. et al. **Science** 236, 169-174, 1987.
- [15] Clarke, T. **Nature** 409, 554-555, 2001.
- [16] Siebel, B.A.; Walsh, P.J. **Science** 294, 319-320, 2001.
- [17] Harvey, L.D.D. **Geophys. Res.Lett.** 30,5,2003.
- [18] British Petroleum Statistical Review of World Energy. London, 2004.
- [19] Sloan, E.D. **Nature** 426, 353-359, 2003.

- [20] Ogden, J.M. **Annu. Rev. Energy Environ.** 24, 227-229, 1999.
- [21] Dunn, S. **Int. J. Hydrogen Energy** 27, 235-264, 2002.
- [22] Elam, C.C. et al. **Int. J. Hydrogen Energy** 28, 601-607, 2003.
- [23] Raws, R.L. **Chem. Eng. News** 78, 66-69, 2000.
- [24] Service, R.F. **Science** 305, 958-961, 2004.
- [25] Turner, J.A. **Science** 305, 972-974, 2004.
- [26] Shi, C.; Anson, F.C. **Inorg. Chem.** 29, 4298, 1990.
- [27] Shi, C.; Anson, F.C. **Inorg. Chem.** 37, 1037, 1998.
- [28] Song, E.; Shi, C.; Anson, F.C. **Langmuir** 14, 4315, 1998.
- [29] Shi, C.; Mak, K.W., Chan, K.S., Anson, F.C. **J. Electroanal. Chem.**, 397, 321, 1995.
- [30] Gates, Bruce C. **Catalytic Chemistry**. John Wiley & Sons, 1992, p.1.
- [31] Stampfl, Catherine; Pirovano, M.V. Ganduglia; Reuter, Karsten; Scheffler, Mathias. **Surface Science**, 2002, 500, 368-394.
- [32] Masel, R.I. **Principles of adsorption and reaction on solid surface**, John Wiley, 1996, p.142-146.
- [33] Pearson, R.G. **J.Chem. Educ.**, 64, 561-567, 1987.

- [34] Mülliken, R.S. **J.Chem. Phys.**, 2, 782, 1934.
- [35] Parr, R.G.; Pearson, R.G. **J. Am. Chem. Soc.** 1983, 7512.
- [36] Nalewajski, R.F. **J.Am.Chem.Soc.**, 106, 944, 1984.
- [37] Pearson, R.G. **J.Am.Chem.Soc.**, 107, 6801, 1985.
- [38] Lee, J.D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. Edgard Blücher, p.136, 1999.
- [39] Jupont, Jairton. **Quím. Nova**, 23, 2000.
- [40] Lee, J.D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. Edgard Blücher, p.495, 1999.
- [41] Kane, Kevin M.; Lorenz, Carrie R.; Heilman, David M.; Lemke, Frederick R. **Inorg.Chem.**, 37, 669-673, 1998.
- [42] Dima, G.E.; de Vooy, A.C.A.; Koper, M.T.M. **J. Electroanal. Chem.** 15-23, 2003.
- [43] Koparal, A. Savas; Ogutveren, U. Bakir. **J. Harzadous Materials**, 83-94, B89, 2002.
- [44] Tucker, Philip M.; Waite, Michael J.; Hayden, Brian E. **J. Applied Elect.**, 34, 781-796, 2004.
- [45] de Vooy, A.C.A., van Santen, R.A., van Veen, J.A.R. **J.Molecular Catalysis**, 154, 203-215, 2000.
- [46] Lu, Chu; Lu, Shigang; Qiu, Weihua; Liu, Qingguo. **Electrochimica Acta**, 44, 2193-2197, 1999.

[47] Christoffersen, E.; Liu, P.; Ruban, A.; Skriver, H.L.; Norskov, J.K. **Journal of Catalysis**, 199, 123-131, 2001.

[48] Kane, K.M.; Lemke, F.R.; Petersen, J.L. **Inorg. Chem.** 34, 4085-4091, 1995.

[49] Basolo, Fred; Johnson, Ronald. **Química de los Compuestos de Coordinación**, p. 144, Editorial Reverte S.A, 1980.

[50] Kadish, K.M.; Xu, Q.Y.; Barbe, J.M.; Guillard, R. **Inorg. Chem.** 27, 7, 1191-1198, 1998.

[51] Brothers, Penelope J. **J. Porphyrins Phthalocyanines**, 6, 259-267, 2002.

[52] Grob, A. **Surf. Science**, 500, 347-367, 2002.

[53] van Leuwen, Piet W.N.M.; Morokuma, Keiji; van Lenthe, Joop; **Theoretical Aspects of Homogeneous Catalysis. Applications of *ab initio* molecular orbital theory**. Kluwer Academic Publishers, Volume 18, p.3-13, 2005.

[54] Cirino, José Jair Vianna; Bertran, Celso Aparecido. **Quím. Nova**, 25, 2002.

2. MÉTODOS DE QUÍMICA QUÂNTICA⁽¹⁾

Em química quântica, o padrão mais freqüentemente usado é o Hamiltoniano (Equação (10)) não relativístico considerando os núcleos como fixos. Estas simplificações tornam o cálculo das propriedades do sistema mais rápido e razoável.

$$\left[-\sum_{i=1}^N 0,5 \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M Z_A / r_{iA} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N 1 / r_{ij} \right] \Psi = E_{\text{eletr.}} \Psi \quad (10)$$

Na Equação (10) acima, N significa o número de elétrons enquanto M é o número de núcleos. O primeiro termo da Equação (10) representa a energia cinética, o segundo termo representa a energia potencial entre os elétrons e o núcleo e o terceiro termo representa a energia potencial entre elétron-elétron; e aqui, no terceiro termo da equação torna-se necessária uma aproximação para resolver a Equação (10) porque esse termo, em geral, não apresenta solução analítica. Então usa-se a aproximação de Hartree-Fock (HF) substituindo o terceiro termo por um potencial efetivo v^{HF} . Nesta aproximação, a correlação eletrônica não é incluída, ou seja, os elétrons sentem a influência de outros elétrons igualmente, sem levar em consideração as várias distâncias que os separam.

Cálculos que utilizam a aproximação ou método HF são computacionalmente baratos e a descrição do sistema prova ser qualitativamente correta na maioria dos casos.

Outra aproximação que é considerada vem da interpretação de $|\Psi|^2$ como a probabilidade de densidade dos elétrons dentro de um sistema atômico ou molecular. A Teoria do orbital molecular decompõe Ψ em uma combinação de orbitais moleculares: $\phi_1, \phi_2, \dots$ que normalizado torna-se:

$$\iiint \phi_i^* \phi_i \, dx \, dy \, dz = 1 \quad (11)$$

O modo possível mais simples de fazer Ψ como uma combinação destes orbitais moleculares é formar os produtos de Hartree deles:

$$\Psi(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n) \quad (12)$$

A Equação (12) assume que cada orbital molecular tem apenas um elétron. No entanto, a maioria dos cálculos assumem orbitais duplamente ocupados (*closed-shell*), portanto é necessário acrescentar o spin do elétron. As funções de spin, α e β , são definidas como:

$$\alpha (\uparrow) \qquad \beta (\downarrow) \qquad (13)$$

Multiplicando a função do orbital molecular por α e β estaremos incluindo o spin do elétron na função de onda total Ψ . Esse produto é definido como spin-orbital, uma função definida pelo determinante de Slater⁽¹⁾:

$$\Psi(\mathbf{r}) = 1/n!^{1/2} \begin{vmatrix} \overset{\rightarrow}{\phi_1(r_1)\alpha(1)} & \overset{\rightarrow}{\phi_1(r_1)\beta(1)} & \overset{\rightarrow}{\phi_2(r_1)\alpha(1)} & \overset{\rightarrow}{\phi_2(r_1)\beta(1)} & \dots & \overset{\rightarrow}{\phi_{2N}(r_1)\alpha(1)} & \overset{\rightarrow}{\phi_{2N}(r_1)\beta(1)} \\ \overset{\rightarrow}{\phi_2(r_2)\alpha(2)} & \overset{\rightarrow}{\phi_2(r_2)\beta(2)} & \overset{\rightarrow}{\phi_2(r_2)\alpha(2)} & \overset{\rightarrow}{\phi_2(r_2)\beta(2)} & \dots & \overset{\rightarrow}{\phi_{2N}(r_2)\alpha(2)} & \overset{\rightarrow}{\phi_{2N}(r_2)\beta(2)} \\ \overset{\rightarrow}{\phi_1(r_i)\alpha(i)} & \overset{\rightarrow}{\phi_1(r_i)\beta(i)} & \overset{\rightarrow}{\phi_2(r_i)\alpha(i)} & \overset{\rightarrow}{\phi_2(r_i)\beta(i)} & \dots & \overset{\rightarrow}{\phi_{2N}(r_i)\alpha(i)} & \overset{\rightarrow}{\phi_{2N}(r_i)\beta(i)} \\ \overset{\rightarrow}{\phi_1(r_j)\alpha(j)} & \overset{\rightarrow}{\phi_1(r_j)\beta(j)} & \overset{\rightarrow}{\phi_2(r_j)\alpha(j)} & \overset{\rightarrow}{\phi_2(r_j)\beta(j)} & \dots & \overset{\rightarrow}{\phi_{2N}(r_j)\alpha(j)} & \overset{\rightarrow}{\phi_{2N}(r_j)\beta(j)} \\ \overset{\rightarrow}{\phi_1(r_n)\alpha(n)} & \overset{\rightarrow}{\phi_1(r_n)\beta(n)} & \overset{\rightarrow}{\phi_2(r_n)\alpha(n)} & \overset{\rightarrow}{\phi_2(r_n)\beta(n)} & \dots & \overset{\rightarrow}{\phi_{2N}(r_n)\alpha(n)} & \overset{\rightarrow}{\phi_{2N}(r_n)\beta(n)} \end{vmatrix}$$

As notações $\alpha(i)$ e $\beta(i)$ significam os valores de α e β para o elétron; assim, $\alpha(1)$ é o valor de α para o elétron 1. Essa matriz define a função de onda como *closed-shell* para um sistema com $2N$ elétrons. Cada linha da matriz representa todas as possibilidades do elétron i para todas as combinações de spin-orbitais.

As funções orbitais ϕ_i são definidas a partir de conjuntos de base que são agrupamentos de funções de um elétron com o objetivo de mimetizar a estrutura dos orbitais. A introdução de conjuntos de base, ou funções de base, melhora o desempenho de um cálculo químico-quântico substancialmente, mas introduz duas fontes de erro: (a) o conjunto de base escolhido pode ser insuficientemente

grande para modelar exatamente um determinado sistema químico e (b) o método de cálculo usado pode conduzir a discrepâncias nos resultados.

Como a descrição da correlação eletrônica é necessária para obter-se melhores resultados, foram desenvolvidos vários métodos para resolver esse problema. Entre eles destaca-se o método de Interação de Configuração (IC)⁽¹⁾, que melhora a descrição eletrônica dividindo a função de onda em um conjunto de configurações de estados excitados do sistema estudado.

O método IC assume que ψ não pode ser expressa como um único determinante de Slater, como é assumido na teoria HF. O método IC constrói outros determinantes substituindo um ou mais orbitais ocupados dentro do determinante HF com um orbital virtual. Em outras palavras, uma única substituição de um orbital ocupado por orbital virtual equivale excitar um elétron para um orbital de maior energia. Da mesma forma, a substituição de dois orbitais ocupados e assim sucessivamente.

Um outro método desenvolvido para descrever a correlação eletrônica é o método MBPT⁽¹⁾, baseado na teoria de perturbação de muitos corpos de Moller-Plesset (MPPT). Nele o Hamiltoniano é dividido em duas partes: o operador de Fock e um potencial que é uma expansão desse operador para elétrons excitados, o que significa diferentes ordens. Assim, MP2 denota duas excitações dos elétrons do sistema, ou duas ordens; MP3, três ordens; MP4, quatro ordens, etc.

Um método que surgiu como alternativa aos métodos *ab initio* e semi-empíricos no estudo das propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares foi o DFT (Density Functional Theory)⁽¹⁾. Em relação aos métodos

mais tradicionais, o DFT é mais rápido computacionalmente e não ocupa tanta memória. Considerando um sistema qualquer com N funções de base, o esforço computacional utilizando o DFT aumenta na ordem de N^3 enquanto que para os métodos Hartree-Fock aumenta em N^4 ou N^5 . Em comparação aos sistemas semi-empíricos, o hamiltoniano no DFT é bem definido sem a necessidade de aproximações. Nenhum parâmetro precisa ser ajustado ou determinado empiricamente e, sob esse aspecto, o DFT pode ser considerado como uma teoria de natureza *ab initio*. Assim, esse método é muito útil no estudo de grandes sistemas moleculares, descrevendo realisticamente sistemas orgânicos, inorgânicos, metálicos e semicondutores. Por esses motivos, o DFT tem sido empregado em pesquisas farmacêuticas, em polímeros, em compostos organometálicos e catálise, entre outros. O DFT (Teoria do Funcional da Densidade) tem o diferencial de não utilizar funções de onda, porque nesse método trabalha-se com a densidade de elétron para determinar propriedades moleculares a partir do teorema de Hohenberg-Kohn⁽¹⁾. Este teorema mostra que a densidade eletrônica e o Hamiltoniano têm uma relação funcional que permite a computação de todas as propriedades moleculares no estado fundamental sem uma função de onda; as propriedades moleculares são acessíveis depois da determinação de três coordenadas, independente do tamanho molecular.

2.1. PRECISÃO E APLICABILIDADE DE MÉTODOS DE QUÍMICA QUÂNTICA⁽¹⁾

Considerando as várias diferenças entre os métodos de química quântica que podem ser empregados em um cálculo molecular, não é surpreendente que

os químicos quânticos sempre discutam qual a melhor metodologia a ser empregada, levando em consideração o tempo computacional de cálculo da molécula a ser estudada. A seguir serão discutidas a precisão e aplicabilidade dos métodos, sendo dado maior ênfase ao DFT, pois este foi o método de cálculo escolhido para estudar os sistemas moleculares desta tese.

2.1.1. AB INITIO

A teoria de Hartree-Fock (HF) utiliza a teoria do campo auto-consistente (SCF:Self-Consistent-Field), o qual para um determinado conjunto de base faz com que o tempo computacional para o cálculo seja proporcional a N^4 . Em outras palavras, dobrando o tamanho do cálculo teremos, um aumento em 16 vezes o tempo de processamento deste. Os computadores de hoje fazem otimizações da geometria molecular com HF/SCF para sistemas moleculares com 150 átomos. Para moléculas orgânicas, tal cálculo fornecerá, freqüentemente, estruturas otimizadas na ordem de 0,1Å nos comprimentos de ligação, 5° nos ângulos de ligação e energias relativas dentro de 5-10 kcal/mol. A teoria de Hartree-Fock é muito útil para estudos iniciais sobre as estruturas e freqüências vibracionais de moléculas estáveis e alguns estados de transição. Porém, a negligência da correlação eletrônica a faz inadequada para alguns propósitos, como por exemplo, calcular com precisão as energias de dissociação⁽¹⁾.

Na teoria de perturbação de muitos corpos (MBPT), por exemplo, um cálculo MP2 tem um tempo computacional proporcional a N^5 e otimiza sistemas acima de 50 átomos com melhores resultados (0,05 Å, 2°, 3 kcal/mol). Quando a

precisão desejada envolve sistemas separados por 1kcal/mol, a teoria de CC (*coupled cluster*)⁽¹⁾ é a única solução prática, porém há um custo computacional proporcional a N^7 . No entanto, o método CC é útil para sistemas de 20 átomos ou menos.

2.1.2. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

Toda a descrição quântica de um sistema qualquer está na utilização da equação de Schoröndinger (Equação (14)), que na sua forma independente do tempo é escrita como^(2,3):

$$H\Psi=E\Psi \quad (14)$$

A Equação (14) é uma equação de autovalores, ou seja, quando um operador atua sobre uma função, resulta que a mesma função é multiplicada por uma constante. Assim, temos que o operador H (Hamiltoniano) define todos os detalhes do sistema químico, ou seja, a energia cinética dos elétrons e dos núcleos (T), a energia potencial de interação elétron-elétron (V_{e-e}), a energia potencial de interação elétron-núcleo (V_{e-n}) e a energia de interação núcleo-núcleo (V_{n-n}) (ver Equação (15)), Ψ e E na Equação (14) são as funções de onda e a energia do sistema, respectivamente^(2,3).

$$H = T + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (15)$$

Mas, na prática, a equação de Schoröndinger possui solução exata apenas para o átomo de hidrogênio ou cátions hidrogenóides. Para moléculas e átomos polieletrônicos é necessário fazer aproximações, como a consideração dos núcleos sendo mais pesados do que os elétrons movem-se mais lentamente quando comparado ao movimento dos elétrons (aproximação de Born-Oppenheimer)⁽¹⁾. Mas mesmo considerando essa aproximação, a equação de Schoröndinger só é resolvida exatamente para sistemas monoeletrônicos. Para se resolver um sistema polieletrônico, recorre-se a outros métodos como o DFT que possibilita resolver de maneira aproximada, mas satisfatória, a equação de Schoröndinger para sistemas atômicos e moleculares polieletrônicos.

A DFT é basicamente uma teoria que descreve as distribuições eletrônicas das moléculas no estado fundamental juntamente com todas as propriedades eletrônicas moleculares, cuja entidade básica é a densidade $\rho(r)$ ao invés da função de onda Ψ , graças aos teoremas de Hohenberg-Kohn⁽⁴⁾. Mas esses teoremas não mencionam como encontrar a energia do estado fundamental a partir de ρ ou como encontrar ρ a partir de Ψ . Este problema foi contornado por Kohn e Sham na década de 60 quando eles propuseram que a energia puramente eletrônica de uma molécula com muitos elétrons no estado fundamental seria dada pela Equação (16) e, posteriormente, pela Equação (17) que utiliza o conceito de um sistema de partículas que não interagem, tornando explícita a repulsão Coulombica elétron-elétron e definindo uma nova função universal $G(\rho)$ (Equação (18))⁽⁶⁾.

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho] = T[\rho] + V_{cc}[\rho] + V_{ext}[\rho] = F[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (16)$$

onde $V_{ext}[\rho] = \int v(r) \rho(r) dr$, representa a energia de interação dos elétrons com o potencial externo v , incluindo a interação dos núcleos. O termo F é um funcional universal da densidade que independe de v .

$$E[\rho] = G[\rho] + 0,5 \iint \rho(r) \rho(r') / |r-r'| dr dr' + \int v(r) \rho(r) dr \quad (17)$$

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (18)$$

O termo $T[\rho]$ é o funcional da energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com o mesmo $\rho(r)$, e o termo $E_{xc}[\rho]$ contém a correção da energia cinética do sistema. O orbital de um elétron pode ser utilizado permitindo calcular precisamente a energia cinética (T) via procedimento auto-consistente, dada pela Equação (19).

$$T = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | -0,5 \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad (19)$$

Os orbitais são autofunções do Hamiltoniano KS efetivo de um elétron, dado pela Equação (20):

$$H_{KS} = -0,5 \nabla^2 + v_{ef}(r) \quad (20)$$

O potencial efetivo é definido pela Equação (21) e o termo $v_{xc}(r)$ (Equação (22)) é definido como a derivada funcional da energia total de troca e correlação :

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \rho(r') / |r-r'| dr' + v_{xc}(r) \quad (21)$$

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}(\rho)}{\partial \rho(r)} \quad (22)$$

Finalmente, a densidade eletrônica $\rho(r)$, é dada pela Equação (23):

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (23)$$

Portanto, os orbitais Kohn-Sham são obtidos a partir da equação de Schrödinger de um elétron (Equação (24)):

$$\left(-0,5 \nabla^2 + v_{ef} \right) \Psi_i = \epsilon_{KS} \Psi_i \quad (24)$$

As equações de Kohn-Sham, de maneira semelhante às equações de Hartree-Fock, fornecem equações de um único elétron que descrevem sistemas de muitos elétrons. A parte mais complicada na resolução das equações de Kohn-

Sham está na determinação do funcional de troca e correlação, uma vez que a forma exata analítica do potencial de troca e correlação não é conhecida.

Os funcionais híbridos que incluem parte da energia de troca exata têm sido amplamente utilizados principalmente nos sistemas orgânicos. Por isso, nesta tese foi empregado o funcional híbrido B3LYP⁽¹⁾, que é definido através da Equação (25):

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_X^{LSDA} + a_0 E_X^{HF} + a_x E_X^{B88} + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP} \quad (25)$$

onde o termo E_X^{LSDA} denota o funcional de troca baseado no modelo do gás uniforme de elétrons, E_X^{HF} é o termo de troca das equações Hartree-Fock, o termo E_X^{B88} é o funcional de Becke de 1988, E_c^{VWN} denota o funcional de correlação desenvolvido por Vosko-Wilk-Nusair no procedimento LSDA e E_c^{LYP} é o funcional de correlação de LYP. Os parâmetros a_0 , a_x e a_c possuem valores de 0,20, 0,72 e 0,81 obtidos pelo ajuste com os valores experimentais das energias de atomizações moleculares⁽¹⁾. Os funcionais B3LYP e BP86 têm sido considerado muito bons na descrição da maioria dos sistemas químicos. Porém, para sistemas pequenos, há discrepância entre os resultados teóricos e experimentais. Mas, para sistemas acima de 150 átomos ele é ideal⁽¹⁾.

A partir daí, conceitos importantes na descrição teórica de reações químicas, tais como potencial químico, conceito de moleza e dureza (*softness* e *hardness*) que já foram discutidos anteriormente, são incorporados na DFT uma

vez que $\rho(r)$ e o número de elétrons N podem ser relacionados mais facilmente do que as funções de onda de muitos elétrons e a estrutura estudada.

2.2. DESCRIÇÃO QUALITATIVA DAS REAÇÕES QUÍMICAS ATRAVÉS DA DFT⁽³⁾

As transformações químicas são governadas por mudanças na energia eletrônica e por isso deve ser considerado como a energia das moléculas muda com a variação de elétrons (por exemplo, transferência de elétrons) variando-se um potencial químico. Isso pode ser descrito através da Equação (26):

$$dE[v;N] = \left(\partial E[v;N] / \partial N \right)_{v(r)} dN + \int \left(\delta E[v;N] / \delta v(r) \right)_N \delta v(r) dr \quad (26)$$

O primeiro termo da Equação (26) é identificado como o potencial químico, μ , e o segundo termo é a densidade de elétrons $\rho(r)$. Assim a Equação (26) pode ser reescrita como:

$$dE[v;N] = \mu dN + \int \rho(r) \delta v(r) dr \quad (27)$$

Fazendo uma analogia com um sistema termodinâmico clássico, onde a energia interna de um sistema é função do número de partículas e do volume do recipiente que elas se encontram, podemos comparar as Equações (27) e (28).

$$dU(n,V) = \left(\frac{\partial U(n,V)}{\partial n} \right)_V dn + \left(\frac{\partial U(n,V)}{\partial V} \right)_n dV = \mu dn - PdV \quad (28)$$

A semelhança entre as Equações (27) e (28) indica que N e n representam o número de partículas no sistema, enquanto V e $v(r)$ é o “recipiente” que contém as partículas. Da mesma maneira que $dV > 0$ representa um aumento no tamanho de um sistema clássico, $\delta v(r) > 0$ significa expansão da nuvem eletrônica.

2.3. POTENCIAL QUÍMICO

Por analogia da Equação (28), deduz-se que o potencial químico eletrônico representa a facilidade energética para um sistema aceitar elétrons. Isto nos leva a esperar que elétrons serão transferidos de moléculas (ou fragmentos moleculares), com alto potencial químico, para moléculas com baixo potencial químico, sendo estabelecido o equilíbrio quando o potencial químico do sistema for uniforme em todo o sistema. Recordando que os elétrons fluem das moléculas com baixa eletronegatividade para moléculas de alta eletronegatividade, até a igualdade eletrônica, devemos equacionar esses conceitos:

$$\begin{aligned} \mu &\cong \frac{E[v; N+1] - E[v; N-1]}{2} \\ &\cong \frac{(E[v; N+1] - E[v; N]) + (E[v; N] - E[v; N-1])}{2} \quad (29) \\ &\cong -\frac{A + I}{2} \cong -\chi_{\text{Mulliken}} \end{aligned}$$

onde I é o potencial de ionização, A a afinidade eletrônica e χ_{Mulliken} é a eletronegatividade definida por Mulliken. Conseqüentemente, a eletronegatividade pode ser definida como:

$$\chi \equiv -\mu \quad (30)$$

2.4. ÍNDICES DE REATIVIDADE DE FUKUI⁽⁷⁾

Este índice de reatividade mede como uma perturbação externa afeta o potencial químico do sistema, ou seja, a função de Fukui ($f(r)$) envolve a densidade eletrônica do átomo ou molécula na sua região de valência. Ela pode ser usada para medir a reatividade em relação a um ataque nucleofílico, eletrofílico e radicalar. Três definições foram propostas para as funções de Fukui por Yang e Parr:

$$f^+(r) = [\partial \rho(r) / \partial N]_v^+ : \text{ataque nucleofílico} \quad (31)$$

$$f^-(r) = [\partial \rho(r) / \partial N]_v^- : \text{ataque eletrofílico} \quad (32)$$

$$f^0(r) = [\partial \rho(r) / \partial N]_v^0 : \text{ataque radicalar} \quad (33)$$

Em contraste com os conceitos de dureza e moleza que são quantidades globais, a função de Fukui é uma quantidade local e reflete as propriedades dos diferentes sítios dentro de uma molécula. Assim, podemos observar o ataque do nucleófilo (O_2) no silício (IV). As equações (32) e (33) não foram utilizadas nos cálculos, mas estão aqui representadas.

2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LEVINE, I.N. **Quantum chemistry**. New York: Ptrentice Hall, 1991, 628p.
- [2] van Leuwen, Piet W.N.M.; Morokuma, Keiji; van Lenthe, Joop; **Theoretical Aspects of Homogeneous Catalysis.Applications of *ab initio* molecular orbital theory**. Kluwer Academic Publishers, Volume 18, p.3-13, 2005.
- [3] Bultinck, Patrick; De Winter, Hans; Langenaeker, Wilfried; Tollenaere, Jan P. **Computational Medicinal Chemistry for Drug Discovery**. Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, capítulos 2,3,4 e 6 2004.
- [4] Labanowski, J.K.; Andzelm, J.M. **Density Functional Methods in Chemistry**. Spring-Verlag, New York, 1991.
- [5] De Proft, Frank; Geerlings, Paul. **J. Chem. Phys.** 108, 8, 1997.
- [6] Morgon, Nelson H.; Custodio, Rogério. Teoria do Funcional de Densidade. **Química Nova**, 18, 1, 1995.
- [7] Duarte, Hélio Anderson.; **Química Nova**, 24, 4, 506, 2001.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. ESTUDO TEÓRICO SOBRE CATÁLISE NOS PORFIRINATOS DE SILÍCIO (IV)

As porfirinas dos elementos do grupo 14 como germânio ou estanho são muito conhecidas, principalmente as octaalquilporfirinas e as tetraarilporfirinas. Mas somente os complexos de silício com octaetilporfirinas (OEP)SiX₂ (X = CH₃, C₆H₅, OCH₃, Cl₂) são conhecidos por mais de vinte anos ^(1,2,3); contudo, até o momento não há nenhuma abordagem catalítica. Aliás, quando mencionamos catálise, sempre nos referimos aos metais de transição, em especial os elementos do grupo VIIIB da tabela periódica. De fato, os orbitais-d dos metais de transição são os maiores responsáveis pelo fenômeno de catálise ⁽⁴⁻⁷⁾. Numa superfície catalítica de ródio interagindo com uma molécula de hidrogênio, por exemplo, a ligação entre molécula e superfície é feita através dos orbitais ligantes (orbitais d) do substrato, interagindo com os orbitais antiligantes da molécula, o que faz o hidrogênio ser atraído à superfície. Mas o preenchimento do orbital antiligante do hidrogênio também insinua o enfraquecimento da ligação H-H. Numa superfície catalítica, quando o nível de Fermi está no meio da banda-d, as moléculas são fortemente atraídas à superfície e, ao mesmo tempo, as ligações moleculares são quebradas. Por outro lado, quando o nível de Fermi do substrato está bem acima da banda-d, os orbitais antiligantes da molécula serão preenchidos. Isto implicará na interação repulsiva entre a molécula e o substrato; exatamente como ocorre

num sistema de quatro elétrons e dois orbitais, cuja estabilização deve-se ao preenchimento dos orbitais ligantes e a desestabilização dos orbitais antiligantes preenchidos. Assim, uma barreira de energia surge, o que impede a dissociação molecular. De fato, é a disponibilidade das bandas-d ocupadas e desocupadas que é a regra para atividade química e força de ligação⁽⁴⁻⁷⁾. **Será que esse conceito se aplica ao sistema estudado?**

Basicamente, dois sistemas foram otimizados para a investigação do fenômeno catalítico: silício coordenado com porfirina e silício coordenado com octaetilporfirina (Figura 5). Para esses dois sistemas foram simulados dois estados de oxidação do silício, o Si^{+2} (sistema neutro) e o Si^{+4} (sistema +2), para a verificação desses estados de oxidação na influência da catálise nas moléculas diatômicas já mencionadas. Tanto o sistema neutro quanto o sistema +2 apresentam as mesmas propriedades e, a partir daqui, somente o sistema +2 será mencionado. A ausência dos ligantes axiais representa uma situação ideal. Todas as moléculas tratadas aqui estão no estado gasoso, 1 atm e a 298,15K.

Os cálculos da estrutura eletrônica foram feitos com o programa molecular GAUSSIAN 03⁽⁸⁾. Pontos estacionários do sistema foram otimizados, seguido pela avaliação de frequências de vibração harmônica para caracterizar a natureza deles como mínimos. Os cálculos foram executados com o método de cálculo DFT⁽⁹⁻¹¹⁾, com o funcional híbrido B3LYP^(12,13) e com a base 6-31G(d).

3.2. PORFIRINATO DE SILÍCIO (IV) E H₂O

O ponto de partida para a investigação catalítica foi a estrutura otimizada apresentada na Figura 5 (Equação 35), com a distribuição de cargas atômicas de +1,10 para o silício e de -0,67 para os nitrogênios do anel porfirínico. Os comprimentos de ligação do silício com os nitrogênios do anel são de 1,81Å, o que está dentro dos dados experimentais (1,80-1,90 Å)⁽¹⁴⁾. Foi observado a presença do LUMO +2 e LUMO +3 sobre o silício, no porfirinato, o que demonstra a disposição de interação com espécies nucleofílicas (Figura 6), verificada, por exemplo, na Figura 7(b), onde podemos observar a interação do HOMO-1 da hidroxila com o silício.

Quando reagimos uma molécula de água (Figura 7) com o complexo porfirínico, observamos que o hidrogênio 39 liga-se com o nitrogênio 17 e, de acordo com a análise da teoria das interações de grupos doadores e receptores de elétrons (teoria da análise de energia de perturbação), o nitrogênio 17 liga-se ao hidrogênio 39.

Figura 6: (a) e (b) LUMO +2 e (c) e (d) LUMO +3.

O ΔG° foi estimado em -273,74 kcal/mol, o que revela a espontaneidade do sistema conforme observado experimentalmente ^(15,16). Os comprimentos de ligação entre o silício e os nitrogênios 7 e 16 aumentaram para 1,87 e 1,85 Å mas o comprimento de ligação entre o silício e o nitrogênio 15 diminuiu para 1,79 Å. Já a ligação entre o silício e o nitrogênio 17 foi rompida, o que demonstra o princípio da hidrólise do complexo.

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.

De fato a reação com água provoca a hidrólise do complexo, como podemos observar teoricamente; isso está de acordo com dados experimentais^(15,16). Em todas as porfirinas que possuem substituintes retirantes de elétrons no anel porfirínico, a ligação entre N-Si é enfraquecida. A hidrólise nesse caso é favorecida, com a protonação do anel e a formação de sílica. Esse é o caso, por exemplo (Figura 8), do dicátion tetraarilporfirinato de silício (IV)⁽¹⁵⁾, mas a porfirina sem substituintes também sofre hidrólise. O próprio pirrol é um grupo retirante de elétrons.

Figura 8: Tetra – p – toluiuporfirina.

Apesar do acesso aos orbitais-d do silício, podemos observar que são os orbitais-p que são utilizados para fazer ligação com o oxigênio 38 da hidroxila. Isso pode ser creditado ao silício que, nesse estágio, é mais eletrofílico.

Podemos colocar em ordem crescente os orbitais 3p da porfirina complexada com o silício $p_x < p_y$ e p_z com energia de -0,34 eV e -0,11 eV. Vale lembrar que o elemento silício possui a seguinte configuração eletrônica: $1s^2, 2s^2 p^6, 3s^2 3p^2$. Já no sistema porfirínico, o silício possui a seguinte configuração eletrônica, de acordo com a análise NBO (Natural Bond Orbital Analysis): $1s^2, 2s^{1,99} p^{5,97}, 3s^{0,57} p_x^{0,45} p_y^{0,34} p_z^{0,34}$. Quando o sistema reage com a água, observamos que os orbitais 3p do silício possuem a seguinte ordem de energia: $p_z < p_x < p_y$ com as respectivas energias de -0,24 eV, -0,16 eV e -0,14 eV. A nova configuração do silício no sistema é: $1s^2, 2s^{1,99} p^{5,97}, 3s^{0,62} p_x^{0,33} p_y^{0,35} p_z^{0,32}$.

Resumindo: até aqui, só conseguimos mostrar que esse sistema não funciona em meio aquoso. Os orbitais-d não são acessados e os orbitais p, responsáveis pela ligação Si-N, agora ligam o silício à hidroxila.

Já podemos, pelo menos, especular sobre o sistema estudado. Se quisermos trabalhar num sistema aquoso de catálise heterogênea, por exemplo, como acontece com os complexos de metais de transição coordenados com porfirinas como o cobalto ⁽¹⁹⁾ ou o ferro ⁽²⁰⁾, onde esses sistemas estão em pó de carbono ou carbono vítreo, o sistema estudado não servirá. Esse sistema estaria mais indicado para catálise homogênea em fase orgânica. **Como podemos evitar a hidrólise do sistema estudado?**

3.3. PORFIRINATO DE SILÍCIO (IV) COM O₂ E NO

O início da otimização da reação entre o complexo porfirínico e uma molécula de oxigênio é representado na Figura 9(a) (Equação (36)). Os comprimentos da ligação entre os oxigênios 38 e 39, silício 11 e oxigênio 38 eram de 1,16 Å, 1,51 Å, respectivamente; já o comprimento de ligação entre os nitrogênios 7, 15, 16 e 17 era de 1,81 Å. Depois da otimização, observamos uma

nova configuração (Figura 9(b)) com o comprimento de ligação entre os oxigênios 38 e 39, silício 11 e oxigênio 38, carbono 9 e oxigênio 39 de 1,53 Å, 1,75 Å (aumento do comprimento de ligação) e 1,53 Å, respectivamente. Já os comprimentos de ligação entre o silício 11 e os nitrogênios 15 e 16 aumentaram para 1,88 Å e 1,89 Å, respectivamente.

Nesse estágio de investigação, podemos observar a preservação das ligações entre o silício 11 e os nitrogênios 7, 15, 16 e 17. Será que isso se deve ao maior acesso dos elétrons nos orbitais-d do silício? Comparado com os orbitais-d do silício, sem a reação com qualquer molécula diatômica, com o silício reagindo com oxigênio podemos observar que a população nos orbitais-d corresponde menos que 1%. Isso quer dizer que os orbitais-d não participam dessa ligação e sim os orbitais-p, em especial o orbital $3p_z$ do silício.

Figura 9: (a) Dicátion porfirinato de silício no início da reação com o oxigênio; (b) o produto final otimizado.

Respondendo a pergunta da página 45, podemos observar que a importância dos orbitais-d para a catálise nesse sistema não se confirma.

Não podemos usar o conceito de bandas ou qualquer outro conceito aplicado às superfícies. Aqui cabem os conceitos HOMO-LUMO e ácidos-bases duros-moles. Até o momento não foi visualizado a dissociação molecular que ocorre numa superfície metálica, então não podemos falar também sobre o preenchimento dos orbitais antiligantes como fator dissociativo. Porém, no LUMO+3 observa-se os orbitais antiligantes dos oxigênios; isso significa que a redução do sistema poderá romper essa ligação, dissociando o oxigênio. Mas antes disso, a entrada de elétrons no sistema é preferencialmente no anel.

Figura 10: (a) HOMO e (b) LUMO+3 do porfirinato de silício (IV) e oxigênio.

Observamos ainda que o oxigênio está ligado ao complexo numa forma de ponte $\text{Si}_{11}\text{-O}_{38}\text{-O}_{39}\text{-C}_9$. Apesar de não ser o mesmo sistema, estudos teóricos com porfirina coordenada com Mn reagindo com um átomo de oxigênio tem como resultado a formação de uma ligação em forma de ponte entre o Mn-O-N , que é

um intermediário nas reações de epoxidação de olefinas ^(17,18). O esquema de reação envolve a transferência de um átomo de oxigênio para o centro metálico coordenado na porfirina, formando ligação metal-oxigênio e essa espécie oxida as olefinas (Equação (37))⁽¹⁷⁾.

A energia de ligação estimada entre o oxigênio e o porfirinato de silício (IV) é de 11,59 kcal/mol e o ΔG° foi estimado em -0,16 kcal/mol indicando um sistema espontâneo. Infelizmente, não podemos comparar com dados experimentais.

O silício apresentou carga 2,22 e os nitrogênios 7, 15, 16 e 17 cargas -0,83, -0,93, -0,84 e -0,92, respectivamente.

Quanto a reação do porfirinato de silício (IV) com a molécula de NO, a energia de ligação foi estimada em 25,40 kcal/mol e o ΔG° em -96,17 kcal/mol. Observa-se também que a tripla ligação da molécula de NO é desfeita, formando-se uma ligação dupla entre o NO e uma ligação simples entre o nitrogênio do macrociclo e o nitrogênio da molécula diatômica. Nesse sistema, o silício não participou da reação. Não foi estimado o comprimento de ligação entre o sistema porfirínico e a molécula de NO, mas foi observado que o comprimento de ligação entre o silício e os nitrogênios dos anéis porfirínicos permanecem constantes, 1,82Å. O silício apresentou carga de +1,12, enquanto o oxigênio do NO apresentou carga negativa de -0,12; já o nitrogênio do macrociclo apresentou

carga de -0,67, enquanto o nitrogênio da molécula diatômica apresentou carga de +0,18. De fato, não é observado uma ligação química entre o silício e o oxigênio da molécula diatômica, mas foi observado que existe uma fraca interação entre esses dois átomos, pois a ordem de ligação entre os dois é de 0,141.

3.4. OCTAETILPORFIRINATO DE SILÍCIO (IV) COM O₂ E NO

A Figura 6 é representativa para o dicátion octaetilporfirinato de silício (IV), ou seja, o LUMO+2 e LUMO+3 são responsáveis pela entrada de nucleófilos sobre o silício. Se quisermos um sistema livre da hidrólise⁽¹⁶⁾, então temos que fortalecer as ligações silício-nitrogênio com grupos doadores de elétrons, como as oito etilas ligadas aos anéis de pirrol presentes no sistema. Nesse sistema, as cargas atômicas sobre o silício 81 e os nitrogênios 82-85 possuem 1,06 e -0,68 contra 1,10 e -0,67 da porfirina sem as etilas. Evidentemente, as etilas não são os melhores doadores de elétrons; podemos dizer que são doadores eletrônicos fracos, por isso a baixa variação de carga eletrônica no silício e nos nitrogênios. Da mesma forma que ocorreu com o silício coordenado com a porfirina, apesar dos grupos etilas, a população dos orbitais-d do silício continuou inferior a 1%. Apesar da inexpressiva participação desses orbitais, houve um aumento de 1,71% de elétrons nos orbitais-d do silício graças as etilas. Quanto aos orbitais-p, eles estão na seguinte ordem crescente de energia: $p_z < p_x$ e p_y , com -0,30 eV(p_z) e -0,07 eV(p_x e p_y). Os comprimentos de ligação entre o silício e os nitrogênios são de 1,80 Å.

Entre o sistema da Figura 11 e o da Figura 9(b) observamos na primeira figura a formação da ligação entre o oxigênio 87 com o nitrogênio 85, enquanto a segunda figura apresenta a ligação no carbono meso do anel. Duas hipóteses foram levantadas: a primeira hipótese seria a base utilizada. O sistema da Figura 9(b) tem a base 3-21G, enquanto o sistema da Figura 10(b) a base é 6-31G*. Mas esse mesmo sistema (Figura 11b) foi otimizado com a base 3-21G, não apresentando diferença nos resultados. A segunda hipótese seria a liberdade de escolha que o oxigênio 39 tem em ligar-se a qualquer átomo, seja carbono ou nitrogênio, dentro do anel. O oxigênio 39 possui carga praticamente zero (+0,003), enquanto os carbonos 5, 9, 27 e 28 apresentam cargas -0,18, -0,19, -0,17, -0,20, respectivamente, e os nitrogênios 7, 15, 16 e 17 apresentam cargas -0,83, -0,93, -0,84 e -0,92, respectivamente.

As distâncias atômicas entre o silício 11 e os carbonos meso 5, 9, 27 e 28 otimizados antes da reação com o oxigênio eram de 3,31 Å e a distância entre o silício 11 e os nitrogênios era de 1,81Å. Depois da reação com o oxigênio, observamos a diminuição da distância molecular entre o carbono 9 e o silício 11 para 2,96 Å, o aumento das ligações entre silício 11 e os carbonos 5 e 28 para 3,43 Å e 3,31 Å para silício 11 e carbono 27.

O sistema da Figura 11(b) apresenta a tendência do oxigênio 87 ligar-se ao átomo mais eletronegativo do anel, nitrogênio 85 (carga -0,55). Os carbonos meso apresentam uma carga média de $-0,20 \pm 0,01$, o oxigênio 87 apresenta carga de -0,11, o oxigênio 86 carga de -0,31 e o silício 81 carga de 1,23. Em princípio essa ligação com oxigênio torna o silício mais eletrofílico, iniciando a quebra das

ligações Si - N. Mas não se pode afirmar que o processo é o mesmo que ocorreu na hidrólise.

Figura 11: (a) Octaetilporfirina com oxigênio no início da reação. (b) Formação da ponte entre N₈₅-O₈₇-O₈₆-Si₈₁.

Os comprimentos de ligação entre silício 81 e nitrogênios 82, 83 e 84 são de 1,85 Å. A ligação entre oxigênios 86 e 87 é de 1,53 Å, entre silício e oxigênio 86 é de 1,74 Å e entre nitrogênio 85 com oxigênio 87 de 1,57 Å.

A energia de ligação entre o silício e os oxigênios 86 e 87 e o nitrogênio 85 foi estimada em 18,00 kcal/mol enquanto que o ΔG° foi estimado em -21,30 kcal/mol.

No início da reação (Figura 11(a)), o comprimento de ligação entre os oxigênios é de 1,13 Å, com duas ligações sobre o silício de 1,50 Å e, no fim da reação (Figura 11(b)) vemos a recuperação da ligação entre silício 81 com nitrogênio 83. Segue o esquema da reação entre octaetilporfirinato de silício (IV) e oxigênio (Equação 38):

Continuando com o raciocínio desenvolvido na página 48, podemos observar que a redução do sistema também pode levar ao rompimento da ligação $O_{86}-O_{87}$, no mesmo orbital do porfirinato de silício (IV), o LUMO+3. Mas nesse caso ainda podemos observar que o LUMO +2 também participa para a provável dissociação do oxigênio.

Figura 12: (a) HOMO, (b) LUMO, (c) LUMO+2, (d) LUMO+3 do octaetilporfirinato de silício (IV).

A partir da Equação (38), deu-se continuidade acrescentando duas moléculas de hidrogênio, com o objetivo de retirar a ponte formada pelos oxigênios e mostrar a possível reversibilidade do sistema. Foi calculado que ΔG°_2 da reação (Equação (39), Figura 13) é de -106,68 kcal/mol e o comprimento de ligação entre a água formada e o silício é de 1,80 Å.

Figura 13: Formação de duas moléculas de água, a partir da inserção de duas moléculas de hidrogênio.

A outra molécula diatômica que reagiu com o sistema foi o NO, Figura 14 (Equação 40). A energia de interação entre o sistema porfirínico e o NO foi estimada em 50,00 kcal/mol e o ΔG° foi estimado em -213,35kcal/mol.

Podemos observar um arranjo pentagonal entre as moléculas de Si e NO, com comprimentos de ligação entre oxigênio 86 e nitrogênio 87 com o mesmo valor do comprimento de ligação entre oxigênio 89 e nitrogênio 88, 1,47 Å. Os nitrogênios 87 e 88 fazem dupla ligação e possuem comprimento de ligação de 1,27 Å; já o comprimento de ligação entre Si e oxigênios 86 e 89 é de 1,78 Å.

Nesse sistema, o silício apresenta carga de 1,79, os nitrogênios 83 e 85 apresentam carga de -0,82 e os nitrogênios 82 e 84 apresentam carga de -0,88. Os oxigênios 86 e 89 apresentaram cargas de -0,50 e os nitrogênios 87 e 88 apresentam cargas de 0,05.

Quanto ao tipo de ligação entre o silício e os nitrogênios, podemos verificar que os orbitais-d do silício não foram ativados. A configuração eletrônica desse silício é $1s^{1,99}$, $2s^{1,99}$ $p^{5,97}$, $3s^{0,74}$ $p_x^{0,40}$ $p_y^{0,40}$ $p_z^{0,44}$. As energias dos orbitais de valência foram medidas e colocadas na seguinte ordem crescente: p_z e $p_y < p_x$ com os seguintes valores -3,95 eV(p_z e p_y) e -0,13 eV(p_x).

Figura 14: Octaetilporfirinato de silício (IV) reagindo com duas moléculas de NO.

Estudou-se também a influência de grupos doadores de elétrons no carbono meso do sistema. Nesse caso, foram colocadas quatro hidroxilas com o objetivo de verificação dos parâmetros termodinâmicos do sistema. Dentro desse contexto, foi feita primeiramente a simulação entre o complexo porfirínico com o oxigênio (Figura 15), observando-se a formação da ligação em forma de ponte. O comprimento de ligação entre os oxigênios é de 1,35 Å, entre o silício e os nitrogênios do macrociclo é de $1,86 \pm 3,00 \text{ Å}$, entre o silício e oxigênio 91 de 1,80 Å e entre o oxigênio 90 e o nitrogênio 79 de 1,65 Å. Quando comparamos com o octaetilporfirinato de silício (IV) (Figura 11), podemos observar a diminuição entre a ligação 90 e 91, e o aumento entre as ligações 77 e 91, 79 e 90, 77 e 78, 77 e

79, 77 e 80, 77 e 81, indicando que a inserção das hidroxilas para a reação com oxigênio enfraquece a energia de ligação das espécies envolvidas. De fato, a energia de ligação estimada para esse sistema é de 10,89 kcal/mol e o mesmo fenômeno é observado para a energia de Gibbs, diminuindo de -21,30 kcal/mol para -12,55 kcal/mol.

Figura 15: Octaetilporfirinato de silício (IV) e as quatro hidroxilas nos carbonos meso, e a reação com oxigênio.

Foi dada continuidade ao sistema acima, observando-se a formação de duas moléculas de água (Figura 17), sendo que uma delas está coordenada com o silício, semelhante ao sistema da Figura 13. A presença das hidroxilas no carbono meso enfraquece a interação entre a água e o silício, pois o comprimento

de ligação entre as duas espécies aumenta para 1,87 Å. A reação continua sendo espontânea com a significativa diminuição da energia livre de Gibbs -81,58 kcal/mol, quando comparada ao sistema da Figura 13. A carga sobre o silício é de 1,84 e todos os nitrogênios do anel apresentam carga média de $-0,96 \pm 0,01$.

A reação com NO (Figura 16) mostra-se espontânea, pois o $\Delta G^\circ = -144,33$ kcal/mol e a energia de ligação estimada é de 40,00 kcal/mol. O comprimento de ligação entre o silício 77 e o nitrogênio 91 é de 1,91 Å.

Figura 16: Octaetilporfirinato de silício (IV) e as quatro hidroxilas nos carbonos meso, e a reação com NO.

Ainda para nos aproximarmos de um sistema real, um átomo de cloro foi adicionado ao sistema como contra-íon. Duas reações foram continuadas a partir disso: a primeira é a reação com o oxigênio. O objetivo seria saber se aqueles

oxigênios presos no complexo saíam, na forma de água, se duas moléculas de hidrogênio reagissem com os oxigênios 86 e 87 (Figura 17).

A energia de ligação estimada entre o sistema e a molécula de oxigênio foi de 23,00 kcal/mol, o ΔG° estimado para essa reação foi de -25,10 kcal/mol. Quando foram adicionados os hidrogênios, observou-se a formação de duas moléculas de água. Uma ligada ao silício e outra fazendo “ponte” de hidrogênio com aquela água ligada ao silício. Foi estimado o ΔG°_2 para a reação da formação da água em -62,75 kcal/mol, mas a energia de ligação não. Ambas reações com oxigênio e posteriormente a formação da água não rompe a ligação silício-nitrogênio do anel, mantendo comprimento de ligação em 1,90Å.

A segunda foi otimizar o sistema com uma molécula de NO, com o objetivo de observar a formação de uma ligação na forma de ponte com o silício, como ocorreu com os oxigênios 86 e 87. Octaetilporfirinato de silício (IV) não foi otimizado porque não houve convergência nos cálculos. Se aquela hipótese fosse confirmada, o próximo passo seria a reação com três moléculas de hidrogênio, visando a formação de amônia e água.

O segundo sistema com uma molécula de NO foi otimizado (Figura 18) e não observamos a formação em forma de ponte da molécula em questão. Aqui, quando aproximamos o sistema à realidade colocando o contra-íon cloro, não há a participação do silício na reação. Esse resultado sugere a impossibilidade do silício como catalisador dessa reação na presença de NO e com a adição de quatro hidroxilas nos carbonos meso.

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.

O nitrogênio 92 apresentou carga de 0,16 e o oxigênio 91 carga de -0,34. O silício apresenta carga de 1,79 e os nitrogênios 78-81 apresentaram cargas semelhantes de $-0,94 \pm 0,01$. A energia de ligação entre o complexo estudado e uma molécula de NO foi estimada em 79,60 kcal/mol e o ΔG foi estimado em -200,80 kcal/mol.

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 coordenado com NO; (c) HOMO visto sobre a molécula do cloro octaetilporfirinato de silício (IV) coordenado com NO.

A partir daí, o sistema foi otimizado com três moléculas de hidrogênio e o resultado foi satisfatório. Sugere-se, então, a formação de água e amônio (Figura 19) com a participação do silício. Nesse caso, o ΔG°_2 estimado foi de -219,63 kcal/mol, mas a energia de ligação entre o silício 77 e oxigênio 91 não foi estimada; porém a distância entre eles é de 2,18 Å. A ordem de ligação entre esses dois elementos analisados através do NBO mostrou-se inferior a 0,3, o que significa uma fraca interação. O mesmo pode ser dito em relação aos nitrogênios 79 e 92 (2,41Å).

Nesse sistema o silício possui carga de 1,81 e os nitrogênios 78, 79, 80 e 81 possuem cargas de -0,94, -0,74, -0,97 e -0,99, respectivamente.

Figura 19: Cloro octaetilporfirinato de silício (IV) + NO, que reagiu com três moléculas de hidrogênio formando água e amônio.

Na Tabela 7, encontramos os valores termodinâmicos estudados. Os dois primeiros sistemas não foram dados continuidade nas reações porque eles podem sofrer hidrólise.

Tabela 7: Sistemas porfirínicos estudados e os respectivos valores de energia de Gibbs, entalpia, constantes de equilíbrio a 298,15K , 1 atm e energia de ligação (E.L)

Sistemas	R	C.Meso	M.D.	ΔG°_1 (Kcal/mol)	ΔH_1 (Kcal/mol)	E.L. (Kcal/mol)	ΔG°_2 (Kcal/mol)	ΔH_2 (Kcal/mol)	K_{eq1} e K_{eq2}
PORFSi	H	H	O ₂	-0,16	-11,79	11,59	-	-	1,31
PORFSi	H	H	NO	-96,17	-107,03	25,40	-	-	5,16x10 ⁷⁰
PORFSi	C ₂ H ₅	H	O ₂	-21,30	-18,83	18,00	-106,68	-103,36	4,60x10 ¹⁵ **
PORFSi	C ₂ H ₅	OH	O ₂	-12,55	-11,03	10,89	-81,58	-79,17	1,70x10 ⁹ e 9,70x10 ⁵⁹
PORFSi	C ₂ H ₅	OH	NO	-144,33	-142,21	40,00	-163,15	-161,91	**
PORFSi	C ₂ H ₅	H	2NO	-213,35	-210,01	50,00	-	-	**
PORFSi2Cl	C ₂ H ₅	H	O ₂	-21,68	-21,02	-21,96	-52,51	-52,00	8,73x10 ¹⁵ e 4,08x10 ³⁸
PORFSi2Cl	C ₂ H ₅	H	NO	-82,96	-82,03	-81,58	-	-	1,00x10 ⁶¹
PORF-Si-2Cl	C ₂ H ₅	OH	O ₂	-25,10	-23,35	47,36	-62,75	-61,08	2,90x10 ¹⁸ e 1,40x10 ⁴⁶
PORFSi2Cl	C ₂ H ₅	OH	NO	-200,80	-198,01	79,60	-219,63	-217,25	**

** K_{eq1} e K_{eq2} : $\Delta G^{\circ} = -1,36 \log K_{eq}$

Um paralelo importante com o sistema apresentado na Figura 19 é a porfirina de Ferro(II) e o NO ligado ao sistema para formar (NO⁺)Fe(II)P (P=diânion porfirinato) que pode ser eletroreduzido a (NO)Fe(II)P e, posteriormente, sofrer eletroredução para gerar NH₃⁽²¹⁾. O ferro tetraaquil porfirina (N-metil-2-piridil porfirina) – Figura 20 - possui um grande potencial de redução de NO à amônia por dois motivos⁽²¹⁾:

- a) Os grupos N-metil-piridil (grupo retirante de elétrons) ligados nos carbonos meso do anel porfirínico, tem um forte efeito no ligante axial (sobre o ferro) e no potencial redox do ferro coordenado no anel;
- b) A retrodoação do NO sobre o ferro.

Figura 20: Ferro tetraalquil porfirina (N-metil-2-piridil porfirina).

Semelhantes nos resultados (a formação final de amônia), mas diferentes no mecanismo de formação. De um lado o ferro que tem um papel ativo na formação de um intermediário estável (NO^+); do outro o silício (IV) que não participa da reação, só o anel formando NO.

Além das moléculas diatômicas já mencionadas, as moléculas de hidrogênio e monóxido de carbono também foram investigadas. Quando aproximamos as moléculas de CO e H_2 , verifica-se que os orbitais do sistema e

das moléculas não estão em fase, criando uma repulsão entre o sistema e as moléculas diatômicas.

Em comum, as moléculas de NO (Figura 21(a)) e O₂ (Figura 21(b)) são paramagnéticas, possuindo 1 e 2 elétrons desemparelhados respectivamente, enquanto o CO (Figura 21(c)) e o H₂ (Figura 21(d)) são moléculas diamagnéticas. Em geral, porfirinato mais silício comporta-se como um captor de moléculas paramagnéticas.

Figura 21: Configurações eletrônicas das espécies envolvidas. (a) e (b) moléculas paramagnéticas e (c) e (d) moléculas diamagnéticas.

3.5. LABILIDADE

O estudo da labilidade dos compostos de porfirinato de silício (IV) é de fundamental importância no que se refere ao sucesso e ao fracasso da atividade catalítica desses compostos. Na prática, os porfirinatos de silício (IV) apresentam, obrigatoriamente, contra-íons sendo o mais comum o cloreto.

Como já mencionado no Capítulo 1, os ácidos duros reagem com bases duras e bases moles com ácidos moles. De fato, Si^{+4} é considerado ácido duro, porém nos sistemas estudados até aqui não houve confronto entre as moléculas diatômicas consideradas bases duras. Como saber qual molécula diatômica é mais dura que a outra? Por exemplo, num sistema real onde as porfirinas possuem dois cloretos como contra-íons, como saber qual molécula entraria no lugar de um dos cloretos? Entre O_2 , H_2O ou NO , quem é a molécula mais dura? Abaixo, a lista em ordem decrescente da ordem de dureza e moleza das moléculas estudadas.

+ Duro $\text{H}_2\text{O} > \text{NH}_4^+ \approx \text{NH}_3 > \text{O}_2 > \text{NO} > \text{Cl}^-$ + mole	(Moléculas Duras)
+ Duro H_2 , CO + mole	(Moléculas Moles)

Imaginemos a seguinte hipótese: dicloro octaetilporfirinato de silício (IV) num meio reacional onde se encontra água e NO , admitindo-se que um dos cloretos do octaetilporfirinato está, de alguma forma, impedido de reagir. Temos três espécies concorrentes, o cloreto, NO e a água. Pela listagem acima, a água substituiria o cloreto, mas a interação não seria muito forte, conforme já visto.

Como os sistemas são exotérmicos, talvez o aumento da temperatura de reação faça a água sair para a entrada do NO.

Adicionando hidrogênio ao sistema, vamos imaginar a formação amônio e água que são mais “duros” do que o cloreto. Logo, é de se esperar que o sistema seja regenerado também variando-se a temperatura reacional. Nesse sentido podemos observar na Figura 19, onde sugere-se a formação de NH_4^+ e H_2O , que a água tem maior interação com o silício que o íon amônio.

3.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gouterman, M.; Schwartz, F.P.; Smith, P.D.; Dolphin, D. **J.Chem.Phys.** 59, 676-690, 1973.
- [2] Kadish, K.M.; Xu, Q.Y.; Barbe, J.; Guillard, R. **Inorg.Chem.** 27, 1191-1198, 1988.
- [3] Marriot, P.J.; Gill, P.J.; Eglington, G. **J. Chromatogr.** 249, 291-310, 1982.
- [4] Hammer, B.; Scheffler, M.; **Rev.Lett.**74, 3487, 1995.
- [5] Hammer, B.; Scheffler, M.; Jacobsen, K.W.; Norskov, J.K. **Phys.Rev.Lett.** 73, 1400, 1994.
- [6] Hammer, B.; Norskov, J.K. **Nature** 376, 238, 1995.
- [7] Hammer, B. Norskov, J.K. **Surf. Sci.** 343, 211, 1995.
- [8] Frish, M.J. et al. Gaussian03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

- [9] Hehenberg, P.; Kohn, W. **Phys.Rev.** 136, B864, 1964.
- [10] Kohn,W.; Sham, L.**J.Phys.Rev.**140, A1133, 1965.
- [11] Parr, R.G.; Yang, W. **Density Functional Theory of atoms and molecules.** Oxford Univ.Press, 1989.
- [12] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. **Phys.Rev.B.** 37,785, 1988.
- [13] Becke, A.D.**J. Chem.Phys.** 98, 5648, 1993.
- [14] Zheng, Jian-Yu; Konish, K.; Aida, T. **Inorg. Chem.** 37, 2591-2594, 1998.
- [15] Kane, K.M.; Lemke, F.R.; Petersen, J.L.**Inor.Chem.** 34, 4085-4091, 1995.
- [16] Kane, K.M.; Lorenz, C.R.; Heilman, D.M.; Lemke, F.R. *Inor.Chem.* 37, 669-673, 1998.
- [17] van Leuwen, Piet W.N.M.; Morokuma, Keiji; van Lenthe, Joop; **Theoretical Aspects of Homogeneous Catalysis.Applications of *ab initio* molecular orbital theory.** Kluwer Academic Publishers, Volume 18, p.197-214, 2005.
- [18] Zwaans, R.; van Lenthe, J.H.; den Boer, D.H.W. **J. Mol.Structure (Theochem)**, 367, 15-24, 1996.
- [19] Wang, B. **J.Power Sources** 2005.
- [20] Motlagh, M.K.; Noroozifar, M.; Ghaemi, A.; Safari, N.; **J. Electroanal. Chem.**, 565, 115-120, 2004.
- [21] Chen, S.M.; Su, Y.O. **J. Electroanal. Chem**, 280, 189-194, 1990.
- .

4. CONCLUSÕES

Sem dúvida estamos vivenciando um momento singular na história do planeta Terra. A demanda de energia eleva muito o consumo de combustíveis fósseis, gerando quantidades exorbitantes de poluentes na atmosfera, agravando o efeito estufa e ameaçando a vida no nosso planeta. Por isso, a necessidade incessante e, por que não dizer, desesperadora em encontrarmos alternativas a essas fontes poluentes de energia. Os catalisadores fazem parte dessa cruzada científica em encontrar fontes viáveis de energia, principalmente se considerarmos que as células a combustível são uma promissora fonte de energia alternativa aos combustíveis fósseis, mas ainda estão em forte desenvolvimento. Infelizmente, os catalisadores utilizados nesses sistemas são à base de metais de transição nobres, cujas principais características são os elevados custos e escassez na natureza. Além do envenenamento por CO.

Outra tendência a ser explorada, é a transformação de um resíduo químico (NO) numa matéria prima utilizada na fabricação de fertilizantes, a amônia. Então, a pesquisa em catálise torna-se um caminho fascinante na resolução de problemas que afetam a todos nós: a demanda crescente de energia e alimentos.

Uma ferramenta importantíssima na investigação das reações químicas é a mecânica quântica aplicada à química. Nesse caso programas poderosos, como o Gaussian 03 utilizado nesse trabalho, são de fundamental importância para (quem sabe) abrir um caminho promissor na investigação das catálises com porfirinas.

Sendo assim, os resultados aqui apresentados devem ser encarados de forma otimista. Primeiramente porque os materiais simulados são relativamente

fáceis de serem obtidos. As porfirinas são muito conhecidas e o elemento silício é muito abundante. O grande inconveniente são as condições experimentais na hora da síntese desses compostos. Em geral a inserção do silício no anel deve ser feita na ausência de umidade. Outro problema está no fato dos compostos de silício necessários à reação, serem importados. Por isso, uma investigação teórica é o primeiro passo na síntese desses compostos. Até mesmo porque, não se sabia que esses porfirinatos possuíam tendências catalíticas com o oxigênio, até serem feitos esses cálculos. Já com o NO, observa-se uma tendência de irrelevância, ou seja, não é necessária a presença de silício inserido no anel porfirínico. A própria porfirina mostra-se com um potencial catalítico na redução de NO em NH_3 , evidenciado quando observamos a disposição do orbital LUMO sobre o anel. Um potencial que, até esse momento, está começando a ser explorado com o surgimento de patentes para esse tipo de reação.

A questão a ser respondida aqui é: por que utilizar porfirinatos de silício, uma vez que os porfirinatos de ferro ou cobalto são tão mais fáceis de manusear e apresentam uma resposta catalítica bem definida nas reações de redução de oxigênio e óxido de nitrogênio? Mesmo que cheguemos à conclusão que esses porfirinatos de silício (IV), estudados nesse trabalho, não apresentem atividade catalítica que justifique as suas sínteses em massa, não podemos perder o foco e a esperança que algum dia encontraremos o que estamos procurando, dentro ou fora do contexto das porfirinas. Ou então, podemos continuar trabalhando no convencional. Afinal de contas, como disse um grande pesquisador do IQSC uma vez: *"se a sua idéia fosse boa, com certeza alguém já teria feito antes"*.