

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

**Semi-idrogenazione fotocatalitica dell'acetilene tramite reticoli
metallorganici bidimensionali**

Relatore: Prof. Luka Đorđević

Laureando: Aurora Beltrame

ANNO ACCADEMICO 2023/2024

Sommario

<i>1 Introduzione</i>	5
1.1 Purificazione etilene	5
1.2 Metodi alternativi per la purificazione dell'etilene.....	5
1.3 Metal Organic Frameworks	7
<i>2. Obiettivo</i>	10
<i>3. Risultati e discussioni</i>	11
3.1 Sintesi Co_3HHTP_2	11
3.2 Test di attività fotocatalitica	12
<i>4. Conclusioni e prospettive</i>	15
<i>5. Parte sperimentale</i>	15
5.1 Materiali e metodi	16
5.2 Procedura svolta	18
<i>6. Bibliografia</i>	21

1 Introduzione

Lo sviluppo dell'industria di polimeri ha portato ad una richiesta sempre più elevata di etilene, sostanza usata per molti processi di polimerizzazione. L'etilene attualmente viene prodotto principalmente attraverso cracking a vapore e successiva purificazione. Un importante step è l'eliminazione di impurezze di acetilene, in quanto questa sostanza è un veleno per i catalizzatori usati in processi di polimerizzazione. Si stanno sviluppando nuovi metodi di purificazione più economici ed eco-sostenibili. Recenti studi hanno dimostrato la possibilità di poter procedere per via elettrochimica e fotochimica. In questo elaborato viene proposto di utilizzare un sistema fotocatalitico costituito da un fotosensibilizzatore commerciale, un donatore di protoni e come catalizzatore un Metal Organic Framework (MOF) a base di cobalto, in quanto vari studi dimostrano la forte attività di catalisi del metallo per reazioni di riduzione.

1.1 Purificazione etilene

L'etilene coinvolge circa il 50-60% di produzione di tutte le materie plastiche, viene ottenuto mediante cracking del petrolio ed in genere contiene circa 1% in volume di acetilene. Quest'ultimo rappresenta un veleno per i catalizzatori utilizzati in processi di polimerizzazione Ziegler-Natta,¹ per cui è necessario ridurre la sua concentrazione a qualche ppm.

La rimozione dell'acetilene in una miscela viene eseguita mediante una semi-idrogenazione catalitica in presenza di idrogeno (H_2) ad alte temperature. Vengono quindi utilizzati catalizzatori a base di palladio, il che rende il processo costoso (10000 \$ per kg di Pd),² ed ha una selettività migliorabile (85-90% di conversione a 200 °C, dove il prodotto collaterale è l'etano).² La formazione di etano, in questa reazione, è una caratteristica intrinseca dei catalizzatori di metalli nobili che utilizzano idrogeno. L'utilizzo di idrogeno ad alte temperature e pressioni rende il processo pericoloso e poco eco-sostenibile, in quanto il principale metodo di produzione di H_2 è il reforming del metano, un processo che genera notevoli quantità di CO_2 (75 g CO_2 per MJ di H_2).²

Un altro metodo per purificare l'etilene ad acetilene, oltre alla semi-idrogenazione elettro- e fotocatalitica (vedi infra), è l'adsorbimento fisico, ossia la filtrazione dell'acetilene utilizzando materiali porosi. È un processo potenzialmente efficiente dal punto di vista energetico, ma spreca acetilene separandolo piuttosto che convertendolo a prezioso etilene.²

1.2 Metodi alternativi per la purificazione dell'etilene

La semi-idrogenazione dell'acetilene può essere condotta per via elettrochimica, utilizzando acqua come donatrice di protoni. Regolando il potenziale e la densità di corrente, si può ottimizzare il processo per renderlo più selettivo. Possono essere utilizzati catalizzatori basati su metalli nobili come, per esempio, il platino e il palladio, che presentano un'elevata efficienza, ma sono molto costosi e poco abbondanti. Esistono anche catalizzatori che utilizzano metalli di transizione, ad esempio il rame. Recentemente si è sviluppato un catalizzatore composto da nanoparticelle di rame supportate da carbonio (CuMP) che opera a temperatura ambiente e ad 1 atmosfera. Si è ottenuta un'efficienza di Faraday per etilene del 83.2% con un'intensità di corrente di 29 mA cm^{-1} a -0.6 V .^{3,4}

Al posto di utilizzare energia elettrica, si può sfruttare l'energia solare, di conseguenza, si rende il processo più sostenibile. Un esempio di sistema fotocatalitico recentemente sviluppato è costituito da un catalizzatore a base di cobalto-porfirina (CoTPPS), acqua come donatrice di protoni (quindi senza necessità di gas idrogeno) e, infine, un fotosensibilizzatore. Si è dimostrata la selettività della riduzione verso l'acetilene conducendo prove di catalisi in co-presenza di etilene.

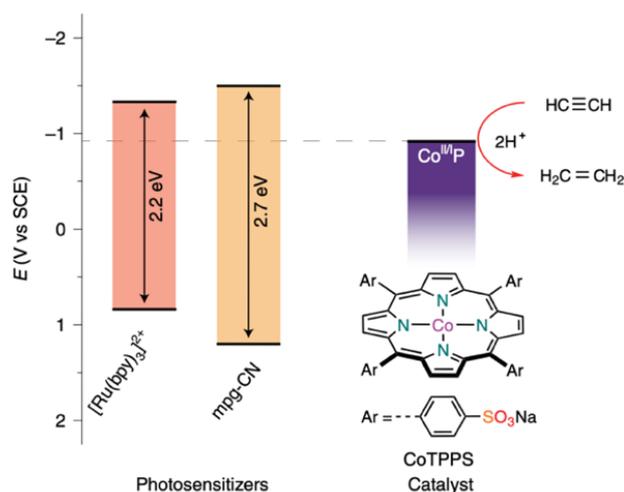


Figura 1: Fotosensibilizzatori e catalizzatore del sistema di reazione. Immagine presa da letteratura.²

Sono stati studiati due casi, il primo utilizzando tris(2,2'-bipiridil)diclororutenio (II), $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$, come fotosensibilizzatore, il secondo utilizzando il nitrato di carbonio mesoporoso (mpg-CN), il quale ha un costo di produzione molto ridotto. Entrambi i fotosensibilizzatori hanno la capacità di assorbire la luce visibile, la specie eccitata risultante (PS^*) viene ridotta dall'agente sacrificale, producendo un anione radicale ($\text{PS}^{\cdot-}$), che poi andrà a ridurre il cobalto (II) producendo l'entità responsabile per la conversione dell'acetilene ad etilene ossia Co(I) .

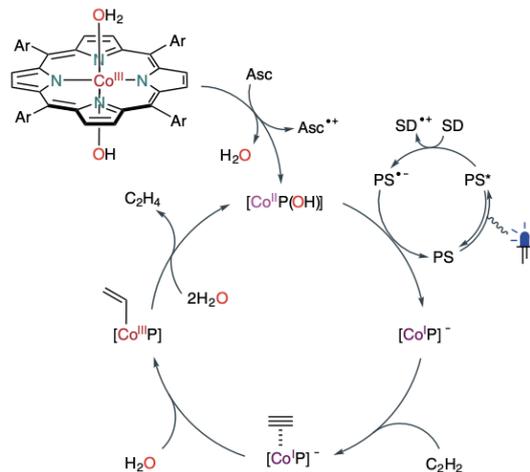


Figura 2: Meccanismo di reazione proposto. Immagine presa da letteratura.²

(PS: fotosensibilizzatore, SD: agente sacrificale)

La miscela catalitica è costituita da CoTTPS, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, ascorbato di sodio come agente sacrificale, in un tampone acquoso di bicarbonato (pH 8.4) per sfavorire la riduzione competitiva dei protoni (ossia produzione di H_2). Si è anche verificata la stabilità del sistema in presenza di altri gas quali O_2 , CO_2 e CO , tipici inquinanti dell'etilene prodotto dal cracking a vapore.²

Partendo da questi esempi di chimica omogenea, si è pensato di provare ad utilizzare dei reticoli metallorganici per studiare la fotocatalisi in fase eterogenea.

1.3 Metal Organic Frameworks

I Metal Organic Frameworks (MOFs) sono materiali cristallini porosi costituiti da un centro inorganico metallico coordinato a dei leganti organici. Hanno un'elevata area superficiale e formano strutture porose ordinate.⁵ Le loro caratteristiche possono essere sfruttate in catalisi eterogenea, in quanto l'elevata area superficiale e l'elevata porosità ci permettono di avere tanti siti attivi dispersi lungo il reticolo, rendendoli ottimi supporti per la catalisi. Inoltre presentano una buona stabilità chimica, quindi i catalizzatori che ne derivano presentano un'elevato tempo di vita.⁶

In un recente studio si è cercato di combinare l'attività e la stabilità del sistema omogeneo costituito da un catalizzatore a base di cobalto-porfirina con il vantaggio di separabilità, riciclaggio e robustezza di un sistema eterogeneo. Per fare questo, si sono incorporate le cobalto-porfirine in un reticolo metallorganico noto per la sua stabilità termica e chimica, ossia PCN-222, un MOF composto da nodi esa-zirconio (IV) e leganti [*meso*-tetrakis(4-carboxylatephenyl)porphyrin].

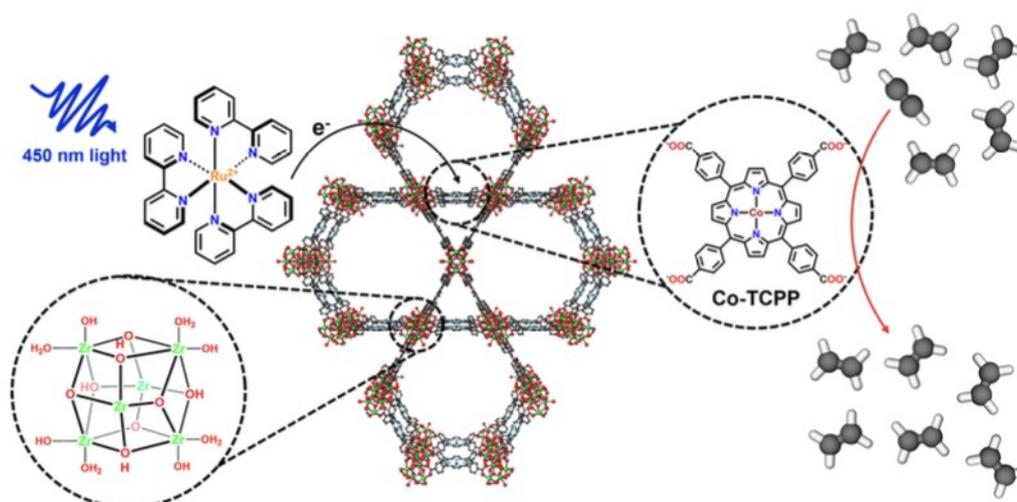


Figura 3: Struttura del catalizzatore basato sul reticolo PCN-222. Immagine presa da letteratura.⁶

Il sistema catalitico studiato è composto da un fotosensibilizzatore $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, trietanolamina (TEOA) come agente scarificalo e acetonitrile come solvente, il catalizzatore chiamato Co-PCN-222 è risultato attivo e stabile per la semi-idrogenazione dell'acetilene.

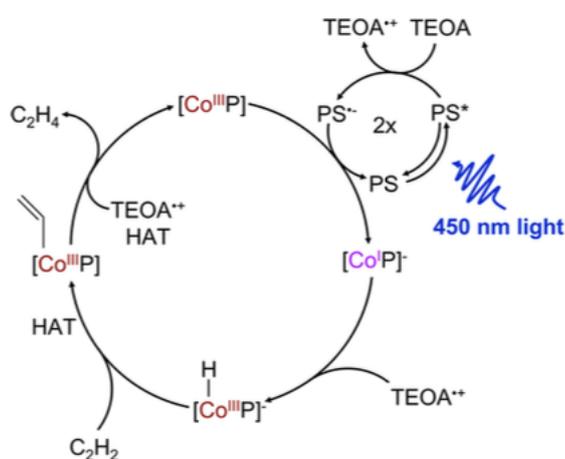


Figura 4: Meccanismo di reazione. Immagine presa da letteratura.⁶

Si è ottenuta una selettività di conversione in etilene maggiore del 99% e una produzione di 1.6 moli di etilene per grammo di cobalto. In condizioni di eccesso di etilene (condizioni industriali, 30:1 v/v etilene/acetilene), il sistema raggiunge il 100% di conversione dopo un irraggiamento a 450 nm per 87 ore.⁶

Un altro esempio di utilizzo dei reticoli metallorganici in fotocatalisi prevede di sintetizzare una serie di nanofogli ultrasottili (MNSs) basati su porfirine metalliche, ed utilizzarli come catalizzatori nella fotoreduzione dell'acetilene ad etilene. Si è evidenziato che il catalizzatore con più attività fosse il

Cu-Co-MNS, in un sistema con $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ come fotosensibilizzatore, ascorbato di sodio come agente sacrificale e l'acqua come donatrice di protoni. Si è ottenuto un $\text{TON}_{\text{C}_2\text{H}_4} = 2124$, con 12 h di irradiazione a 450 nm, ed una selettività per l'etilene del 99.5%. L'idea necessita di ulteriori ricerche per migliorare la stabilità del catalizzatore in quanto è soggetto a degradazione basica, questo lo rende inadatto per un'applicazione industriale.¹

I Metal Organic Frameworks generalmente presentano una bassa conducibilità, ossia un elevato gap di banda, questo è dovuto alla natura ionica del legame che caratterizza la struttura. Esiste tuttavia un gruppo di reticoli metallorganici caratterizzati da un'elevata conducibilità dovuta alla coniugazione d-p tra i leganti e il centro metallico, vengono chiamati Electrically Conductive MOFs (EC-MOFs). L'alta conducibilità di questi materiali può essere sfruttata in elettro- e foto-catalisi per reazioni di riduzione in cui il trasferimento di carica è fondamentale, infatti, se le cariche non riescono a muoversi liberamente, si limita l'attività catalitica.

Nello sviluppare un MOF per l'utilizzo in una determinata reazione chimica bisogna controllare la sua struttura e la sua morfologia, in modo da adattare le caratteristiche del reticolo al tipo di reazione che ci interessa. Il centro metallico e il numero di elettroni modificano l'efficienza di adsorbimento e il trasporto di carica. In generale si utilizzano metalli di transizione in quanto presentano orbitali d parzialmente riempiti, che si sovrappongono con gli orbitali molecolari dei reagenti facilitando l'adsorbimento.

Le strutture dei MOFs possono essere 3D, ossia svilupparsi in tutte e tre le dimensioni, oppure possiamo avere reticoli che si sviluppano su un piano, e formano quindi singoli strati che poi impilandosi creano la struttura tridimensionale del cristallo, questi vengono definiti 2D-MOFs. I 3D-MOFs hanno un'elevata stabilità chimica, presentano una struttura regolare e porosa, ma limitano la diffusione dei reagenti, mentre i 2D-MOFs sono caratterizzati da aree superficiali più elevate e un migliore trasporto di carica lungo la superficie, questo li rende più adatti in applicazioni di catalisi.⁵ I 2D-MOFs presentano differente conduzione sul piano xy rispetto che lungo l'asse z, l'anisotropia della conducibilità ci permette di controllare il trasporto di carica, per cui è importante il metodo di sintesi. La formazione dei MOFs è difficile da controllare a causa della loro cinetica di rapida crescita, ma esistono strategie di sintesi che ci permettono di minimizzare i difetti. La morfologia dei reticoli metallorganici è molto importante in quanto una struttura altamente cristallina senza difetti, presenta dei percorsi più omogenei migliorando il trasporto degli elettroni.^{5,6}

L'utilizzo di questa classe di materiali in reazioni fotocatalitiche, si è dimostrata una strategia vincente per produrre nuovi metodi di riduzione. In particolare, un 2D EC-MOF si è rivelato efficace nella riduzione della CO_2 e nella riduzione di N_2 . Si tratta di M-(HHTP), con HHTP = 2,3,6,7,10,11-

esaidrossitriifenilene e M rappresenta un metallo di transizione, cobalto e rame hanno dimostrato l'efficienza maggiore.^{7,8,9}

Si è utilizzato un sistema fotocatalitico per la riduzione dell'anidride carbonica a monossido di carbonio costituito da Cu-HHTP come catalizzatore ed un fotosensibilizzatore quale $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ (phen=1,10-fenatrolina). Il catalizzatore è costituito da leganti HHTP e da nodi planari CuO_4 carichi negativamente, questo MOF ha una struttura a nido d'ape con pori di larghezza di 1.66 nm, quindi è possibile ospitare all'interno dei pori $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$, il quale ha una larghezza di 1.2 nm, per interazione elettrostatica. Questa vicinanza tra siti attivi migliora l'efficienza della riduzione per cui Ru@Cu-HHTP rappresenta un avanzamento nelle capacità catalitiche. Il sistema è stato testato ad 1 atmosfera, sotto luce visibile ($\lambda \geq 400$ nm) e con trietanolamina come agente sacrificale. Si è riscontrato un aumento lineare di CO all'aumentare del tempo di irraggiamento, oltre al prodotto desiderato è stato rilevato solo H_2 . Il sistema presenta una selettività del 92.9%, con delle condizioni ottimali si è raggiunto una velocità di conversione di $130 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.⁸

Un altro esempio di utilizzo di M-HHTP per reazioni di riduzione, consiste nella fissazione di N_2 a NH_3 in una reazione di elettrocatalisi. In particolare, è stato utilizzato Co_3HHTP_2 come elettrocatalizzatore, ottenendo una promettente percentuale di conversione e un'ottima stabilità elettrochimica.⁹

I reticoli metallorganici sono stati recentemente impiegati per la semi-idrogenazione dell'acetilene, si sono impiegati diversi MOFs come elettro-catalizzatori ottenendo buone prestazioni. I reticoli metallorganici studiati erano composti da un centro metallico quale Ni, Co o Cu e dei leganti organici quali HHTP o HITP (HITP = 2,3,6,7,10,11-esaiminotriifenilene). Si è visto che la differenza tra il centro della banda d dei centri metallici e gli orbitali π dell'acetilene, definita $\Delta\varepsilon$, è direttamente proporzionale all'energia libera di Gibbs dell'adsorbimento π dell'acetilene e inversamente proporzionale al TOF (Turnover Frequency). Ciò significa che più bassa è questa differenza di energia più forte è l'interazione tra l'acetilene e il centro metallico per cui risulta migliore l'efficienza di catalisi. Il reticolo con un $\Delta\varepsilon$ minore e quindi una efficienza di catalisi maggiore è risultato $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$, in una cella con due elettrodi (25 cm^2) con un flusso di $10 \text{ mL}^{-1}\text{min}^{-1}$ di etilene grezzo (con 1% di acetilene) si sono ottenuti valori di conversione del 99.99% a $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, con un TOF di $3.0 \text{ per } 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, inoltre è stata testata anche la loro durabilità ottenendo risultati buoni in termini di tempo di vita del catalizzatore.¹⁰

2. Obiettivo

Il seguente elaborato ha l'obiettivo di sviluppare un sistema fotocatalitico, per la riduzione dell'acetilene ad etilene, utilizzando un 2D-MOF a base di cobalto come catalizzatore. Realizzare

quindi una fotocatalisi che ci permetta di lavorare a basse temperature e pressioni, senza una co-alimentazione di idrogeno. In base agli studi precedenti si è scelto di utilizzare il cobalto come centro inorganico del nostro framework, e come ligando 2,3,6,7,10,11-esaidrossitriifenilene (HHTP).

Il sistema catalitico è composto da $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, un fotosensibilizzatore commerciale che assorbe nel visibile con un massimo di assorbimento a 450 nm, 1,3-dimetil-2-fenil-2,3-diidro-1*H*-benzo[*d*]-imidazolo (BIH) come agente sacrificale e 2,2,2-trifluoroetanolo (TFE) come donatore di protoni. Non utilizziamo l'acqua come donatrice di protoni perché potrebbe andare a danneggiare il framework del catalizzatore, degradandolo.

3. Risultati e discussioni

In laboratorio si è proceduto con la sintesi di Co_3HHTP_2 utilizzando una procedura simile a quella presente nei vari articoli in letteratura⁹, per poi utilizzarlo per testare la sua attività catalitica nella reazione di semi-idrogenazione dell'acetilene.

3.1 Sintesi Co_3HHTP_2

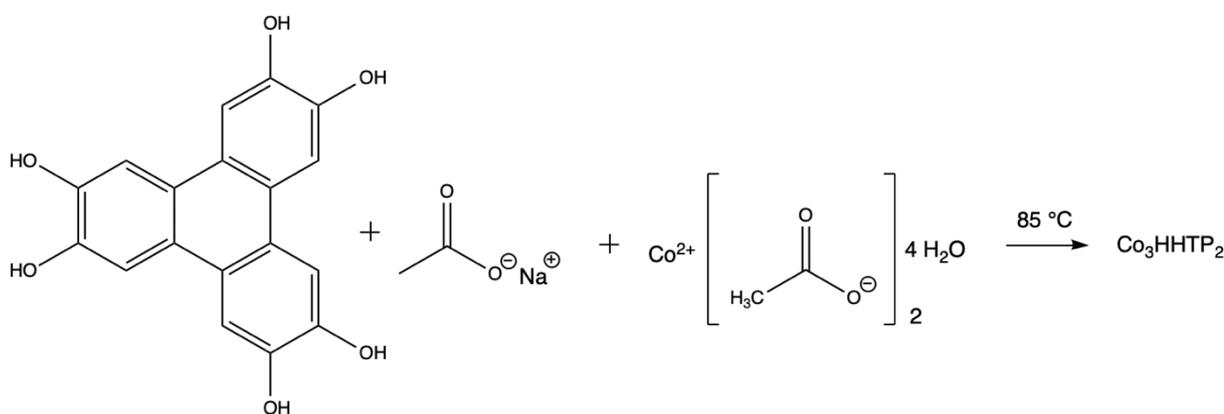


Figura 5: Schema di reazione

Si è sintetizzato il catalizzatore partendo dal ligando HHTP e dall'acetato di cobalto tetraidrato in presenza di acetato di sodio, quest'ultimo è un modulatore che aiuta la sintesi del MOF. I modulatori sono sostanze che influenzano la nucleazione e la crescita dei materiali cristallini. In particolare, l'acetato di sodio interagisce con i cristalli in crescita diminuendo le dimensioni finali delle particelle, inoltre modula anche il pH di sintesi. A valori di pH elevati si ha una veloce deprotonazione dei leganti che favorisce la reazione di complessamento, quindi regolare il pH a valori leggermente basici, ci permette di rallentare la crescita del cristallo ottenendo materiali più ordinati.¹¹

Si è verificata la riuscita della sintesi attraverso la Powder X-ray Diffraction (PXRD).

Powder X-ray Diffraction

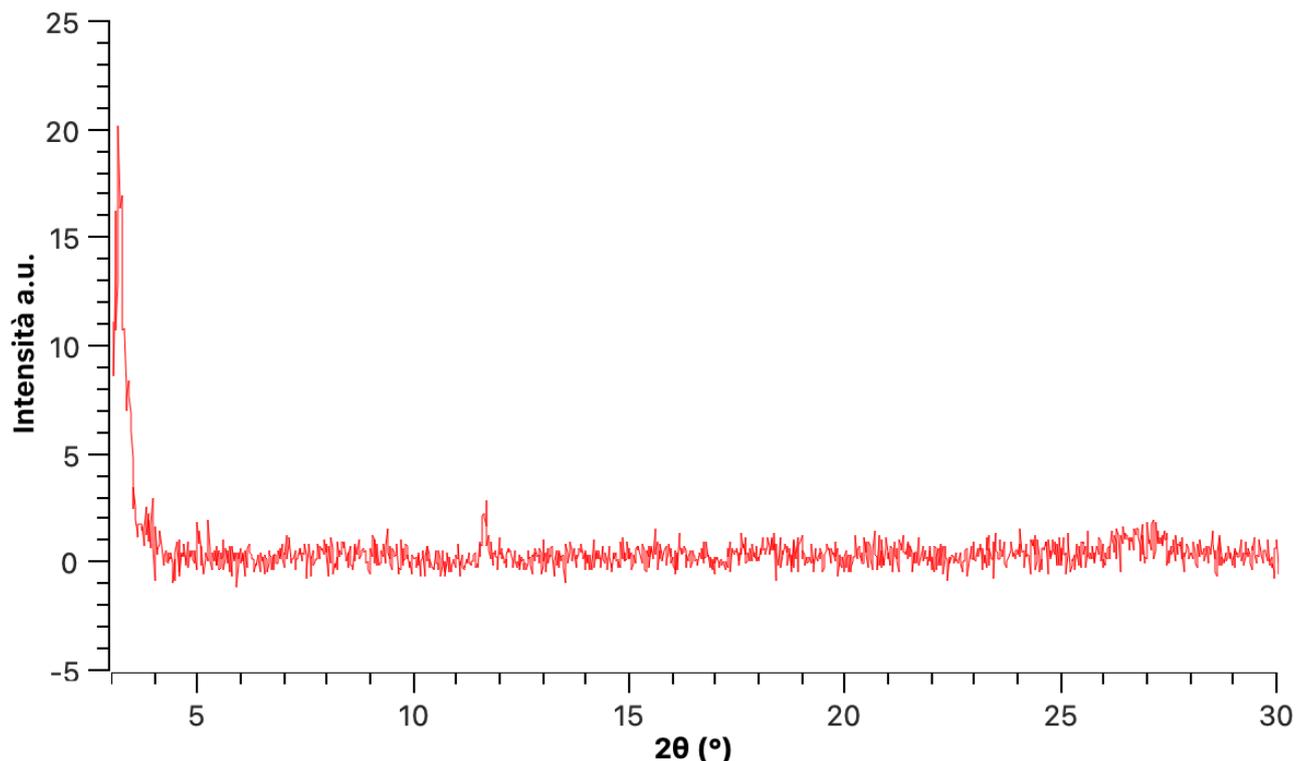


Figura 6: PXRD Co_3HHTP_2

I due picchi di diffrazione a 3.1° e 11.7° indicano rispettivamente le facce (100) e (200) di Co_3HHTP_2 e corrispondono ai dati presenti in letteratura.⁹ L'intensità del picco diminuisce al diminuire delle dimensioni delle particelle analizzate, questo indica che il campione è dell'ordine dei nanometri. Inoltre, non tutte le particelle possono essere approssimate a delle sfere per cui la diversa morfologia porta ad un allargamento del picco, ma la posizione rimane invariata.¹²

3.2 Test di attività fotocatalitica

Si è testato il catalizzatore con un sistema composto da $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ come fotosensibilizzatore, BIH come agente sacrificale, TFE come donatore di protoni e acetonitrile come solvente. Si sono eseguite due prime prove di catalisi utilizzando le concentrazioni descritte in tabella 1.

Campione	Co_3HHTP (mg)	Ru (mM)	BIH (mM)	TFE % v/v	Acetonitrile % v/v	V vial (ml)
A	0.98	0.5	25	5	95	1.0 ml
B	0.97	0.5	25	5	95	1.0 ml

Tabella 1: Soluzioni prima prova di catalisi

Dopo aver preparato le due vial, si sono degasate per rimuovere l'aria e poi per introdurre acetilene (pressione finale 1 atm). Si sono poste le vial sui fotoreattori per due ore con una radiazione al 7% di 450 nm (picco di assorbimento di $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) con intensità che corrisponde a 140 mW cm^{-2} . Infine, si è eseguita un'analisi Gascromatografica con rilevatore a ionizzazione di fiamma (FID) e rilevatore a conducibilità termica (TCD).

Nome	RT (min)	RF	Area	nmol
etilene	3.91	15.915	71.26	4.469
acetilene	5.17	15.905	83547.935	5253.080

Tabella 2: Risultati GC campione A

I risultati indicano che è avvenuta la semi-idrogenazione dell'acetilene ad etilene per cui si è proceduto con ulteriori analisi di conferma.

Campione	Tempo (h)	Luce	nmol/g ($\text{C}_2\text{H}_4/\text{cat}$)
A	2	450 nm / 7%	361.10
B	2	450 nm / 7%	320.90

Tabella 3: Risultati

Si sono svolte più prove di catalisi per verificare l'effettivo merito del catalizzatore e per ipotizzare un possibile meccanismo di reazione. Si sono preparate tre vial per prova, eliminando un componente del sistema fotocatalitico per ogni prova.

Campione	Co_3HTTP (mg)	Ru (mM)	BIH (mM)	TFE % v/v	Acetonitrile % v/v	Atmosfera	Luce
A1	0.33	0.5	25	5	95	Acetilene	450 nm/ 7%
A2	0.30	0.5	25	5	95	Acetilene	450 nm/ 7%
A3	0.35	0.5	25	5	95	Acetilene	450 nm/ 7%
B1	/	0.5	25	5	95	Acetilene	450 nm/ 7%
B2	/	0.5	25	5	95	Acetilene	450 nm/ 7%
B3	/	0.5	25	5	95	Acetilene	450 nm/ 7%
C1	0.29	/	25	5	95	Acetilene	450 nm/ 7%
C2	0.29	/	25	5	95	Acetilene	450 nm/ 7%
C3	0.28	/	25	5	95	Acetilene	450 nm/ 7%

D1	0.30	0.5	/	5	95	Acetilene	450 mm/ 7%
D2	0.34	0.5	/	5	95	Acetilene	450 mm/ 7%
D3	0.31	0.5	/	5	95	Acetilene	450 mm/ 7%
E1	0.30	0.5	24	/	100	Acetilene	450 mm/ 7%
E2	0.30	0.5	24	/	100	Acetilene	450 mm/ 7%
E3	0.31	0.5	24	/	100	Acetilene	450 mm/ 7%
F1	0.30	0.5	25	5	95	Acetilene	/
F2	0.28	0.5	25	5	95	Acetilene	/
F3	0.27	0.5	25	5	95	Acetilene	/
G1	0.29	0.5	23	5	95	Azoto	450 mm/ 7%
G2	0.28	0.5	23	5	95	Azoto	450 mm/ 7%
G3	0.32	0.5	23	5	95	Azoto	450 mm/ 7%

Tabella 4: Seconda prova di catalisi

Ogni vial contiene circa 0.3 mg di catalizzatore e 1 mL di soluzione, la composizione esatta viene descritta in tabella 3. Si sono degasate e poste le vial nei fotoreattori con una radiazione del 7% a 450 nm per quattro ore, eccetto le vial F che sono state mantenute al buio. In seguito, tutti i campioni sono stati analizzati attraverso una Gascromatografia.

Campione	Tempo (h)	Luce/%	nmol/g (C ₂ H ₄ /cat)	Campione	Tempo (h)	Luce/%	nmol/g (C ₂ H ₄ /cat)
A1	4	450/7%	818.96	D3	4	450/7%	0
A2	4	450/7%	1086.42	E1	4	450/7%	0
A3	4	450/7%	1064.02	E2	4	450/7%	0
B1	4	450/7%	0	E3	4	450/7%	0
B2	4	450/7%	0	F1	4	450/7%	0
B3	4	450/7%	0	F2	4	450/7%	0
C1	4	450/7%	0	F3	4	450/7%	0
C2	4	450/7%	0	G1	4	450/7%	0
C3	4	450/7%	0	G2	4	450/7%	0
D1	4	450/7%	0	G3	4	450/7%	0
D2	4	450/7%	0				

Tabella 5: Risultati

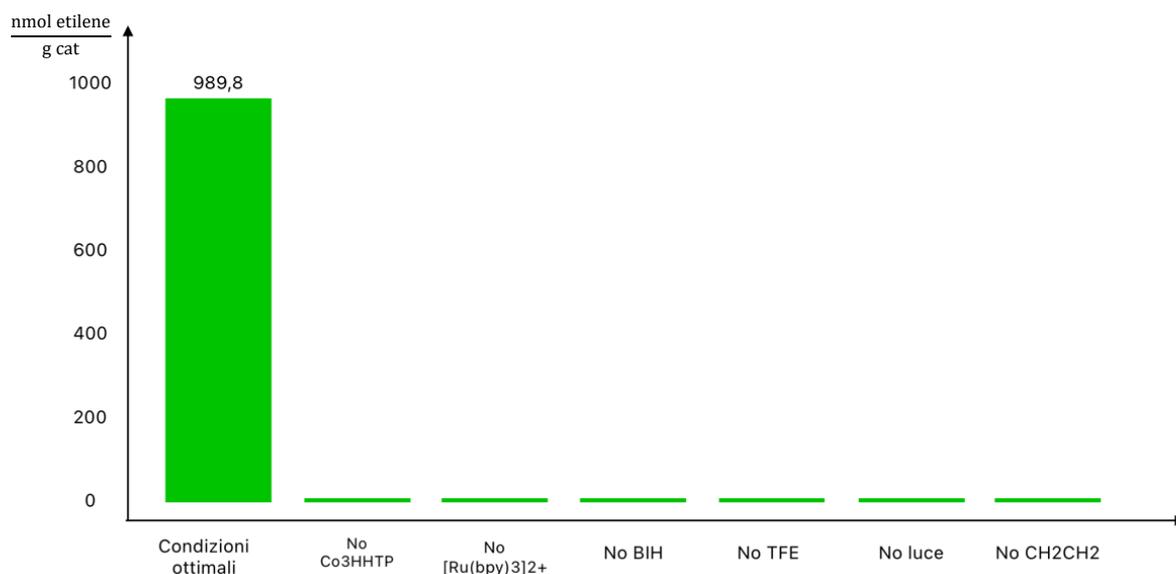


Figura 7: Confronto (nmol etilene / g cat) a varie condizioni

I risultati dimostrano che senza un componente del sistema la conversione dell'acetilene ad etilene non avviene, per cui la riduzione è il prodotto di una reazione fotocatalitica.

4. Conclusioni e prospettive

L'impiego e lo studio di reticoli metallorganici sono tuttora in sviluppo; le loro caratteristiche di conducibilità, alta area superficiale e alta porosità, li rendono dei candidati perfetti per essere usati come catalizzatori. In questo lavoro si è dimostrato l'efficienza del sistema fotocatalitico utilizzando Co₃HHTP₂ come catalizzatore per la semi-idrogenazione dell'acetilene ad etilene. Le condizioni sperimentali utilizzate ci hanno permesso di ottenere buoni risultati di conversione e selettività. È stato possibile condurre la reazione a temperature e pressioni ambientali utilizzando cobalto, un metallo abbondante sulla terra e luce come fonte di energia, un ottimo vantaggio dal punto di vista economico e ambientale. Il presente sistema catalitico richiede ulteriori studi sul meccanismo e sulla cinetica di reazione. Bisogna indagare sulle condizioni ottimali di funzionamento e testare il sistema con la miscela industriale, ossia in condizioni competitive di acetilene/etilene e verificare, inoltre, la stabilità del reticolo metallorganico per lunghi periodi di utilizzo. Infine, il catalizzatore utilizzato potrebbe essere testato per altre reazioni di riduzione, utili per l'industria chimica.

5. Parte sperimentale

5.1 Materiali e metodi

Sostanza	Marca
2,3,6,7,10,11-esaidrossitrifenilene (HHTP)	Sigma-Aldrich
N,N-dimetilformammide (DMF)	Fisher Chemical
Acetato di sodio	Sigma-Aldrich
Acetato di cobalto tetraidrato	Sigma-Aldrich
1,3-dimetil-2-fenil-2,3-diidro-1H-benzo[d]-imidazolo (BIH)	BLDpharm
tris (2,2'-bipiridin)diclorotutenio (II) esaidrato ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$)	Sigma-Aldrich
Acetonitrile	Fisher Chemical
2,2,2-Trifluoroetanolo (TFE)	TCI
Acetone	Carlo Erba Reagents

Tabella 6: Sostanze utilizzate

Strumento	Marca
Stufa	ARGOLAB TCN 30
Centrifuga	HERMLE Z 287 A
Gascromatografo	Agilent Technologies 8860 GC
Foto-reattori	Costruiti dal gruppo di ricerca

Tabella 7: Strumenti utilizzati

I campioni sono stati preparati in una vial (03-338C, Fisher Scientific) da 9 mL sigillata con un setto in silicone/PTFE (TS-12713, Thermo Scientific) e un tappo (open top, TS-13216, Thermo Scientific). Si sono utilizzate ancorette da 7 mm (Fischer Scientific). Le vial sono state degasate attraverso un regolatore di flusso (di 15 mm) con Argon (UHP, Airgas) per cinque minuti e poi acetilene (≥ 99.5 vol.%, Airgas) per altri cinque minuti. In fine le vial sono state portate ad 1 atmosfera.



Figure 8: sistema per degasare

I campioni sono stati poi posti in un fotoreattore realizzato dal gruppo di ricerca dove ho svolto il mio lavoro di tesi. Il fotoreattore contiene LED (Cree XLamp XP-E2 Color High Power LED Star, LEDsupply.com) blue reale (450 nm) con un'intensità di $140 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (misurata usando un Optical Power Meter PM100D con un sensore S120VC da Thorlabs). Ogni vial è stata sospesa sopra un singolo LED equipaggiato con una lente utilizzando un portacampioni realizzato dal gruppo di ricerca, le vial sono state costantemente mescolate a 500 rpm durante la radiazione.



Figure 9: Fotoreattori

L'analisi gascromatografica è stata eseguita con un Agilent Technologies 8860 Network GC system con un 5975C VL MSD con Triple-Axis Detector. La GC è equipaggiata con una colonna HP-PLOT Q, la temperatura di iniziazione è di $250 \text{ }^\circ\text{C}$, con He come carrier a $1.2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ad una pressione di 4.30 psi. Per il rilevamento di etilene e acetilene la temperatura del forno è stata mantenuta a $45 \text{ }^\circ\text{C}$ per 4.50 min, e poi scaldato fino a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ usando una rampa di $30 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (tempo totale di corsa 9.67 min). La curva di calibrazione per l'acetilene è stata ottenuta iniettando quantità note di una miscela standard contenente C_2H_4 (2 vol. 5 standard, He bilanciato, Airgas). Per la quantificazione di acetilene ed etano si è utilizzato un GC-2014 equipaggiato con un detector a ionizzazione di fiamma (FID). La colonna usata è HayeSep T (1/16", 7.5 m), e Argon come carrier a $7.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a pressione costante di 2.5-2.7 bar, il detector è stato mantenuto a $250 \text{ }^\circ\text{C}$. La temperatura del forno è stata mantenuta a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ per 9.0 min poi alzata a $85 \text{ }^\circ\text{C}$ usando una rampa di $40 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, la temperatura di $85 \text{ }^\circ\text{C}$ è stata mantenuta per 4.0 minuti. (tempo di corsa totale 17.0 min). Le curve di calibrazione per acetilene e metano sono state ottenute iniettando quantità note di una miscela standard (TOGAS 4200 ppm standard e 1 vol.% C_2H_2 in C_2H_4 e He). L'iniezione è stata eseguita con siringhe a tenuta stagna Hamilton (10-25 μL). Le analisi di rilevamento di H_2 sono state eseguite con un GC-2014 equipaggiato con un rilevatore a conducibilità termica (TCD) usando le colonne MS-5A (1/16", 2.5 m) e HayeSep T (1/16", 7.5 m). La temperatura è stata mantenuta a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ per il detector e a 40 ° per

il forno. Il carrier usato era Argon a 8.5 mL min^{-1} a pressione costante di 3.8-4.0 bar. Le iniezioni ($100 \mu\text{L}$) sono state eseguite con un autocampionatore (AOC 6000) con una siringa a tenuta stagna (SGE autosampler syringe). La curva di calibrazione per H_2 è stata ottenute iniettando quantità note di una miscela standard di H_2 (5 vol.%, standard, Ar bilanciata, Airgas).

Formule per l'elaborazione dati:

$$\text{nmol totali} = \frac{\text{nmol detected}}{0,1 \text{ mL}} \cdot (V \text{ vial} - V \text{ soluzione})$$

$$\text{etilene prodotto} = \frac{\text{nmol etilene}}{\text{g catalizzatore}}$$

5.2 Procedura svolta

Il catalizzatore è stato sintetizzato sciogliendo 40 mg di HHTP in 2 mL di DMF, e in un'altra vial 1.31 g di acetato di sodio e 40 mg di acetato di cobalto tetraidrato in 8 mL d'acqua.

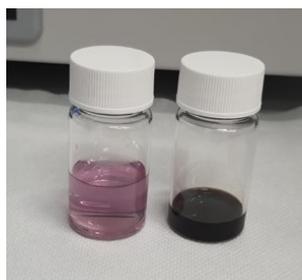


Figura 10: Reagenti

Si sono poste le vial in stufa a $85 \text{ }^\circ\text{C}$ per circa cinque minuti, in seguito si è aggiunto il contenuto della seconda vial alla prima e lasciato in stufa alla stessa temperatura per circa 20 ore.

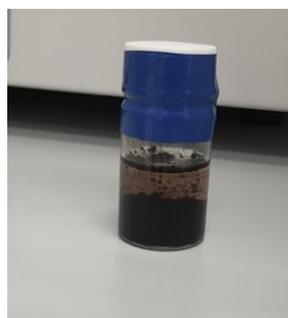


Figura 11: Prodotto di reazione

Si è raffreddata la vial a temperatura ambiente e trasferito il contenuto su una provetta Falcon per poi centrifugare a 4700 rpm per 5 minuti. Si è eliminato il surnatante con una Pasteur e si sono eseguiti 3 lavaggi con acqua, aspettando 10 minuti dopo l'aggiunta, centrifugando ed eliminando la fase acquosa. Si è lasciato il prodotto di reazione immerso in acetone per la notte in modo da evitare possibili degradazioni dei cristalli da parte di pH estremi.

Il giorno seguente si sono eseguiti quattro lavaggi con acetone sempre aspettando dieci minuti e poi procedendo con la centrifuga, infine si è eliminato accuratamente tutto il liquido e lasciato asciugare prima sotto cappa poi in stufa per un paio d'ore. Si è ottenuto un solido nero tendente al blu. Il composto ottenuto è stato analizzato con la diffrazione a raggi X (PXRD), per confrontare lo spettro risultante con quello presente in letteratura.

Si è eseguita una prima prova di catalisi con una soluzione 25 mM di 1,3-dimetil-2-fenil-2,3-diidro-1*H*-benzo[*d*]-imidazolo (BIH), 0,7 mM di tris (2,2'-bipiridin)diclorotutenio (II) esaidrato, in un solvente composto da una miscela 95-5 di acetonitrile e trifluoroetanolo. Si sono preparate le due vial di prova con 0.98 mg e 0.97 mg di catalizzatore in 1 mL di soluzione. Si sono degasate le vial collegandole alla linea di Argon per circa cinque minuti, in modo da togliere tutta l'aria, in seguito si è fatto passare acetilene per cinque minuti e infine si è portato ad un'atmosfera. Si è proceduto con l'irraggiamento ponendo le vial nei fotoreattori per 2 ore ad una radiazione del 7% a 450 nm. Infine, si sono analizzati i prodotti attraverso un gascromatografo.

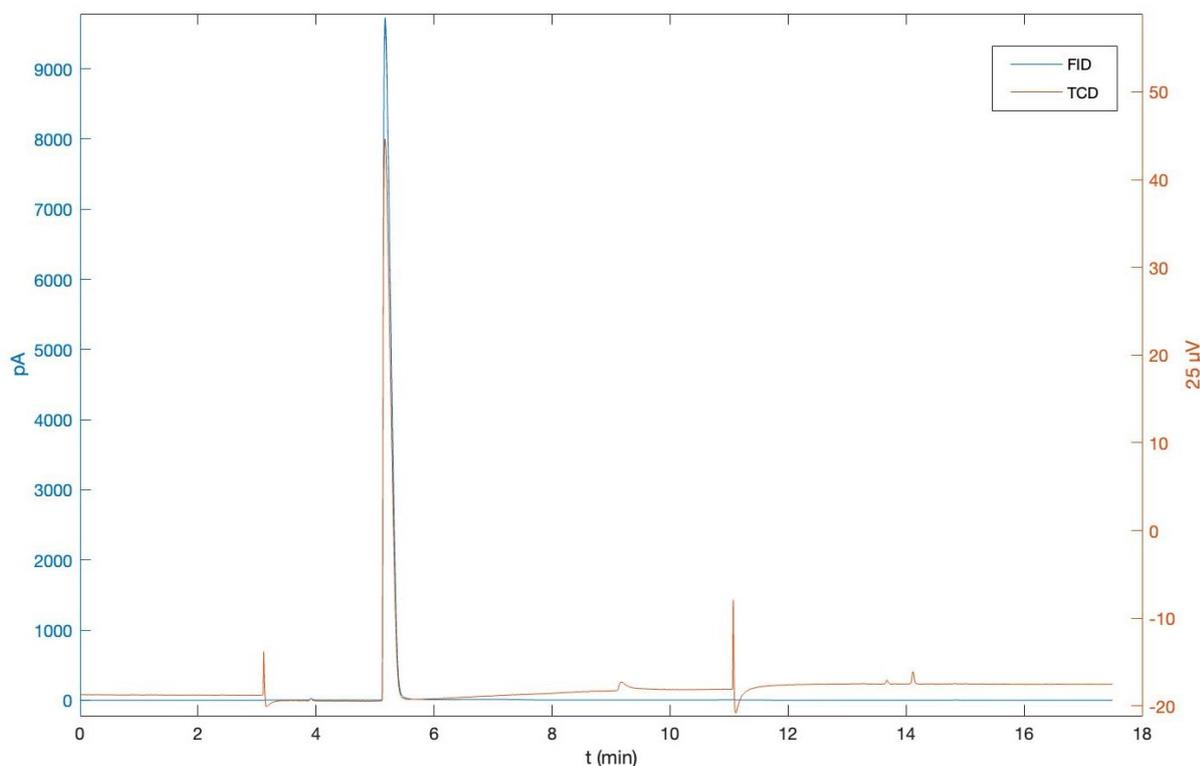


Figura 12: Esempio di cromatogramma (campione A)

Eseguendo uno zoom sul cromatogramma si può vedere l'etilene prodotto (3.9 min):

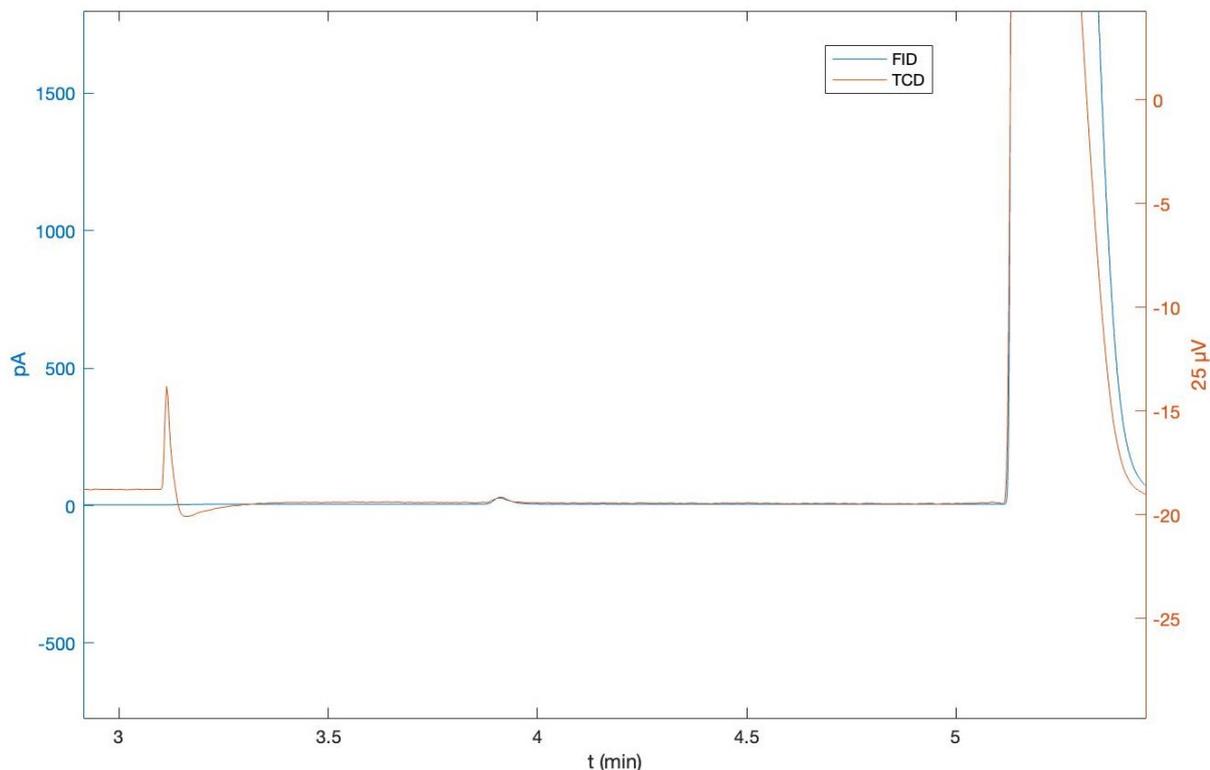


Figura 13: Zoom per evidenziare l'etilene

In seguito, si sono eseguite diverse prove di catalisi eliminando un componente del sistema fotochimico per prova, in modo da verificare l'effettivo funzionamento del catalizzatore ed ipotizzare un eventuale meccanismo di reazione. Si sono preparate 3 vial per prova eliminando rispettivamente il catalizzatore, il fotosensibilizzatore, l'agente sacrificale, il TFE, la luce e infine l'acetilene.

Dopo aver preparato le varie soluzioni descritte in tabella 3, si sono degasate le vial in modo da eliminare l'aria ed introdurre acetilene, come descritto per la prova catalitica precedente. Si sono poste le vial nei fotoreattori per quattro ore (tranne le tre prove F che sono state mantenute al buio), infine si è proceduto con l'analisi gascromatografica.

Osservazioni:

Nelle soluzioni A, B, C, G e F il BIH non era completamente sciolto ma essendo in eccesso molare si è proceduto con l'analisi, la soluzione F si presentava incolore, questo per la mancanza del composto di Rutenio. La soluzione E presentava il composto di Rutenio non del tutto sciolto. Si è notato che le tre vial D che non contengono il BIH al fotoreattore presentavano una colorazione arancione accesa, questo ci indica che il nostro fotosensibilizzatore si eccita con la radiazione a cui è sottoposto per poi rilassare ed emettere luce nel visibile. Le altre vial presentano un colore molto più scuro in quanto il fotosensibilizzatore una volta eccitato interagisce con il BIH (Figura 2).

6. Bibliografija

- (1) Dai, H.; Zhang, R.; Liu, Z.; Jiang, W.; Zhou, Y. Ultrathin Metal–Organic Framework Nanosheets for Selective Photocatalytic C₂H₂ Semihydrogenation in Aqueous Solution. *Chemistry A European J* **2024**, *30* (3), e202302816. <https://doi.org/10.1002/chem.202302816>.
- (2) Arcudi, F.; Đorđević, L.; Schweitzer, N.; Stupp, S. I.; Weiss, E. A. Selective Visible-Light Photocatalysis of Acetylene to Ethylene Using a Cobalt Molecular Catalyst and Water as a Proton Source. *Nat. Chem.* **2022**, *14* (9), 1007–1012. <https://doi.org/10.1038/s41557-022-00966-5>.
- (3) Xie, K.; Xu, K.; Liu, M.; Song, X.; Xu, S.; Si, H. Catalysts for Selective Hydrogenation of Acetylene: A Review. *Materials Today Catalysis* **2023**, *3*, 100029. <https://doi.org/10.1016/j.mtcata.2023.100029>.
- (4) Wang, S.; Uwakwe, K.; Yu, L.; Ye, J.; Zhu, Y.; Hu, J.; Chen, R.; Zhang, Z.; Zhou, Z.; Li, J.; Xie, Z.; Deng, D. Highly Efficient Ethylene Production via Electrocatalytic Hydrogenation of Acetylene under Mild Conditions. *Nat Commun* **2021**, *12* (1), 7072. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-27372-8>.
- (5) Fang, X.; Choi, J. Y.; Stodolka, M.; Pham, H. T. B.; Park, J. Advancing Electrically Conductive Metal–Organic Frameworks for Photocatalytic Energy Conversion. *Acc. Chem. Res.* **2024**, *57* (16), 2316–2325. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.4c00280>.
- (6) Stone, A. E. B. S.; Đorđević, L.; Stupp, S. I.; Weiss, E. A.; Arcudi, F.; Hupp, J. T. Selective Photocatalytic Reduction of Acetylene to Ethylene Powered by a Cobalt-Porphyrin Metal–Organic Framework. *ACS Energy Lett.* **2023**, *8* (11), 4684–4693. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.3c01995>.
- (7) Day, R. W.; Bediako, D. K.; Rezaee, M.; Parent, L. R.; Skorupskii, G.; Arguilla, M. Q.; Hendon, C. H.; Stassen, I.; Gianneschi, N. C.; Kim, P.; Dincă, M. Single Crystals of Electrically Conductive Two-Dimensional Metal–Organic Frameworks: Structural and Electrical Transport Properties. *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5* (12), 1959–1964. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b01006>.
- (8) Huang, N.-Y.; He, H.; Liu, S.; Zhu, H.-L.; Li, Y.-J.; Xu, J.; Huang, J.-R.; Wang, X.; Liao, P.-Q.; Chen, X.-M. Electrostatic Attraction-Driven Assembly of a Metal–Organic Framework with a Photosensitizer Boosts Photocatalytic CO₂ Reduction to CO. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (42), 17424–17430. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c05839>.
- (9) Xiong, W.; Cheng, X.; Wang, T.; Luo, Y.; Feng, J.; Lu, S.; Asiri, A. M.; Li, W.; Jiang, Z.; Sun, X. Co₃(Hexahydroxytriphenylene)₂: A Conductive Metal–Organic Framework for Ambient Electrocatalytic N₂ Reduction to NH₃. *Nano Res.* **2020**, *13* (4), 1008–1012. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2733-9>.
- (10) Li, J.; Guo, Y.; Chang, S.; Lin, J.; Wang, Y.; Liu, Z.; Wu, Y.; Zhang, J. Pairing d-Band Center of Metal Sites with π-Orbital of Alkynes for Efficient Electrocatalytic Alkyne Semi-Hydrogenation. *Small* **2023**, *19* (5), 2205845. <https://doi.org/10.1002/smll.202205845>.
- (11) Forgan, R. S. Modulated Self-Assembly of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Sci.* **2020**, *11* (18), 4546–4562. <https://doi.org/10.1039/D0SC01356K>.
- (12) Holder, C. F.; Schaak, R. E. Tutorial on Powder X-Ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. *ACS Nano* **2019**, *13* (7), 7359–7365. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05157>.