

Síntese da Amônia Catálise e Mecanismos

Ataulpa Braga
Bl. 5 sup. - sala 552
e-mail: ataualpa@iq.usp.br
Liane Rossi
Bl. 8 inf. - sala
e-mail: lrossi@iq.usp.br
Pedro Vidinha
Bl. 8 inf. - sala
e-mail: pvidinha@iq.usp.br



Síntese de Amônia

Mecanismos: grandes grupos

- Heterogêneo
- Homogêneo
- Biológico
- Eletroquímico

Objetivos gerais de todos os mecanismos

- Dissociação e hidrogenação de N₂

Haber-Bosh, o primeiro processo importante industrialmente e, também, foi o primeiro mecanismo a ser extensivamente estudado.



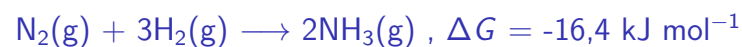
Pergunta óbvia: Por que N₂ se mostra tão inerte?

Razão termodinâmica?

- Como comentado anteriormente, a entalpia de dissociação da ligação tripla do N₂ é de 941 kJ mol⁻¹. Para efeito de comparação, o alquino apresenta um valor de 962 kJ mol⁻¹ e apresenta um grande número de reações a temperatura ambiente. Por quê?
- O rompimento da primeira ligação no dinitrogênio é de 410 kJ mol⁻¹ (quase metade do total) enquanto o acetileno consome 222 kJ mol⁻¹ (1/3 do total).
- Conclusão: Começar a reação com N₂ não é termodinamicamente fácil.



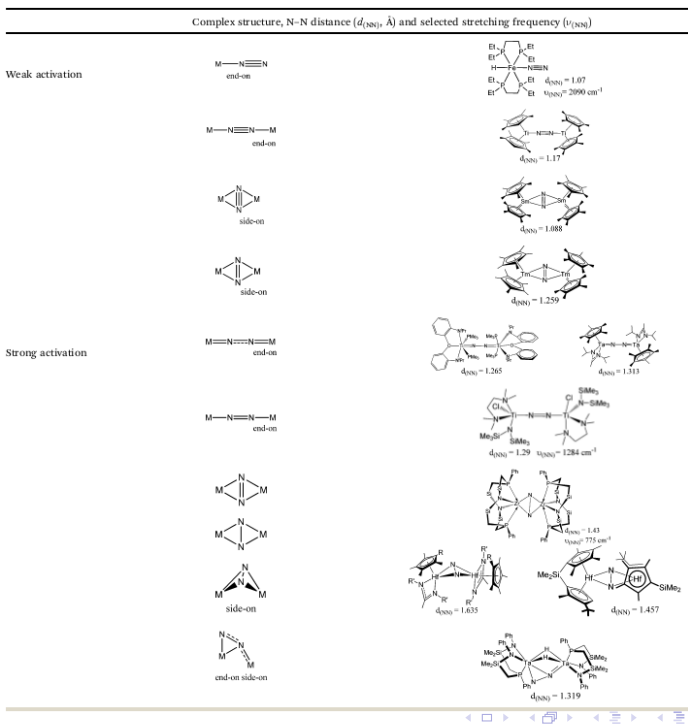
Propriedades moleculares do N₂



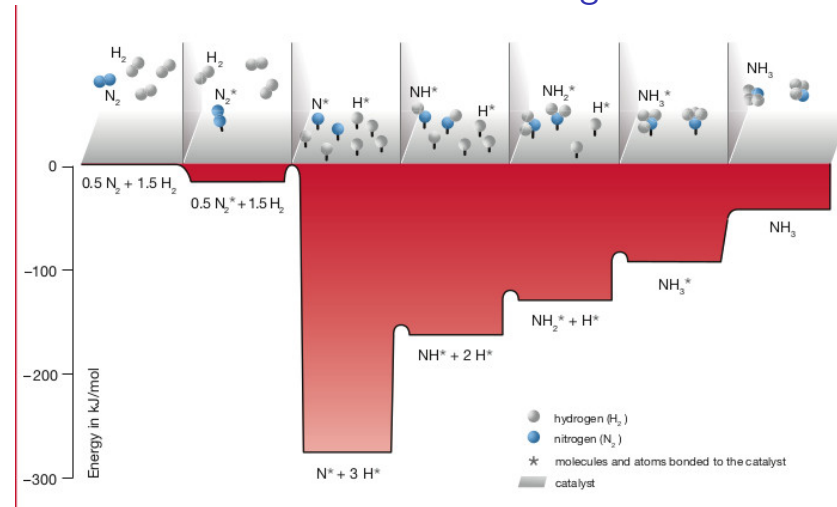
	AP (kJ/mol)	AE (eV)	PI (eV)	Homo-Lumo (eV)
N ₂	493,8	-1,903	15,841	10,82
NH ₃	853,6	-2,302	10,83	7,75
H ₂ C ₂	641,4	-1,435	11,28	8,47
CO	594,0	1,283	14,23	9,34
CH ₄	543,5	1,906	14,18	11,20

- N₂: Difícil de ser dissociado/hidrogenado: não quer prótons e é difícil para excitar elétrons.
- Possível solução (também óbvia) ? Usar metal de transição como catalisador.
- Retrodoação: d-p, densidade eletrônica do metal para o LUMO do N₂.



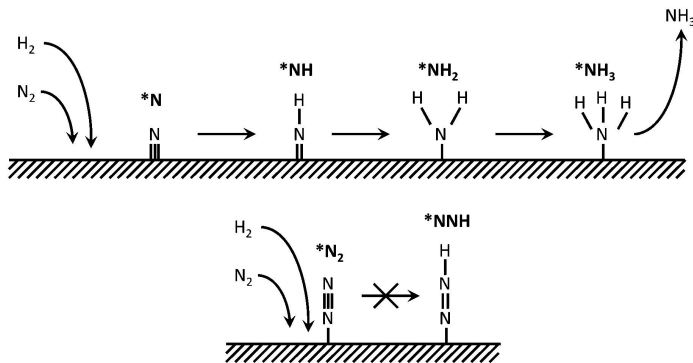


Haber-Bosch: Perfil energético



- Etapa limitante? Por quê T e P tão altas?
- Fe(111) é mais ativa que 100 ou 110
- Dopagem com metais alcalinos (fonte de e⁻)
- Não existe H₂ adsorvido.

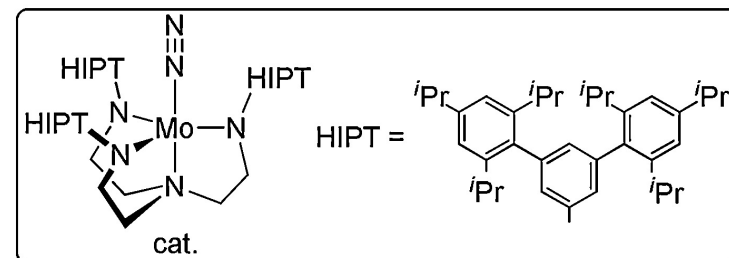
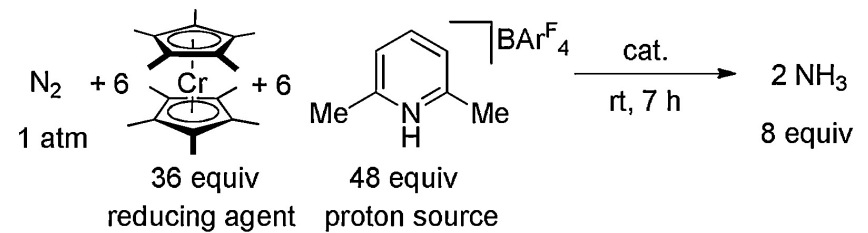
Haber-Bosch (300-550°C, 100-300 atm)



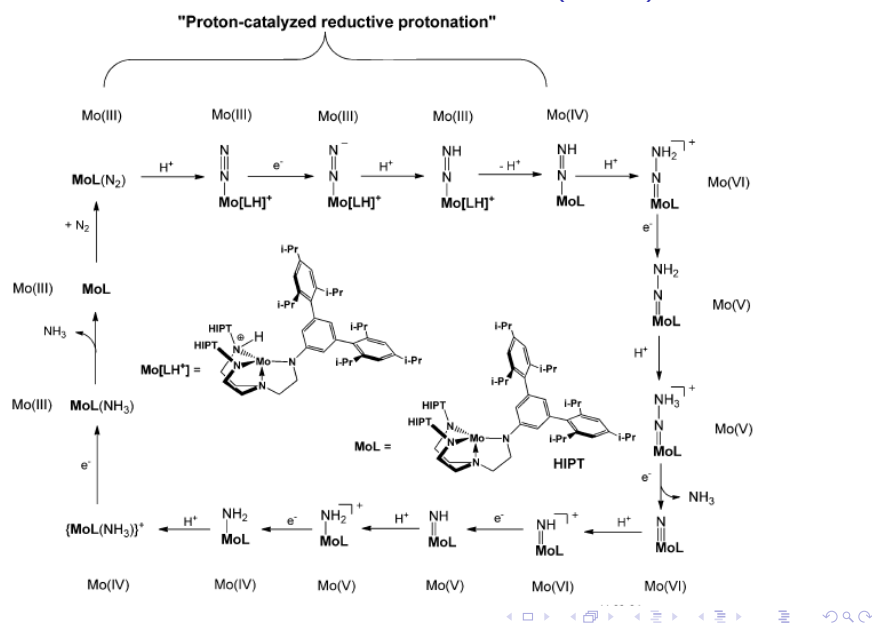
- Quimioadsorção dissociativa de H₂ e N₂ formando H e N.
- Recombinação do H e N para formar NH → NH₂ → NH₃.
- Desorção

Catálise Homogênea:

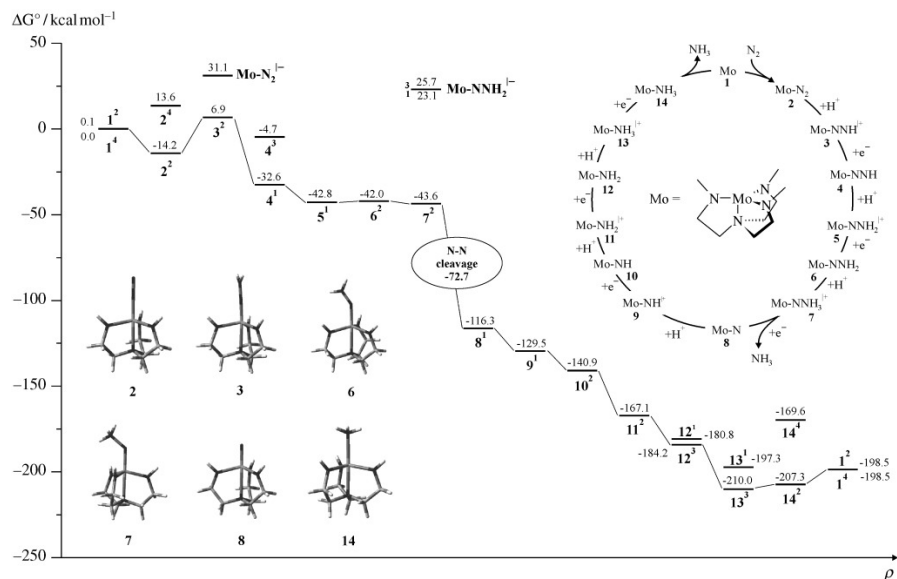
Processo Yandulov-Schrock (2003)



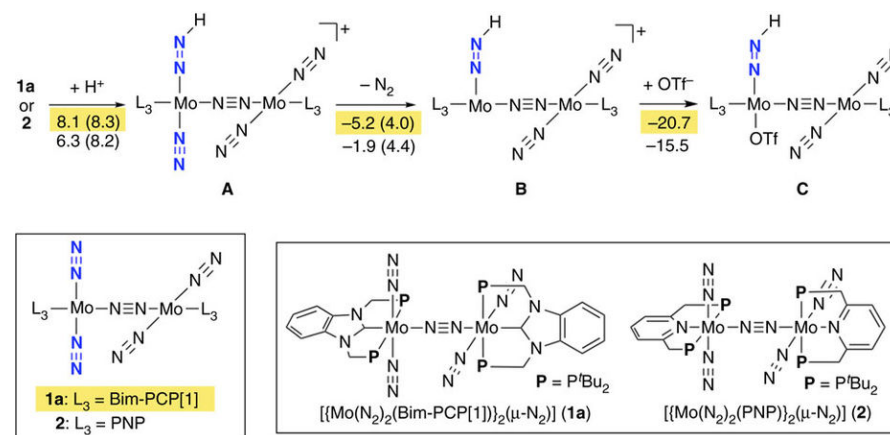
Catálise Homogênea: Processo Yandulov-Schrock (2003)



Perfil Yandulov-Schrock

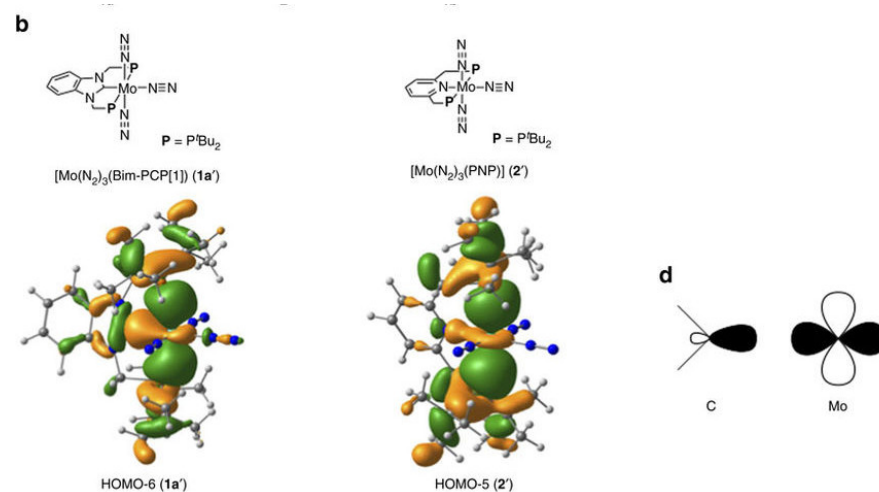


Catalisadores derivados da proposta de Yandulov-Schrock: Ligante

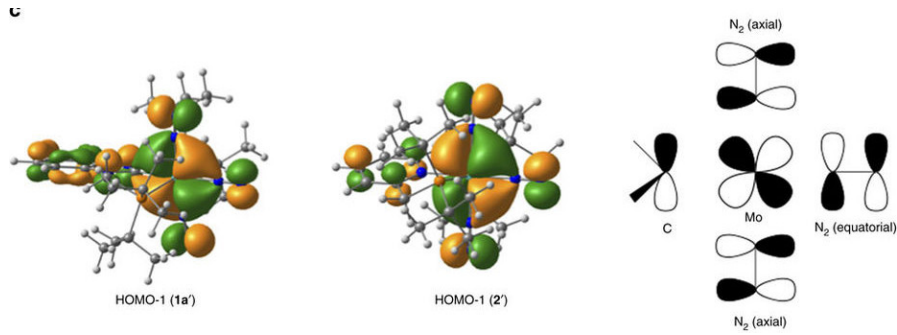


Nature Communications, 8, 14874 (2017)

Catalisadores derivados da proposta de Yandulov-Schrock



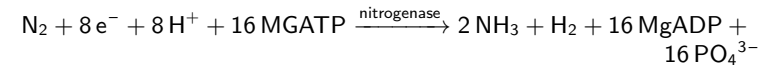
Doação e retrodoação



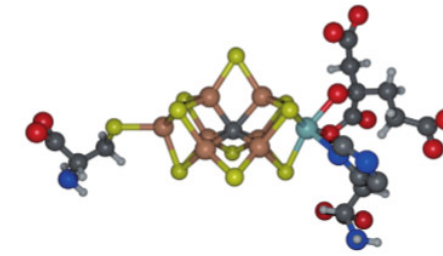
Biocatálise: nitrogenase

Enzimas

- Enzimas nitrogenase quebram as triplas no N₂ em temperatura ambiente.
- O cluster [Fe₄S₄] é o responsável pela fixação do N₂, e a proteína FeMo a mais comum.
- Processo consome 8 e⁻, 8 H⁺ e 16 ATP's.

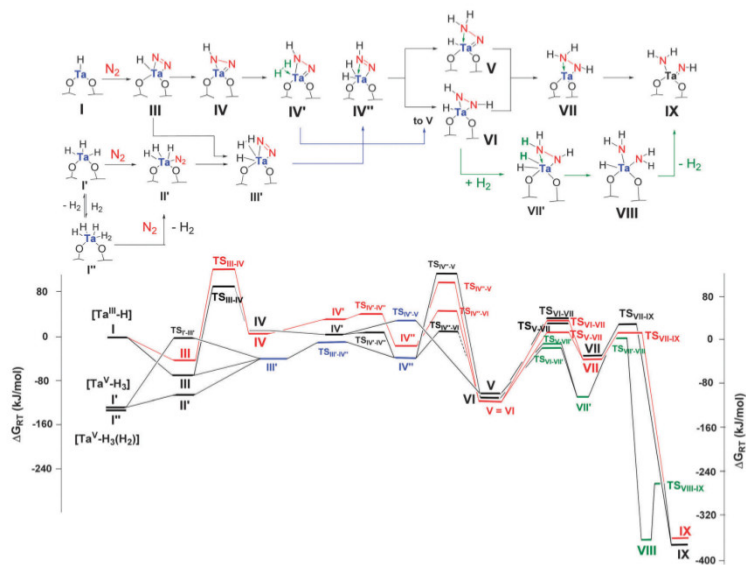


FeMocofator

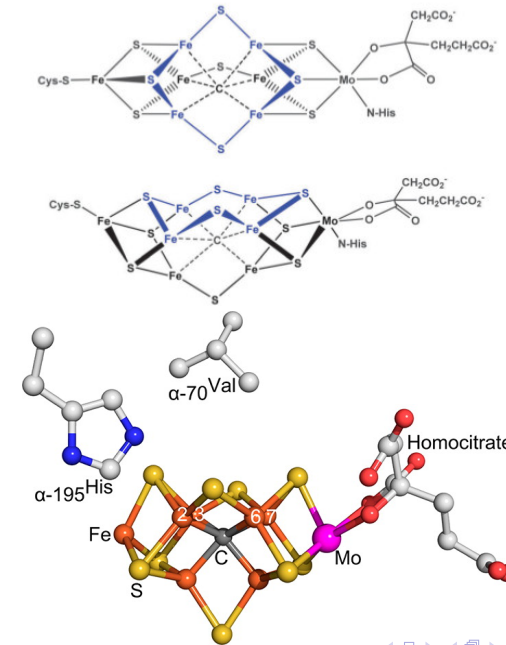


Fe₄S₄ cluster que “recebe” o N₂

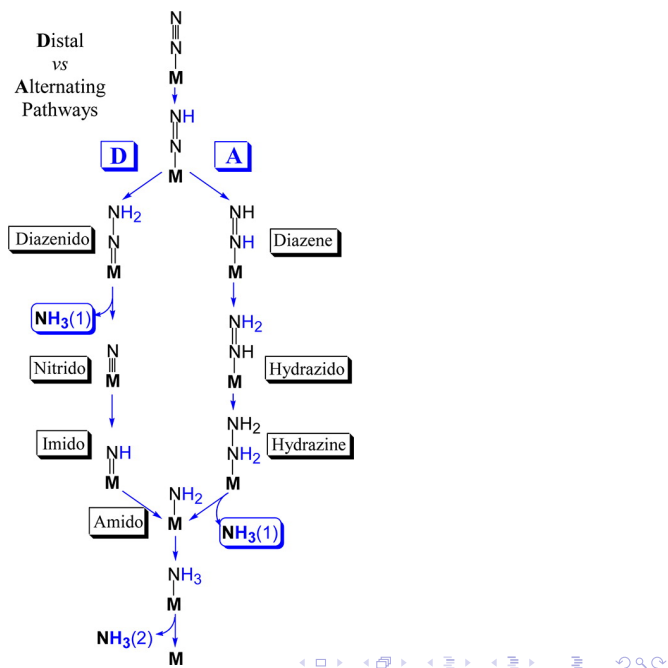
Complexos de Ta(III) e Ta(V) suportados Science, 2007, 317, 1056



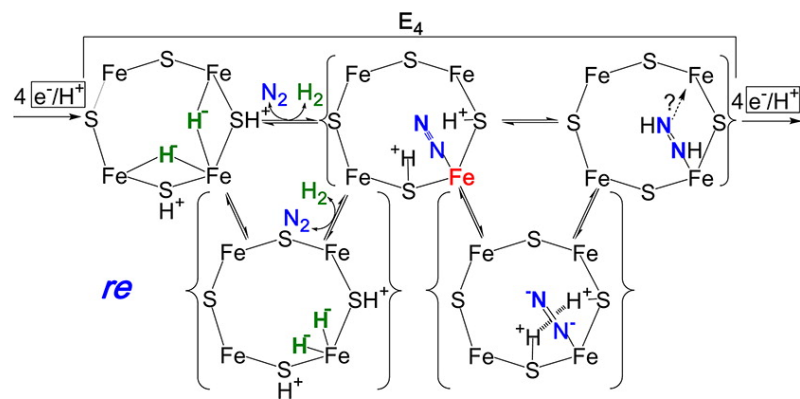
FeMoco



FeMoco: caminhos alternativos



FeMoco



Acc. Chem. Res., 2013, 46 (2), pp 587–595