



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

RIDUZIONE FOTOINDOTTA DI BIOSSIDO DI CARBONIO CATALIZZATA DA FERRO-  
PORFIRINE

Relatore: Prof. Andrea Sartorel

Laureando: Giacomo Speghini

1187593

Anno Accademico: 2022/2023



# INDICE

1. Le cause del cambiamento climatico e i problemi derivati	5
2. Riduzione della CO <sub>2</sub>	7
3. Fotosensibilizzatori e donatori sacrificali	8
4. Catalizzatori di porfirine di ferro	9
4.1. Introduzione e concetti generali	9
4.2. Tetrafenilporfirine di ferro	9
5. Sistemi fotocatalizzati	10
5.1. Riduzione della CO <sub>2</sub> fotocatalizzata da porfirine di ferro con Ir(ppy) <sub>3</sub>	10
5.1.1. Studio del processo	10
5.1.2. Considerazioni sul meccanismo	13
5.2. Riduzione della CO <sub>2</sub> fotocatalizzata da porfirine di ferro con Phen <sub>2</sub>	14
5.2.1. Studio del processo	14
5.2.2. Considerazioni sul ciclo catalitico	17
5.3. Riduzione della CO <sub>2</sub> fotocatalizzata da quaterpiridina di ferro con C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	18
6. Conclusioni	19
Bibliografia	20



# 1. LE CAUSE DEL CAMBIAMENTO CLIMATICO E I PROBLEMI DERIVATI

Il biossido carbonio è un gas incolore e inodore che svolge un ruolo fondamentale nell'atmosfera terrestre e nel ciclo globale del carbonio. Composto da un atomo di carbonio e due atomi di ossigeno, il biossido di carbonio è una componente vitale per la vita come la conosciamo, poiché funge sia da partecipante cruciale nella fotosintesi, sia da importante gas serra, regolando la temperatura della Terra.

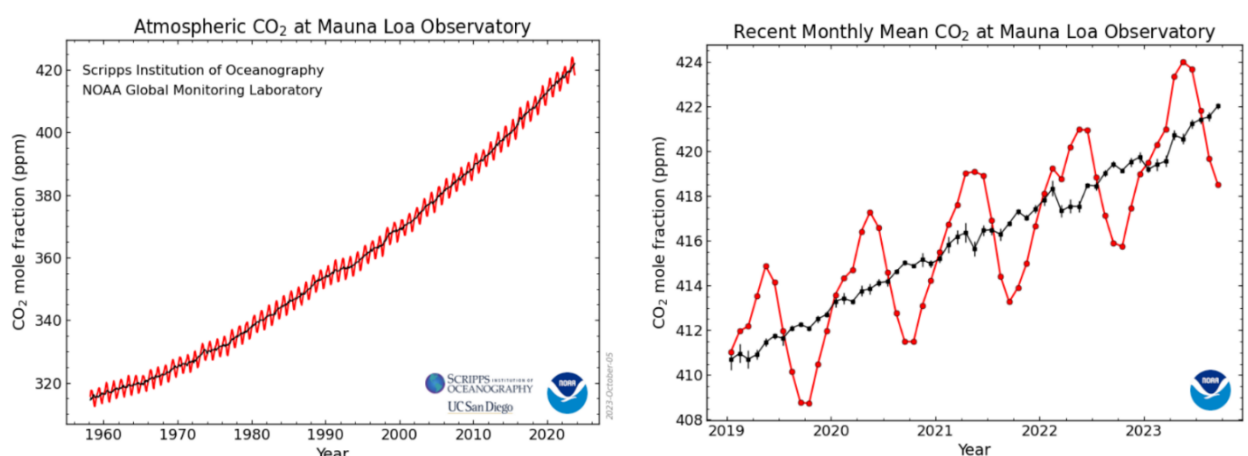


Figura 1.<sup>(1)</sup> A sinistra: Aumento della concentrazione di biossido di carbonio dal 1960 al 2020. A destra: Aumento della concentrazione di biossido di carbonio dal 2019 al 2023.

Sebbene la sua presenza sia essenziale per il mantenimento di un clima abitabile, la crescente concentrazione di CO<sub>2</sub> [Figura 1] dovuta alle attività umane, come la combustione di combustibili fossili, ha sollevato preoccupazioni circa il suo impatto sul cambiamento climatico globale e sull'ambiente. Il ruolo di questo composto nei processi biologici e ambientali sottolinea l'importanza di comprendere e gestire i livelli di anidride carbonica per garantire un pianeta sostenibile ed equilibrato.

L'aumento della sua concentrazione ha in particolar modo influenzato estensivamente il fenomeno dell'effetto serra, causando un progressivo aumento della temperatura terrestre. Va precisato che l'effetto serra è un fenomeno naturale dovuto all'assorbimento dell'energia riflessa dalla superficie terrestre da parte di diversi gas, definiti "gas serra", che compongono la nostra atmosfera come vapore acqueo, metano, N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>.

Se si parla, invece, di gas serra in un contesto di cambiamento climatico, si va a sottolineare l'incremento di CO<sub>2</sub>, metano, N<sub>2</sub>O, Idroclorofluorocarburi (HCFC), idrofluorocarburi (HFC) e

ozono, dovuto all'industrializzazione e al progresso tecnologico degli ultimi anni. Il programma Global Atmosphere Watch si occupa di tenere sotto controllo la distribuzione di questi gas. In [Figura 2] si può vedere la percentuale relativa di ogni gas serra.

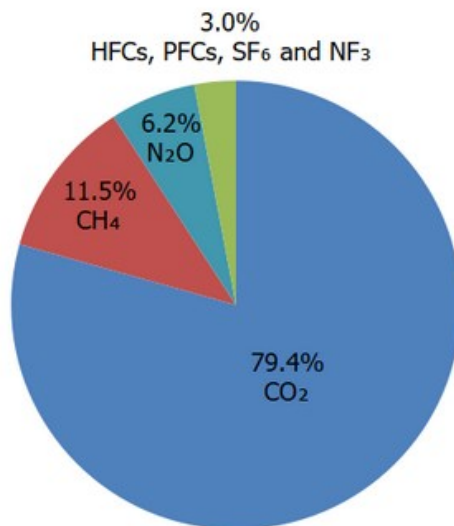


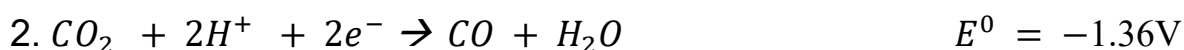
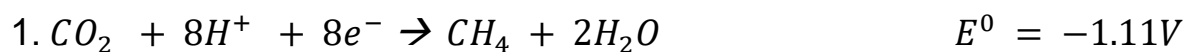
Figura 2. <sup>(2)</sup> Percentuali dei gas: 79,4% di CO<sub>2</sub>: la fonte principale di questo gas sono i combustibili fossili, i rifiuti solidi e il prodotto di alcune reazioni chimiche. 11,5% di CH<sub>4</sub>: principalmente emesso in atmosfera durante la produzione e il trasporto di carbone, gas naturali e olio. Importante è, inoltre, l'impatto dell'allevamento e dell'agricoltura. 6,2% di N<sub>2</sub>O: prodotto durante l'agricoltura e le attività industriali nonché durante il trattamento delle acque reflue. 3 % di HFCs, PFCs, SF<sub>6</sub> e NF<sub>6</sub>: sono potenti gas serra che vengono emessi da moltissime attività industriali.

Le conseguenze dell'aumento dell'effetto serra diventano sempre più evidenti, sia nell'innalzamento della temperatura terrestre sia nel cambiamento del clima, che presenta eventi meteorologici estremi più frequenti e gravi ed è osservabile anche nell'innalzamento del livello del mare. Comprendere la complessità dei gas serra e il loro impatto sul clima è fondamentale per affrontare le sfide poste dal cambiamento climatico. Gli sforzi per mitigare questi effetti coinvolgono iniziative globali per ridurre le emissioni, passare a fonti energetiche sostenibili e implementare strategie di adattamento in grado di far fronte ad un clima che cambia. In questo contesto, esplorare le caratteristiche e le implicazioni dei gas serra diventa fondamentale per favorire un futuro sostenibile per il nostro pianeta. Il pericolo derivato da questi avvenimenti ha incentivato la ricerca di nuove tecnologie in grado di ridurre l'impatto ambientale, andando a diminuire la produzione di biossido di carbonio emesso nell'atmosfera.

## 2. RIDUZIONE DELLA CO<sub>2</sub>

La riduzione del biossido di carbonio è un processo che viene studiato da un decennio, ma che continua a essere fonte di interesse scientifico in quanto risulta essere una possibilità per ridurre l'effetto serra; inoltre, il biossido di carbonio, può essere sfruttato per la sintesi di carburanti o reagenti.

Nelle reazioni 1-3 troviamo i potenziali redox standard (vs Normal Hydrogen Electrode (NHE), in N,N-dimetilformammide (DMF) )<sup>(3)</sup> per le reazioni di riduzione del biossido di carbonio:



Affinché avvengano queste reazioni, è necessario costruire un sistema che sia in grado di raggiungere il potenziale corrispondente, ad esempio, attraverso l'utilizzo della fotocatalisi. Con fotocatalisi si definiscono i processi in cui le reazioni chimiche avvengono grazie all'energia fornita da onde elettromagnetiche nello spettro ottico. Nelle reazioni considerate vengono utilizzati dei catalizzatori contenenti metalli di transizione, i quali formano il centro metallico di complessi porfirinici o piridinici, che possono essere accoppiati a dei fotosensibilizzatori e a dei donatori sacrificali.

### 3. FOTOSENSIBILIZZATORI E DONATORI SACRIFICALI

I fotosensibilizzatori sono molecole in grado di trasferire elettroni dopo aver assorbito onde elettromagnetiche nello spettro ottico. Questi composti, affinché possano essere utilizzati in reazioni di riduzione del biossido di carbonio fotocatalizzate, devono possedere un potenziale standard sufficientemente negativo per permettere la reazione. Esempi di fotocatalizzatori utilizzati sono  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ , Phen1 e Phen2 [Figure 3-5]. Tutti questi possiedono un potenziale standard sufficiente ( $E^0(2\text{Phen1}^{2+}/3\text{Phen1}^+) = -2.09 \text{ V}$ ,  $E^0(2\text{Phen2}^{2+}/3\text{Phen2}^+) = -2.20 \text{ V}$ ,  $E^0(\text{Ir(IV)}/3\text{Ir(III)}^*) = -2.13 \text{ V}$ , tutte vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) a ridurre l'addotto catalizzatore- $\text{CO}_2$ .

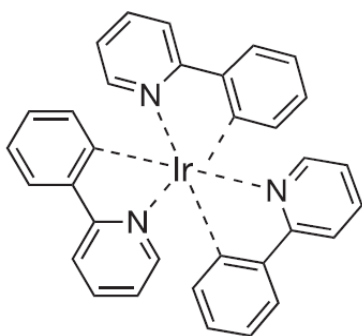


Figura 3. <sup>(4)</sup>  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$

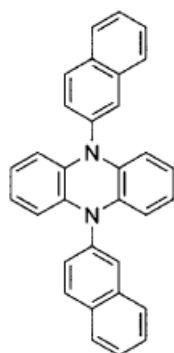


Figura 4. <sup>(5)</sup> Phen1

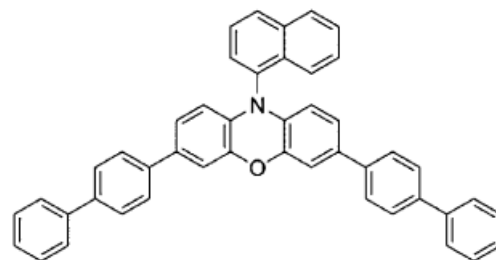


Figura 5. <sup>(5)</sup> Phen2

Affinchè avvenga il trasferimento di elettroni sono necessari dei donatori sacrificali (SD), molecole in grado di donare elettroni. Il ruolo da loro svolto è cruciale nel sustentamento dei processi fotocatalizzati, dato che sono la fonte degli elettroni utilizzati nelle reazioni.

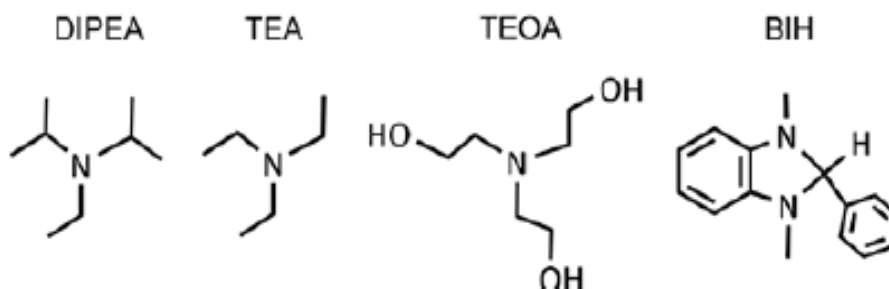


Figura 6. <sup>(5)</sup> Da sinistra a destra: *N,N*-diisopropilettilammina, trietilammina, trietanolammina e 1,3-dimetil-2-fenil-2,3-diidro-1H-benzo[d]imidazolo.



## 4. PORFIRINE DI FERRO COME CATALIZZATORI

### 4.1. INTRODUZIONE E CONCETTI GENERALI

Utilizzando dei catalizzatori è importante comprendere alcune definizioni generali che permettono la comprensione dei dati sperimentali.

Il Turn Over Number (TON) è definito come il numero di cicli catalitici sostenuti da una singola unità di catalizzatore in un determinato tempo. Il più alto possibile TON dipende dal rapporto iniziale del numero di molecole del reagente limitante della reazione considerata e dalle unità di catalizzatore. Può diminuire in base alla stabilità del catalizzatore e dalla formazione di sue forme inerti.

Altre importanti definizioni sono la selettività, la quale esprime, in percentuale, la quantità relativa di un prodotto della reazione presa in considerazione, e la resa quantica ( $\Phi$ ), che è una misura dell'efficienza di assorbimento dei fotoni incidenti di una molecola.

### 4.2. TETRAFENILPORFIRINA DI FERRO

La ferrotetrafenilporfirina [Figura 7], indicata come Fe (TPP), è un complesso di coordinazione caratterizzato da un atomo di ferro centrale, coordinato ad un anello porfirinico tetra-sostituito. La struttura di questo complesso deriva dalla molecola di porfirina, un grande ligando planare, macrociclico e multidentato.

Queste molecole sono risultate estremamente efficienti nelle reazioni di conversione della CO<sub>2</sub> in CO, grazie alla capacità del centro metallico di formare legami Fe-CO<sub>2</sub>. Il legame così formato indebolisce il legame C-O facilitandone la rottura.

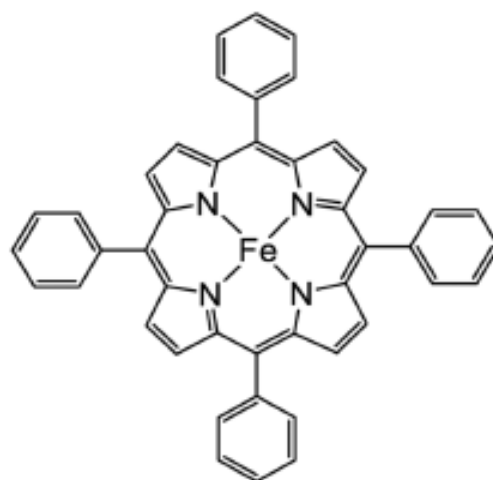


Figura 7.<sup>(6)</sup> ferrotetrafenilporfirina, Fe(TPP)

## 5. SISTEMI FOTOCATALIZZATI

### 5.1. RIDUZIONE DELLA CO<sub>2</sub> FOTOCATALIZZATA DA PORFIRINE DI FERRO CON Ir(ppy)<sub>3</sub>

#### 5.1.1. STUDIO DEL PROCESSO

Nello studio fatto da Heng Rao <sup>(4)</sup>, il catalizzatore su cui sono stati fatti gli esperimenti è Fe-p-TMA [Figura 8]. Inizialmente, il catalizzatore è stato utilizzato in assenza di fotosensibilizzatore. Si è preparata una soluzione di acetonitrile a temperatura ambiente contenente il catalizzatore e trietilammina (TEA) come donatore sacrificale e saturata di CO<sub>2</sub>. Successivamente è stata irradiata con luce nel visibile ( $\lambda > 420$  nm) per 47h. Si è notata la presenza di un solo prodotto, il monossido di carbonio, con TON di 33; inoltre la produzione lineare di CO indica una buona stabilità del sistema catalitico.

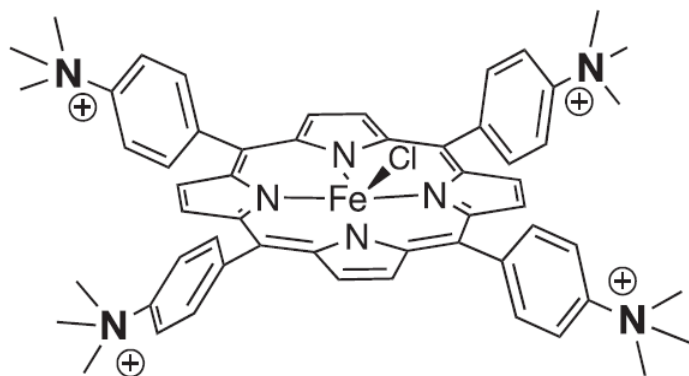


Figura 8.<sup>(4)</sup> Fe-p-TMA

Introducendo nel sistema il fotosensibilizzatore Ir(ppy)<sub>3</sub>, il TON relativo al CO è aumentato a 198 e, inoltre, si è riscontrata una produzione di metano ed idrogeno, rispettivamente con un TON di 31 e 24. Una successiva aggiunta di trifluoroetano ha aumentato ulteriormente il TON verso il CO a 240, cambiando anche la selettività della reazione, aumentando la produzione di metano ed idrogeno.

Ciò può essere spiegato dal fatto che il fattore limitante della reazione è la riduzione del centro metallico Fe<sup>III</sup> allo stato cataliticamente attivo di Fe<sup>0</sup>, reazione che viene fortemente velocizzata grazie all'azione del fotosensibilizzatore.

Per verificare che la produzione di  $\text{CH}_4$  all'interno del sistema sia effettivamente derivata dalla riduzione della  $\text{CO}_2$ , sono state fatte analisi di gas cromatografia accoppiata con la spettroscopia di massa (GC-MS) saturando la soluzione con  $^{12}\text{CO}_2$  oppure  $^{13}\text{CO}_2$  [Figura 9]. Si è potuto notare la differenza dei due casi nello spettro di massa, data la presenza dei picchi a  $m/z = 16$ , che corrisponde al picco di  $^{12}\text{CH}_4$  nel primo spettro, e a  $m/z = 17$ , che corrisponde al picco di  $^{13}\text{CH}_4$  nel secondo spettro.

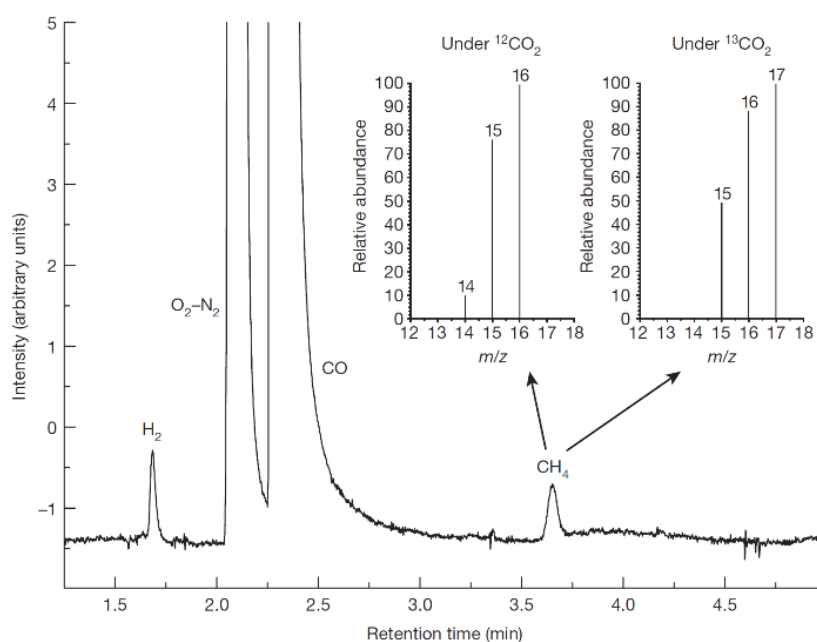


Figura 9.<sup>(4)</sup> Gascromatogramma osservato durante l'irradiazione a lungo termine di una soluzione contenente Fe-p-TMA, TEA e sensibilizzatore, in atmosfera di  $^{12}\text{CO}_2$  o  $^{13}\text{CO}_2$ . L'inserto mostra gli spettri di massa del metano generato in un'atmosfera  $^{12}\text{CO}_2$  o  $^{13}\text{CO}_2$ .

Dallo sviluppo dei prodotti di reazione, si può assumere che la produzione di metano avvenga solamente dopo che la concentrazione di  $\text{CO}$  sia sufficientemente elevata, quindi che abbia come intermedio la formazione di  $\text{CO}$ ; per questo motivo si è preparata una soluzione di acetonitrile saturata con 1 atm di  $\text{CO}$ , la quale è stata irradiata con radiazioni nel visibile ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) per 47h e 102h. Si è potuto osservare un incremento della produzione di metano di tre volte superiore rispetto alla soluzione saturata con  $\text{CO}_2$ , raggiungendo, rispettivamente, un TON di 89 e 140. Anche in questo caso all'aggiunta di trifluoroetano lo si è notato un aumento della produzione di metano, con un TON di 159, e della sua selettività.

I dati riportati sono stati estrapolati da [Figura 10] dove viene mostrata la formazione di prodotti gassosi (in termini di numero di mole di conversione) in funzione del tempo di irradiazione, utilizzando una soluzione di acetonitrile saturo di CO<sub>2</sub> (a, b, c) o di CO (d) e contenente il catalizzatore (Fe-p-TMA) e TEA. In assenza di sensibilizzatore (a) viene prodotto solamente CO, mentre quando è presente (b, c) si può notare la formazione anche di CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>. In (d) si può notare solo la produzione di CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>.

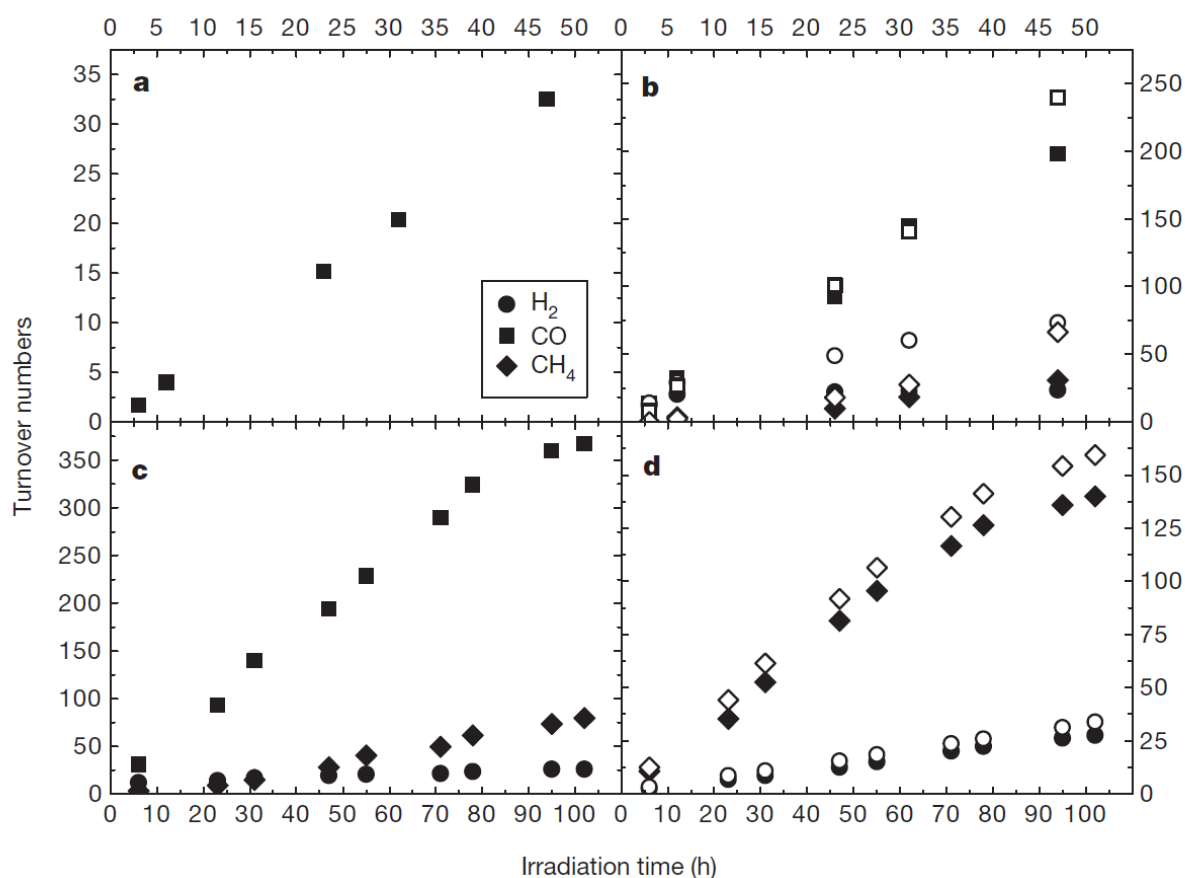


Figura 10.<sup>(4)</sup> Il grafico mostra la formazione di prodotti gassosi (in termini di turnover) in funzione del tempo di irradiazione, utilizzando una soluzione di acetonitrile saturata di CO<sub>2</sub> (a, b, c) o di CO (d) e contenente Fe-p-TMA e TEA. a, Senza sensibilizzatore, viene prodotta solo CO. b, Quando è presente il sensibilizzatore, vengono prodotti H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub> (simboli pieni); l'aggiunta di trifluoroetano aumenta la loro velocità di produzione (simboli aperti). c, evoluzione del prodotto H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub> durante un tempo di irradiazione prolungato in presenza di sensibilizzatore. d, Sotto un'atmosfera di CO e con sensibilizzatore presenti, vengono prodotti H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (simboli pieni); l'aggiunta di trifluoroetano aumenta la loro velocità di produzione (simboli aperti).

### 5.1.2. CONSIDERAZIONI SUL MECCANISMO

Sostituendo  $\text{Ir(ppy)}_3$  come fotosensibilizzatore ed utilizzando un complesso di rutenio ( $\text{Ru(bpy)}_3$  con bpy è 2,2'-bipiridina) in sostituzione, sono stati ottenuti come prodotti solamente CO e  $\text{H}_2$  e non  $\text{CH}_4$ .

Dai dati emersi si è concluso che la forma ridotta, o lo stato eccitato, di  $\text{Ru(bpy)}_3$  non sia in grado di ridurre il carbonile dell'addotto  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{CO}$ , mentre la reazione avviene con  $\text{Ir(ppy)}_3$ .

Esperimenti di emission quenching suggeriscono un trasferimento diretto di elettroni dal sensibilizzatore eccitato alla porfirina di Fe, e quest'ipotesi è avvalorata dal fatto che il potenziale standard del complesso di iridio eccitato è sufficientemente negativo da ridurre il centro metallico di Fe della porfirina fino allo stato attivo ( $\text{Fe}^0$ ).

Grazie a queste considerazioni si può ipotizzare un ciclo catalitico (meccanismo di reazione) per il sistema Fe-p-TMA +  $\text{Ir(ppy)}_3$  [Figura 11].

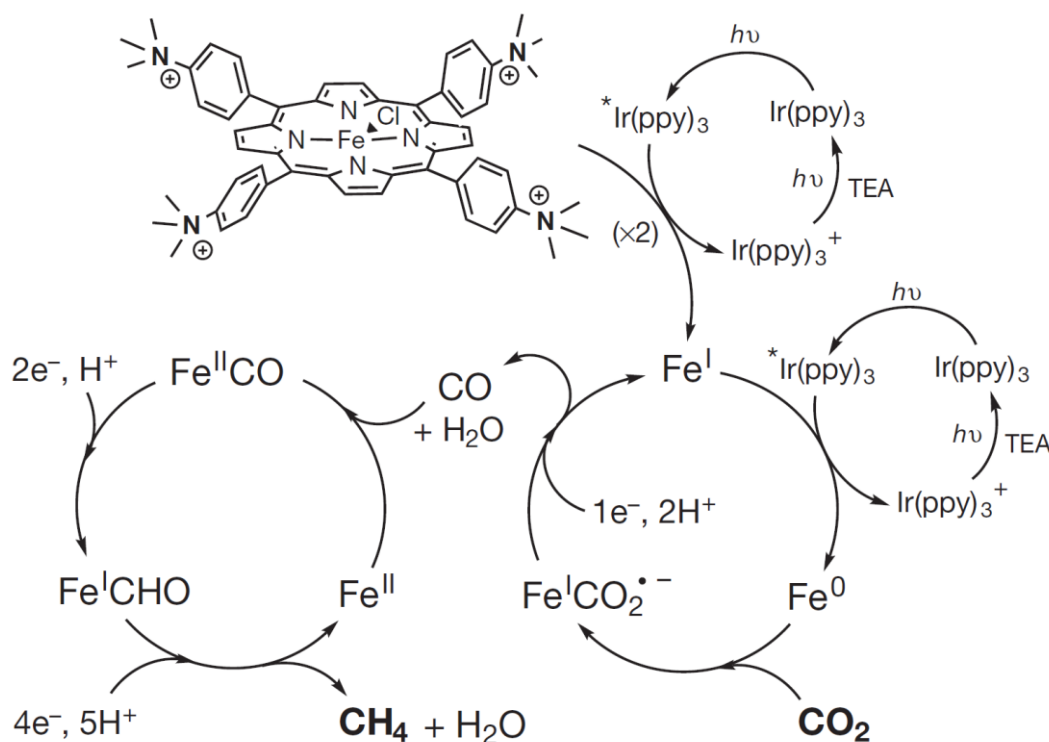


Figura 11.<sup>(4)</sup> Meccanismo proposto per la riduzione della  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$  mediante catalizzatore

Inizialmente il  $\text{Fe}^{\text{III}}$  del catalizzatore viene ridotto dal fotosensibilizzatore eccitato  $\text{Ir(ppy)}_3^*$  fino allo stato attivo  $\text{Fe}^0$ . Successivamente viene ridotta una molecola di biossido di carbonio, portando la formazione di  $\text{Fe}^{\text{I}}$ , che viene rigenerato da  $\text{Ir(ppy)}_3^*$ . Il CO così prodotto si lega con  $\text{Fe}^{\text{I}}$ , e viene ridotto nuovamente, con la formazione di  $\text{CH}_4$ .

## 5.2. RIDUZIONE DELLA CO<sub>2</sub> FOTOCATALIZZATA DA PORFIRINE DI FERRO CON Phen2

### 5.2.1. STUDIO DEL PROCESSO

In un secondo studio di Heng Rao<sup>(5)</sup>, viene introdotto un sistema privo di metalli nobili per la riduzione fotocatalizzata di CO<sub>2</sub> attraverso l'uso di un fotosensibilizzatore organico (Phen 2) e Fe-p-TMA come catalizzatore a base di ferro.

Nella [Figura 12] viene mostrata l'evoluzione, sotto irradiazione di luce visibile ( $\lambda > 435$  nm), dei prodotti nel tempo per una soluzione di DMF satura di CO<sub>2</sub> contenente Fe-p-TMA, Phen2 e TEA come donatore di elettroni sacrificale.

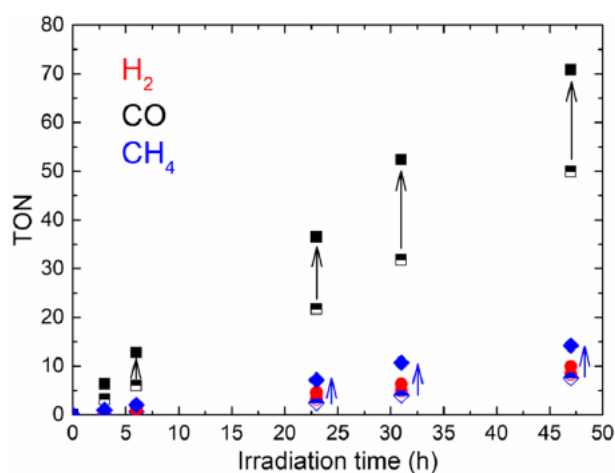


Figura 12.<sup>(5)</sup> Generazione di CO (rettangoli neri), H<sub>2</sub>(cerchi rossi) e CH<sub>4</sub>(rombi blu) rispetto al tempo di irradiazione, con luce visibile ( $\lambda > 435$  nm) in una soluzione di DMF saturo di CO<sub>2</sub> in un tempo di 47h. L'aggiunta di TFE come acido esterno è indicata dal quadrato nero pieno. Le frecce indicano l'aumento della formazione dei prodotti dopo l'aggiunta dell'acido esterno.

Si è potuta osservare una produzione di CH<sub>4</sub>, seppur con un rendimento moderato, TON di 8 dopo 47 ore, insieme alla formazione di H<sub>2</sub> e CO, con un TON di 8 e 50, rispettivamente. È importante sottolineare che l'omissione di qualsiasi singolo componente reattivo (catalizzatore Fe, sensibilizzatore organico, SD, CO<sub>2</sub> o luce) non ha prodotto alcun prodotto di CH<sub>4</sub>.

Inoltre, si è scoperto che con l'aggiunta di trifluoroetanolo (TFE) come acido esterno, la produzione di CO e CH<sub>4</sub> è migliorata sensibilmente, portando il TON a 71 e 14 rispettivamente, mentre la produzione di H<sub>2</sub> rimane quasi invariata.

Esperimenti GC/MS condotti con un'atmosfera di  $^{13}\text{CO}_2$ , hanno confermato che il  $\text{CH}_4$  prodotto ha origine dalla riduzione del  $\text{CO}_2$ . Inoltre, l'irradiazione a lungo termine, di oltre 100h, ha portato a un TON di  $\text{CH}_4$  di 29 e  $\text{CO}$  di 140 [Figura 13].

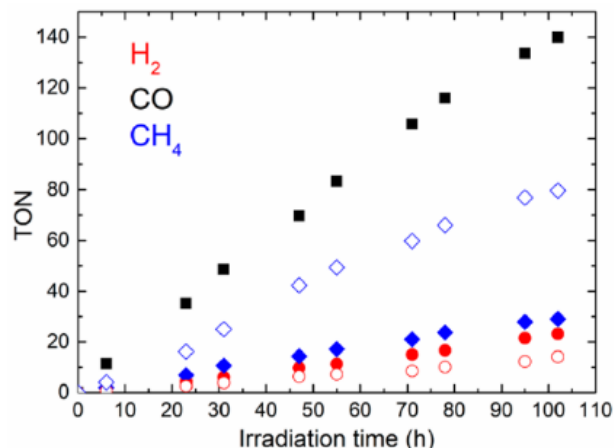


Figura 13. <sup>(5)</sup> Generazione di  $\text{CO}$  (rettangoli neri),  $\text{H}_2$  (cerchi rossi) e  $\text{CH}_4$  (rombi blu) rispetto al tempo di irradiazione, con luce visibile ( $\lambda > 435 \text{ nm}$ ) in una soluzione di DMF saturo di  $\text{CO}_2$  (simboli pieni) o  $\text{CO}$  (simboli vuoti) in un tempo di 102h.

La stabilità del sistema è stata monitorata mediante spettroscopia di assorbimento UV-vis durante l'intero corso dell'irradiazione [Figura 14] e non si è notata una degradazione significativa di Fe-p-TMA o Phen2.

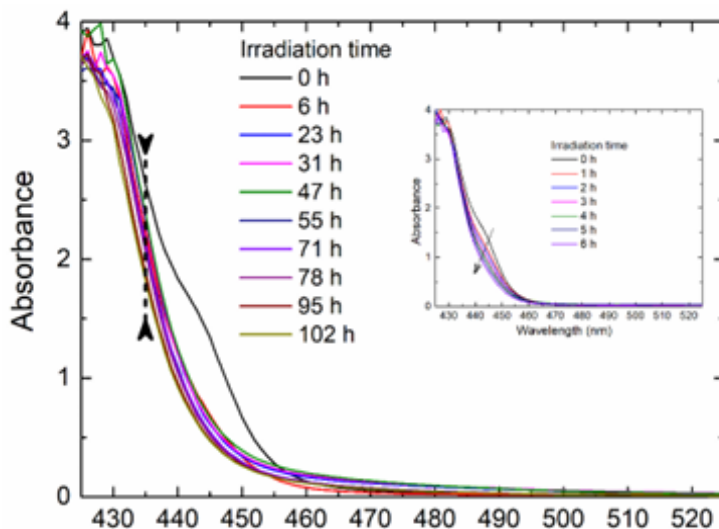


Figura 14. <sup>(5)</sup> Evoluzione dello spettro di assorbimento di una soluzione di DMF saturo di  $\text{CO}_2$ , contenente Fe-p-TMA, Phen2, TEA e TFE.

Nello studio precedentemente esaminato<sup>(4)</sup>, si è potuto constatare che il  $\text{CO}$  è una specie intermedia nella formazione di  $\text{CH}_4$ . La stessa considerazione si può fare per il sistema che ha come fotosensibilizzatore il Phen2. Irradiando una soluzione saturo di  $\text{CO}$  si è potuta osservare una produzione di  $\text{CH}_4$ , TON di 10, anche se il prodotto principale è risultato  $\text{H}_2$ . L'aggiunta di TFE ha incrementato sensibilmente la produzione di  $\text{CH}_4$ , aumentando il TON a 45, portando la selettività all'87% contro i precedenti 30%.

Cambiando il donatore sacrificale, ad esempio utilizzando DIPEA (N,N-diisopropilettilammina), non si sono ottenuti significativi cambiamenti nella produzione di CH<sub>4</sub>. Al contrario, i tipi di acidi aggiunti hanno avuto una marcata influenza sulla formazione di CH<sub>4</sub> [Figura 15]. L'utilizzo di acqua, essendo un acido più debole rispetto al TFE, ha avuto come risultato una quantità molto inferiore di CH<sub>4</sub>. Al contrario, l'aggiunta di un donatore di protoni più forte del TFE, come PhOH, ha comportato la formazione di H<sub>2</sub> come principale prodotto e una diminuzione nella produzione di CH<sub>4</sub>.

Utilizzando concentrazioni più elevate di TFE, la selettività catalitica si è spostata verso la formazione di H<sub>2</sub>. Pertanto, questi risultati hanno mostrato che 0,1 M di TFE è la concentrazione adeguata a massimizzare la produzione di CH<sub>4</sub>, a scapito di quella di H<sub>2</sub>.

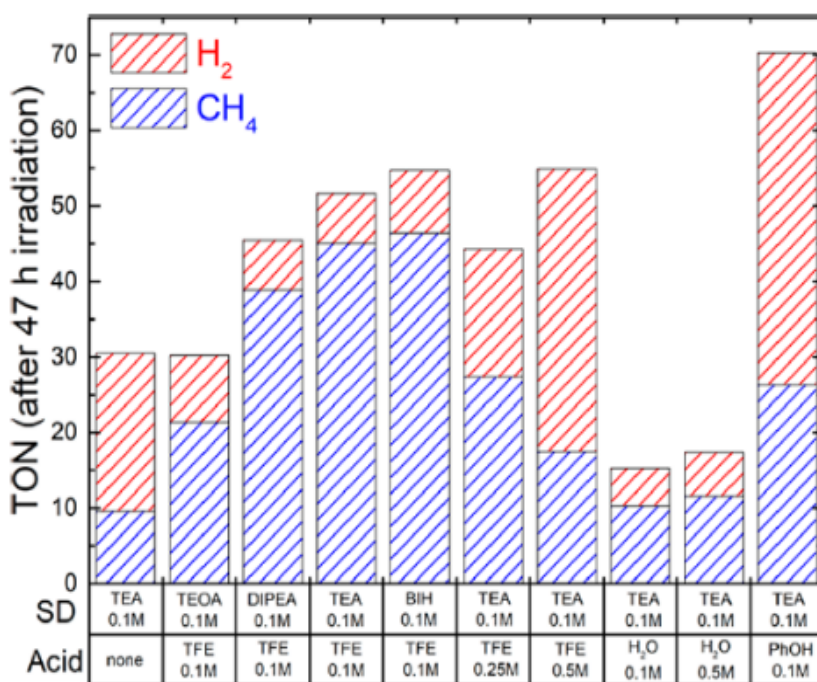


Figura 15. <sup>(5)</sup> TON di H<sub>2</sub> (rosso) e CH<sub>4</sub> (blu) misurate dopo 47 h di irradiazione con luce nel visibile ( $\lambda > 435$  nm) di una soluzione di DMF saturo di CO, contenente di Fe-p-TMA, Phen2, in presenza di vari SD e acidi aggiunti.



## 5.2.2. CONSIDERAZIONI SUL CICLO CATALITICO

È risaputo che il biossido di carbonio si complessa prima alle specie di  $\text{Fe}^0$ , derivate dalla tripla riduzione delle specie di  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , per formare  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{CO}_2$ , che, tramite protonazioni e eliminazione di acqua, genera l'intermedio  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{CO}$ .

Si può notare [Figura 16] che la specie di  $\text{Fe}^0$ , ricca di elettroni, può reagire con  $2\text{H}^+$  per formare  $\text{Fe}^{\text{II}}$  e  $\text{H}_2$  come sottoprodotto, anche se rimane un percorso secondario nelle nostre condizioni di reazione. Questo non è più vero quando è presente una maggiore concentrazione di acido, o in presenza di un acido più forte. In queste condizioni la protonazione del metallo, e del legante, può competere con l'inserimento di  $\text{CO}_2$  e favorire la produzione di  $\text{H}_2$ . Si può, inoltre, notare che anche una concentrazione elevata di specie attive  $\text{Fe}^0$  in soluzione, ottenuta attraverso trasferimenti di elettroni dal fotosensibilizzatore, può favorire la formazione di  $\text{H}_2$ .

Detto questo, l'intermedio  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{CO}$  può eliminare il prodotto  $\text{CO}$  e formare  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , oppure può partecipare a ulteriori riduzioni di  $6\text{e}^-/6\text{H}^+$  per produrre  $\text{CH}_4$ .

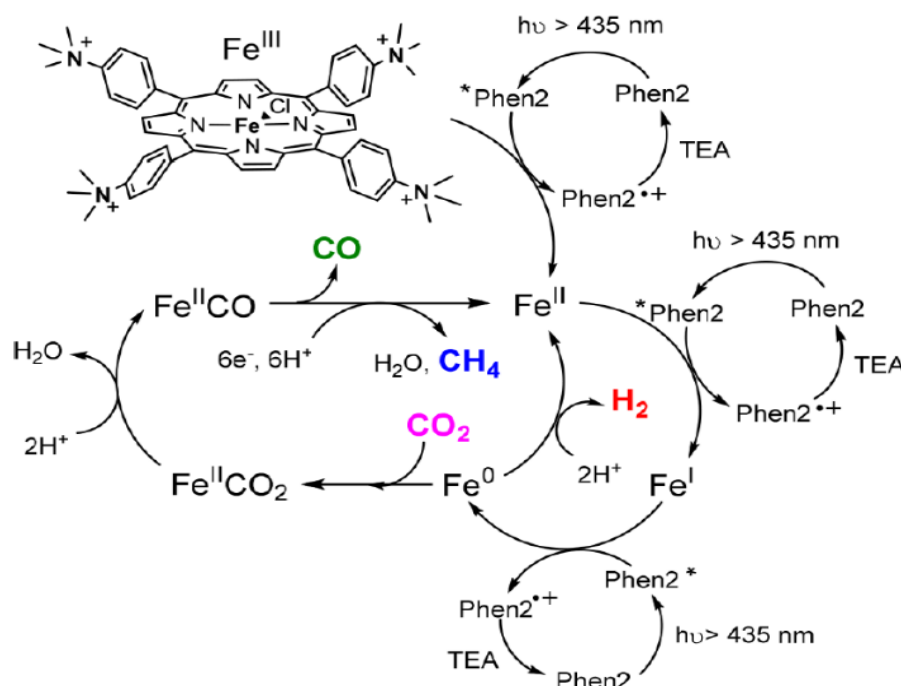


Figura 16. <sup>(5)</sup> Meccanismo proposto per la riduzione di  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$  mediante una catalisi tandem di Ph2 e Fe-p-TMA con 8 elettroni/8 protoni.

### 5.3. RIDUZIONE DELLA CO<sub>2</sub> FOTOCATALIZZATA DA QUATERPIRIDINA DI FERRO CON C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

In un sistema fotocatalitico, in alternativa all'utilizzo di ferroporfirine, si è potuto utilizzare una tetrapiridina di ferro, [Fe(qpy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> [Figura 17]. Anche con questo catalizzatore è possibile la riduzione di CO<sub>2</sub> in CO. In una prova iniziale è stata preparata una soluzione di CH<sub>3</sub>CN/trietanolammina, con BIH come donatore sacrificale, [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> come fotosensibilizzatore e [Fe(qpy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> come catalizzatore. Si è notata una produzione di CO con elevate rese e una selettività del 97%. Un'osservazione che si può fare è che il catalizzatore tende a deattivarsi con la formazione di un composto molto stabile a 18e<sup>-</sup>, Fe<sup>0</sup>(qpy)(CO).

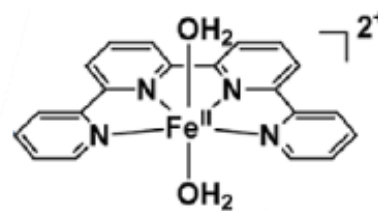


Figura 17..<sup>(7)</sup> [Fe(qpy)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> detto anche (Fe(qpy))

In un'altra prova si è sostituito il fotosensibilizzatore [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> con un semiconduttore organico, mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (nitruro di carbonio mesoporoso). L'esperimento è stato condotto utilizzando una sospensione di mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in una soluzione di CH<sub>3</sub>CN/TEOA contenente Fe(qpy) e irradiato con una lampada a mercurio con un filtro a NaNO<sub>2</sub> (λ > 400nm), mantenendo controllata la temperatura. Dopo 17h di irradiazione il prodotto principale è risultato il CO, con una selettività del 97% e un TON di 155 [Figura 18], con tracce di H<sub>2</sub> e, dopo un'analisi della fase liquida con elettroforesi capillare, di HCOOH. Nelle stesse condizioni sperimentali, ma con una concentrazione di catalizzatore 10 volte maggiore, c'è stato una diminuzione della selettività di CO (87%) ed un aumento di produzione di HCOOH, con un TON di 10.

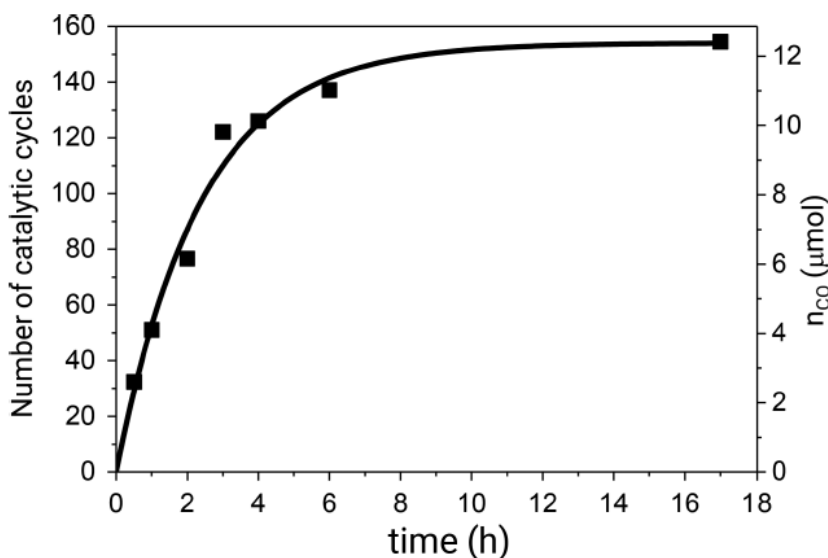


Figura 18.<sup>(7)</sup> Produzione di CO in funzione del tempo di irraggiamento di una soluzione di CH<sub>3</sub>CN/TEOA satura di CO<sub>2</sub>, contenente Fe(qpy) e mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

## 6. CONCLUSIONI

La riduzione fotocatalizzata del biossido di carbonio è un processo su cui tutt'ora vengono fatti nuovi studi, data l'importanza per lo sviluppo di tecnologie potenzialmente in grado di cambiare la società odierna. Negli articoli sopra citati si è potuto confermare l'efficienza delle ferroporfirine come catalizzatori per reazioni fotocatalizzate, oltre alla presenza di ulteriori catalizzatori a base di ferro, come la tetrapiridina di ferro. Nei diversi sistemi catalitici analizzati si è potuto notare un'evoluzione dei fotosensibilizzatori verso composti senza metalli nobili, formati da elementi facilmente reperibili in abbondanza che rendono i sistemi più economici e industrialmente applicabili.

Si possono comparare i sistemi catalitici contenenti Fe-p-TMA come catalizzatore e Ir(ppy)<sub>3</sub>/Phen2 come fotosensibilizzatori, nella produzione di CH<sub>4</sub>. Entrambi le prove sono state eseguite in condizioni di reazioni uguali, utilizzando una soluzione di DMF satura di CO, contenente TFE irradiata per 102h. Si è potuto notare che, con il complesso di iridio si è raggiunta una selettività dell'81%, con un TON di 159 e una resa quantica dello 0.18%. Utilizzando invece il composto organico Phen2 la selettività è risultata dell'85%, con un TON di 80 e una resa quantica di 0.47%. Si può notare che nello studio<sup>(4)</sup> la concentrazione di catalizzatore Fe-p-TMA era 5 volte inferiore rispetto al secondo studio<sup>(5)</sup> preso in esame, e quindi il numero di moli assolute di CH<sub>4</sub> prodotte dal sistema catalitico comprendente Fe-p-TMA + Phen2 è di circa 2 volte maggiore. Di conseguenza, dato il rendimento quantico più elevato e la maggiore produzione di CH<sub>4</sub>, il sistema che impiega il Phen2 è significativamente più efficiente.

L'ultimo sistema preso in esame<sup>(7)</sup> presenta un'elevata selettività ed efficienza verso la produzione di CO. Ciò è attribuibile all'elevata reattività del centro metallico Fe<sup>I</sup> verso la CO<sub>2</sub>, senza che vengano coinvolte specie di Fe<sup>0</sup> o altri elettroni sul legante che potrebbero favorire la produzione di H<sub>2</sub>. Inoltre presenta una resa quantica di 4.2%.

In conclusione, dai dati sperimentali, la fotocatalisi con sistemi contenenti elementi abbondanti ha avuto un ottimo riscontro e promette una crescita significativa, dando spazio a futuri miglioramenti.

## BIBLIOGRAFIA

1. <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/mlo.html> , ultimo accesso in rete il 15/11/2023
2. <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases> , ultimo accesso in rete 15/11/2023
3. Francke, R., Schille, B., Roemelt, M., *Chemical Reviews* **2018** 118 (9), 4631-4701
4. Rao, H., Schmidt, L., Bonin, J. *et al.* . *Nature* 548, 74–77 (**2017**)
5. Rao, H., Lim, H., Bonin, J., Miyake, G.M, Robert, M., *JACS* **2018** 140 (51), 17830-17834
6. Takeda, H., Cometto, C., Ishitani, O., Robert, M., *ACS Catalysis* **2017** 7 (1), 70-88
7. Cometto, C., Kuriki, R., Chen, L., Maeda, K., Lau, T., Ishitani, O., Robert, M., *JACS* **2018** 140 (24), 7437-7440