



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

**CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE**

**Sintesi fotochimiche in flusso continuo promosse dalla radiazione solare**

**Relatore: Prof. Tommaso Carofiglio**

**Laureando: Tommaso Perin**

**Matricola 2007986**

**ANNO ACCADEMICO 2023/2024**

## INDICE

### ABSTRACT

1. VANTAGGI DELLE REAZIONI FOTOCHIMICHE IN FLUSSO CONTINUO  
PROMOSSE DALLA RADIAZIONE SOLARE
  - 1.1 LA RADIAZIONE SOLARE
  - 1.2 DISTRIBUZIONE SPETTRALE DELL'IRRADIANZA SOLARE AL SUOLO
  
2. DESCRIZIONE REATTORE LSC-PM E REAZIONE 1,9-DIFENILANTRACENE
  - 2.1 LSC-PM
  - 2.2 REAZIONE DELL'1,9-DIFENILANTRACENE
  
3. DIVERSI TIPI DI REAZIONI FOTOCHIMICHE NEI REATTORI LSC-PM.
  - 3.1 FOTOOSSIGENAZIONE ACIDO DIIDROARTEMISINICO
  - 3.2 IDROLISI ACIDO FENILBORONICO
  - 3.3 TRIFLUOROMETILAZIONE DEL MESITILENE
  
4. CONCLUSIONI

### BIBLIOGRAFIA

## **ABSTRACT**

Nel seguente elaborato verranno presentate le sintesi fotochimiche in flusso continuo promosse dalla radiazione solare approfondendo, in particolare, l'uso dei fotomicroreattori concentratori solari luminescenti (LSC-PM). Verranno esposti i vantaggi dei processi in flusso continuo negli LSC-PM rispetto ai metodi più classici delle reazioni in batch e, in aggiunta, verrà analizzata la composizione della radiazione solare che raggiunge il suolo dopo aver superato l'atmosfera terrestre. Inoltre, verranno descritte le caratteristiche costruttive dei reattori e il loro funzionamento; infine, verranno elencate le caratteristiche per le quali questi sono estremamente efficaci nelle reazioni fotochimiche. In seguito, ci si concentrerà sulla fotoossidazione del 1,9-difenilantracene per dimostrare come questi sistemi aumentino l'intensità del flusso di fotoni incidente. Infine, verranno citate altre sintesi per evidenziare l'aumento della velocità di reazione nei reattori LSC-PM rispetto a semplici sistemi di capillari irradiati dalla luce.

## **1. VANTAGGI DELLE REAZIONI FOTOCHIMICHE IN FLUSSO CONTINUO PROMOSSE DALLA RADIAZIONE SOLARE**

Il sole costituisce la fonte di luce più sostenibile per i processi fotochimici e permette una grande varietà di reazioni dato che contiene luce UV, visibile e IR. Ci possono essere anche alcuni aspetti critici nell'utilizzo della radiazione solare come, per esempio, la stessa natura policromatica della luce che può ridurre la selettività della reazione oppure l'influenza dell'atmosfera terrestre che ne limita l'intensità.<sup>[1]</sup> In particolare, si considerano questo tipo di reazioni in flusso continuo con LSC-PM che sono costituiti da una lastra di materiale trasparente (plastica o altri polimeri) sulla cui superficie o all'interno della quale sono disperse le molecole fluorescenti, cioè i luminofori, e da una serie di microcanali (diametro interno < 1 mm) dove viene fatta fluire la miscela di reazione. Inoltre, per promuovere questo tipo di reazioni è presente un fotocatalizzatore che, teoricamente, dovrebbe avere lo spettro di assorbimento alla stessa lunghezza d'onda dello spettro di emissione del colorante.



Figura 1: Design reattore LSC-PM.<sup>[2]</sup>

Per la maggior parte delle reazioni di sintesi organica si utilizzano processi in “batch” ossia che coinvolgono operazioni discontinue come lo spegnimento, lo scarico, il carico e la riaccensione dell'apparecchiatura utilizzata. Nel caso delle reazioni fotochimiche in flusso continuo i vantaggi sono molteplici e di seguito sono elencati:<sup>[3]</sup>

- Reazioni più veloci e con irradiazione omogenea della miscela di reazione. Secondo la legge di Lambert-Beer la trasmissione della luce diminuisce esponenzialmente con la distanza dalla fonte; quindi, in un reattore standard (diametro almeno nell'ordine del centimetro) l'intensità della radiazione diminuisce notevolmente dalle pareti del pallone al centro della miscela di reazione. Eseguire processi fotochimici in microcanali permette un flusso di fotoni più elevato e omogeneo, un tempo di reazione più breve e una minore formazione di sottoprodotti.
- Miglioramento del trasferimento di massa e calore grazie all'elevato rapporto superficie/volume del sistema e la possibilità di eseguire reazioni multifasiche limitate dal trasferimento di massa, cioè i processi in cui la diffusione di un reagente verso il sito di reazione è più lenta rispetto alla velocità della reazione stessa.
- I prodotti chimici reattivi e gli intermedi possono essere gestiti in modo più sicuro in flusso rispetto al “batch” poiché non si verifica alcun accumulo di componenti pericolosi all'interno del volume del reattore grazie alla natura continua del processo e alle quantità minime di reagente che fluiscono attraverso i canali.
- Maggiore controllo e migliore riproducibilità delle reazioni, infatti i parametri chiave del processo come la miscelazione (ottimizzata dalla giunzione di mescolamento a

“T” dei reagenti), il riscaldamento e il tempo di permanenza vengono controllati in modo più accurato, il che determina una resa maggiore.

- La possibilità di eseguire reazioni a pressione elevata grazie alla struttura compatta del reattore LSC-PM e a temperature più basse rispetto al corrispondente processo in “batch”.
- La facilità di “scale-up”, cioè il passaggio dalla sintesi in laboratorio alla produzione su larga scala. Anche se ci possono essere alcuni ostacoli come la gestione delle variazioni nell'intensità della luce solare, lo “scale-up” dei LSC-PM si può ottenere aumentando il numero di reattori collegandoli in parallelo oppure aumentando il numero dei canali all'interno della lastra.<sup>[4]</sup>

## 1.1 LA RADIAZIONE SOLARE

L'intensità standard della radiazione solare extraterrestre su un'area unitaria esposta normalmente ai raggi solari a un'unità astronomica (distanza media Terra-Sole) è chiamata “costante solare”. Il valore della costante solare misurato nello spazio è di circa  $1366 \text{ W/m}^2$ . Tuttavia, il dato misurato fluttua continuamente a causa delle variazioni dell'attività solare registrate su ogni scala temporale in cui è stato misurato (da minuti a decenni).<sup>[1]</sup> Un altro parametro che va ad influenzare la costante solare è la variazione annuale della distanza Sole-Terra, data la traiettoria ellittica dell'orbita della Terra intorno al Sole. La descrizione più semplice dell'irradianza spettrale solare si ottiene dalla legge di Planck considerando lo spettro solare come un corpo nero ad una temperatura di circa 5800 K. Tuttavia, come si osserva nella figura 2, lo spettro della radiazione solare non segue l'andamento della legge del corpo nero.

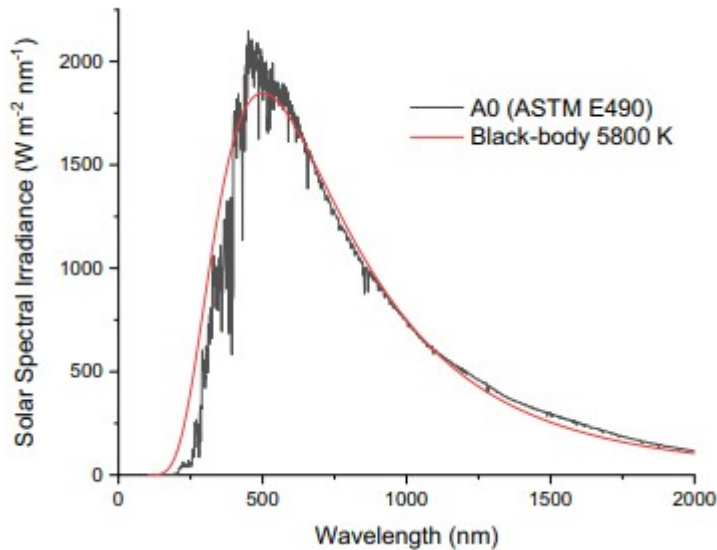


Figura 2: Confronto tra le misure radiometriche dell'irradianza spettrale solare e la radiazione di un corpo nero alla temperatura di 5800 K.<sup>[1]</sup>

## 1.2 DISTRIBUZIONE SPETTRALE DELL'IRRADIANZA SOLARE AL SUOLO

È necessario considerare l'impatto dell'atmosfera terrestre sulla distribuzione spettrale della radiazione solare. La descrizione più semplice dell'effetto dell'atmosfera si ottiene in condizioni di cielo sereno quindi in assenza di nuvole. Sono disponibili diversi modelli di irraggiamento solare in stato di cielo limpido; tra questi, il Simple Model of the Atmospheric Radiative Transfer of Sunshine (SMARTS), liberamente disponibile dal National Renewable Energy Laboratory (NREL), è particolarmente utile grazie alla sua versatilità. Il SMARTS è un programma informatico progettato per valutare le componenti di irradianza solare al suolo nello spettro a onde corte (intervallo spettrale tra 280 e 4000 nm) che calcola diverse irradianze spettrali, tra cui l'irradiazione diretta a fascio (l'energia solare che arriva direttamente dal Sole senza dispersione atmosferica) e l'irradianza diffusa emisferica (l'energia solare diffusa proveniente da tutte le direzioni del cielo).<sup>[5]</sup> In condizioni di cielo sereno, principalmente tre componenti influenzano la trasmissione dell'atmosfera terrestre: le molecole di aria secca (ad esempio azoto, ossigeno, argon e CO<sub>2</sub>), il vapore acqueo e l'aerosol. Sebbene la distribuzione dei gas costituenti l'atmosfera non sia uniforme in tutto il pianeta (infatti, la riduzione dell'ozono è principalmente concentrata sull'Antartide), le variazioni nella composizione atmosferica con la posizione, l'elevazione e la stagione sono limitate. L'ultimo parametro atmosferico che influenza l'irraggiamento solare è l'aerosol, ovvero la presenza di piccole particelle sospese che si

manifesta con una visibilità ridotta o un'aumentata torbidità. Nella figura 3 viene mostrato l'effetto dei fattori citati precedentemente sulla radiazione solare extraterrestre (ETR). L'assorbimento da parte dello strato di ozono è responsabile di una schermatura significativa nella zona degli UV, spostando l'inizio dell'intervallo dei processi di fotochimica solare da 250 a 300 nm.<sup>[1]</sup>

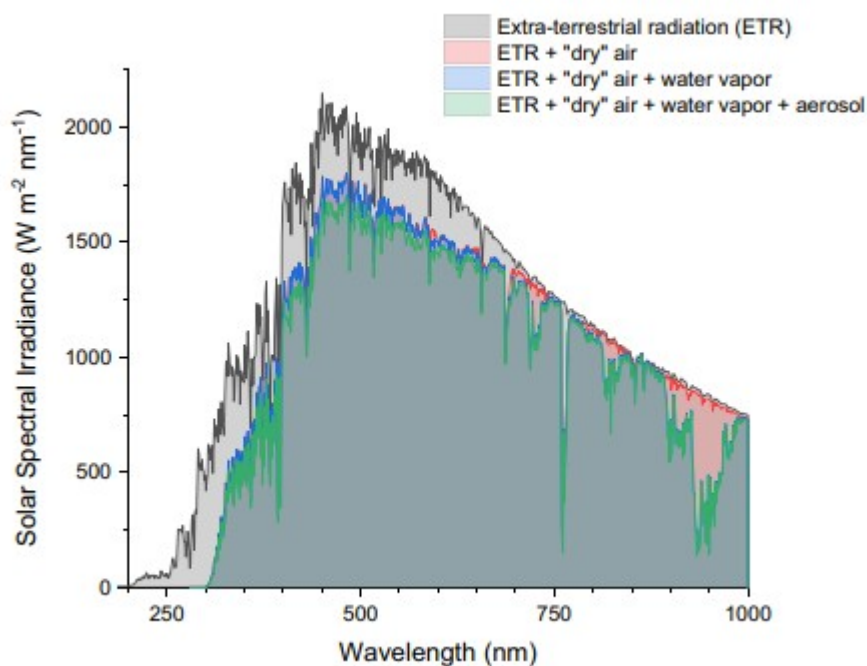


Figura 3: L'effetto di un'atmosfera standard sulla radiazione solare extraterrestre.<sup>[1]</sup>

Negli ultimi anni, principalmente grazie alla catalisi fotoredox, la luce visibile è stata riconosciuta come un metodo di attivazione valido per diverse reazioni e, inoltre, nella figura 3 si osserva che l'intensità dello spettro solare nell'intervallo della luce visibile è significativamente maggiore rispetto alla zona degli UV. Per le reazioni alla luce visibile, i fotoni UV ad alta energia possono essere dannosi e potrebbero influenzare la selettività della reazione. Possono essere utilizzate due diverse strategie per proteggere la reazione dalla porzione UV della radiazione solare: i fotoni UV non raggiungono la miscela di reazione grazie a fenomeni di riflessione o assorbimento selettivi, oppure vengono convertiti in lunghezze d'onda più lunghe anche in modo da soddisfare i requisiti di assorbimento del catalizzatore. Quest'ultima strategia è vantaggiosa perché può tradursi in un aumento dell'efficienza dei fotoni ed è una caratteristica unica nel reattore LSC-PM (luminescent solar concentrator-photomicroreactor).<sup>[1]</sup> Questi sistemi vengono impiegati nelle sintesi fotochimiche in flusso continuo e saranno approfonditi con esempi di reazioni

nei paragrafi successivi. Nella figura 4 si può osservare che viene utilizzato il blu di metilene (MB) come fotocatalizzatore che ha il suo picco di assorbimento a  $\lambda_{\max} = 654 \text{ nm}$  e nei LSC-PM sono dispersi dei luminofori (in questo caso il Lumogen F Red 305) che assorbono la luce a lunghezze d'onda più corte e la riemettono a lunghezze d'onda più lunghe, cioè sotto forma di radiazione a energia inferiore (down-conversion), mentre la restante parte viene trasmessa attraverso la lastra. Inoltre, grazie alla sovrapposizione spettrale tra lo spettro di assorbimento del fotocatalizzatore e quello di emissione del colorante si osserva una riduzione del fenomeno di riassorbimento interno e un aumento dell'intensità del flusso di fotoni che accelera la cinetica della reazione. Nel processo appena citato avviene il riassorbimento dei fotoni emessi dal luminifero prima che raggiungano il sito della reazione.<sup>[2]</sup>

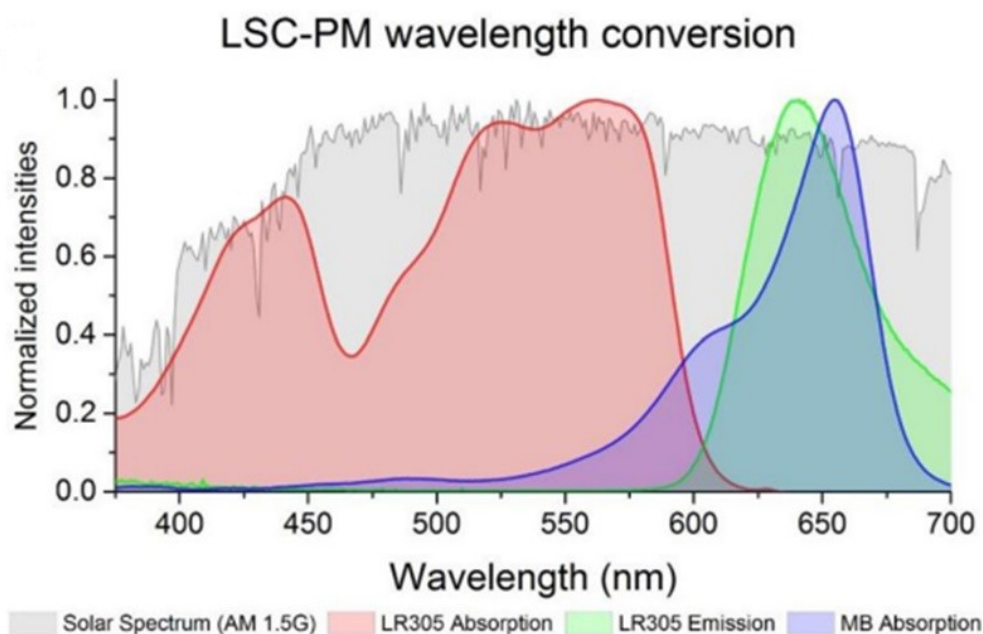


Figura 4: Sovrapposizione spettrale e conversione verso il basso.<sup>[1]</sup>

## 2. DESCRIZIONE REATTORE LSC-PM E REAZIONE 1,9-DIFENILANTRACENE

### 2.1 LSC-PM

È stato identificato il polidimetilsilossano (PDMS) come il materiale ideale per i reattori LSC-PM grazie alla sua alta trasparenza, buona stabilità termica e chimica, un indice di rifrazione moderato (1.41) e la sua capacità di essere facilmente modellato con opportuni stampi. Il metodo appena citato coinvolge l'utilizzo di stampanti 3D per creare il modello



del dispositivo microfluidico, successivamente vengono rimosse le parti che non sono necessarie e rimangono all'interno i canali di interesse. Come affermato precedentemente il PDMS viene drogato con coloranti organici che possono essere il Lumogen F Red 305 (LR305) oppure il DF5B-K160 (sostanza di colore verde).<sup>[2]</sup> Il LR305 è un colorante a base di bis-immide di perilene ampiamente utilizzato grazie al suo ampio spettro di assorbimento, un eccellente rendimento di fluorescenza (la misura dell'efficienza di un processo di emissione di luce) e un'alta fotostabilità. La lastra inferiore contiene i canali che sono stati ottenuti versando una colata di PDMS in uno stampo 3D con il rilievo positivo della forma del canale, mentre la lastra di copertura è semplicemente uno strato di PDMS indurito in una piastra di Petri e successivamente vengono unite tramite un legame al plasma.

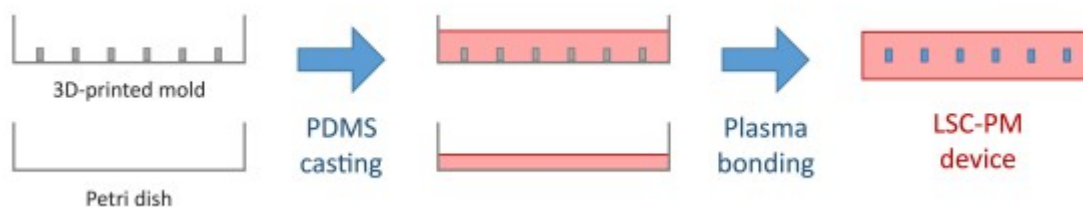


Figura 5: Procedure per ottenere il reattore LSC-PM.<sup>[2]</sup>

Per dimostrare la conversione spettrale verso il basso dei fotoni ad alta energia mediata dal luminoforo e il trasferimento spaziale dei fotoni ai canali di reazione tramite riflessione interna totale, nella guida luminosa polimerica sono stati progettati degli esperimenti distinti.<sup>[2]</sup> Il primo esperimento ha il fine di verificare il ruolo della conversione spettrale nell'aumentare la probabilità complessiva di assorbimento dei fotoni da parte del mezzo di reazione. Si considerano reattori con quantità crescenti di LR305 e reattori non drogati irradiati con diversa intensità e si misura la conversione della reazione, come si può osservare in figura 6.

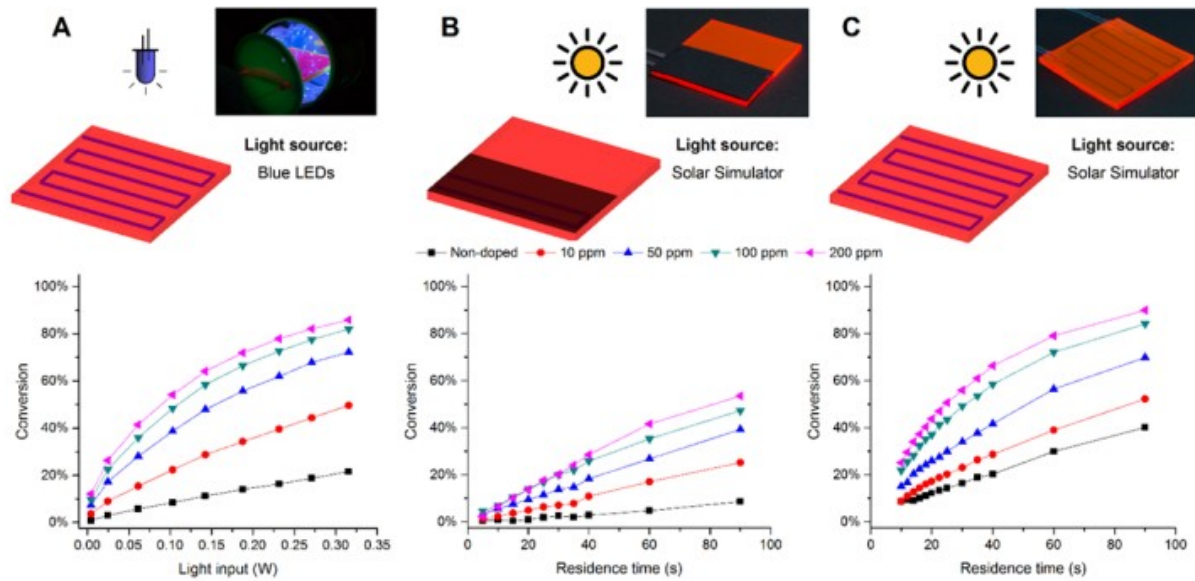


Figura 6: Conversione di lunghezza d'onda e trasporto di luce mediati da LSC-PM. (A) LED blu come fonte luminosa, (B) Luce solare come fonte luminosa ma metà reattore coperto da un cartone nero opaco utilizzato poi per studiare il trasporto di luce, (C) Radiazione solare come fonte luminosa e reattore completo. [2]

Il reattore non drogato ha mostrato una bassa conversione in tutti i casi analizzati, al contrario con i dispositivi drogati con colorante è stato osservato un aumento della conversione concorde all'aumento di quantità di sostanza fluorescente dispersa nel sistema. Infatti, con LSC-PM a 200 ppm è stata raggiunta la conversione più alta quando nel reattore non drogato è stato misurato il medesimo valore con 1/10 della luce in ingresso (0.025 W in confronto a 0.31 W), indicando chiaramente l'efficacia della conversione spettrale indotta dall'LSC-PM. Per la seconda esperienza si considera un reattore (25x50 mm<sup>2</sup>) composto da 2 canali che coprono la metà della superficie superiore, la quale è schermata dalla luce incidente diretta da un cartone nero opaco e l'altra metà esposta ad una fonte luminosa. Dal punto di vista teorico in un LSC-PM non drogato la conversione dovrebbe essere pari allo 0% perché non ci sono luminofori per assorbire e rilasciare la luce. Tuttavia, dalla figura 6B, si osserva una conversione del 9% con un tempo di residenza di 90 secondi grazie agli effetti di scattering che avvengono nel PDMS. In questo modo si è osservata la capacità degli LSC-PM di trasportare la radiazione dalla metà irradiata dalla fonte luminosa alla metà contenente i canali di reazione che era stata coperta. Questa caratteristica diventa più rilevante all'aumentare della quantità di luminoforo. Infatti, l'LSC-PM drogato con LR305 a 200 ppm (tempo di residenza di 90 secondi) ha raggiunto una conversione del 54% che si traduce in un trasporto di luce 6 volte più intenso. [2]

## 2.2 REAZIONE DELL'1,9-DIFENILANTRACENE

Per dimostrare il flusso di fotoni concentrato che raggiunge i canali di reazione si prende come esempio la cicloadizione [4+2] dell'ossigeno singoletto al 1,9-difenilantracene. È stata utilizzata come reazione di riferimento in quanto mostra una cinetica apparentemente limitata dalla luce e la conversione può essere monitorata in linea con uno spettrometro UV-VIS.<sup>[2]</sup> Il difenilantracene viene ottenuto dalla reazione tra fenillitio e antrachinone seguita da una riduzione e viene fatto reagire in una reazione di fotoossigenazione per formare il corrispondente endoperossido.

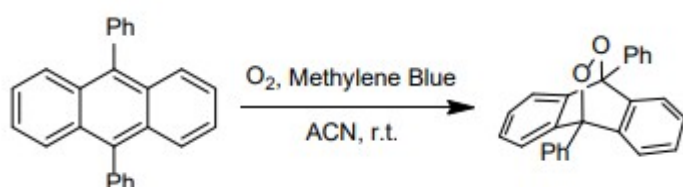


Figura 7: reazione di fotoossigenazione del difenilantracene.<sup>[2]</sup>

L'ossigeno singoletto ( $^1\text{O}_2$ ) si genera dalla fotosensibilizzazione dell'ossigeno tripletto allo stato fondamentale ( $^3\text{O}_2$ ). Nella reazione descritta il sensibilizzante (Sens) è il blu di metilene che assorbe la luce e viene eccitato allo stato di tripletto ( $^3\text{Sens}^*$ ) tramite ISC (Inter System Crossing, processo non radiativo che coinvolge una transizione tra due stati elettronici con differente molteplicità di spin), successivamente l'energia viene trasferita all'ossigeno nello stato fondamentale per generare l'ossigeno singoletto.<sup>[6]</sup>

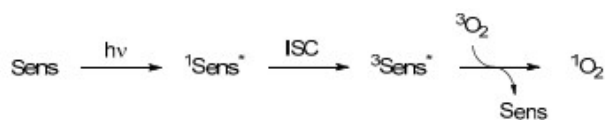


Figura 8: Ottenimento dell'ossigeno singoletto.<sup>[6]</sup>

Per la reazione vengono preparate due soluzioni da 50 mL a concentrazione di 0.02 mM e 0.1 mM rispettivamente di blu di metilene (MB, Merck) e di difenilantracene (TCI chemicals, purezza 98%) in acetonitrile (VWR). La soluzione di difenilantracene è mantenuta sotto il flusso di argon per ottenere un ambiente inerte e avvolta con fogli di alluminio, mentre la soluzione di blu di metilene è saturata facendo gorgogliare dell'ossigeno all'interno di essa per almeno 15 minuti. Le due soluzioni sono caricate in siringhe monouso di plastica da 20 mL e collegate tramite tubi di perfluoroalcoossilano ad alta purezza (diametro interno di 0.75 mm) a un miscelatore a "T" (IDEX Health&Science).

Come affermato nel primo paragrafo, la soluzione di difenilantracene e la parte di dispositivo che comprende il miscelatore a “T” fino al reattore LSC-PM è coperta con fogli di alluminio per prevenire l’irradiazione in una zona diversa dal sito di reazione. La conversione è stata monitorata con uno spettrofotometro UV-VIS (AvaSpec ULS2048L, Avantes BV) collegato ad una cella a flusso di 18  $\mu\text{L}$  con percorso ottico di 10 mm (Micro flow Z-cell-10, Avantes BV) irradiata con una lampada al deuterio (AvaLight DH-S-BAL, Avantes BV).<sup>[2]</sup>

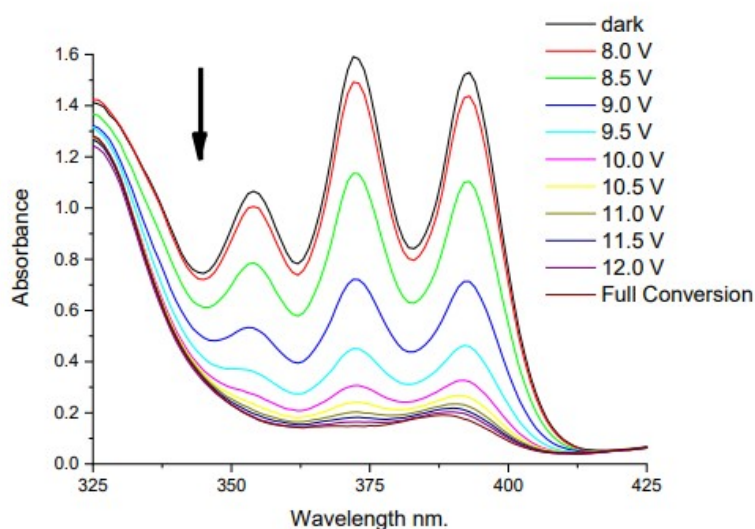


Figura 9: Esempio della diminuzione dell’intensità del picco del materiale di partenza con l’aumento della conversione della reazione.<sup>[2]</sup>

Il valore di conversione completa è stato raggiunto esponendo un flacone di vetro tappato, contenente la miscela di reazione, all’irradiazione solare diretta per 30 minuti; inoltre, dal punto di vista teorico, il valore di conversione è stato ottenuto tramite la formula riportata di seguito a partire dal picco di assorbimento del difenilantracene misurato a  $\lambda = 372 \text{ nm}$ .

$$\text{Conversion (\%)} = \left( 1 - \frac{\text{Abs}(t) - \text{Abs}(\text{full})}{\text{Abs}(0) - \text{Abs}(\text{full})} \right) \times 100$$

Figura 10: formula per ricavare la conversione (%).<sup>[2]</sup>

L’esperimento è stato realizzato all’aperto nel TU/e Campus di Eindhoven il 7/07/2016 tra le 12:20 e le 14:40. La strumentazione è molto simile a quella descritta precedentemente, però è stata aggiunta una valvola a quattro vie per misurare la conversione sia nel reattore drogato sia in quello non drogato simultaneamente. Questa valvola viene utilizzata perché

invia in modo alternato, ogni 30 secondi, il segnale in uscita da uno dei due reattori allo spettrofotometro UV-VIS.<sup>[2]</sup>

### 3. DIVERSI TIPI DI REAZIONI FOTOCHIMICHE NEI REATTORI LSC-PM.

In questa parte di elaborato vengono presentate altre reazioni fotochimiche in flusso continuo promosse dalla radiazione solare in LSC-PM parzialmente modificati dal punto di vista strutturale. I reattori consistono in una lastra di polimetilacrilato (PMMA) nella quale sono integrati dei capillari di perfluoroalcolossilano, a differenza del precedente sistema dove venivano usati dei microcanali, che fanno aumentare del 40% l'intensità del flusso di fotoni nei canali di reazione.<sup>[2]</sup> Inoltre, la scelta del PMMA come materiale per questi reattori è un vantaggio perché è più economico rispetto al PDMS (280€ al kg di PDMS vs 13€ al kg di PMMA), ha un indice di rifrazione più alto (1.49), ha una maggiore stabilità per il Lumogen F Red-305 e ha una maggiore compatibilità sia con diversi luminofori sia con una gamma più ampia di reazioni.

#### 3.1 FOTOSSIGENAZIONE ACIDO DIIDROARTEMISINICO

La fotoossigenazione dell'acido diidroartemisino è un passaggio chiave nella produzione del farmaco antimalarico artemisina che, insieme ai suoi derivati, è uno dei farmaci più efficaci contro la malaria. L'ossigenazione dell'acido porta alla formazione del corrispondente endoperossido (intermedio idroperossido) e dopo la scissione acidocatalizzata di Hock si ottiene l'artemisina.

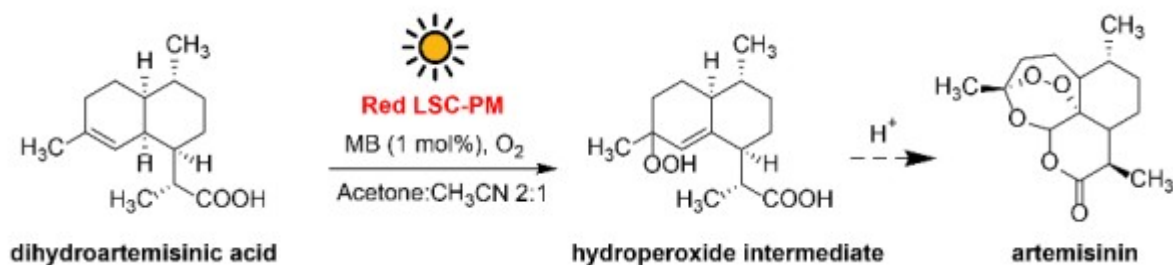


Figura 11: sintesi farmaco anti-malaria artemisina.<sup>[2]</sup>

È stata preparata una soluzione ottenuta dissolvendo 10 mmol di acido diidroartemisino (massa pesata 2.36 g) e 0.1 mmol di blu di metilene (massa pesata 35 mg) in una miscela 2:1 di acetone e acetonitrile. Viene utilizzato questo solvente perché l'acido è solubile in acetone mentre il blu di metilene è solubile in acetonitrile e in questo modo anche gli

intermedi sono solubili nella miscela. Il flusso di liquido pompato con una pompa HPLC (Knauer Azura 1.2) viene fatto reagire con l'ossigeno (rapporto gas:liquido 4:1, flusso di 25 mL/min di O<sub>2</sub>) in un miscelatore a "T" e fatto scorrere nel LSC-PM.<sup>[2]</sup> L'esperienza è stata replicata nel "Max Planck Institute for Colloids and Interfaces" tra la mattina del 26/06/2018 e del 29/06/2018 ed è stata registrata l'intensità della luce solare diretta che irradiava il reattore LSC-PM. Come si può osservare dalla figura 12 la prima mattina il cielo era nuvoloso e quindi è stato misurato un irraggiamento inferiore rispetto alla seconda mattina nella quale il cielo era limpido; tuttavia, grazie al sistema di controllo della reazione, le rese calcolate sono molto simili nonostante una differenza elevata nell'esposizione alla luce.<sup>[2]</sup>

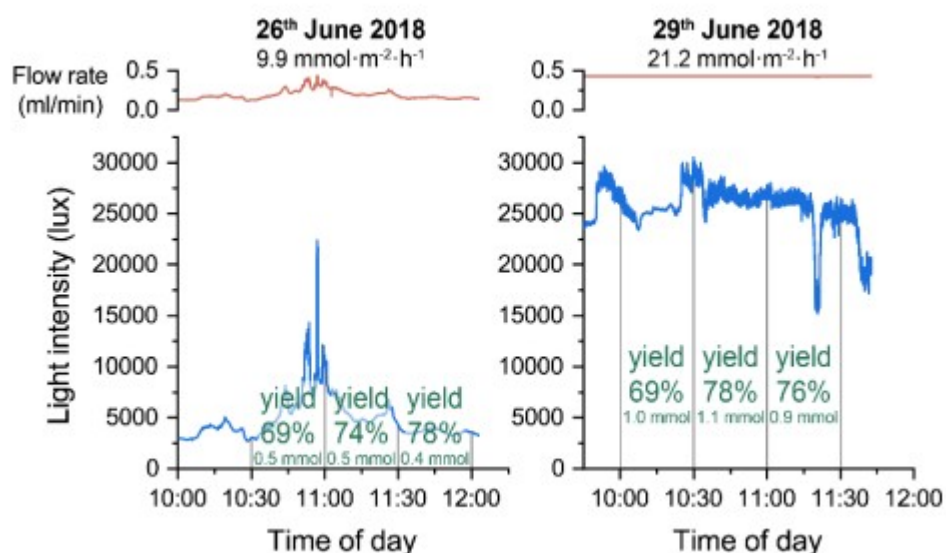


Figura 12: Risultati sperimentali della fotoossidazione dell'acido diidroartemisinico.<sup>[2]</sup>

### 3.2 IDROLISI ACIDO FENILBORONICO

Un altro esempio di reazione in cui la cinetica della reazione viene accelerata grazie all'utilizzo di reattori LSC-PM è l'idrolisi dell'acido fenilboronico catalizzata dal blu di metilene che viene utilizzato al posto del Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> perché è più economico e può essere eccitato con fotoni ad energia inferiore.

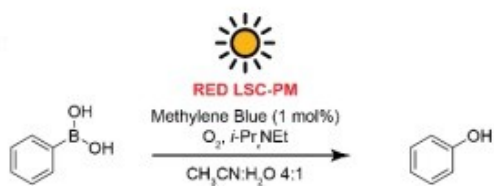


Figura 13: schema di reazione dell'idrolisi dell'acido fenilboronico.<sup>[2]</sup>

Viene preparata una prima soluzione da 10 mL di acido fenilboronico (1.2 mmol) e di decafluorobifenile in una miscela di acetonitrile e acqua in rapporto 4:1. La seconda soluzione da 10 mL contiene l'ammina DIPEA (6 mmol di N,N-diisopropiletilammina) e il fotocatalizzatore (0.012 mmol di blu di metilene) nello stesso solvente della prima. Le due soluzioni vengono caricate all'interno di due siringhe diverse e vengono montate su una pompa apposita. Vengono miscelate grazie ad un primo miscelatore a "T" e il liquido risultante viene trasportato da un capillare coperto da alluminio ad un secondo miscelatore che è connesso al flusso di ossigeno controllato da un regolatore di flusso di massa.<sup>[2]</sup> Per il flusso di  $O_2$  che entra nel reattore viene utilizzata una soluzione eterogenea gas:liquido in rapporto 3:1 che crea un flusso "slug", cioè un fluido caratterizzato dall'alternanza di fasi liquide e gassose in cui le bolle di gas (più leggere quindi si muovono più velocemente) spingono in avanti le fasi liquide. Originalmente veniva utilizzato un pallone di  $O_2$  però il flusso a "slug" ha migliorato il trasferimento di massa tra il gas e la fase liquida e, grazie a questo accorgimento, si è osservato un aumento della cinetica della reazione che è slegato all'utilizzo dei reattori LSC-PM. Questo flusso bifasico gas-liquido viene fatto fluire all'interno del LSC-PM oppure in un semplice capillare che vengono esposti ad una luce solare simulata da una lampada ad alogenuri metallici da 1200 W (Philips MSR 1200 HR). Di seguito si può osservare il confronto tra il profilo cinetico della reazione in una lastra  $30 \times 30 \text{ cm}^2$  di LSC-PM drogato con LR305 oppure la medesima reazione in un semplice sistema di capillari esposti ad irraggiamento solare simulato.<sup>[2]</sup>

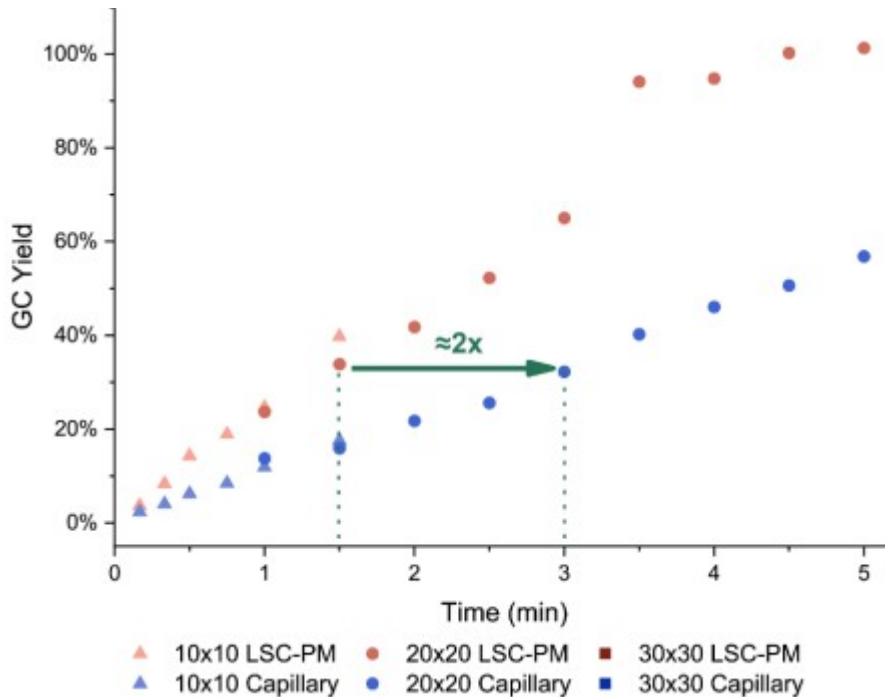


Figura 14: Profili cinetici dell'idrolisi dell'acido fenilboronico catalizzata da vlu di metilene.<sup>[2]</sup>

Si può notare un'accelerazione della cinetica della reazione di un fattore pari a 2, infatti si è ottenuta una resa del 34% in 90 secondi nel LSC-PM e una resa simile nei capillari ma raggiunta nel doppio del tempo, quindi in 180 secondi. Nel LSC-PM la resa quantitativa si realizza a 240 secondi utilizzando un flusso di ossigeno pari a 308  $\mu\text{L}/\text{min}$  e 102.6  $\mu\text{L}/\text{min}$  per il liquido. Inoltre, considerando la concentrazione di substrato di 0.06 M e un'area irradiata dalla luce di 0.09  $\text{m}^2$  il risultato è una produttività pari a 4.1  $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  di fenolo, la cui presenza viene confermata da un picco nello spettro di massa che corrisponde a quello di un campione di fenolo puro.<sup>[2]</sup>

### 3.3 TRIFLUOROMETILAZIONE DEL MESITILENE

Si considera la trifluorometilazione promossa dalla radiazione solare del mesitilene per descrivere una reazione in cui viene implementato un sistema di controllo della reazione nel reattore LSC-PM. In questo caso non si osserva un'accelerazione nella cinetica di reazione perché la lastra viene drogata con un colorante blu che ha una limitata efficacia nell'assorbire la luce rispetto agli altri coloranti che si possono utilizzare. Il sistema di controllo della reazione è costituito da un sensore di luce e da un microcontrollore che è direttamente collegato alla pompa di alimentazione dei reagenti (regola la portata dei reagenti nel reattore). Quando ci sono delle fluttuazioni naturali nell'irraggiamento solare il sistema varia corrispondentemente la velocità di flusso per regolare la reazione. Inoltre, il



sistema di controllo monitora parametri utili come la velocità di alimentazione dei reagenti, la pressione e la temperatura. Se, per esempio, l'irraggiamento solare aumenta il sistema di controllo, al fine di mantenere la reazione stabile, può aumentare la portata della pompa per garantire che la miscela di reazione sia sottoposta sempre alla stessa quantità di irradiazione solare.<sup>[2]</sup>

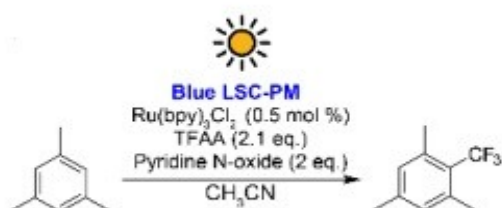


Figura 15: schema di reazione della trifluorometilazione del mesitilene

Viene preparata una prima soluzione da 50 mL pesando 149 mg di Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (0.2 mmol di fotocatalizzatore), versando 2.306 mL di esafluorobenzene come standard interno e utilizzando CH<sub>3</sub>CN come solvente. La seconda soluzione, sempre da 50 mL, è composta da 5.516 mL di mesitilene (40mmol), 7.6 g di C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NO (piridina N-ossido), 12.23 mL di anidride trifluoroacetica e portando a volume con acetonitrile. Le due soluzioni vengono caricate nelle due siringhe e collegate alla pompa, vengono amalgamate grazie al miscelatore a "T" e poi il flusso entra all'interno della lastra dell'LSC-PM drogato con una sostanza fluorescente di colore blu e illuminato da una lampada ad alogenuri metallici da 1200 W che simula l'irradiazione solare.<sup>[2]</sup> La resa dei campioni raccolti viene calcolata da <sup>19</sup>F-NMR. Lo spettro NMR al fluoro-19 è una tecnica utilizzata per rilevare e identificare composti contenenti fluoro ed è particolarmente utilizzato dato che il <sup>19</sup>F è altamente responsivo alle misurazioni NMR e costituisce il 100% del fluoro presente in natura. Per calcolare la resa è possibile eseguire il rapporto tra l'area del picco del prodotto, che rappresenta l'intensità del segnale corrispondente al prodotto, e l'area del picco del reagente. L'esperimento è stato eseguito il 23/11/2018 all'Università di Eindhoven utilizzando l'irradiazione solare diretta. La reazione è cominciata alle 10 di mattina, il primo campione è stato prelevato dopo un'ora, i successivi prelievi sono stati fatti ogni 5 minuti e tenuti al buio per prevenire l'esposizione alla luce del sole. Nella tabella 1 si può osservare che la resa del prodotto mono-sostituito è circa del 40% con una ottima selettività del 96% grazie al sistema di controllo della reazione.<sup>[2]</sup>

Sample #	Yield mono-CF <sub>3</sub>	Yield di-CF <sub>3</sub>	Total yield	Selectivity
1	29.0%	1.4%	30.4%	95.6%
2	43.3%	1.7%	45.0%	96.3%
3	51.5%	1.8%	53.3%	96.7%
4	44.1%	1.6%	45.7%	96.6%
5	40.1%	1.5%	41.6%	96.4%
6	40.0%	1.7%	41.7%	96.0%
7	43.9%	1.9%	45.8%	95.9%
8	40.2%	1.7%	41.9%	96.1%
AVG	41.5%	1.6%	43.1%	96.2%

Tabella 1: Risultati sperimentali trifluorometilazione del mesitilene.<sup>[2]</sup>

#### 4. CONCLUSIONI

In conclusione, si può affermare che le sintesi fotochimiche in flusso continuo promosse dalla radiazione solare sono reazioni particolarmente valide e sostenibili grazie all'utilizzo della luce come fonte di energia "green". Inoltre, con l'ausilio dei reattori LSC-PM questo tipo di reazioni sono state ottimizzate per motivi precedentemente analizzati tra cui la capacità di concentrare la luce incidente del sole grazie alla presenza di sostanze fluorescenti disperse al loro interno. In aggiunta, è anche importante considerare molti vantaggi legati alla struttura dell'LSC-PM tra cui il miglioramento nel trasferimento di massa e di energia dato l'elevato rapporto superficie/volume dei canali che costituiscono il reattore. Pur essendoci delle complessità legate alla sicurezza e al passaggio dal laboratorio all'impianto industriale, gli LSC-PM permettono la produzione su larga scala andando, per esempio, ad incrementare il numero di canali. Infine, sono state presentate alcune sintesi per mostrare i dati sperimentali e i risultati ottenuti con questi dispositivi.

## BIBLIOGRAFIA

[1]: Cambiè, D., Noël, T. (2020). Solar Photochemistry in Flow. In: Noël, T., Luque, R. (eds) *Accounts on Sustainable Flow Chemistry. Topics in Current Chemistry Collections*. Springer, Cham.

[https://doi.org/10.1007/978-3-030-36572-1\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-36572-1_1)

[2]: Cambiè, D. (2019). The development of luminescent solar concentrator photomicroreactors to enable solar photochemistry. PhD Thesis, Technische Universiteit, Eindhoven.

<https://hdl.handle.net/21.11116/0000-0007-1F7F-A>

[3]: Sambiagio, Carlo, and Timothy Noël. "Flow photochemistry: Shine some light on those tubes!." *Trends in Chemistry* 2.2 (2020): 92-106.

<https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.09.003>

[4]: Stefan D.A. Zondag, Daniele Mazzarella, Timothy Noël *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* 2023 14:1, 283-300

<https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-101121-074313>

[5]: Gueymard, Christian. "SMARTS2, a simple model of the atmospheric radiative transfer of sunshine: algorithms and performance assessment." *Report FSEC-PF-270-95, Florida Solar Energy Center* 2 (2021): 21.

<https://fsec.ucf.edu/en/publications/pdf/FSEC-PF-270-95.pdf>

[6]: Wau, Jayson S., Mark J. Robertson, and Michael Oelgemöller. "Solar photooxygenations for the manufacturing of fine chemicals—technologies and applications." *Molecules* 26.6 (2021): 1685.

<https://doi.org/10.3390/molecules26061685>