



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo e sintesi di un composito magnetico a migliorata stabilità in acqua per applicazioni in processi di Magnetic Induction Swing Adsorption

Paolo Guglielmi, Daniela Secci, Paola Chimenti, Arianna Granese

SVILUPPO E SINTESI DI UN COMPOSITO MAGNETICO A MIGLIORATA STABILITÀ IN ACQUA PER APPLICAZIONI IN PROCESSI DI MAGNETIC INDUCTION SWING ADSORPTION

Paolo Guglielmi, Daniela Secci, Paola Chimenti, Arianna Granese
(Dipartimento di Chimica e Tecnologie del Farmaco, Sapienza Università di Roma)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico (oggi Ministero della Transizione Ecologica) - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: N. 1 - Tecnologie

Progetto: 1.6 - Efficienza energetica dei prodotti e dei processi industriali

Work package: 3 - Sviluppo di tecniche e soluzioni impiantistiche per l'efficientamento di processi industriali ad alta e bassa temperatura

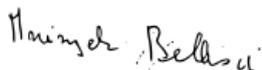
Linea di attività: LA3.7 - Ottimizzazione dei materiali compositi a base di metal organic frameworks da utilizzare nella separazione di miscele gassose

Responsabile del Progetto: Miriam Benedetti, ENEA

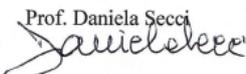
Responsabile del Work package (LA3.1-3.7, LA3.18-3.28): Miriam Benedetti, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Università La Sapienza, oggetto dell'accordo Design, sintesi e caratterizzazione di materiali compositi a base di metal organic frameworks da utilizzare nella separazione di miscele gassose."

Responsabile scientifico ENEA: Mariangela Bellusci



Responsabile scientifico: Prof.ssa Daniela Secci

Prof. Daniela Secci


Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 PARTE SPERIMENTALE.....	5
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	11
3.1 OBIETTIVI DELLO STUDIO.....	11
3.2 SINTESI ASSISTITA DA MICROONDE E CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEL MFC UNISAM.....	11
3.3 SVILUPPO DI METAL ORGANIC FRAMEWORKS “BIMETALLICI”.....	23
3.4 ADSORBIMENTO POST-SINTESI DI POLIALLILAMMINA PER INCREMENTARE LA STABILITÀ IN ACQUA DI UN SISTEMA HKUST-1 Fe_3O_4 UNIFI	29
4 CONCLUSIONI.....	32
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	32
6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	33

Sommario

Il seguente lavoro ha avuto come obiettivo lo sviluppo di un materiale a migliorata stabilità in acqua impiegabile nel processo di *Magnetic Induction Swing Adsorption*-MISA per la separazione di miscele CO₂/N₂. Lo sviluppo del materiale composito, ovvero contenente una componente magnetica e una componente porosa, è stato realizzato a partire dalle evidenze riscontrate nella annualità precedente. Infatti, era stato sviluppato il MOF UNISAM-MW1 che aveva mostrato un netto miglioramento della stabilità in acqua rispetto HKUST-1. Una parte della ricerca realizzata in questa seconda annualità si è focalizzata sulla ottimizzazione del MOF UNISAM-MW1 e sulla realizzazione di una metodologia di sintesi assistita da microonde per la produzione del composito contenente nanoparticelle di magnetite (Fe₃O₄) rivestite di UNISAM-MW1. Questo approccio ha portato allo sviluppo del materiale MFC-UNISAM, caratterizzato da elevata stabilità in acqua (valutata fino a 48h) ed è stato sottoposto da ENEA a studi di caratterizzazione termica, morfologica mediante misure di assorbimento di N₂ a 77K, e funzionale.

Un'ulteriore attività di ricerca svolta si è focalizzata sulla produzione di un sistema con "nodi bimetallici", ovvero un MOF contenente due metalli differenti come centri di coordinazione dei linker organici. Tale scelta è stata suggerita dalle evidenze riportate in letteratura relative all'aumento di uptake di CO₂ nei sistemi di questo tipo. Di conseguenza sono state realizzate delle prove per modificare HKUST-1, un MOF a base rame, mediante l'introduzione di magnesio. Tuttavia, i materiali sintetizzati non hanno mostrato un significativo aumento dell'uptake rispetto al MOF non modificato e si è deciso di non procedere alla realizzazione di un composito magnetico con questo materiale.

Per quanto riguarda la realizzazione di un processo di modifica post-sintesi, tale approccio è stato studiato al fine di favorire un aumento della stabilità di materiali poco stabili nell'ambiente acquoso. A tal proposito, è stato realizzato un tentativo di idrofobizzazione su un campione HKUST-1 Fe₃O₄ UNIFI (MFC-UNIFI), mediante la creazione di un "rivestimento" esterno con poliallilammina (identificata con l'POLY), contenente gruppi funzionali amminici in grado di favorire il contemporaneo miglioramento dell'adsorbimento di CO₂ e della stabilità nell'ambiente acquoso.

1 Introduzione

L'attività descritta è focalizzata sullo sviluppo di materiali utilizzabili nell'ambito di un processo di separazione della CO₂ da miscele gassose post-combustione e rigenerabili mediante tecnologia MISA (*Magnetic Induction Swing Adsorption*). I materiali impiegabili in tale ambito sono caratterizzati da un sistema duplice costituito da: (i) una componente porosa rappresentata dal metal-organic framework (MOF) in grado di accumulare il gas e (ii) una componente magnetica, che a seguito di induzione elettromagnetica è in grado di incrementare la temperatura del sistema allo scopo di favorire la fase di desorbimento del gas.

Nel primo anno di attività è stato realizzato uno studio finalizzato allo sviluppo di una metodologia di sintesi dei MOF conveniente sotto vari aspetti. In particolare, le sintesi sviluppate sono contraddistinte da un basso impatto ambientale in quanto prive o quasi di solventi organici inquinanti e basate su processi relativamente rapidi e a basso impatto energetico [1]–[6]. Inoltre, tali metodologie si sono dimostrate estremamente efficienti anche sotto il profilo della qualità dei materiali sviluppati con la realizzazione di un nuovo MOF, contenente un linker organico ottenuto mediante la funzionalizzazione dell'acido 5-amminoisoftalico, caratterizzato da una migliorata stabilità in acqua.

In questo secondo anno di attività sono stati realizzati una serie di studi mirati in massima parte alla produzione di un MOF composito (*Magnetic Framework Composite*, MFC) costituito da nanoparticelle di magnetite (Fe₃O₄) fornite dal partner di progetto UNIFI e il MOF UNISAM-MW1 prodotto attraverso sintesi assistite da microonde. Il materiale composito sviluppato, definito MFC-UNISAM, ha mostrato un profilo PXRD caratterizzato dalla presenza di picchi comuni a entrambe le fasi che lo costituiscono (Fe₃O₄ e UNISAM-MW1). Presenta una struttura omogenea ed è dotato di elevata stabilità chimica poiché in grado conservare la struttura cristallina anche a seguito di 48h di contatto con acqua. Questo materiale è stato sottoposto a studi di caratterizzazione termica e morfologica mediante misure di assorbimento di N₂ a 77K da parte di ENEA. Inoltre, lo stesso è stato impiegato per le prove funzionali di adsorbimento di CO₂ all'equilibrio e in flusso.

Parallelamente sono stati realizzati altri due studi:

- i) Creazione di un MOF bimetallico, per favorire l'incremento dell'adsorbimento di CO₂;
- ii) realizzazione di una modifica post-sintesi idrofobizzante su un campione HKUST-1 Fe₃O₄ UNIFI fornitoci da ENEA.

In entrambi i casi lo scopo è stato quello di massimizzare da una parte l'uptake di CO₂ e dall'altra di aumentare la stabilità di HKUST-1 in acqua.

2 Parte sperimentale

Tutti i reagenti ed i solventi utilizzati nello studio sono stati acquistati da Merck ed impiegati come tali senza ulteriori *step* di purificazione. I rapporti indicati nelle miscele di solventi sono intesi come *volume/volume* (*v/v*). L'andamento delle reazioni delle sintesi dei vari precursori è stato monitorato mediante cromatografia su strato sottile (TLC), utilizzando gel di silice adesa su supporto in alluminio come fase stazionaria (contenente indicatore fluorescente a 254 nm) e miscele appropriate di cicloesano/etile acetato come fase mobile. Gli spettri NMR protonico (¹H) e al carbonio (¹³C) sono stati acquisiti mediante lo strumento Bruker AV400 utilizzando come solventi CDCl₃ o DMSO-*d*₆ ed i chemical shifts sono riportati in parti per milione, ppm (δ). Le molteplicità di spin vengono classificate come s (singoletto), d (doppietto), dd (doppio doppietto), t (tripletto) ed m (multipletto). L'allontanamento dei solventi organici è stato realizzato mediante evaporatore rotante dell'azienda Steroglass.

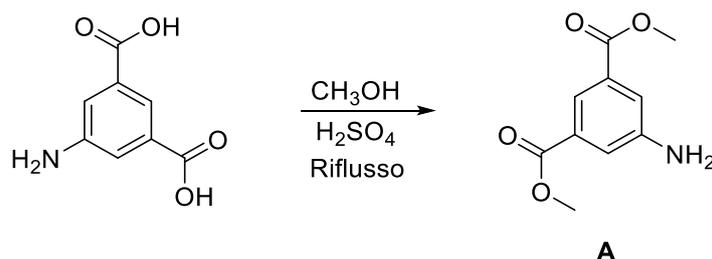
La cristallinità dei materiali è stata determinata tramite diffrazione ai raggi X. A tale scopo è stato utilizzato il diffrattometro Rigaku MiniFlex, usando come sorgente di radiazione Cu-K α (corrente 15 mA, voltaggio 40 kV). L'analisi è stata condotta sulle polveri provenienti dai vari tentativi di sintesi, nel range 2-theta 3°-60°.

Per le sintesi assistite da microonde è stato utilizzato lo strumento Biotage Initiator, un generatore di microonde con potenza fino a 400W, che permette di condurre reazioni in un range di volume compreso tra 0.2-20 mL a T fino a 300 °C e pressioni fino a 30 bar (pmax = 32 bar).

La digestione dei campioni da sottoporre ad analisi ICP-OES è stata effettuata tramite mineralizzatore a microonde Ethos UP (Milestone), utilizzando dei vessel in PFA SK-15 easyTEMP. L'analisi ICP-OES è stata realizzata con lo strumento un iCAP 7200 ICP-OES Duo (Thermo Fisher Scientific).

Sintesi del dimetil 5-amminoisoftalato

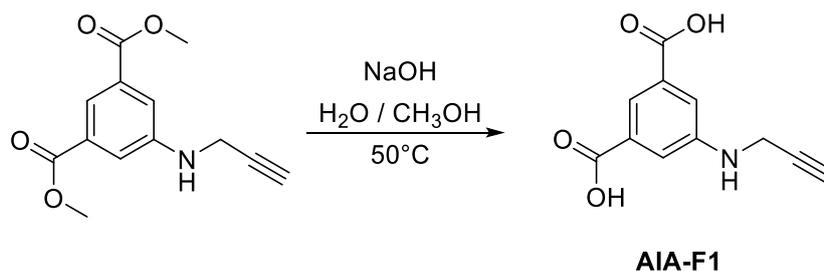
La sintesi è riportata nello **Schema 1**. Ad una soluzione di acido 5-amminoisoftalico (2.00 g, 11.04 mmol) in metanolo (50 mL), sono stati aggiunti 2 mL di acido solforico concentrato (98%). La reazione è stata condotta a riflusso per 24h, in agitazione magnetica. L'andamento della reazione è stato monitorato mediante cromatografia su strato sottile (TLC). Al termine della reazione (scomparsa dei reagenti di partenza in TLC) è stata aggiunta una soluzione satura di bicarbonato di sodio (fino a pH circa 7) e la parte organica evaporata in vacuo. Il residuo è stato disciolto in etile acetato (150 mL) e lavato con brine (soluzione satura di NaCl, 2 x 50 mL). La fase organica è stata anidrificata con sodio solfato anidro; quest'ultimo è stato rimosso per filtrazione ed il solvente evaporato mediante evaporatore rotante, portando alla formazione del prodotto sotto forma di solido bianco (resa 92 %). ¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆): δ 3.84 (s, 6H, 2 x CH₃), 5.75 (s, 2H, NH₂, D₂O exch.), 7.42 (d, J = 1.5 Hz, 2H, Ar), 7.65 (t, J = 1.5 Hz, 1H, Ar). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ 52.6 (2 x CH₃), 117.1 (Ar), 118.6 (2 x Ar), 131.1 (2 x Ar), 150.0 (Ar), 166.5 (2 x CO).



Schema 1. Sintesi del dimetil 5-amminoisoftalato.

Sintesi dell'acido 5-(prop-2-in-1-ilammino)isofalico (AIA-F1)

La sintesi è riportata nello **Schema 2**. Ad una soluzione di dimetil 5-(etilamino)isofalato (**C3**, 0.50 g, 2.28 mmol) in metanolo (5 mL) viene aggiunta una soluzione di idrossido di sodio (0.23 g, 5.7 mmol) in acqua (5 mL). La reazione è stata realizzata alla temperatura di 50 °C per 3h e l'andamento della stessa è stato monitorato mediante cromatografia su strato sottile (TLC). Al termine della reazione (scomparsa dei reagenti di partenza in TLC) la componente organica del solvente di reazione (MeOH) è stata allontanata mediante evaporatore rotante. Il pH è stato aggiustato ad un valore circa 7 con HCl 2N portando alla formazione di un solido giallo che è stato filtrato e successivamente lavato con cicloesano, dando il prodotto **AIA-F1** senza la necessità di ulteriori step di purificazione (resa = 93 %). ¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆): δ 3.11 (s, 1H, ≡CH), 3.96 (s, 2H, CH₂), 6.58 (s, 1H, NH, D₂O exch.), 7.44 (s, 2H, Ar), 7.77 (s, 1H, Ar), 12.85 (s, 2H, 2 x COOH). ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ 32.4 (CH₂), 73.8 (C≡CH), 81.9 (C≡CH), 117.6 (2 x Ar), 118.8 (Ar), 132.2 (2 x Ar), 148.6 (Ar), 167.6 (2 x COOH).



Schema 2. Sintesi di AIA-F1.

Sintesi assistita da microonde del composito prova-MFC-UNISAM

Ad una vial per microonde da 20 mL con all'interno un'ancoretta magnetica, sono stati introdotti 80 mg di Fe_3O_4 e 4 mL di acqua. Al sistema, posto in agitazione magnetica, è stata aggiunta una piccola quota di H_3BTC (0.0050 g), per favorire la derivatizzazione superficiale della magnetite. Dopo 20 minuti, è stato aggiunto rame(II) acetato monoidrato (0.300 g, 0.0015 moli) e altri 2 mL di acqua. Dopo 15 minuti, è stata aggiunta una soluzione di metanolo (5 mL) contenente 0.1631 g di H_3BTC (0.1681 g totali, 0.00080 moli totali) e 0.0440 g di AIA-F1 (0.00020 moli). La vial è stata sigillata e posta all'interno del Sintetizzatore a microonde Biotage® Initiator. La temperatura è stata impostata a 115 °C per 45 minuti, con un'agitazione di 900 rpm. Al termine della reazione, la sospensione è stata trasferita in una falcon da 15 mL e centrifugata a 6000 rpm per 10 minuti. Il surnatante è stato separato ed eliminato mentre il solido è stato sottoposto a 2 lavaggi con metanolo puro. Il campione è stato sottoposto a purificazione mediante estrazione Soxhlet con metanolo per 72h e successivamente asciugato all'aria.

Sintesi assistita da microonde del composito MFC-UNISAM

Ad una vial per microonde da 20 mL con all'interno un'ancoretta magnetica, sono stati introdotti 4 mL della sospensione di Fe_3O_4 derivatizzato (UNIFI, concentrazione \approx 20 mg/mL, 80 mg di Fe_3O_4). Al sistema, posto in agitazione magnetica, è stato aggiunto rame(II) acetato monoidrato (0.300 g, 0.0015 moli) e altri 2 mL di acqua. Dopo 15 minuti, è stata aggiunta una soluzione di metanolo (5 mL) contenente 0.1681 g di H_3BTC (0.00080 moli totali) e 0.0440 g di AIA-F1 (0.00020 moli). La vial è stata sigillata e posta all'interno del Sintetizzatore a microonde Biotage® Initiator. La temperatura è stata impostata a 115 °C per 45 minuti, con un'agitazione di 900 rpm. Al termine della reazione, la sospensione è stata trasferita in una falcon da 15 mL e centrifugata a 6000 rpm per 10 minuti. Il surnatante è stato separato ed eliminato mentre il solido è stato sottoposto a 2 lavaggi con metanolo puro. Il campione è stato sottoposto a purificazione mediante estrazione Soxhlet con metanolo per 72h e successivamente asciugato all'aria.

Sintesi assistita da microonde del MOF bimetallico BIMW1

Ad una vial per microonde da 20 mL con all'interno un'ancoretta magnetica, è stato introdotto rame(ii) acetato monoidrato (0.300 g, 0.0015 moli) e 5 mL di acqua. Al sistema, posto in agitazione magnetica, è stato aggiunto magnesio(II) cloruro (0.0143g, 0.00015 moli) disciolto in 1.0 mL d'acqua. Dopo 15 minuti, è stata aggiunta una soluzione di metanolo (5 mL) contenente 0.210 g di H_3BTC (0.0010 moli). La vial è stata sigillata e posta all'interno del Sintetizzatore a microonde Biotage® Initiator. La temperatura è stata impostata a 115 °C per 45 minuti, con un'agitazione di 900 rpm. Al termine della reazione, la sospensione è stata trasferita in una falcon da 15 mL e centrifugata a 6000 rpm per 10 minuti. Il surnatante è stato separato ed eliminato mentre il solido è stato sottoposto a 2 lavaggi con metanolo puro. Il campione è stato sottoposto a purificazione mediante estrazione Soxhlet con metanolo per 72h e successivamente asciugato all'aria.

Sintesi assistita da microonde del MOF bimetallico BIMW2

Ad una vial per microonde da 20 mL con all'interno un'ancoretta magnetica, è stato introdotto rame(ii) acetato monoidrato (0.270 g, 0.00135 moli) e 5 mL di acqua. Al sistema, posto in agitazione magnetica, è

stato aggiunto magnesio(II) cloruro (0.0143g, 0.00015 moli) disciolto in 1.0 mL d'acqua . Dopo 15 minuti, è stata aggiunta una soluzione di metanolo (5 mL) contenente 0.210 g di H₃BTC (0.0010 moli). La vial è stata sigillata e posta all'interno del Sintetizzatore a microonde Biotage® Initiator. La temperatura è stata impostata a 115 °C per 45 minuti, con un'agitazione di 900 rpm. Al termine della reazione, la sospensione è stata trasferita in una falcon da 15 mL e centrifugata a 6000 rpm per 10 minuti. Il surnatante è stato separato ed eliminato mentre il solido è stato sottoposto a 2 lavaggi con metanolo puro. Il campione è stato sottoposto a purificazione mediante estrazione Soxhlet con metanolo per 72h e successivamente asciugato all'aria.

Sintesi assistita da microonde del MOF bimetallico BIMW3

Ad una vial per microonde da 20 mL con all'interno un'ancoretta magnetica, è stato introdotto rame(ii) acetato monoidrato (0.240 g, 0.0012 moli) e 5 mL di acqua. Al sistema, posto in agitazione magnetica, è stato aggiunto magnesio(II) cloruro (0.0286g, 0.00030 moli) disciolto in 1.0 mL d'acqua . Dopo 15 minuti, è stata aggiunta una soluzione di metanolo (5 mL) contenente 0.210 g di H₃BTC (0.0010 moli). La vial è stata sigillata e posta all'interno del Sintetizzatore a microonde Biotage® Initiator. La temperatura è stata impostata a 115 °C per 45 minuti, con un'agitazione di 900 rpm. Al termine della reazione, la sospensione è stata trasferita in una falcon da 15 mL e centrifugata a 6000 rpm per 10 minuti. Il surnatante è stato separato ed eliminato mentre il solido è stato sottoposto a 2 lavaggi con metanolo puro. Il campione è stato sottoposto a purificazione mediante estrazione Soxhlet con metanolo per 72h e successivamente asciugato all'aria.

Sintesi assistita da microonde del MOF bimetallico BIMW4

Ad una vial per microonde da 20 mL con all'interno un'ancoretta magnetica, è stato introdotto rame(ii) acetato monoidrato (0.270 g, 0.00135 moli) e 5 mL di acqua. Al sistema, posto in agitazione magnetica, è stato aggiunto magnesio(II) cloruro (0.0143g, 0.00015 moli) disciolto in 1.0 mL d'acqua . Dopo 15 minuti, è stata aggiunta una soluzione di metanolo (5 mL) contenente 0.1631 g di H₃BTC (0.1681 g totali, 0.00080 moli totali) e 0.0440 g di AIA-F1 (0.00020 moli). La vial è stata sigillata e posta all'interno del Sintetizzatore a microonde Biotage® Initiator. La temperatura è stata impostata a 115 °C per 45 minuti, con un'agitazione di 900 rpm. Al termine della reazione, la sospensione è stata trasferita in una falcon da 15 mL e centrifugata a 6000 rpm per 10 minuti. Il surnatante è stato separato ed eliminato mentre il solido è stato sottoposto a 2 lavaggi con metanolo puro. Il campione è stato sottoposto a purificazione mediante estrazione Soxhlet con metanolo per 72h e successivamente asciugato all'aria.

Sintesi assistita da microonde del MOF bimetallico BIMW5

Ad una vial per microonde da 20 mL con all'interno un'ancoretta magnetica, è stato introdotto rame(ii) acetato monoidrato (0.240 g, 0.0012 moli) e 5 mL di acqua. Al sistema, posto in agitazione magnetica, è stato aggiunto magnesio(II) cloruro (0.0286 g, 0.00030 moli) disciolto in 1.0 mL d'acqua . Dopo 15 minuti, è stata aggiunta una soluzione di metanolo (5 mL) contenente 0.1631 g di H₃BTC (0.1681 g totali, 0.00080 moli totali) e 0.0440 g di AIA-F1 (0.00020 moli). La vial è stata sigillata e posta all'interno del Sintetizzatore a microonde Biotage® Initiator. La temperatura è stata impostata a 115 °C per 45 minuti, con un'agitazione di 900 rpm. Al termine della reazione, la sospensione è stata trasferita in una falcon da 15 mL e centrifugata a 6000 rpm per 10 minuti. Il surnatante è stato separato ed eliminato mentre il solido è stato sottoposto a 2 lavaggi con metanolo puro. Il campione è stato sottoposto a purificazione mediante estrazione Soxhlet con metanolo per 72h e successivamente asciugato all'aria.

Sintesi assistita da microonde del MOF bimetallico BIMW6

Ad una vial per microonde da 20 mL con all'interno un'ancoretta magnetica, è stato introdotto rame(ii) acetato monoidrato (0.210 g, 0.00105 moli) e 5 mL di acqua. Al sistema, posto in agitazione magnetica, è stato aggiunto magnesio(II) cloruro (0.0428 g, 0.00045 moli) disciolto in 1.0 mL d'acqua . Dopo 15 minuti, è stata aggiunta una soluzione di metanolo (5 mL) contenente 0.1631 g di H₃BTC (0.1681 g totali, 0.00080 moli totali) e 0.0440 g di AIA-F1 (0.00020 moli). La vial è stata sigillata e posta all'interno del Sintetizzatore a

microonde Biotage® Initiator. La temperatura è stata impostata a 115 °C per 45 minuti, con un'agitazione di 900 rpm. Al termine della reazione, la sospensione è stata trasferita in una falcon da 15 mL e centrifugata a 6000 rpm per 10 minuti. Il surnatante è stato separato ed eliminato mentre il solido è stato sottoposto a 2 lavaggi con metanolo puro. Il campione è stato sottoposto a purificazione mediante estrazione Soxhlet con metanolo per 72h e successivamente asciugato all'aria.

Sintesi assistita da microonde del MOF bimetallico BIMW7

Ad una vial per microonde da 20 mL con all'interno un'ancoretta magnetica, è stato introdotto rame(II) acetato monoidrato (0.180 g, 0.0009 moli) e 5 mL di acqua. Al sistema, posto in agitazione magnetica, è stato aggiunto magnesio(II) cloruro (0.0571 g, 0.0006 moli) disciolto in 1.0 mL d'acqua. Dopo 15 minuti, è stata aggiunta una soluzione di metanolo (5 mL) contenente 0.1631 g di H₃BTC (0.1681 g totali, 0.00080 moli totali) e 0.0440 g di AIA-F1 (0.00020 moli). La vial è stata sigillata e posta all'interno del Sintetizzatore a microonde Biotage® Initiator. La temperatura è stata impostata a 115 °C per 45 minuti, con un'agitazione di 900 rpm. Al termine della reazione, la sospensione è stata trasferita in una falcon da 15 mL e centrifugata a 6000 rpm per 10 minuti. Il surnatante è stato separato ed eliminato mentre il solido è stato sottoposto a 2 lavaggi con metanolo puro. Il campione è stato sottoposto a purificazione mediante estrazione Soxhlet con metanolo per 72h e successivamente asciugato all'aria.

Sintesi assistita da microonde del MOF bimetallico BIMW8

Ad una vial per microonde da 20 mL con all'interno un'ancoretta magnetica, è stato introdotto rame(II) acetato monoidrato (0.150 g, 0.00075 moli) e 5 mL di acqua. Al sistema, posto in agitazione magnetica, è stato aggiunto magnesio(II) cloruro (0.071 g, 0.00075 moli) disciolto in 1.0 mL d'acqua. Dopo 15 minuti, è stata aggiunta una soluzione di metanolo (5 mL) contenente 0.1631 g di H₃BTC (0.1681 g totali, 0.00080 moli totali) e 0.0440 g di AIA-F1 (0.00020 moli). La vial è stata sigillata e posta all'interno del Sintetizzatore a microonde Biotage® Initiator. La temperatura è stata impostata a 115 °C per 45 minuti, con un'agitazione di 900 rpm. Al termine della reazione, la sospensione è stata trasferita in una falcon da 15 mL e centrifugata a 6000 rpm per 10 minuti. Il surnatante è stato separato ed eliminato mentre il solido è stato sottoposto a 2 lavaggi con metanolo puro. Il campione è stato sottoposto a purificazione mediante estrazione Soxhlet con metanolo per 72h e successivamente asciugato all'aria.

Test di dispersione dei compositi prova-MFC-UNISAM e MFC-UNISAM in metanolo in assenza e in presenza di un campo magnetico esterno.

Per la determinazione della composizione dei materiali sintetizzati è stata realizzata una prova di dispersione in metanolo. A \approx 300 mg di composito sono stati aggiunti 5 mL di metanolo anidro. Il sistema è stato analizzato (ispezione visiva) in assenza di campo magnetico per valutare la tendenza alla stratificazione del materiale (Figure 4A e 8A). Successivamente il sistema è stato sonicato per 15 secondi e sottoposto all'azione di un campo magnetico esterno (magnete), per valutare (ispezione visiva) la quota di materiale priva della componente magnetica (Figure 4B e 8B).

Sviluppo del metodo analitico ICP-OES per la determinazione della concentrazione dei metalli nei campioni sintetizzati

ICP-OES e autocampionatore

Le analisi sono state effettuate con un iCAP 7200 ICP-OES Duo (Thermo Fisher Scientific) (Figura 1) in configurazione radiale e assiale (dual view), utilizzando i parametri operativi riportati nella Tabella I. L'ICP-OES utilizzato sfrutta uno spettrometro a reticolo *echelle* e un rilevatore CID ad alte prestazioni. Il sistema di introduzione del campione è composto da un nebulizzatore pneumatico concentrico in vetro accoppiato a una camera di nebulizzazione ciclonica, anch'essa realizzata in vetro. La temperatura dell'ICP-OES è stata mantenuta costante a 20°C tramite un refrigeratore Neslab ThermoFlex900 (Thermo Fischer

Scientific). La gestione dei parametri strumentali dell'ICP-OES e dell'autocampionatore e l'osservazione dei dati sono state effettuate tramite il software Qtegra ISDS (Intelligent Scientific Data Solution Software) (Thermo Fisher Scientific). È stato utilizzato un autocampionatore ASX-560 (Teledyne Cetac Technologies).



Figura 1. ICP-OES utilizzato per condurre le analisi. A destra, la copertura è stata aperta per mostrare il sistema di introduzione del campione (nebulizzatore e camera di nebulizzazione), la pompa peristaltica e la base della torcia, dove si ha l'ingresso nell'argon. In entrambe le fotografie, lo strumento è in funzione (si può osservare la tipica colorazione verde dell'ICP).

Tabella I. parametri strumentali e tempi di esposizione dell'ICP-OES utilizzati per le analisi dei campioni.

Parametri strumentali				Tempi di esposizione		
RF power	1150 W	Nebulizer Gas Flow Rate	0,5 L/min		UV	VIS
Pump Speed	45 rpm	Plasma Gas Flow Rate	12 L/min	Radiale	1 s	5 s
Numero di repliche	3	Auxiliary Gas Flow Rate	0,5 L/min	Assiale	10 s	5 s

Preparazione degli standard e calibrazione ICP-OES

Sono state preparate soluzioni standard alle seguenti concentrazioni: 50 ppm, 10 ppm, 1 ppm, 0,1 ppm, 0,01 ppm e 0,001 ppm, per diluizioni progressive a partire dalla soluzione standard multielemento a 100 mg/L con soluzione acida al 4%. Le soluzioni standard così prodotte sono state utilizzate per calibrare l'ICP-OES. Le lunghezze d'onda delle linee di emissione selezionate, riportate nella **Tabella II**, sono state scelte selezionando la linea più intensa ed evitando sovrapposizioni. L'equazione della retta è stata riportata secondo la forma esplicita: $y = mx + q$. Nella **Tabella III** sono riportati i valori di m e q delle rette di taratura di ciascun elemento, in configurazione assiale e radiale, insieme al valore di R^2 , ovvero il coefficiente di determinazione.

Tabella II. Lunghezze d'onda delle linee di emissione selezionate per gli elementi ricercati nei campioni. Le linee sono state scelte in base all'intensità e alla mancanza di sovrapposizioni spettrali.

Elemento	λ (nm)
Fe	259,940
Mg	279,553

Tabella III. Parametri m , q e R^2 delle rette di taratura di ciascun analita, riportate per la configurazione assiale e radiale.

$y = mx + q$	Assiale			Radiale		
Elemento	m	Q	R ²	m	Q	R ²
Fe	30417,833	2432,595	1	2316,794	185,544	1
Mg	1000192,230	111051,640	1	69455,856	8248,564	1

Preparazione del campione

I campioni, prima di essere analizzati mediante l'ICP-OES, sono stati sottoposti ad un processo di preparazione basato sulla digestione in un sistema a microonde. Il campione pesato viene inserito all'interno del vessel del microonde, nel quale vengono aggiunti 10 ml di acqua regia inversa per la digestione umida a caldo all'interno del mineralizzatore. I vessel vengono inseriti all'interno del mineralizzatore a microonde e il campione viene sottoposto al seguente programma di digestione: un aumento lineare della temperatura fino a 220°C per 25 min, un aumento lineare fino a 240°C per 30 min e 30 min finali di raffreddamento all'interno dello strumento. Al termine della digestione, il campione viene trasferito all'interno di una provetta Falcon a fondo conico per centrifuga e diluito con acqua ultrapura fino a un volume finale di 50 ml. I campioni vengono inseriti all'interno di un sonicatore per 15 min e centrifugati per 5 min a 7500 rpm. Un'aliquota di 10 ml del soprannatante viene prelevata e inserita all'interno di una provetta Falcon a fondo conico da 15 ml per l'analisi ICP.

In **Tabella IV** sono riportati i campioni più significativi che sono stati selezionati per essere caratterizzati da ENEA.

Tabella IV. Acronimi e caratteristiche dei campioni più significativi caratterizzati da ENEA.

NOME CAMPIONE	COMPONENTE METALLORGANICA	COMPONENTE MAGNETICA	COMPOSITO-MFC
MFC-UNISAM	UNISAM-MW1 (HKUST-1 modificato con linker idrofobizzato)	Fe ₃ O ₄	UNISAM-MW1- Fe ₃ O ₄
BIMW1 BIMW3	HKUST-1 modificato mediante inserimento di magnesio		

3 Descrizione delle attività svolte e risultati

3.1 Obiettivi dello studio

Come anticipato, l'attività si è focalizzato sulla realizzazione di 3 attività di ricerca differenti:

1. Sviluppo di una metodologia di sintesi assistita da microonde (*microwave assisted synthesis*, MAS) per la realizzazione di un MOF composito (*Magnetic Framework Composite*, MFC) stabile in acqua, da utilizzare nel processo di "*magnetic induction swing adsorption*". Il materiale composito verrà definito con la sigla MFC-UNISAM;
2. Sviluppo di un metal organic framework caratterizzato dalla presenza di "nodi bimetallici" al fine di garantire un miglioramento delle performance di assorbimento/desorbimento di CO₂ del materiale con successiva valutazione della stabilità in acqua dello stesso. Il materiale dovrebbe essere successivamente impiegato nella sintesi di un composito con nanoparticelle magnetiche.
3. Realizzazione di una modifica post-sintesi tramite adsorbimento di poliallilamina per incrementare la stabilità in acqua del composito sviluppato da ENEA HKUST-1 Fe₃O₄ UNIFI.

3.2 Sintesi assistita da microonde e caratterizzazione chimico-fisica del MFC UniSaM

Lo sviluppo del materiale composito magnetico è stato realizzato a partire dai risultati ottenuti nella LA 3.6. Lo studio precedente, infatti, si è focalizzato sull'aumento della stabilità in acqua di HKUST-1, un MOF a base rame che ha come linker organico l'acido trimesico (H₃BTC, Figura 2). Sebbene questo materiale sia dotato di un ottimo profilo di adsorbimento/desorbimento della CO₂, presenta una limitata stabilità in acqua che

potrebbe comprometterne l'applicazione per la separazione di miscele CO₂/N₂ da processi di postcombustione che contengono circa il 5-7 (vol%) di acqua. Per questo motivo sono stati realizzati degli studi al fine di garantire un aumento della stabilità chimica in acqua e, allo stesso tempo, un miglioramento delle proprietà di adsorbimento di anidride carbonica.

Il raggiungimento di tali obiettivi ha richiesto la sostituzione di una certa quantità dell'acido trimesico (20 %), con un suo analogo, l'acido 5-amminoisoftalico (AIA, Figura 2) funzionalizzato con una porzione lipofila (AIA-F1, Figura 2). L'acido 5-amminoisoftalico (riportato in precedenza da Peterson [7]) è stato utilizzato in virtù dei vantaggi che offre, quali:

- analogia strutturale con l'acido trimesico, che consente l'inclusione all'interno della struttura base dell'HKUST-1 senza alterare il profilo cristallino del MOF portando alla formazione di un prodotto isocristallino rispetto al MOF di partenza.
- presenza del gruppo amminico, che sebbene legato ad una porzione aromatica che ne limita in parte la nucleofilia, rappresenta un sito della molecola in grado di partecipare a reazioni di sostituzione nucleofila (SN) che possono essere sfruttate per la funzionalizzazione con gruppi lipofili.

A differenza di quanto proposto da Peterson [7], ovvero una modifica post-sintesi (*post-synthetic modification*, PSM) per derivatizzare il gruppo amminico dell'AIA inglobato all'interno del MOF già strutturato, abbiamo deciso di funzionalizzare l'AIA prima della sintesi del MOF tramite l'introduzione di gruppi lipofili di dimensioni contenute, quali il propargile (AIA-F1, Figura 2) e l'etile (AIA-F3, Figura 2).

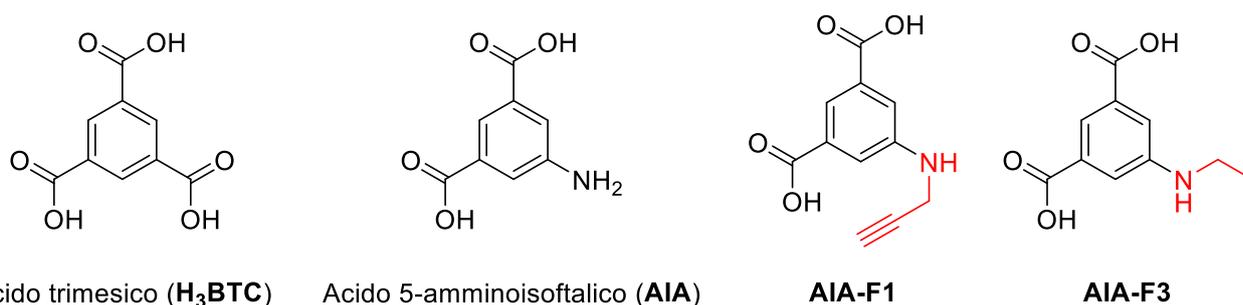


Figura 2. Struttura chimica dell'acido trimesico (H₃BTC), dell'acido 5-amminoisoftalico (AIA) e degli analoghi funzionalizzati AIA-F1 e AIA-F3.

La scelta di funzionalizzare l'analogo dell'acido trimesico, AIA, prima della sintesi del MOF e non dopo l'avvenuta formazione dello stesso (PSM) è stata realizzata in base ad una serie di considerazioni relative ai materiali ed alle condizioni di sintesi. Una prima considerazione riguarda la possibilità di controllare il livello di funzionalizzazione del materiale una volta che l'AIA è stato introdotto all'interno del MOF. Infatti, sebbene la componente organica introdotta mediante PSM sia determinabile mediante analisi termogravimetrica (TGA), potrebbe esserci una variabilità nella funzionalizzazione del gruppo amminico dell'AIA all'interno dei pori del MOF, in funzione dell'accessibilità del gruppo NH₂ e/o del suo coinvolgimento nella formazione dei legami di coordinazione con il sito metallico. Introducendo invece l'AIA già funzionalizzato durante la sintesi del MOF, è possibile stabilire a priori ed in modo definito la percentuale di componente funzionalizzata (e quindi apolare) che si vuole introdurre nel MOF. Questo concetto è in relazione anche alla scelta di gruppi lipofili utilizzati per funzionalizzare l'AIA. I gruppi scelti, presentano un ingombro sterico contenuto, al fine di facilitarne l'inclusione all'interno della struttura del MOF. Realizzando la sintesi del materiale in presenza dell'AIA funzionalizzato, il sistema ha la possibilità di "adattarsi" alle caratteristiche strutturali di AIA-F1 e/o AIA-F3 in un continuo equilibrio di sintesi/degradazione che dovrebbe in definitiva portare alla formazione del prodotto termodinamicamente più stabile.

Mediante l'introduzione dei due analoghi funzionalizzati AIA-F1 e AIA-F3 nella struttura del MOF, sono stati sintetizzati due nuovi materiali chiamati UNISAM-MW1 (contenente AIA-F1 in concentrazione pari al 20%

della quantità totale di linker organico) e UNISAM-MW2 (contenente AIA-F3 in concentrazione pari al 20% della quantità totale di linker organico). Il materiale UNISAM-MW1 ha mostrato un'area superficiale superiore rispetto a UNISAM-MW2 (Report ENEA - LA3.2); inoltre, nel profilo di diffrazione dei raggi X di UNISAM-MW2 è stata riscontrata la presenza di picchi anomali, non appartenenti alla fase del MOF. Di conseguenza è stato selezionato UNISAM-MW1 per lo sviluppo del composito magnetico. Durante la scorsa annualità i MOF UNISAM-MW1 e UNISAM-MW2 sono stati sintetizzati inizialmente impiegando una metodologia di riscaldamento classica (agitatore magnetico con piastra riscaldante). Successivamente, al fine di ottimizzare il processo sia dal punto di vista dei tempi di sintesi che della qualità del materiale ottenuto, è stata sviluppata una metodologia di sintesi assistita da microonde (MAS) in grado di trasferire energia direttamente al sistema con un aumento delle performance di riscaldamento [1],[8]–[10].

In questa annualità, tale metodica è stata leggermente modificata e adattata per la sintesi del materiale composito caratterizzato dalla presenza di nanoparticelle di magnetite (Fe_3O_4) circondate dal MOF UNISAM. In letteratura sono riportate varie strategie per la realizzazione di sistemi compositi basate su approcci di sintesi differenti come quello solvotermale o per semplice riscaldamento su piastra [11],[12]. Fei Ke e collaboratori [13] hanno sviluppato una strategia di sintesi *step-by-step* in grado di favorire la strutturazione *core@shell* "ordinata" del MOF intorno alle nanoparticelle magnetiche (magnetite,) riuscendo anche a modulare la dimensione della *shell* di MOF. In questo tipo di approccio le nanoparticelle di Fe_3O_4 sono state funzionalizzate esternamente con acido mercaptoacetico (MAA). Tale derivatizzazione porta alla presenza sulla superficie della magnetite di gruppi carbossilici (del MAA) in grado di coordinare lo ione rame (Cu^{2+}) che è uno dei due costituenti del MOF HKUST-1. Le particelle di Fe_3O_4 -MAA vengono sottoposte ad una serie di cicli:

1. inizialmente sono immerse in una soluzione di rame(II) acetato, portando alla coordinazione dei gruppi carbossilici dell'acido mercaptoacetico con Cu^{2+} .
2. Le particelle così ottenute (Fe_3O_4 -MAA- Cu^{2+}) vengono separate dalla soluzione e immerse in una soluzione contenente acido trimesico (H_3BTC) il quale andrà a legarsi agli ioni Cu^{2+} presenti sulla superficie della particella.
3. La successiva separazione delle particelle con (re)immersione nella soluzione di rame(II) acetato porta ad una situazione simile a quella vista al punto 1; tuttavia in questo caso lo ione Cu^{2+} coordina i gruppi carbossilato dell'acido trimesico portando alla iniziale formazione della struttura del MOF HKUST-1.
4. La ripetizione dei cicli 1-3 permette di modulare la dimensione dello strato esterno di MOF e conduce alla realizzazione di una struttura sferica *core@shell* estremamente omogenea.

Tale approccio, sebbene estremamente favorevole dal punto di vista della qualità del materiale ottenuto pone una problematica importante dal punto di vista dello *scale-up* industriale. Infatti, ogni step è seguito da una fase di separazione e lavaggio del materiale che porterebbe inevitabilmente ad un numero elevato di operazioni da realizzare con importanti effetti sul tempo di produzione. Di conseguenza abbiamo deciso di modificare la procedura, sfruttando tuttavia il concetto di derivatizzazione superficiale di Fe_3O_4 per "indirizzare" la crescita del MOF intorno alle nanoparticelle di magnetite. A differenza di quanto realizzato da Fei Ke e colleghi, tuttavia, la superficie di Fe_3O_4 è stata funzionalizzata con acido trimesico, strategia impiegata in precedenza anche da ENEA sfruttando l'utilizzo di processi mecanochimici [14].

I primi studi per la realizzazione del composito magnetico sono stati condotti utilizzando nanoparticelle di magnetite commerciale (Fe_3O_4 , diametro medio = 50 nm) quale componente magnetica del composito. Lo scopo di questa prima fase è stato quello di valutare l'effettiva formazione di un sistema omogeneo, costituito dal MOF (UNISAM-MW1) e dalla componente magnetica (Fe_3O_4) legati assieme, piuttosto che un sistema eterogeneo formato da UniSaM-1 e Fe_3O_4 presenti nel *bulk* ma indipendenti l'uno dall'altro. A seconda della strutturazione del materiale composito, il legame tra magnetite e MOF potrebbe portare alla formazione di due possibili sistemi:

1. formazione di un sistema *core-shell*, caratterizzato da una struttura sferica dotata di un *core* interno di Fe₃O₄ e una *shell* esterna di MOF UNISAM-MW1 (Figura 3A);
2. formazione di un sistema a matrice, con il MOF contenente all'interno una o più nanoparticelle di magnetite (Figura 3B).

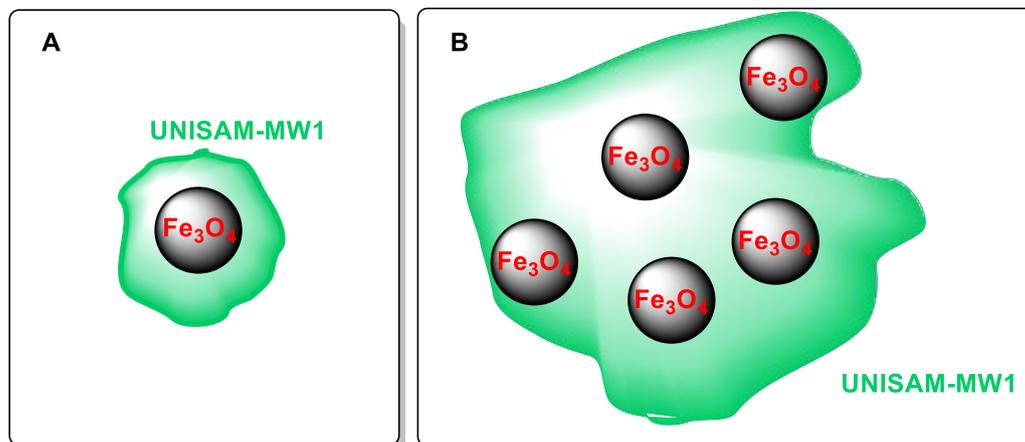


Figura 3. Possibili strutture del sistema composito. A) Core@shell; B) matrice.

La determinazione del tipo di struttura ottenuta è stata effettuata da UNIFI mediante indagine TEM. Le immagini del materiale lasciano propendere per una struttura a matrice e la discussione dei risultati è riportata nel relativo report (UNIFI).

Il campione sintetizzato in questa prima fase è studiato per valutare la formazione di un sistema omogeneo, ovvero un sistema costituito da nanoparticelle di magnetite “rivestite” di MOF UNISAM-MW1, è stato identificato con l’acronimo prova-MFC-UniSaM. La prima prova di sintesi assistita da microonde è stata realizzata impiegando le condizioni riportate in Tabella V.

In base alle rese ottenute in precedenza per il MOF UNISAM-MW1, è stata considerata una quantità di magnetite di partenza tale da portare alla costituzione di un composito in cui la componente magnetica è compresa tra il 15% e il 20% del peso totale. Tale scelta è legata alla necessità di trovare un punto di equilibrio tra l’introduzione della componente magnetica all’interno del MOF con l’eccessiva diminuzione dell’area superficiale che si potrebbe riscontrare a seguito dell’inserimento di una quantità eccessiva di Fe₃O₄.

Tabella V. Condizioni relative alla sintesi del materiale prova-MFC-UNISAM.

Sintesi	Fe ₃ O ₄	Sale (moli)	H ₃ BTC moli (% mol)	AIA-F1 moli (% mol)	Solv.1 (mL)	Solv. 2 (mL)	t (min)	T (°C)	Resa
Sintesi 1 (prova-MFC UNISAM)	80 mg	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O (0.0015 moli)	0.00080 (80%)	0.0002 (20%)	H ₂ O (6 mL)	MeOH (5 mL)	45 min	115°C	90%
MeOH = metanolo H ₃ BTC = acido trimesico AIA-F1 = acido 5-amminoisoftalico N-derivatizzato con propargile									

Per favorire una crescita localizzata del MOF UNISAM-MW1 intorno alle particelle di Fe₃O₄ è stata realizzata una fase di derivatizzazione superficiale della magnetite con acido trimesico, prima della sintesi assistita da microonde. A tal proposito, le nanoparticelle di magnetite commerciale poste all’interno della vial per microonde sono state disperse in acqua e poste in agitazione magnetica, a seguito dell’aggiunta di acido trimesico (10% del totale). Dopo circa 20 minuti è stata aggiunta la soluzione di rame(II) acetato e a distanza di 10 minuti quella contenente i due linkers organici (TA e AIA-F1). La sintesi è stata realizzata in un sistema a microonde nelle condizioni riportate in Tabella I. Il materiale ottenuto, prova-MFC-UNISAM, è stato

sottoposto a purificazione mediante estrazione con metanolo in Soxhlet per 72h e successivamente essiccato all'aria (maggiori informazioni sono disponibili nella sezione materiali e metodi).

Al termine del processo è stato recuperato un materiale costituito da una polvere di colore verde-scuro, suscettibile all'azione di un campo magnetico esterno. Per confermare, almeno in parte, l'effettiva formazione di un sistema omogeneo è stato realizzato un test di dispersione in metanolo in assenza ed in presenza di un campo magnetico esterno. In Figura 4 viene riportato il risultato di tale prova. In assenza del campo magnetico esterno le particelle hanno mostrato una generale tendenza a disperdersi all'interno del liquido in base alla loro densità, stratificando in larga parte sul fondo (Figura 4A).

Al contrario, la presenza di un magnete ha indotto lo spostamento delle particelle. Il campione, orientandosi secondo il campo magnetico applicato, è rimasto adeso alla superficie della vial, lasciando la soluzione completamente (o quasi) limpida (Figura 4B). Tale prova dimostra l'effettiva omogeneità del sistema, ovvero che il MOF si è strutturato intorno alle molecole di Fe_3O_4 , non essendoci o essendo presenti in numero molto limitato, particelle di MOF che non risentono del magnete esterno.

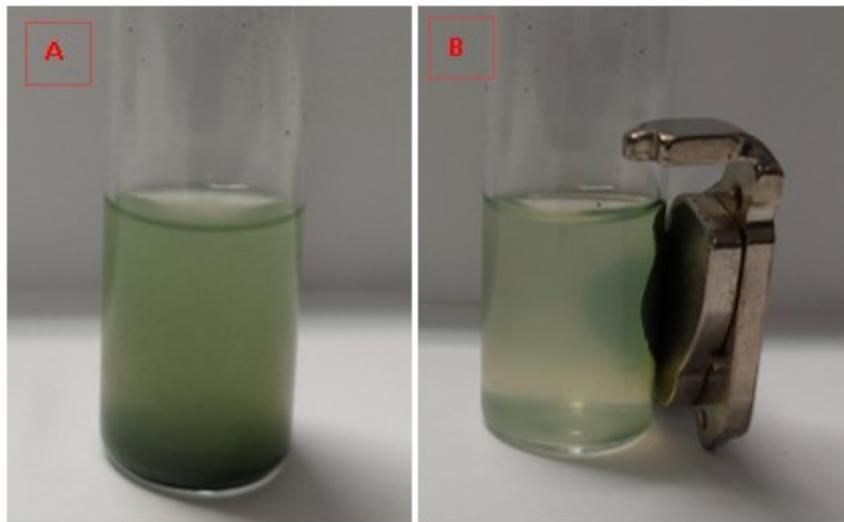


Figura 4. Test di dispersione in metanolo di prova-MFC-UNISAM. A) Assenza di un campo magnetico esterno. B) Presenza di un campo magnetico esterno.

Il materiale prova-MFC-UNISAM è stato caratterizzato mediante diffrazione dei raggi X su polvere e il profilo di diffrazione è stato confrontato con quello del MOF UNISAM-MW1 e Fe_3O_4 , analizzati singolarmente (Figura 5). Il confronto tra i patterns di diffrazione mostra come ci sia nel campione prova-MFC-UNISAM la contemporanea presenza delle fasi cristalline relative al MOF UNISAM-MW1 e Fe_3O_4 (Figura 5, linee rosse). In particolare:

- Il segnale a 30.4° di Fe_3O_4 , coincide o quasi con un picco mostrato anche dal MOF UniSaM-1. Tuttavia nel campione prova-MFC-UNISAM i due picchi a 30.4° e 30.9° , presentano un rapporto delle intensità invertito rispetto a quello del campione UNISAM-MW1. Ciò è dovuto alla presenza del picco dovuto alla fase cristallina della magnetite.
- Il segnale a 35.7° di Fe_3O_4 , il più intenso tra i picchi caratteristici della magnetite, provoca nel composito la presenza di un segnale "broad" intorno a 35.6° , derivante dalla sovrapposizione del picco della magnetite con quello a 35.2° di UNISAM-MW1.
- Infine, sebbene meno intensi rispetto ai primi, anche i segnali della magnetite a 43.4° e a 57.4° sono visibili nel composito prova-MFC-UNISAM.

Il campione è stato quindi sottoposto ad un test per valutare la stabilità in acqua per 24h. Il profilo di diffrazione del campione prima e dopo il processo è riportato in Figura 6. Come è possibile osservare dai

patterns di diffrazione il sistema non subisce nessun tipo di variazione dopo 24h dispersione in acqua, confermando la stabilità del sistema nell'ambiente acquoso.

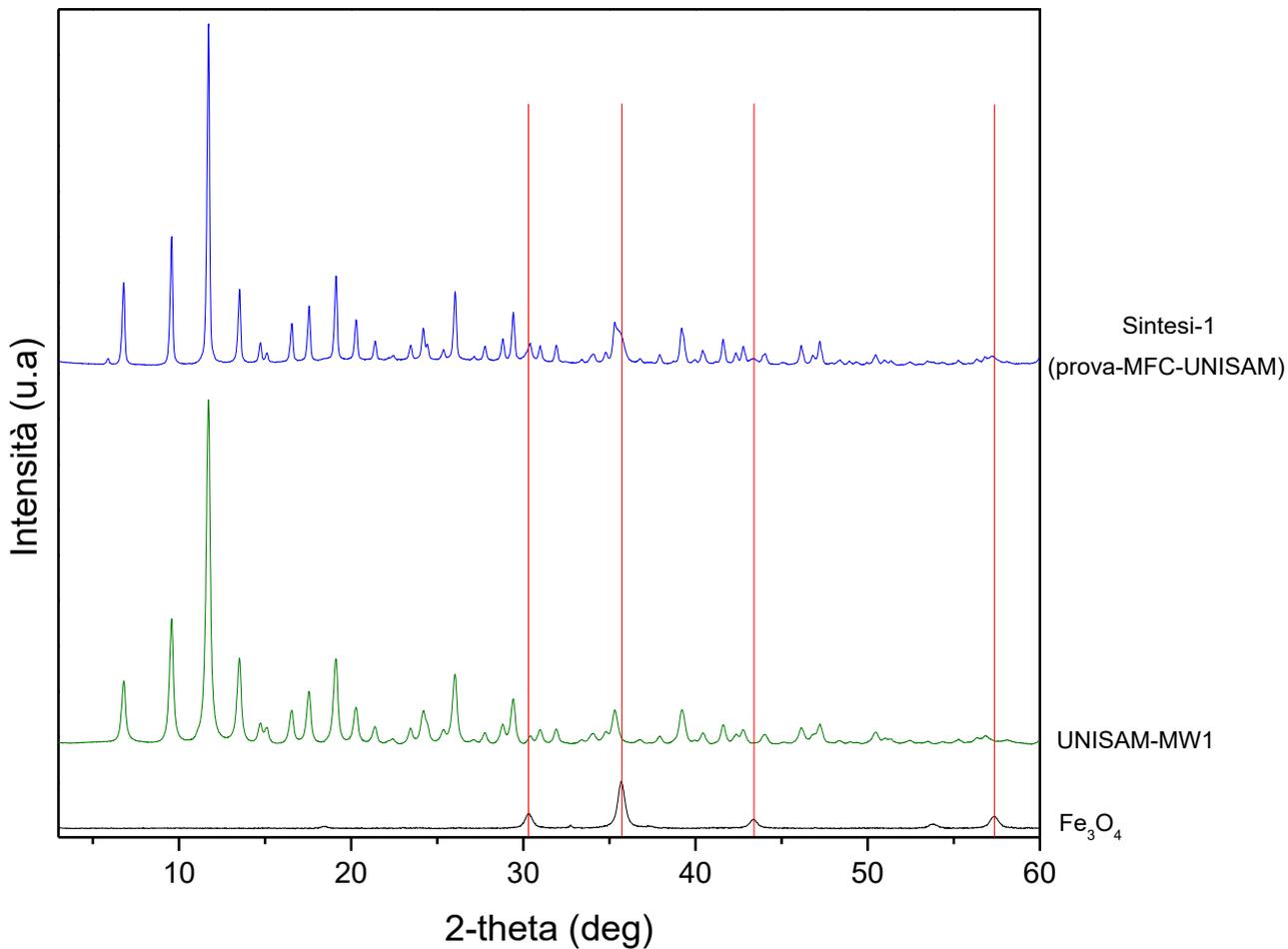


Figura 5. Confronto tra i profili XRD di Fe₃O₄, UNISAM-MW1 e prova-MFC-UNISAM.

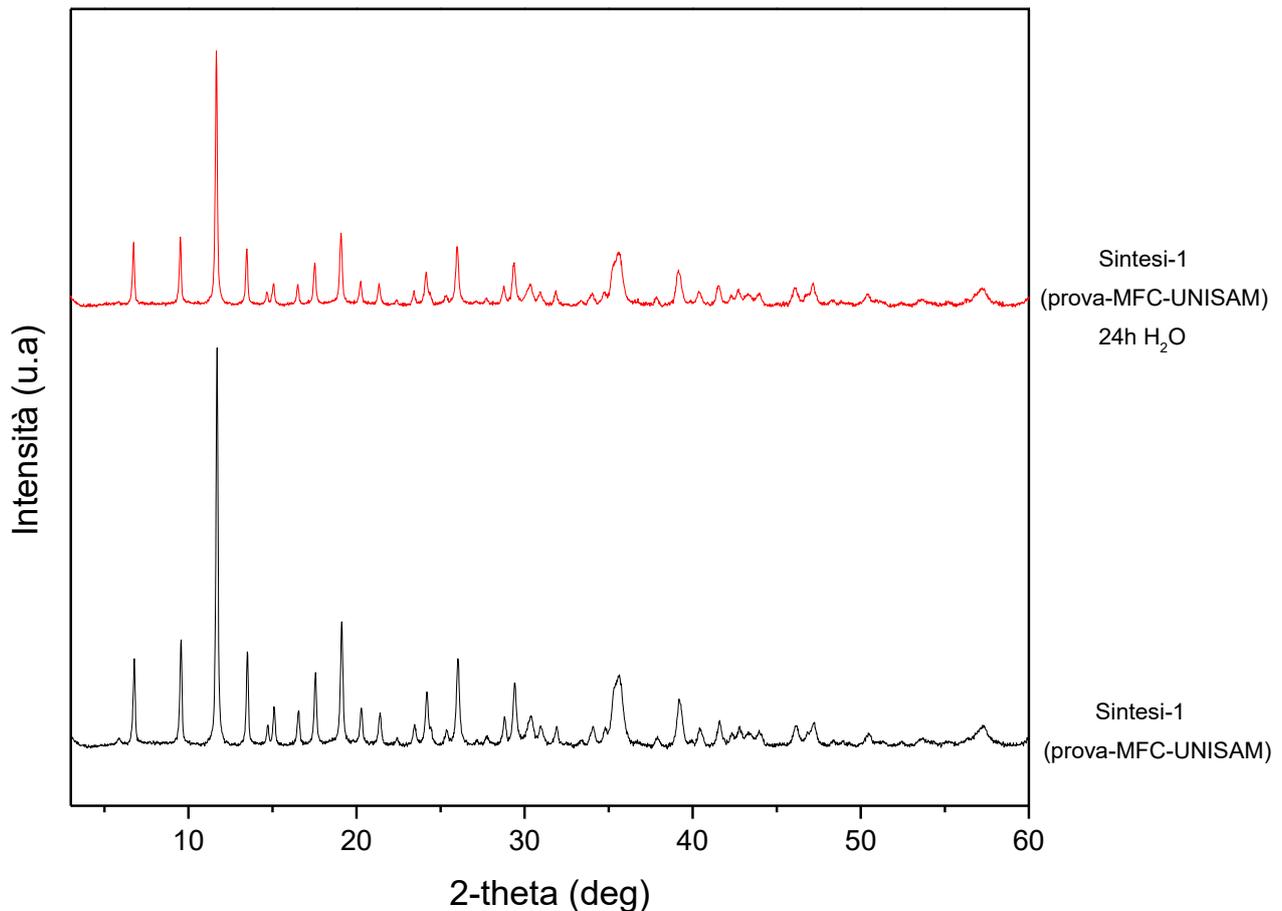


Figura 6. Profili XRD di prova-MFC-UNISAM prima e dopo dispersione in acqua per 24h (test stabilità).

Impiegando la stessa metodologia di sintesi sono state realizzate prove in scala ridotta (rapporto 1:3 rispetto alle quantità utilizzate per la sintesi del materiale prova-MFC-UNISAM) con la magnetite fornita dal partner di progetto UNIFI (Report UNIFI - LA3.4), mantenendo i rapporti dei reagenti. In questo modo sono stati sintetizzati i primi campioni di MFC-UNISAM, caratterizzati esclusivamente dal punto di vista diffrattometrico per definire la ripetibilità del processo di sintesi. Le nanoparticelle di Fe_3O_4 impiegate in queste sintesi, si trovano in una sospensione acquosa con una concentrazione di circa 20 mg/ml e sono già derivatizzate superficialmente con acido trimesico. Per le sintesi è stato prelevato un volume della sospensione contenente la quantità in grammi di magnetite necessaria alla realizzazione del composito. In particolare, 1.33 ml della sospensione di magnetite (contenenti 1/3 dei mg di magnetite utilizzati nella sintesi di prova) sono stati introdotti all'interno della vial per microonde in agitazione magnetica; è stato quindi aggiunto rame(II) acetato e acqua. Dopo 20 minuti è stata introdotta la soluzione contenente i linkers organici (H_3BTC e AIA-F1) e la vial sottoposta ad irraggiamento MW nelle condizioni riportate in Tabella VI.

Tabella VI. Condizioni relative alla sintesi del materiale MFC-UNISAM.

Sintesi	Fe ₃ O ₄ (Soluzione; C ≈ 20 mg/ml)	Sale (moli)	H ₃ BTC moli (% mol)	AIA-F1 moli (% mol)	Solv.1 (mL)	Solv. 2 (mL)	t (min)	T (°C)	Resa
Sintesi 2 (MFC- UNISAM)	1.3 ml (≈ 27 mg)	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O (0.0005 moli)	0.000027 (80%)	0.000066 (20%)	H ₂ O (3 mL)	MeOH (1.7 mL)	45 min	115 °C	91 %
Sintesi 3 (MFC- UNISAM)	1.3 ml (≈ 27 mg)	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O (0.0005 moli)	0.000027 (80%)	0.000066 (20%)	H ₂ O (3 mL)	MeOH (1.7 mL)	45 min	115 °C	92 %
MeOH = metanolo; H ₃ BTC = acido trimesico AIA-F1 = acido 5-amminoisoftalico <i>N</i> -derivatizzato con propargile									

I prodotti così ottenuti sono stati sottoposti alla stessa procedura di purificazione utilizzata per la prova precedente (estrazione in Soxhlet con metanolo per 72h) e caratterizzati mediante diffrazione dei raggi X su polvere. I profili di diffrazione sono riportati in Figura 7.

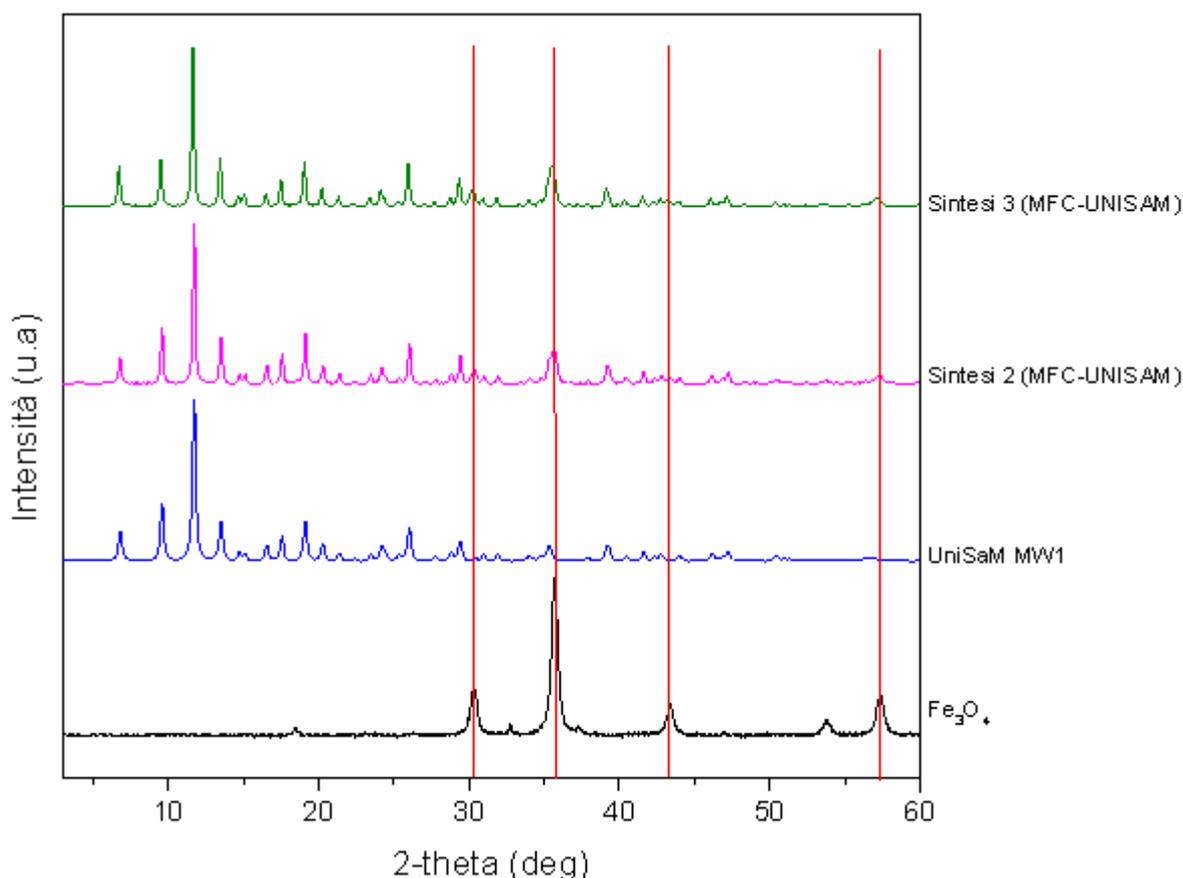


Figura 7. Confronto tra i profili XRD di Fe_3O_4 , UNISAM-MW1 e i campioni di MFC-UNISAM, ottenuti dalle sintesi 2 e 3.

Le sintesi realizzate hanno mostrato rese ottimali (> 90%). In Figura 7 sono riportati i patterns di diffrazione dei campioni sintetizzati che, oltre alla presenza dei picchi relativi alla fase del MOF UniSaM-1, mostrano la contestuale presenza dei picchi più intensi della magnetite (Figura 7, linee rosse). Le polveri, di colore verde-scuro hanno mostrato anche questo caso suscettibilità all'azione di un campo magnetico esterno. Tuttavia data la quantità limitata di materiale ottenuto le prove di dispersione non sono state realizzate.

Per produrre il campione composito da sottoporre a prove funzionali, è stato quindi realizzato uno "scale-up" tornando alle quantità dei reagenti impiegate inizialmente per la Sintesi 1. Sono stati introdotti all'interno della vial per microonde 4 ml della sospensione di Fe_3O_4 (contenenti ≈ 80 mg di magnetite), in agitazione magnetica; quindi, è stato aggiunto il rame(II) acetato e l'acqua (fino a 6 mL). Dopo 20 minuti è stata introdotta la soluzione contenente i linkers organici (H_3BTC e AIA-F1) e la vial sottoposta ad irraggiamento nelle condizioni riportate in Tabella VII.

Tabella VII. Condizioni relative alla sintesi del materiale MFC-UNISAM.

Sintesi	Fe_3O_4 (Soluzione; C \approx 20 mg/ml)	Sale (moli)	H_3BTC moli (% mol)	AIA-F1 moli (% mol)	Solv.1 (mL)	Solv. 2 (mL)	t (min)	T (°C)	Resa
Sintesi 4 (MFC-UNISAM)	4 ml (\approx 80 mg)	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.0015 moli)	0.00080 (80%)	0.0002 (20%)	H_2O (6 mL)	MeOH (5 mL)	45 min	115 °C	94 %
MeOH = metanolo H_3BTC = acido trimesico AIA-F1 = acido 5-amminoisoftalico N-derivatizzato con propargile									

Il materiale ottenuto è stato purificato mediante estrazione con metanolo in Soxhlet per 72h e successivamente essiccato all'aria (maggiori informazioni sono disponibili nella sezione materiali e metodi). Al termine del processo è stato recuperato un materiale costituito da una polvere di colore verde-scuro, anche in questo caso sensibile all'azione di un campo magnetico esterno. Similmente a quanto fatto in precedenza sul campione di prova, anche il materiale MFC-UNISAM è stato sottoposto al test di dispersione in metanolo. In Figura 8 viene riportato il risultato di tale prova. La Figura 8A mostra la tendenza delle particelle a disperdersi in metanolo in assenza di un campo magnetico esterno. Al contrario, l'applicazione di un magnete ha indotto lo spostamento delle stesse lasciando la soluzione completamente limpida (Figura 8B). Tale prova dimostra una omogeneità del sistema migliore rispetto a quella osservata per il campione di prova. Probabilmente tale risultato è dovuto alla qualità della derivatizzazione della magnetite utilizzata (UNIFI) rispetto alla derivatizzazione realizzata *in situ* nel campione di prova

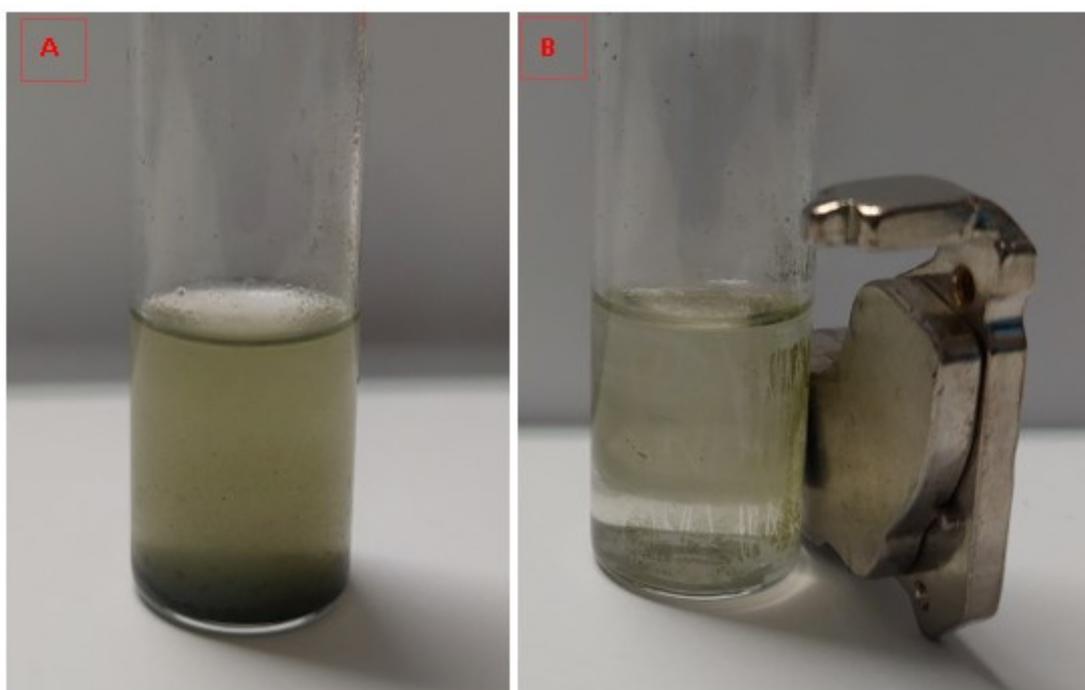


Figura 8. Test di dispersione in metanolo di MFC-UNISAM. A) Assenza di un campo magnetico esterno. B) Presenza di un campo magnetico esterno.

La caratterizzazione del materiale MFC-UNISAM mediante diffrazione dei raggi X su polvere ha portato ad un risultato simile a quanto osservato in precedenza per il campione prova. Il profilo di diffrazione di MFC-UNISAM è stato confrontato con quello del MOF UNISAM-MW1 e Fe_3O_4 , analizzati singolarmente (Figura 9). Anche in questo caso il profilo XRD del materiale MFC-UNISAM mostra la contemporanea presenza delle fasi cristalline relative al MOF UNISAM-MW1 e Fe_3O_4 (Figura 9, linee rosse).

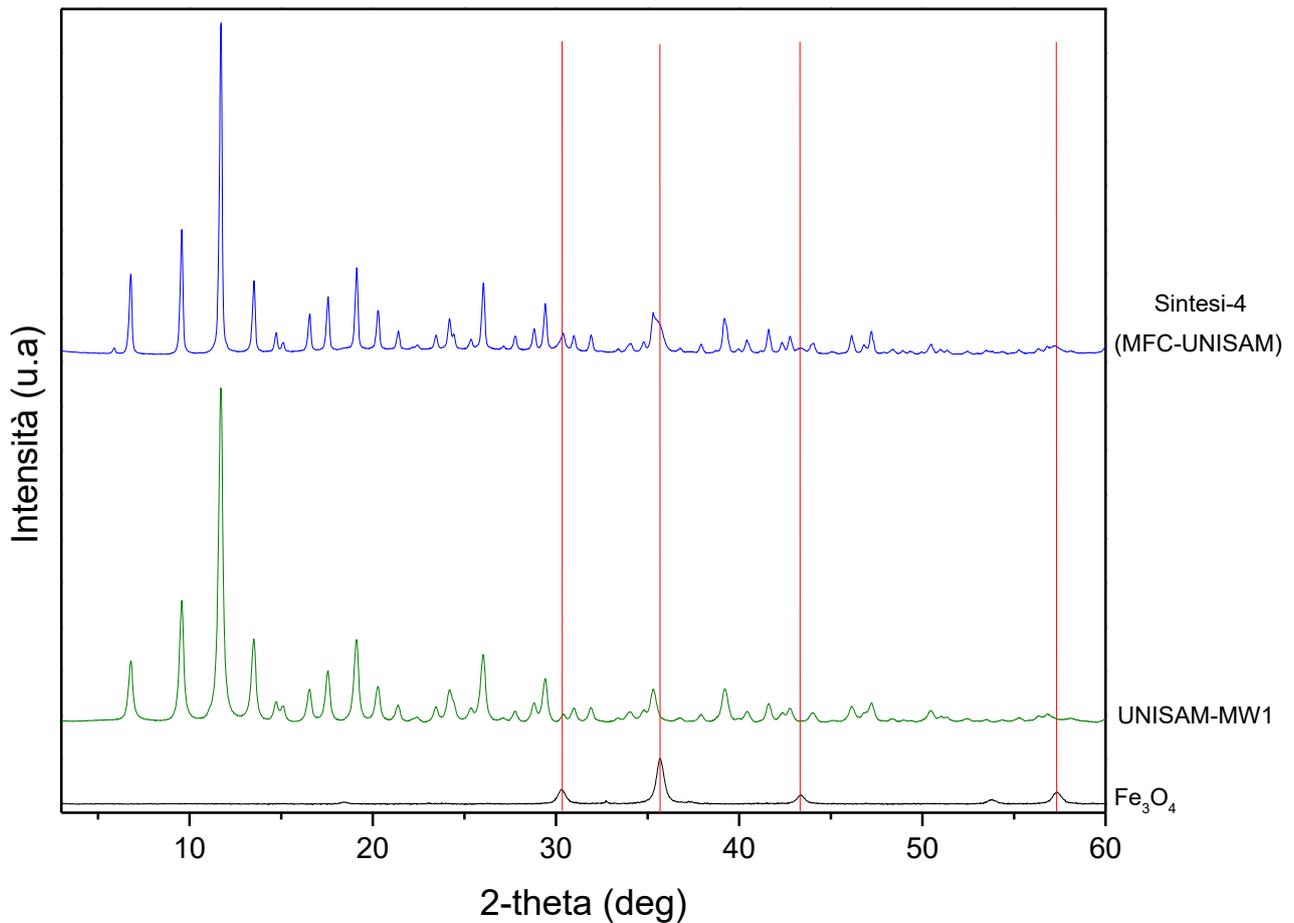


Figura 9. Confronto tra i profili XRD di Fe_3O_4 , UNISAM-MW1 e il campione MFC-UNISAM.

Il campione è stato sottoposto ad un test per valutare la stabilità in acqua a tempi diversi. In particolare è stato valutato il profilo di diffrazione dopo 24h e 48h di dispersione in mezzo acquoso. I diffrattogrammi del campione prima e dopo i vari tempi di esposizione in acqua sono riportati in Figura 10. Come è possibile osservare il sistema non subisce nessun tipo di variazione dopo 24h e 48h di contatto con acqua, confermando la stabilità del sistema nell'ambiente acquoso.

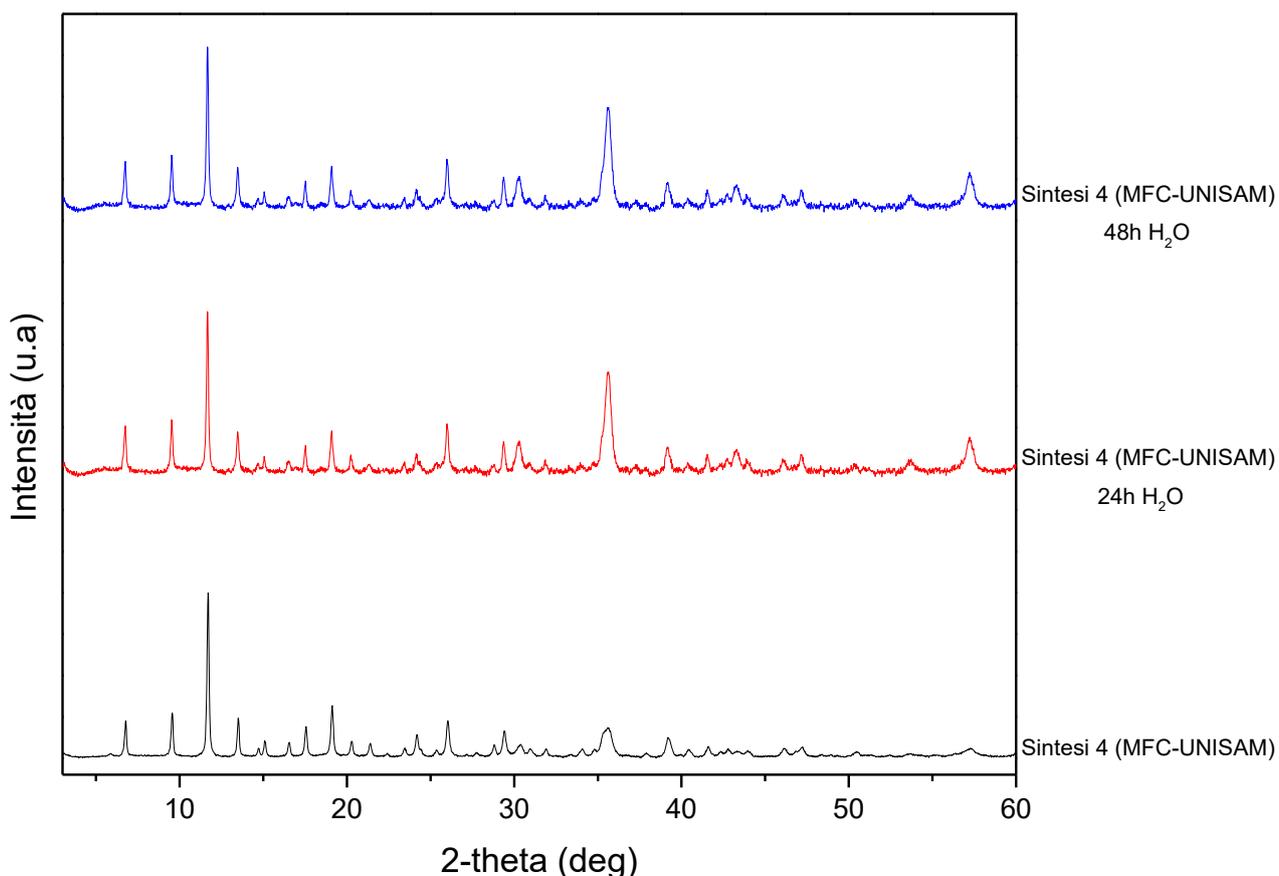


Figura 10. Profili XRD di MFC-UNISAM a seguito di 24h e 48h di dispersione in acqua.

La quantità di magnetite presente all'interno del composito (espressa come percentuale rispetto al peso totale del materiale) è stata determinata mediante un'analisi di spettrometria di emissione atomica ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy*). Mediante questa analisi è possibile determinare la quantità di ferro presente nel campione e da questa risalire a quella della magnetite inglobata. Il campione è stato digerito in una miscela di HNO₃ e HCl concentrati in rapporto 3:1 (acqua regia inversa) mediante l'ausilio di un sistema a microonde. A seguito della digestione la soluzione è stata diluita con acqua ultrapura (1:5) e analizzata. In Tabella VIII sono riportati i risultati dell'analisi realizzata in triplicato per il campione MFC-UNISAM.

Tabella VIII. Percentuale di magnetite determinata nel campione MFC-UNISAM tramite ICP-OES.

CAMPIONE	Fe 259.940 {130} (Radial) [ppm]	Volume diluizione (L)	Peso campione (Kg)
MFC-UNISAM	34.439	0.05	0.0000165
	33.321		
	31.212		
	Fe campione (mg)	Fe₃O₄ campione (mg)	Fe₃O₄ campione (%)
1.65	2.38	13.82	

Dai valori di ppm ottenuti per la soluzione proveniente dalla digestione del campione analizzato, è stata ricavata una concentrazione di magnetite nel composito idratato pari al 13.8 %. Tale valore è in accordo con i valori ottenuti da UNIFI e da ENEA mediante determinazione in termobilancia.

Il materiale MFC-UNISAM è stato sottoposto a studi di caratterizzazione termica e morfologica mediante misure di assorbimento di N₂ a 77K da parte di ENEA. Inoltre, lo stesso è stato impiegato per la realizzazione del processo MISA. I risultati sono descritti nel report 2021 ENEA (Report ENEA - LA3.3).

3.3 Sviluppo di metal organic frameworks “bimetallici”

I MOF bimetallici sono materiali caratterizzati dalla presenza di due metalli differenti nei nodi inorganici del materiale. Nell’ambito dei materiali progettati per l’adsorbimento di CO₂, sono stati sviluppati vari MOF derivanti da varie combinazioni di metalli (Ni-Co, Zn-Cu, Cu-Mg, ecc) ed in molti casi la co-presenza di due metalli differenti ha portato ad un netto miglioramento delle proprietà di adsorbimento di CO₂ da parte del materiale [5],[15],[16]. In particolare, Xiang He e collaboratori hanno realizzato la sostituzione parziale del Cu²⁺ nel materiale HKUST-1, con differenti cationi quali Mg²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Al³⁺, impiegando un metodo di sintesi definito “*microdroplet-based spray process*” [17]. L’introduzione di magnesio ha favorito un importante incremento della capacità di adsorbimento di CO₂ e di conseguenza è stato selezionato come secondo catione da introdurre all’interno della struttura del MOF. Le sintesi sono state realizzate al microonde impiegando procedure identiche a quelle precedentemente riportate (paragrafo 2.2). In Tabella IX sono riportate le condizioni strumentali ed i rapporti stechiometrici utilizzati.

Tabella IX. Condizioni relative alla sintesi dei materiali BIMW1-3.

Sintesi	Sale 1 (moli)	Sale 2 (moli)	H ₃ BTC moli (% mol)	AIA-F1 moli (% mol)	Solv.1 (mL)	Solv. 2 (mL)	t (min)	T (°C)	Resa
BIMW1	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O (0.0015 moli)	MgCl ₂ (0.00015 moli)	0.0010	/	H ₂ O (6 mL)	MeOH (5 mL)	45 min	115 °C	87 %
BIMW2	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O (0.00135 moli)	MgCl ₂ (0.00015 moli)	0.0010	/	H ₂ O (6 mL)	MeOH (5 mL)	45 min	115 °C	84 %
BIMW3	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O (0.0012 moli)	MgCl ₂ (0.0003 moli)	0.0010	/	H ₂ O (6 mL)	MeOH (5 mL)	45 min	115 °C	80 %
MeOH = metanolo TA = acido trimesico AIA-F1 = acido 5-amminoisoftalico N-derivatizzato con propargile									

I primi tre tentativi di sintesi (BIMW1-3) sono stati realizzati mantenendo il linker originale del MOF HKUST-1 (H₃BTC), evitando l’introduzione di AIA-F1 derivatizzato con propargile. Le tre sintesi si differenziano per la concentrazione di magnesio(II) cloruro aggiunta nelle fasi iniziali. Nella prima, infatti, MgCl₂ è stato introdotto in aggiunta al rame (II) acetato, alterando il rapporto stechiometrico tra linker organico e catione. Nelle due sintesi successive invece, una certa quota di rame(II) acetato è stata sostituita con una quantità equimolare di MgCl₂. I tre materiali ottenuti sono stati purificati mediante estrazione con metanolo in Soxhlet per 72h. A seguito di tale purificazione i campioni sono stati essiccati all’aria e caratterizzati mediante XRD (Figura 12).

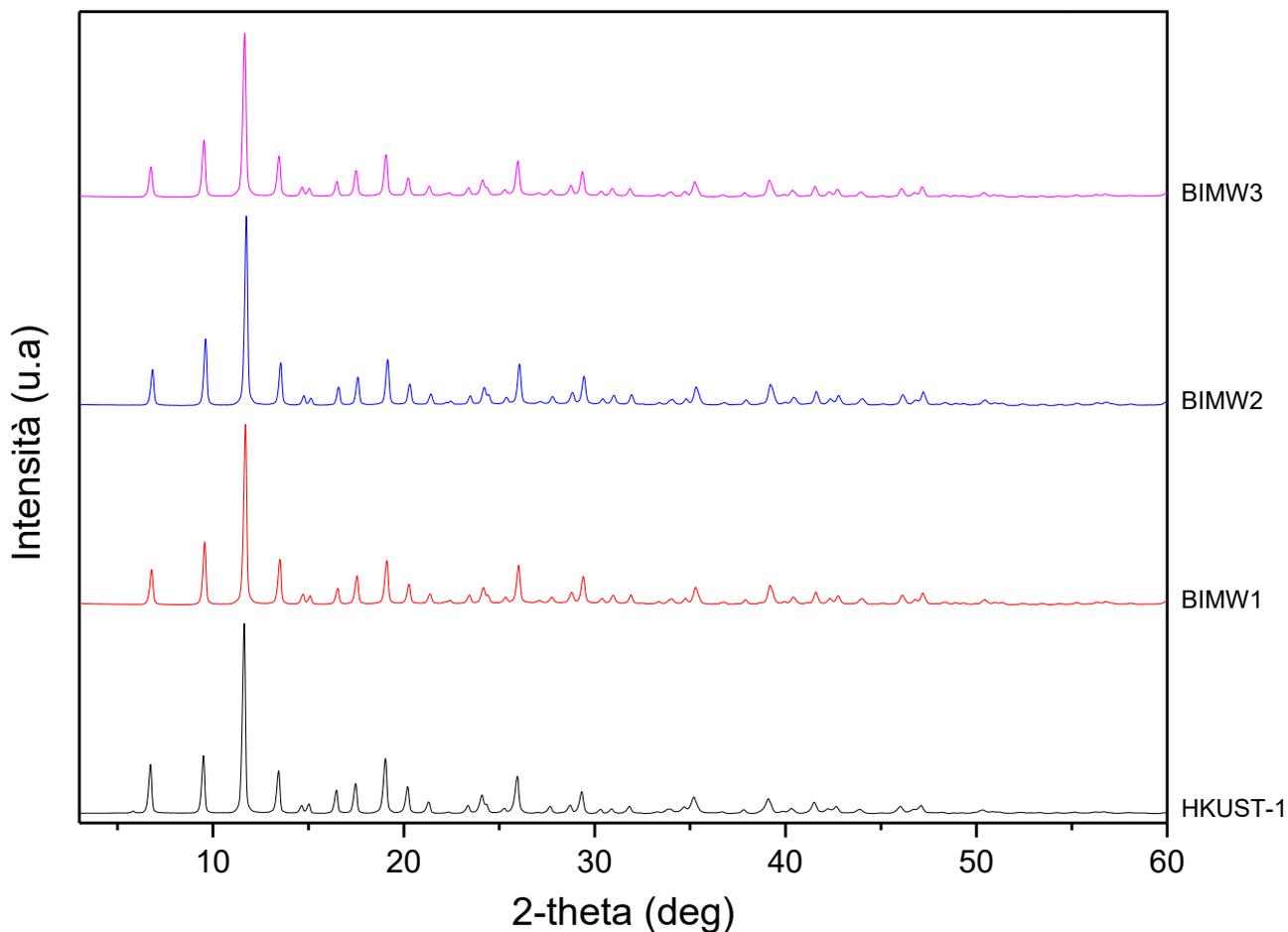


Figura 12. Profili XRD di HKUST-1 e dei MOF bimetallici BIMW1-3.

Come è possibile osservare dalla Figura 12 i profili di diffrazione dei campioni bimetallici corrispondono perfettamente a quello del MOF HKUST-1 di riferimento; di conseguenza i materiali bimetallici sono isocristallini rispetto a HKUST-1 suggerendo che l'inclusione dello ione magnesio all'interno della struttura del MOF non comporta particolari problematiche al sistema. I campioni BIMW1-3 sono stati sottoposti ad analisi ICP-OES al fine di determinare la concentrazione di magnesio inglobata nel materiale ottenendo dei valori nel range 0.09% - 0.15% del peso totale. I campioni BIMW1 e BIMW3 sono stati sottoposti a studi di caratterizzazione termica e morfologica mediante misure di assorbimento di N_2 a 77K da parte di ENEA (Report ENEA - LA3.3).

Contemporaneamente e analogamente a quanto fatto la scorsa annualità per il campione UNISAM-MW1 il BIMW1 è stato sottoposto ad uno studio di stabilità in acqua per 24h, mostrando come aspettato un'eccessiva degradazione evidenziata dalla scomparsa della fase cristallina (Figura 13). Ricordiamo che lo scopo del Mg è l'aumento dell'uptake di CO_2 .

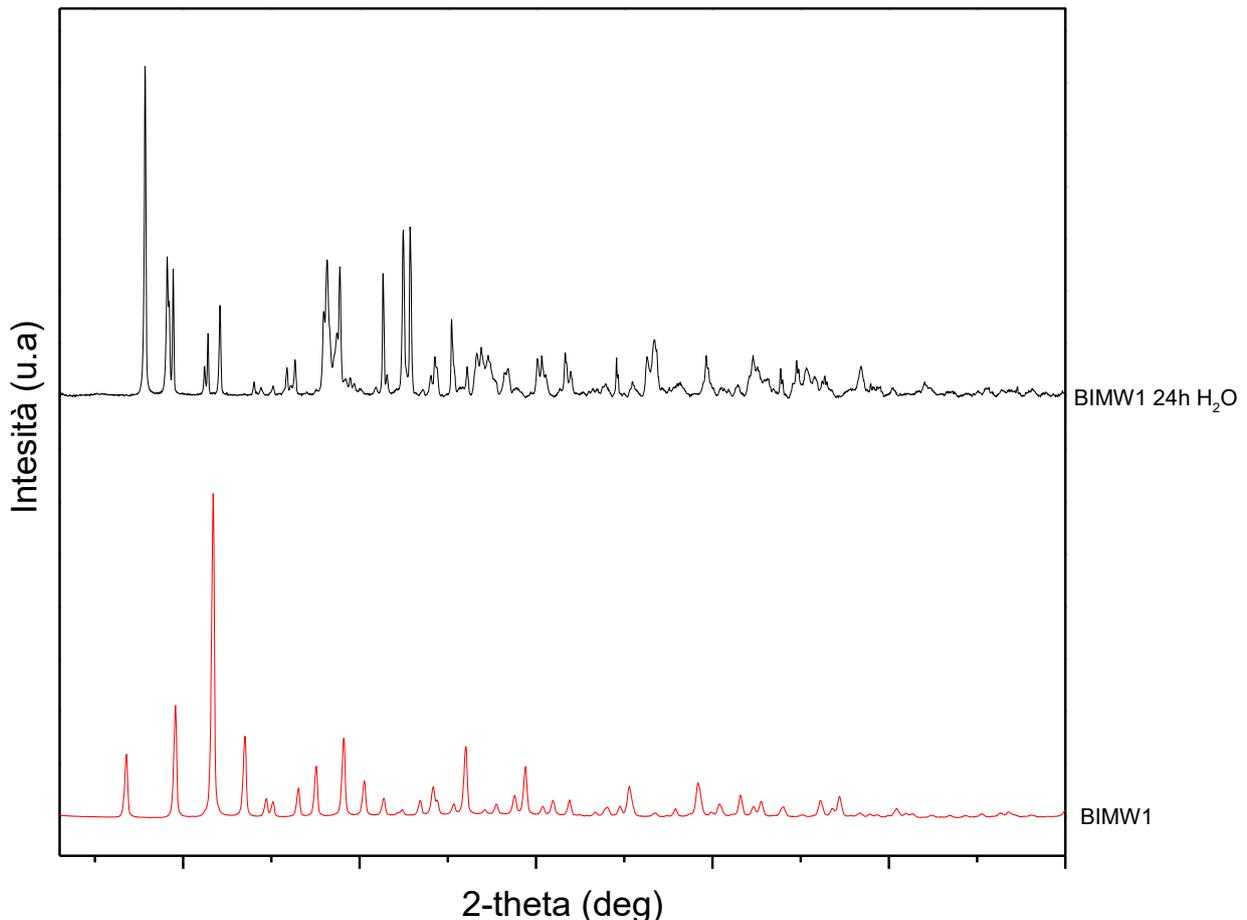


Figura 13. Prova di stabilità di BIMW1 in acqua per 24h.

È stato quindi deciso di sintetizzare una serie di derivati bimetallici introducendo nel MOF il gruppo AIA-F1 che ne migliora la stabilità. Le sintesi sono state realizzate nelle modalità viste precedentemente e i materiali ottenuti sono stati purificati mediante estrazione Soxhlet con metanolo per 72h. In Tabella X vengono riportate le informazioni relative a tali prove. Come è possibile osservare sono state realizzate differenti prove mantenendo costante il rapporto stechiometrico tra i linkers organici e i metalli ma cambiando il rapporto molare tra rame e magnesio. A tal proposito è stato osservato come un aumento della concentrazione di magnesio(II) cloruro nell'ambiente di reazione porti ad una diminuzione della resa (Tabella X). I materiali sono stati quindi caratterizzati mediante XRD e alcuni di essi sono stati selezionati per essere analizzati mediante ICP-OES al fine di valutare l'effettiva presenza di Mg^{2+} e le relative quantità.

Tabella X. Condizioni relative alla sintesi dei materiali BIMW4-8.

Sintesi	Sale 1 (moli)	Sale 2 (moli)	TA moli (% mol)	AIA-F1 moli (% mol)	Solv.1 (mL)	Solv. 2 (mL)	t (min)	T (°C)	Resa
BIMW4	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O (0.00135 moli)	MgCl ₂ (0.00015 moli)	0.00080 (80%)	0.0002 (20%)	H ₂ O (6 mL)	Me OH (5 mL)	45 min	115 °C	85 %
BIMW5	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O (0.0012 moli)	MgCl ₂ (0.0003 moli)	0.00080 (80%)	0.0002 (20%)	H ₂ O (6 mL)	Me OH (5 mL)	45 min	115 °C	80 %
BIMW6	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O (0.00105 moli)	MgCl ₂ (0.00045 moli)	0.00080 (80%)	0.0002 (20%)	H ₂ O (6 mL)	Me OH (5 mL)	45 min	115 °C	72 %
BIMW7	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O (0.00105 moli)	MgCl ₂ (0.00057 moli)	0.00080 (80%)	0.0002 (20%)	H ₂ O (6 mL)	Me OH (5 mL)	45 min	115 °C	63%
BIMW8	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O (0.00075 moli)	MgCl ₂ (0.00075 moli)	0.00080 (80%)	0.0002 (20%)	H ₂ O (6 mL)	Me OH (5 mL)	45 min	115 °C	52 %
Me OH = metanolo TA = acido trimesico AIA-F1 = acido 5-amminoisoftalico N-derivatizzato con propargile									

I profili di diffrazione ottenuti mediante analisi XRD su polvere sono riportati in Figura 14, da cui è possibile notare come non ci siano differenze rispetto ai patterns di diffrazione mostrati in precedenza. Fa eccezione a questo trend generale il prodotto proveniente dalla Sintesi BIM 4, che mostra la presenza di un picco a 11.1, immediatamente prima del picco principale a 11.7. Tuttavia, i campioni successivamente sintetizzati non hanno mostrato tale caratteristica. Al fine di valutare l'effettivo miglioramento della stabilità in acqua mediante l'introduzione di AIA-F1, il campione BIMW5, è stato sottoposto ad un test di stabilità in acqua per 24h i cui risultati sono riportati in Figura 15. Come è possibile osservare, l'introduzione di **AIA-F1** (20%) nella struttura del MOF migliora notevolmente la resistenza in acqua del materiale, che a distanza di 24 ore mostra ancora tutti i picchi caratteristici del sistema.

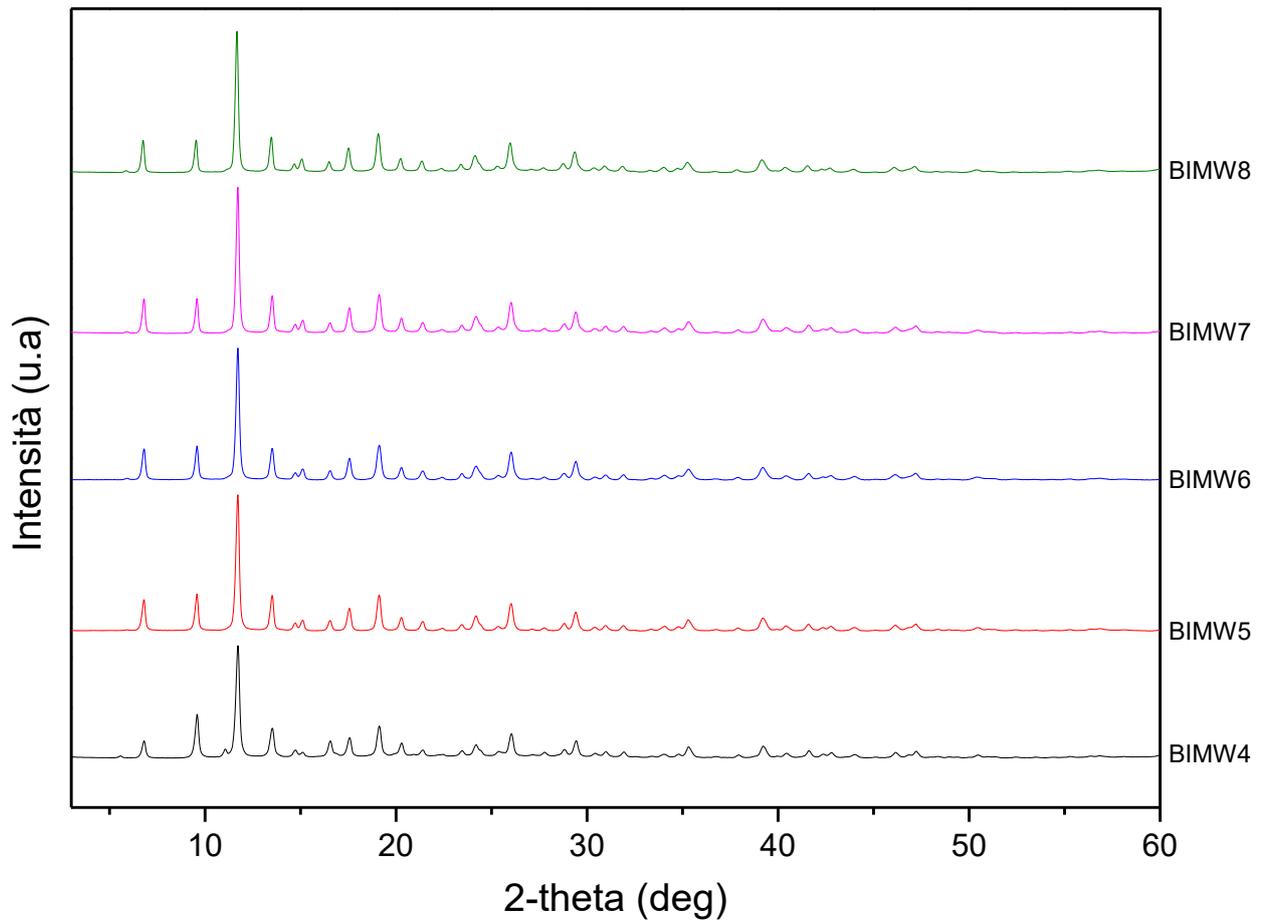


Figura 14. Confronto dei profili XRD dei campioni BIMW4-8.

Alla luce dei risultati di stabilità ottenuti è stata realizzata un'analisi ICP-OES per determinare l'effettiva inclusione di Mg^{2+} all'interno del materiale definendo anche gli aspetti quantitativi di tale inclusione. In Tabella XI vengono riportati i valori di concentrazione di magnesio riscontrati all'interno dei diversi campioni analizzati. La concentrazione di Mg^{2+} è estremamente limitata con un valore massimo determinato pari allo 0.14% del peso totale del materiale. In particolare, i campioni analizzati provengono da tre sintesi consecutive caratterizzate dall'aumento della frazione di magnesio(II) cloruro che va a sostituire quella di rame(II) acetato. Tuttavia, tale sostituzione ha portato da una parte ad una minore resa, dall'altra ad una minore inclusione di magnesio come osservabile confrontando i dati dei campioni BIMW4 e BIMW8 provenienti dall'analisi ICP-OES.

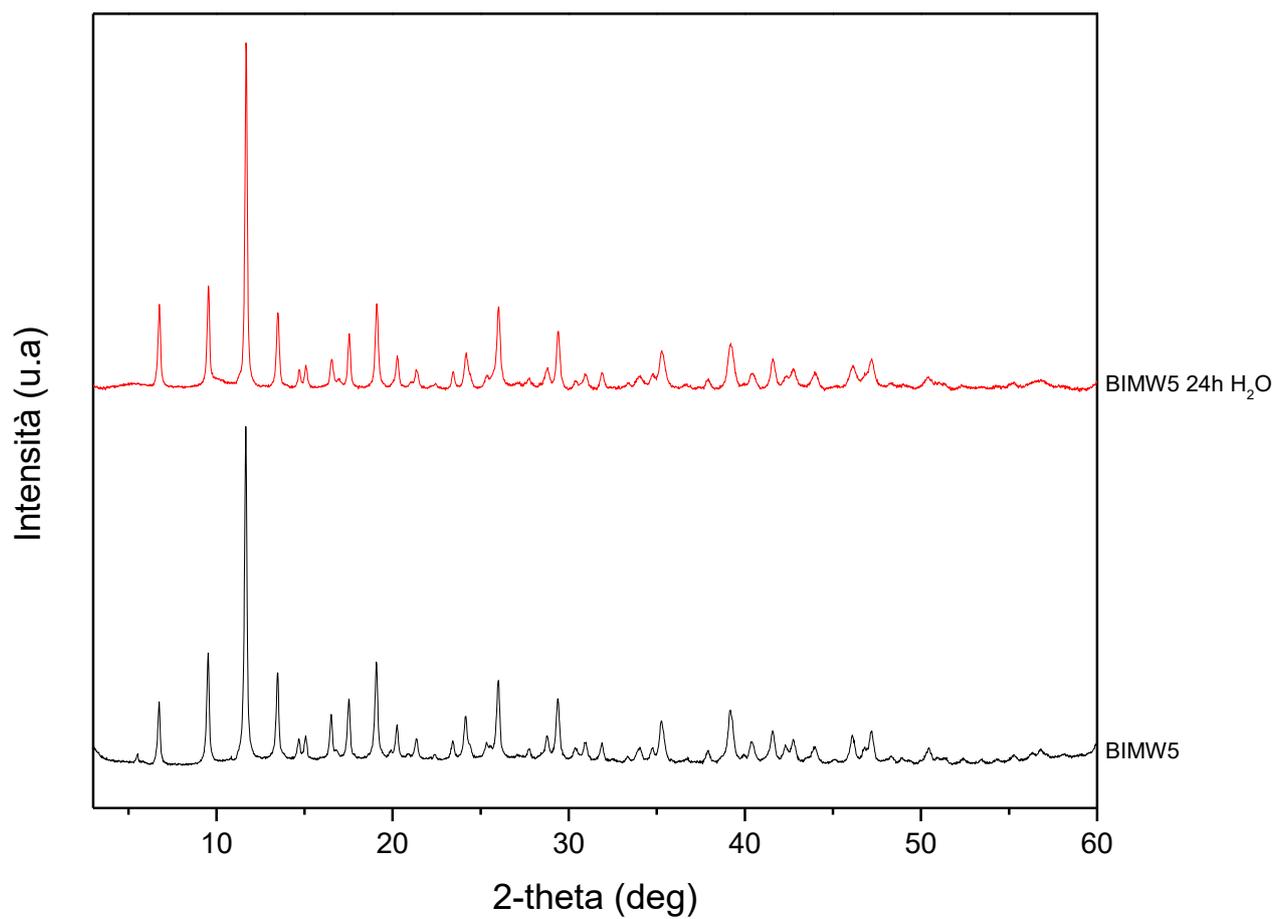


Figura 15. Prova di stabilità del MOF bimetallico BIMW5 dopo 24h in acqua.

Tabella XI. Percentuali di magnesio determinate tramite ICP-OES nei campioni BIMW4, BIMW7 e BIMW8.

CAMPIONE	Mg 279.553 {121} (Radial) [ppm]	Volume diluizione (L)	Peso campione (Kg)
BIMW4	1.628	0.05	0.000166
	1.65		
	1.645		
	Mg campione (mg)	Mg campione (%)	
	0.082	0.14	
BIMW 7	Mg 279.553 {121} (Radial) [ppm]	Volume diluizione (L)	Peso campione (Kg)
	1.448	0.05	0.0001447
	1.437		
	1.485		
	Mg campione (mg)	Mg campione (%)	
0.073	0.10		
BIMW 8	Mg 279.553 {121} (Radial) [ppm]	Volume diluizione (L)	Peso campione (Kg)
	0.558	0.05	0.0000165
	0.614		
	0.605		
	Mg campione (mg)	Mg campione (%)	
0.030	0.024		

3.4 Adsorbimento post-sintesi di poliallilamina per incrementare la stabilità in acqua di un sistema HKUST-1 Fe₃O₄ UNIFI

Tra le varie strategie riportate in letteratura per favorire l'aumento di stabilità in acqua di MOF instabili vi è quella esplorata da Xukun Qian e colleghi basata sull'adsorbimento superficiale di un materiale idrofobico, al fine di ottenere una specie di rivestimento in grado di impedire l'accesso di acqua all'interno del materiale permettendo tuttavia quello di gas quali CO₂ [18]. Il materiale selezionato dagli autori è un derivato organosiliconico, il DC 1-2577 che ha mostrato effettivamente la capacità di aumentare la stabilità acquosa di HKUST-1. Alla luce di tali evidenze è stata valutata la possibilità di realizzare una modifica post-sintesi utilizzando un materiale di natura differente dai silicani. In particolare, diversi lavori hanno mostrato come la presenza di gruppi amminici all'interno dei MOF possa favorire l'accumulo di CO₂, aumentando anche la stabilità in acqua [19].

Di conseguenza, in collaborazione con ENEA e sulla base dei loro risultati, abbiamo deciso di realizzare il rivestimento con poliallilamina (cloridrato), caratterizzata dalla presenza di di gruppi amminici che potrebbero da una parte impedire l'accesso di acqua all'interno del materiale e dall'altra favorire un incremento dell'uptake di CO₂.

Per realizzare il processo di adsorbimento, la poliallilamina cloridrato è stato neutralizzato mediante potassio idrossido (KOH) sciolto in metanolo, ottenendo una soluzione di poliallilamina in forma di base libera. Questo tipo di approccio è stato utilizzato sul composito HKUST-1 Fe₃O₄ UNIFI prodotto da ENEA che ha mostrato buone proprietà di adsorbimento di CO₂ e di riscaldamento mediante induzione. Il campione è stato immerso all'interno della soluzione e sonicato per circa 10 minuti. Il solvente è stato allontanato mediante una pompa da vuoto ed il campione ottenuto è stato analizzato mediante XRD (Figura 16).

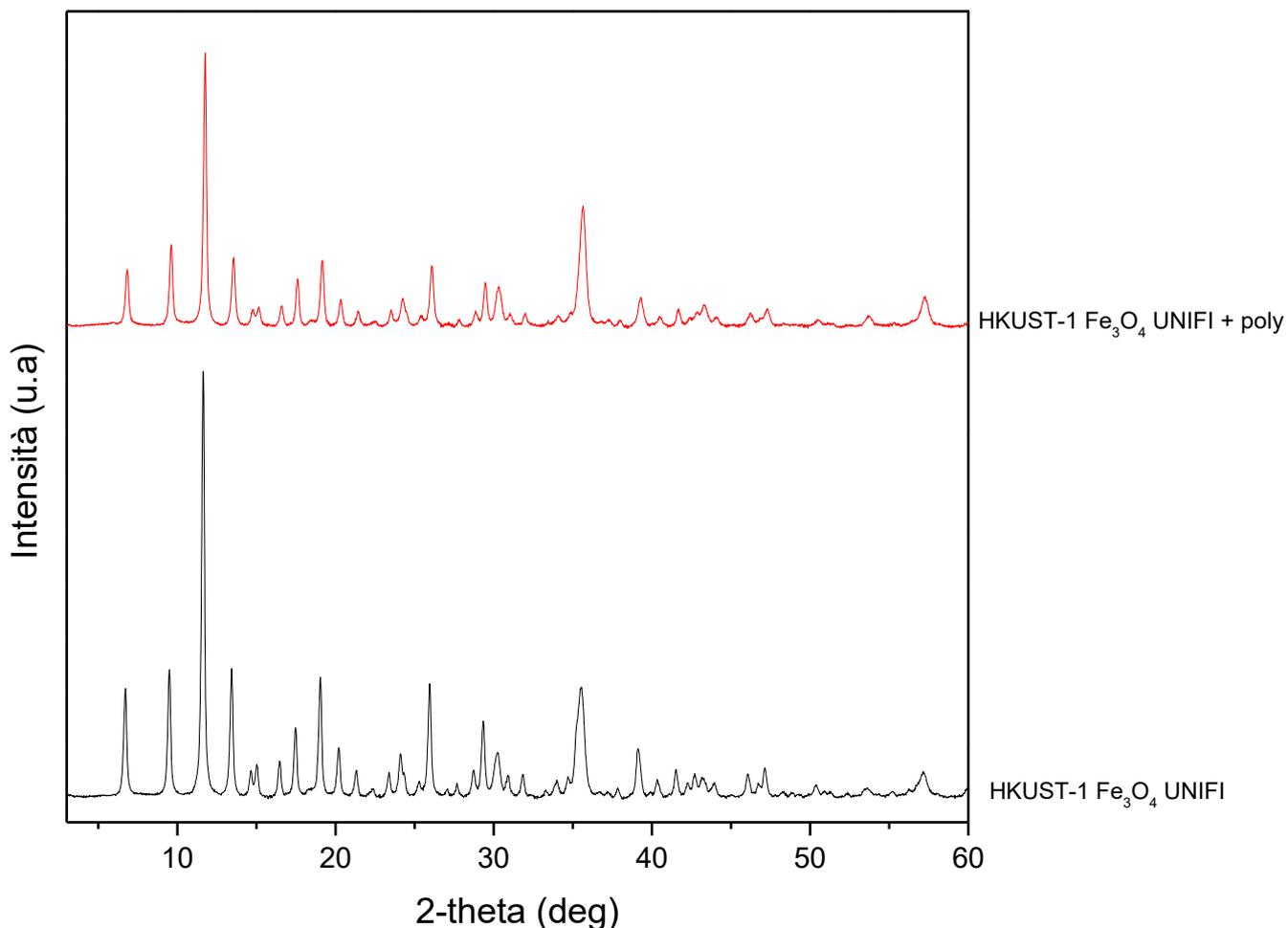


Figura 16. Profili XRD del campione HKUST-1 Fe₃O₄ UNIFI prima e dopo il trattamento con poliallilammina.

Come è possibile osservare il campione, a seguito del trattamento con poliallilammina, presenta un profilo di diffrazione invariato; di conseguenza è stato sottoposto ad un test di stabilità in acqua per 24h. Tuttavia, come è possibile osservare dalla Figura 17, il prodotto non ha mostrato la stabilità attesa subendo la rapida degradazione della componente metallorganica. Al fine di determinare le ragioni di tale comportamento è stata realizzata un'analisi IR sul campione trattato. In Figura 18 è riportato lo spettro IR del materiale HKUST-1 Fe₃O₄ UNIFI trattato con poliallilammina posto a confronto con quello dell'acido trimesico. Come è possibile osservare dallo spettro sono presenti alcuni segnali a $\sim 1615\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1360\text{ cm}^{-1}$ caratteristici del gruppo carbossilato che confermano la formazione del legame tra acido trimesico e rame. In quella stessa zona, in particolare tra 1600 e 1510 cm^{-1} sono presenti inoltre dei segnali imputabili allo stretching asimmetrico e simmetrico del gruppo amminico della poliallilammina [20]. Questi dati confermano l'avvenuto adsorbimento della poliallilammina sul materiale. Tuttavia, le quantità di tale adsorbimento non sono al momento ancora definite e di conseguenza la scarsa stabilità potrebbe essere imputabile ad un limitato adsorbimento di poliallilammina.

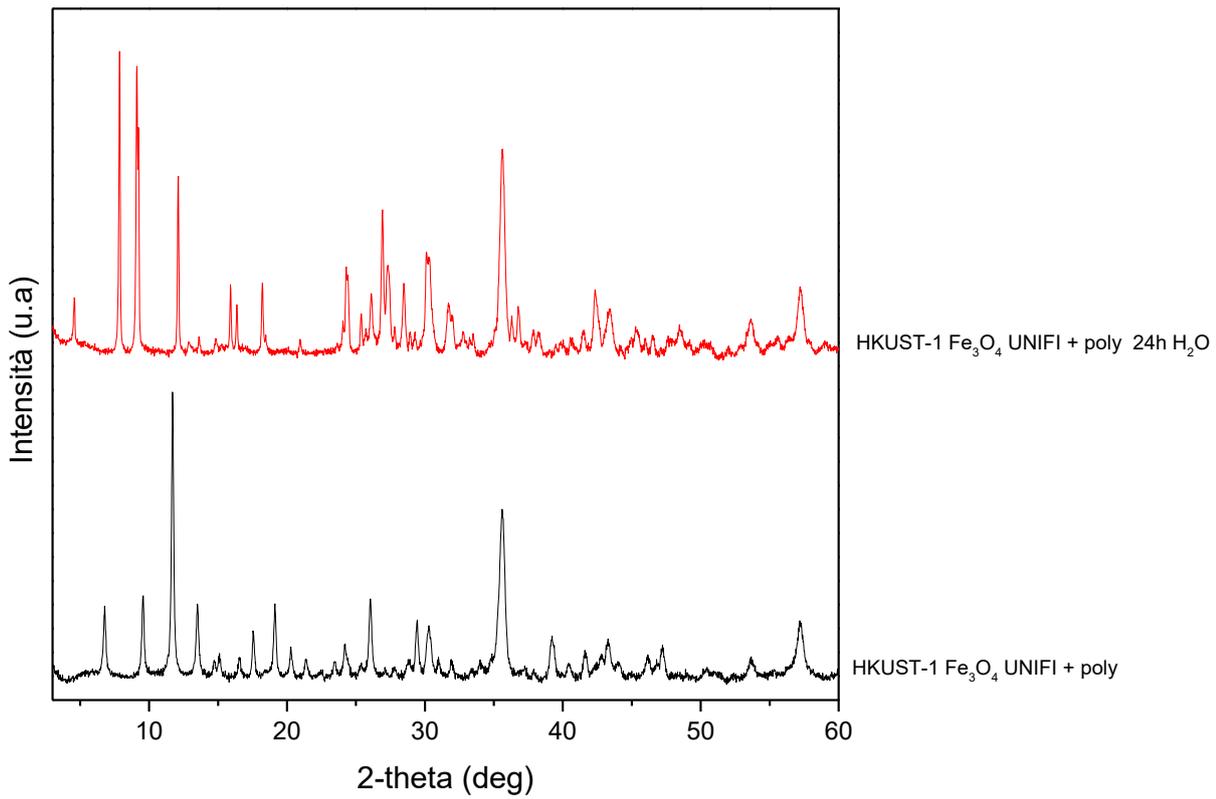


Figura 17. Prova di stabilità di HKUST-1 Fe₃O₄ UNIFI dopo modifica post-sintesi (24h in acqua)

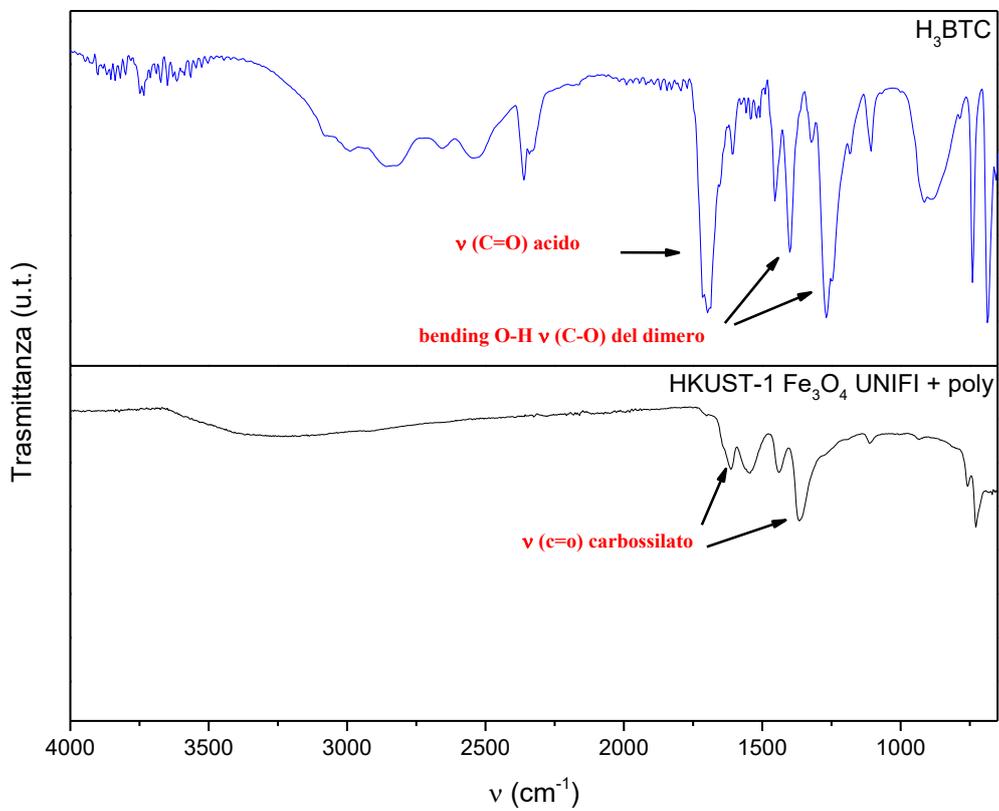


Figura 18. Spettri IR del campione HKUST-1 Fe₃O₄ UNIFI + poly e di H₃BTC.

4 Conclusioni

Gli studi realizzati nella seconda annualità hanno portato allo sviluppo di un nuovo materiale composito costituito da nanoparticelle di magnetite (Fe_3O_4) e un MOF a migliore stabilità in acqua UNISAM-MW1. Il MOF composito, MFC-UNISAM, è stato ottenuto mediante un processo di sintesi assistita da microonde, che ha consentito la realizzazione del materiale in tempi estremamente ridotti (45 min) e con rese elevate (> 90 %). Mediante un test di dispersione in metanolo in presenza e in assenza di un campo magnetico esterno, MFC-UNISAM ha mostrato una struttura omogenea, ad indicare una crescita del MOF indirizzata intorno alle particelle di magnetite. Inoltre, la caratterizzazione tramite diffrazione dei raggi X su polvere ha rivelato la contestuale presenza delle fasi cristalline del MOF UNISAM MW1 e della magnetite. Il materiale, sottoposto ad uno studio di stabilità in acqua a tempi diversi si è dimostrato stabile fino a 48h. Alla luce dei risultati ottenuti il materiale MFC-UNISAM è stato sottoposto a studi di caratterizzazione termica, morfologica mediante misure di assorbimento di N_2 a 77K, e funzionale da parte di ENEA

Parallelamente sono state condotte due ulteriori attività di ricerca. La prima, focalizzata sulla produzione di un MOF bimetallico, la seconda incentrata sulla realizzazione di una modifica post-sintesi. In entrambi i casi lo scopo era quello di ottenere dei materiali ad aumentata capacità di adsorbimento della CO_2 e aumentata stabilità in acqua. Per la creazione di MOF bimetallici è stata valutata una sintesi mirata alla formazione di un materiale contenente una certa quota di ioni magnesio (Mg^{2+}) in sostituzione degli ioni rame (Cu^{2+}) presenti nel MOF HKUST-1. Tuttavia, le analisi ICP-OES hanno dimostrato una scarsa inclusione del secondo ione (Mg^{2+}) all'interno della struttura del MOF.

Per la seconda attività di ricerca, è stata selezionata la poliallilammina al fine di realizzare un "rivestimento" esterno al MOF. Tuttavia, tale tentativo non è andato a buon fine e sono necessari ulteriori studi per valutare strategie di derivatizzazione post-sintesi alternativa.

I risultati della ricerca svolta per lo sviluppo del nuovo materiale composito UNISAM-MW1 sono stati presentati nel corso di due seminari tenuti dalla Prof.ssa Secci (Maggio 2021, https://web.uniroma1.it/dip_ctf/archivionotizie/seminario-attivita-ricerca-daniela-secci-vincitrice-1-posto-prof-1-fascia-sc-03-d1-ssc-chim-08) e dal Dott. Guglielmi (Gennaio 2022, https://web.uniroma1.it/dip_ctf/archivionotizie/seminario-attivita-ricerca-paolo-guglielmi-vincitore-procedura-1-posto-ricercatore-tdb).

A causa dell'emergenza COVID-19 non si è potuto svolgere il Workshop sulla ricerca del Dipartimento, prevista alla fine del 2021, nel corso del quale era stata programmato la presentazione della ricerca svolta.

5 Riferimenti bibliografici

- [1] Tierney, J.; Lidstrom, P. Microwave Assisted Organic Synthesis. *m.doko.vn* **2001**, 57 (589).
- [2] de la Hoz, A.; Díaz-Ortiz, A.; Moreno, A. Microwaves in Organic Synthesis. Thermal and Non-Thermal Microwave Effects. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34 (2), 164–178.
- [3] Kurisingal, J. F.; Babu, R.; Kim, S. H.; Li, Y. X.; Chang, J. S.; Cho, S. J.; Park, D. W. Microwave-Induced Synthesis of a Bimetallic Charge-Transfer Metal Organic Framework: A Promising Host for the Chemical Fixation of CO_2 . *Catal. Sci. Technol.* **2018**, 8 (2), 591–600.
- [4] Oliver Kappe, C. Microwave Dielectric Heating in Synthetic Organic Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (6), 1127–1139.
- [5] Kumari, A.; Kaushal, S.; Singh, P. P. Bimetallic Metal Organic Frameworks Heterogeneous Catalysts: Design, Construction, and Applications. *Mater. Today Energy* **2021**, 20, 100667.

- [6] Xie, L.; Liu, S.; Gao, C.; Cao, R.; Cao, J.; Sun, C.; Su, Z. Mixed-Valence Iron(II, III) Trimesates with Open Frameworks Modulated by Solvents. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (19), 7782–7788.
- [7] Peterson, G. W.; Au, K.; Tovar, T. M.; Epps, T. H. Multivariate Cubic Metal-Organic Framework with Enhanced Selectivity, Stability, Compatibility, and Processability. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (20), 8459–8465.
- [8] Kappe, C. O. Controlled Microwave Heating in Modern Organic. *Angew. Chemie-International Ed.* **2004**, *43*, 6250–6284.
- [9] Lew, A.; Krutzik, P. O.; Hart, M. E.; Chamberlin, R. Increasing Rates of Reaction: Microwave-Assisted Organic Synthesis for Combinatorial Chemistry. *J. Comb. Chem.* **2002**, *4* (2), 95–105.
- [10] Gabriel, C.; Gabriel, S.; Grant, E.; Grant, E.; S. J. Halstead, B.; Michael P. Mingos, D. Dielectric Parameters Relevant to Microwave Dielectric Heating. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27* (3), 213.
- [11] Ke, F.; Yuan, Y. P.; Qiu, L. G.; Shen, Y. H.; Xie, A. J.; Zhu, J. F.; Tian, X. Y.; Zhang, L. Facile Fabrication of Magnetic Metal-Organic Framework Nanocomposites for Potential Targeted Drug Delivery. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (11), 3843–3848.
- [12] Lohe, M. R.; Gedrich, K.; Freudenberg, T.; Kockrick, E.; Dellmann, T.; Kaskel, S. Heating and Separation Using Nanomagnet-Functionalized Metal–Organic Frameworks. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (11), 3075–3077.
- [13] Wang, H.; Zhong, Y.; Yu, H.; Aprea, P.; Hao, S. Fe₃O₄@MOF Core-shell Magnetic Microspheres with a Designable Metal–organic Framework Shell. *Interface* **2006**, *776* (60571045), 60571045–60571045.
- [14] Bellusci, M.; Guglielmi, P.; Masi, A.; Padella, F.; Singh, G.; Yaacoub, N.; Peddis, D.; Secci, D. Magnetic Metal-Organic Framework Composite by Fast and Facile Mechanochemical Process. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (4), 1806–1814.
- [15] Chen, L.; Wang, H. F.; Li, C.; Xu, Q. Bimetallic Metal-Organic Frameworks and Their Derivatives. *Chem. Sci.* **2020**, *11* (21), 5369–5403.
- [16] Abdoli, Y.; Razavian, M.; Fatemi, S. Bimetallic Ni–Co-Based Metal–Organic Framework: An Open Metal Site Adsorbent for Enhancing CO₂ Capture. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33* (8), 1–14.
- [17] He, X.; Chen, D. R.; Wang, W. N. Bimetallic Metal-Organic Frameworks (MOFs) Synthesized Using the Spray Method for Tunable CO₂ Adsorption. *Chem. Eng. J.* **2020**, *382* (September 2019), 122825.
- [18] Qian, X.; Sun, F.; Sun, J.; Wu, H.; Xiao, F.; Wu, X.; Zhu, G. Imparting Surface Hydrophobicity to Metal–Organic Frameworks Using a Facile Solution-Immersion Process to Enhance Water Stability for CO₂ Capture. *Nanoscale* **2017**, *9* (5), 2003–2008.
- [19] Li, H.; Lin, Z.; Zhou, X.; Wang, X.; Li, Y.; Wang, H.; Li, Z. Ultrafast Room Temperature Synthesis of Novel Composites Imi@Cu-BTC with Improved Stability against Moisture. *Chem. Eng. J.* **2017**, *307*, 537–543.
- [20] Meléndez-Ortiz, H. I.; Puente-Urbina, B.; Castruita-de León, G.; Mercado-Silva, J. A.; Saucedo-Salazar, E.; García-Cerda, L. A. Covalent Attachment of Poly(Allylamine Hydrochloride) onto Ordered Silica Foams. *J. Porous Mater.* **2020**, *27* (3), 929–937.

6 Abbreviazioni ed acronimi

MOF: metal-organic framework;

MOFs: metal-organic frameworks;

HKUST-1: MOF sviluppato dalla Hong Kong University of Science and Technology;

H₃BTC: acido 1,3,5-benzentricarbossilico (acido trimesico);

AIA: acido 5-amminoisoftalico;

AIA-F1: acido 5-(prop-2-in-1-ilammino)isofalico;

AIA-F2: acido 5-(etilammino)isofalico

PSM: post-synthetic modification

TGA: termogravimetric analysis

O/N: overnight

UNISAM: Università Sapienza MOF

MFC-UNISAM: materiale composito costituito da particelle di magnetite inglobate nel MOF UniSaM-1

BIMW: materiale bimetallico

PXRD: Powder X-Ray Diffraction

ICP-OES: Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry

Curriculum scientifico del gruppo di lavoro

Il Gruppo di ricerca del Dipartimento di Chimica e Tecnologie del Farmaco costituito dalla Prof. Daniela Secci, dalla Prof. Paola Chimenti, dalla Dott.ssa Arianna Granese e dal Dott. Paolo Guglielmi, opera in un ambito di competenze multidisciplinare che include la sintesi organica e la chimica farmaceutica e tossicologica.

Il gruppo di ricerca afferisce a tre laboratori per le sintesi chimiche e le determinazioni analitiche attrezzati con strumenti all'avanguardia dedicati alla caratterizzazione chimico-fisica. In particolare, per quanto riguarda lo sviluppo dell'idea progettuale, nei laboratori del gruppo si realizzano analisi diffrattometriche ai raggi X per polveri, sintesi assistite da microonde, purificazioni cromatografiche, analisi cromatografiche HPLC e GC.

Il Gruppo ha diverse linee di ricerca, focalizzate sulla sintesi e caratterizzazione chimico-fisica di molecole biologicamente attive, tra cui inibitori delle monoamminossidasi (MAO) utilizzabili nelle patologie del SNC e inibitori dell'anidrasi carbonica umana (hCA) caratterizzati da un'attività antitumorale.

Il gruppo di ricerca ha esperienza nello studio e lo sviluppo di nuovi sistemi di rilascio, elemento importante nelle terapie farmacologiche, al fine di favorirne un aumento dell'efficienza terapeutica. In tale ambito il gruppo ha realizzato studi sui Metal Organic Frameworks (MOFs), una nuova classe di materiali nanostrutturati utilizzabili per questo scopo. In particolare è stata realizzata una nuova sintesi meccanochimica di un composito magnetico costituito da nanoparticelle di ossido di ferro racchiuso in un framework metallorganico Fe(III)-trimesate, utilizzando come farmaco antraciclinico di caricamento la doxorubicina cloridrato, ad attività antitumorale (Bellusci, M., Guglielmi, P., Masi, A., Padella, F., Singh, G., Yaacoub, N., Peddis, D., Secci, D.; *Magnetic Metal-Organic Framework Composite by Fast and Facile Mechanochemical Process (2018) Inorganic Chemistry*, 57 (4), pp. 1806-1814).

In un precedente lavoro l'approccio meccanochimico è stato sfruttato allo scopo di sintetizzare nanoparticelle di ferrite di manganese con migliori proprietà idrofile. A tal fine i cloruri metallici idrati sono stati indotti a reagire con NaOH stechiometrico usando NaCl come agente disperdente. Le nanoparticelle ottenute sono state funzionalizzate con acido citrico (CA) e disperse in modo stabile in un ferrofluido acquoso. (Bellusci, M., Aliotta, C., Fiorani, D., La Barbera, A., Padella, F., Peddis, D., Piloni, M., Secci, D. *Manganese iron oxide superparamagnetic powder by mechanochemical processing. Nanoparticles functionalization and dispersion in a nanofluid (2012) Journal of Nanoparticle Research*, 14 (6), art. no. 904).

Prof. Daniela Secci
