



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

**CORSO DI LAUREA IN CHIMICA**

**I PROCESSI FOTOELETTRICHI COME VIA INNOVATIVA ALLA  
SINTESI ORGANICA**

**Relatore:** Prof. Christian Durante

**Laureanda:** Elena Cortese

1216576

Anno Accademico: 2021/2022

## INDICE:

<b>Introduzione</b> .....	<b>2</b>
<b>Capitolo 1. Principi di Fotoelettrocatalisi applicata alla sintesi organica</b> .....	<b>4</b>
<b>1.1. Classificazione dei processi e meccanismi di funzionamento</b> .....	<b>4</b>
1.1.1. Catalisi fotoredox mediata elettrochimicamente (e-PRC) .....	5
1.1.2. Fotoelettrochimica disaccoppiata (dPEC) .....	5
1.1.3. Fotoelettrochimica di interfaccia (iPEC) .....	6
<b>1.2. Componenti di una cella fotoelettrochimica</b> .....	<b>10</b>
<b>Capitolo 2. Esempi di processi Fotoelettrocatalitici</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1. Esempi: e-PRC</b> .....	<b>15</b>
2.1.1. Formazione di aril radicali via <i>radical ion</i> e-PRC con dicianoantracene (DCA) ....	15
2.1.2. Eterofunzionalizzazione di legami C-H in composti aromatici con fotocatalizzatore 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzochinone (DDQ) tramite <i>recycling</i> e-PRC .....	18
<b>2.2. Esempi: dPEC</b> .....	<b>20</b>
2.2.1. Acilazione nucleofila di accettori di Michael con fotocatalizzatore vitamina B <sub>12</sub> ....	20
<b>2.3. Esempi: iPEC</b> .....	<b>22</b>
2.3.1. Conversione di 5-idrossimetilfurfurale (HMF) in acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) .....	22
<b>Conclusioni</b> .....	<b>25</b>
<b>Bibliografia</b> .....	<b>26</b>
<b>Ringraziamenti</b> .....	<b>28</b>

## Introduzione

Nel corso degli anni si sono sviluppate varie strategie di sintesi per poter convertire materie prime in molecole organiche multifunzionali con particolari proprietà e strutture. Tra queste si ricordano: la sintesi termica, la sintesi elettrochimica, la sintesi fotochimica e, la più recente fotoelettrosintesi. Questi metodi manifestano una caratteristica in comune, infatti, sono tutti volti ad ottenere intermedi altamente reattivi, come radicali, radicali ioni e complessi attivati, progettati per realizzare trasformazioni chimiche efficienti o alternativamente irrealizzabili; tuttavia, ciascuno presenta i propri vantaggi e svantaggi.<sup>1</sup>

In particolare, la catalisi termica presenta spesso iniziazione radicalica, che risulta difficile da controllare,<sup>1</sup> inoltre, in generale, utilizza catalizzatori a base di metalli di transizione costosi (Rh, Pt e Pd tra i più comunemente impiegati) e/o ad alta tossicità (composti a base di iodio ipervalente o zolfo attivato).<sup>2</sup>

Al contrario, entrambe elettrochimica e fotochimica usano gli elettroni come reagenti per ottenere intermedi radicalici e sono state identificate come metodi green per le trasformazioni molecolari, in quanto gli elettroni sono reagenti *waste-free* e sostenibili, se generati attraverso fonti di energia rinnovabili.<sup>2</sup>

La prima si è rivelata importante per i processi di produzione di *value-added chemicals*,<sup>3</sup> come la sintesi dell'adiponitrile su scala industriale (processo Monsanto), e per le reazioni di funzionalizzazione, come l'ossidazione di Shono e il processo Simons. Tuttavia, pur potendo controllare efficacemente l'iniziazione e terminazione dei processi redox attraverso il potenziale e la corrente, risente di problemi di sovratensione, che ne ostacolano il funzionamento, portando a scarse rese, alla degradazione e passivazione di elettrodi e catalizzatori, che devono quindi essere periodicamente sostituiti,<sup>1</sup> e ad una scarsa selettività, a causa della sovraossidazione o sovrariduzione stimulate dagli elevati potenziali richiesti.<sup>2,4</sup>

La seconda invece sfrutta la reattività unica tra composti organici e catalizzatori fotoeccitati e ad ora vi sono numerosi esempi di processi di trasformazione efficaci.<sup>1</sup> Tuttavia, è limitata dalla necessità di utilizzare quantità stechiometriche di ossidante o riducente,<sup>2</sup> da una bassa efficienza, dovuta all'utilizzo di fotocatalizzatori che spesso presentano velocità di ricombinazione di buche ed elettroni elevate,<sup>1</sup> e, inevitabilmente, dall'energia posseduta dai fotoni della luce visibile (circa 1.8 - 3.1 eV per  $\lambda = 400 - 700$  nm).<sup>5</sup> Infatti, non tutta l'energia è accessibile al fotocatalizzatore, poiché può essere dissipata per *intersystem crossing* e ulteriori vie di decadimento non radiativo; dunque, questa risulta spesso insufficiente per catalizzare trasformazioni chimiche di specie ad alta stabilità attraverso processi di *single electron transfer*.<sup>4,13</sup>

La fotoelettrocatalisi per scopi di sintesi chimica è data dall'unione della fotochimica e dell'elettrochimica,<sup>1,4,6</sup> può essere un procedimento catalitico omogeneo o eterogeneo.<sup>2,7</sup> Il processo più comunemente noto prevede l'applicazione di un potenziale esterno costante e l'irraggiamento di un semiconduttore depositato su di un elettrodo che genera coppie buca/elettrone che partecipano rispettivamente all'ossidazione e alla riduzione di substrati organici, eventualmente mediate da ulteriori specie chimiche.<sup>1,6</sup> Sono noti processi alternativi in cui si ha il coinvolgimento di un catalizzatore redox attivato tramite potenziale

esterno, poi sottoposto a fotoeccitazione, ed infine impiegato nella reazione con il substrato.<sup>3,4</sup>

# Capitolo 1. Principi di Foelettrocatalisi applicata alla sintesi organica

## 1.1. Classificazione dei processi e meccanismo di funzionamento

La sintesi di composti chimici per via fotoelettrochimica è un ambito di ricerca molto attivo, improntato alla produzione di combustibili e altri prodotti di alto valore aggiunto, ma preservando un basso impatto ambientale.<sup>7,8</sup> La volontà di utilizzare la luce solare come reagente chimico e fonte di energia è da sempre stata una forte attrazione per i chimici perché è economica, abbondante, non inquinante e rappresenta la fonte rinnovabile per eccellenza.<sup>8</sup>

Dal 1912 quando furono presentate le idee di Giacomo Ciamician, pioniere della fotosintesi artificiale, sono stati ottenuti enormi sviluppi in merito ai processi fotoelettrocatalitici.<sup>9</sup> Storicamente il primo esempio riportato in letteratura di fotoelettrocatalisi risale al 1972, quando Fujishima et alii per primi dimostrarono la possibilità di effettuare l'idrolisi dell'acqua tramite irraggiamento con luce UV di fotoelettrodi di TiO<sub>2</sub>.<sup>6,8,10,11</sup> In seguito, questo ambito di ricerca ha suscitato notevole interesse e ha portato ad indagare ulteriori processi, volti alla produzione di combustibili e prodotti chimici ad alto valore aggiunto, alla degradazione di agenti inquinanti, alla sintesi di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, alla riduzione di CO<sub>2</sub> e alla realizzazione di svariate reazioni di sintesi organica.<sup>8,10</sup> Tra queste ultime vale la pena ricordare la prima in assoluto, condotta da Scheffold et alii nel 1983 utilizzando la vitamina B<sub>12</sub> come riducente fotoelettrocatalitico,<sup>2</sup> analizzata nel dettaglio nella sezione 2.2.1.

Secondo la IUPAC, il termine "fotoelettrochimica" racchiude tutti i processi chimici risultanti dall'interazione della luce con sistemi elettrochimici.<sup>12</sup> In Figura 1 è schematizzata una classificazione dei possibili processi fotoelettrochimici per applicazione sintetica proposta recentemente in letteratura,<sup>4</sup> in cui vengono catalogati come:

- catalisi fotoredox mediata elettrochimicamente (e-PRC), dove i componenti elettrochimici e fotochimici sono interdipendenti l'uno dall'altro
- fotoelettrochimica disaccoppiata (dPEC), dove i componenti elettrochimici e fotochimici hanno ruoli nettamente separati
- fotoelettrochimica di interfaccia (iPEC), dove le reazioni avvengono sulla superficie di un fotoelettrodo.

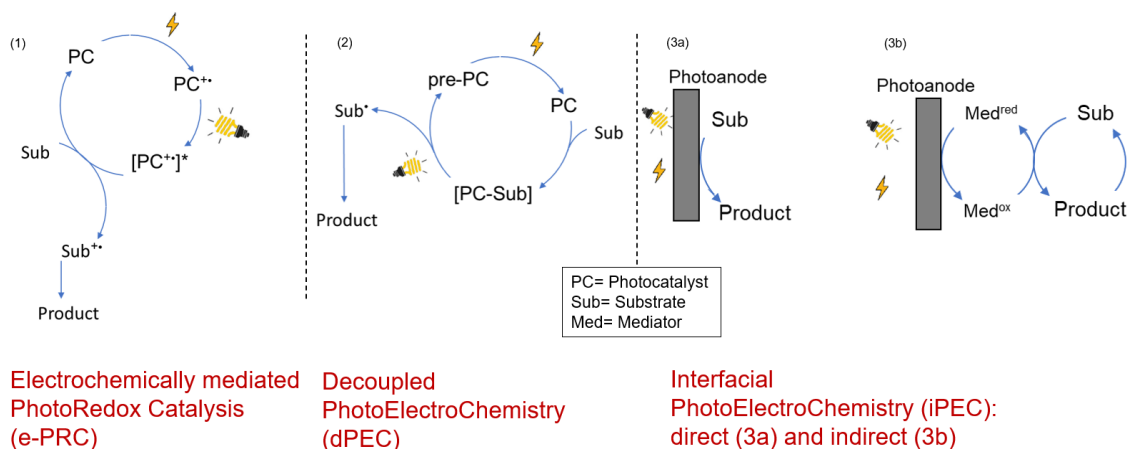


Figura 1. Schema dei possibili processi fotoelettrosintetici.



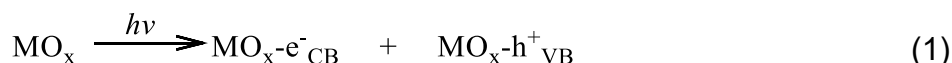
attraverso via elettrochimica (o fotochimica), come rispettivamente dimostrato da esempi di letteratura.<sup>15,16</sup> Successivamente esso genera un intermedio di reazione che interagisce con il substrato ed evolve a prodotti grazie ad una trasformazione per via fotochimica (o elettrochimica, rispettivamente).

### 1.1.3. Fotoelettrochimica di interfaccia (iPEC)

È il processo più comunemente associato al termine “fotoelettrocatalisi”, si tratta di un procedimento eterogeneo fotocatalitico unito all’applicazione di un potenziale esterno, il cui scopo è quello di migliorare la separazione e prevenire la ricombinazione dei portatori di carica ( $e^-/h^+$ ), generati per interazione della radiazione elettromagnetica con un materiale fotosensibile, tipicamente un semiconduttore ossido metallico, depositato su di un fotoelettrodo.<sup>4,6,11,17</sup>

Secondo la teoria delle bande, in un materiale conduttore o semiconduttore gli atomi sono così vicini da generare per sovrapposizione orbitalica delle regioni ad energia quasi-continua dette bande. Si individuano due bande fondamentali: la banda di conduzione, individuata dalla banda a minore energia completamente vuota a 0 K, e la banda di valenza, ovvero quella che racchiude il massimo livello energetico riempito a 0 K, detto livello di Fermi. A temperature maggiori di 0 K il livello di Fermi risulta parzialmente popolato poiché l’energia termica promuove alcuni elettroni a livelli energetici superiori.<sup>11</sup>

Affinché il semiconduttore possa condurre elettricità, al suo interno si devono creare portatori di carica; ciò può avvenire per fotoeccitazione,<sup>11</sup> diretta o indiretta.<sup>6</sup> Nel primo caso, quando il materiale è irraggiato da radiazione elettromagnetica di energia superiore o uguale al proprio band gap, si ha l’assorbimento di un fotone e un elettrone è promosso dalla banda di valenza alla banda di conduzione<sup>6,11</sup> (Eq.1).



Spesso però risulta difficile sfruttare l’energia chimica immagazzinata nelle coppie  $h^+/e^-$  a causa della loro elevata tendenza alla ricombinazione, che può avvenire tramite dissipazione di energia in calore (Eq.2), emissione radiativa o stati energetici intermedi, se presenti. I possibili processi di eccitazione e ricombinazione sono illustrati in Figura 3.<sup>6,11,18</sup>

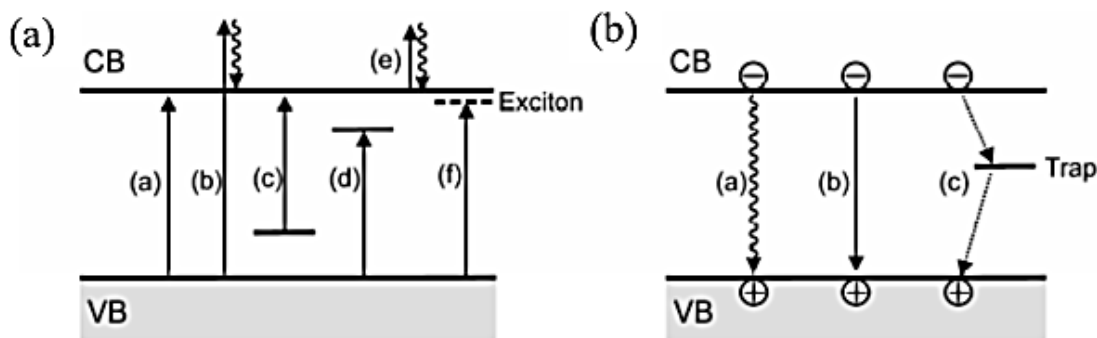
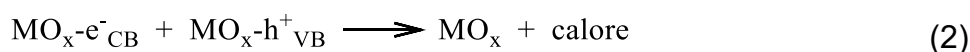


Figura 3. (a) Transizioni elettroniche e (b) meccanismi di ricombinazione in un semiconduttore sottoposto ad irraggiamento.<sup>18</sup> © 2015, Wiley-VCH.

Accoppiando il processo fotochimico con un gradiente di potenziale, che permette di controllare il livello di Fermi del semiconduttore, è possibile mantenere i portatori di carica separati.<sup>11,17</sup>

Come illustrato dal modello di Gerischer<sup>6,18</sup>, il potenziale elettrochimico di un sistema redox può essere visto come il suo livello di Fermi,  $E_{F,redox}$ , equivalentemente alla definizione del livello di Fermi per un metallo o semiconduttore. Esso dipende dal potenziale standard di riduzione ( $E_{e,redox}^\theta$ ) della coppia specie ossidata/specie ridotta e dalle concentrazioni delle due specie,  $C_{ox}$  e  $C_{red}$  (Eq.3, riferita alla scala energetica di Fermi).<sup>6</sup>

$$E_{F,redox} = E_{F,redox}^\theta - K_B T \ln \left( \frac{C_{ox}}{C_{red}} \right) = -4.44 - e \cdot E_{e,redox}^\theta - K_B T \ln \left( \frac{C_{ox}}{C_{red}} \right) \quad (3)$$

Quando un semiconduttore entra in contatto con una soluzione elettrolitica contenente una specie redox dà origine ad una giunzione e, se il livello di Fermi del primo è differente dal potenziale redox della coppia, avviene il trasferimento di portatori di carica dalla sua banda di conduzione o dalla sua banda di valenza, al fine di raggiungere l'equilibrio all'interfaccia solido-liquido. La sua porzione più prossima alla superficie, detta *space charge region*, è depauperata dei suoi *carrier* maggioritari ( $e^-$  per un semiconduttore di tipo n,  $h^+$  per un semiconduttore di tipo p), come illustrato in Figura 4.

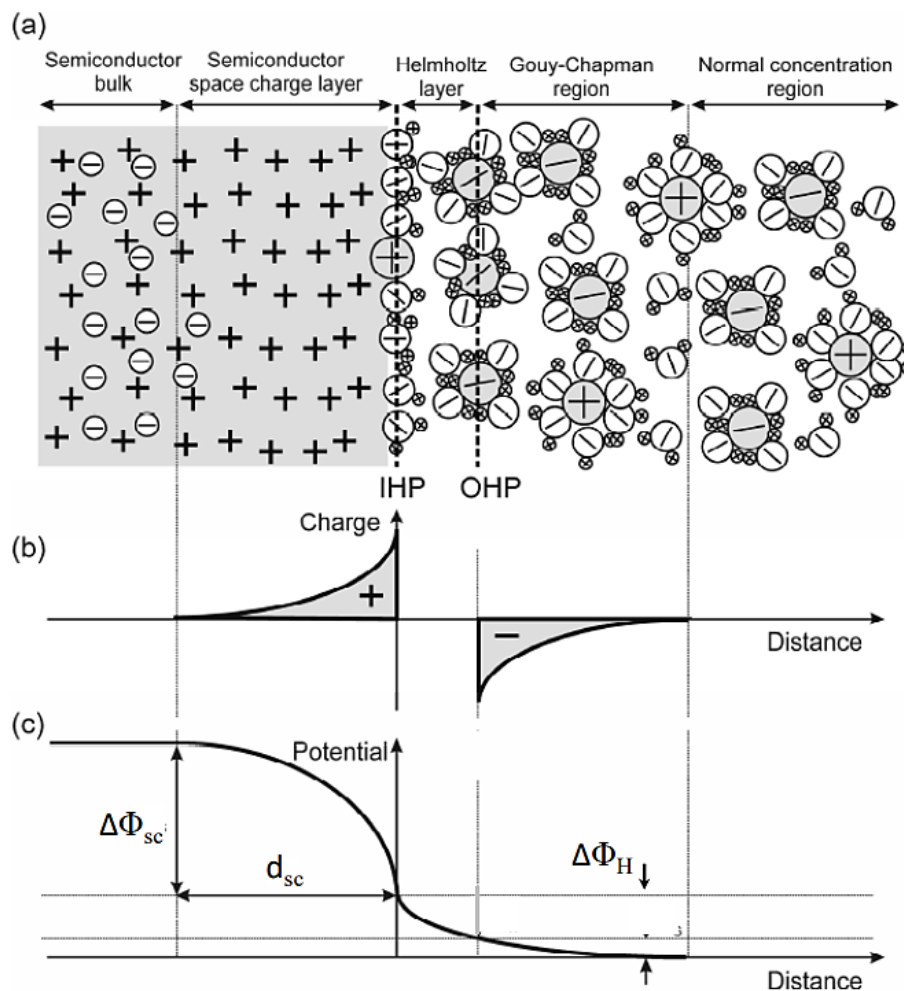


Figura 4. Schema del doppio strato elettrico all'interfaccia semiconduttore di tipo n – elettrolita in solvente acquoso evidenziando: (a) la distribuzione di materia, (b) la carica e (c) il potenziale, in funzione della distanza dall'interfaccia.<sup>6</sup>



L'equilibrio è raggiunto se il potenziale elettrochimico degli elettroni nel semiconduttore è uguale alla differenza di potenziale elettrochimico delle specie ridotta e ossidata.<sup>6,11,18</sup>

Nel semiconduttore si assiste ad un *band bending*, che corrisponde alla barriera di potenziale che si stabilisce allo stato di equilibrio, e la sua entità rappresenta la caduta di potenziale nello *space charge layer* (strato in cui si ha un accumulo di cariche) ed è pari alla differenza di energia tra il limite della banda di conduzione nel bulk del materiale e alla sua superficie.<sup>6</sup>

Considerando un semiconduttore di tipo n accoppiato ad un *bias* esterno, se il potenziale applicato è superiore al *flat band potential* (potenziale di banda piatta), valore a cui non si ha fenomeno di *band bending* e non si forma uno strato in cui vi è impoverimento di cariche buche o elettroni che siano (*space charge layer* - SCL), si avrà un aumento di *band bending* e aumenterà la quantità di buche presenti sulla sua superficie, ovvero si avrà un miglioramento della sua capacità ossidante.<sup>11,17,18</sup> In Figure 5 e 6 sono illustrati i fenomeni di *band bending* rispettivamente per un semiconduttore di tipo n e di tipo p.

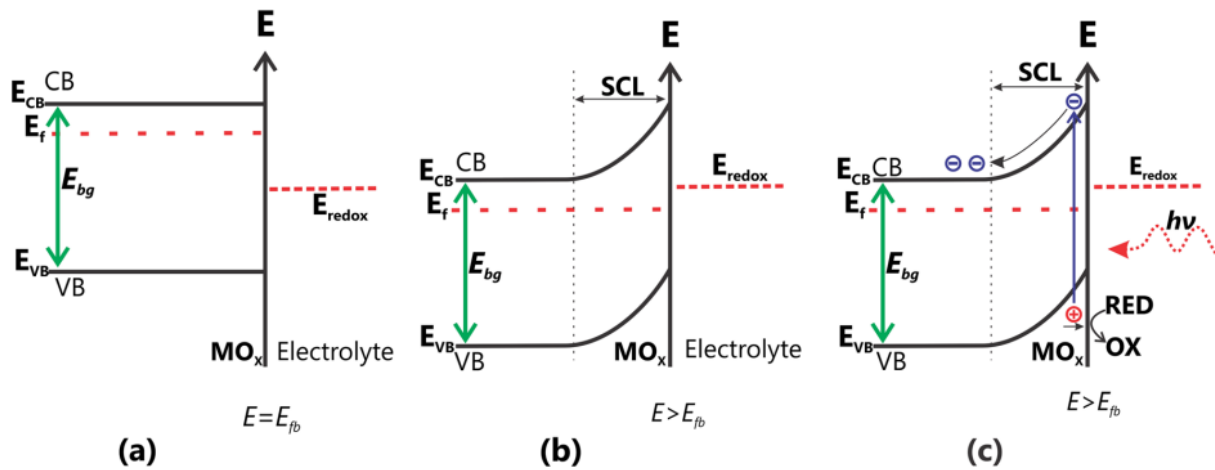


Figura 5. Rappresentazione schematica di *band bending* ad un semiconduttore di tipo n con: (a)  $E = E_{\text{flat band}}$ , (b)  $E > E_{\text{flat band}}$ , (c)  $E > E_{\text{flat band}}$  irradiato da una luce con energia superiore al *band gap*.<sup>11</sup> © 2015, Springer Science+Business Media.

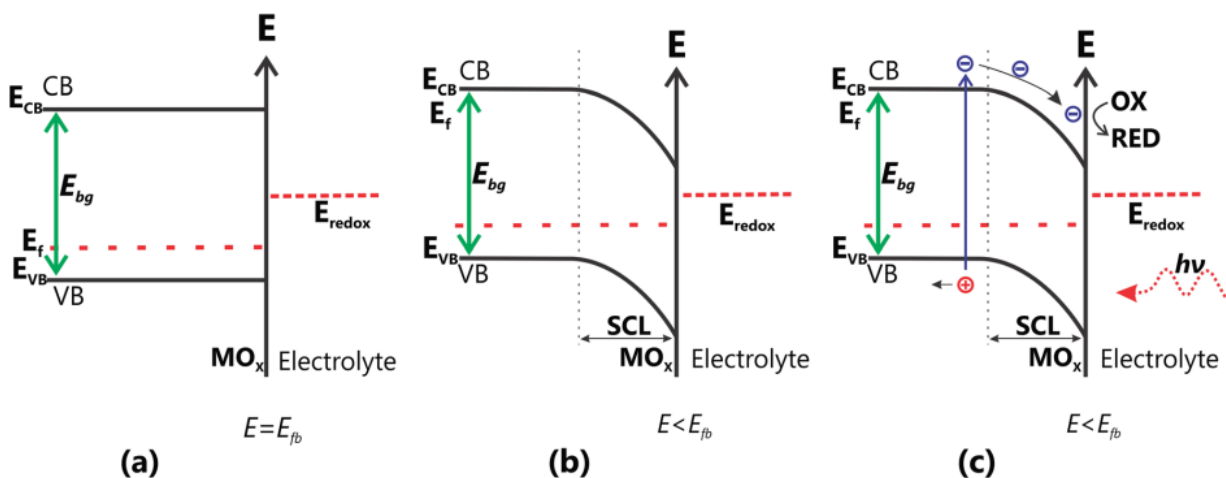


Figura 6. Rappresentazione schematica di *band bending* ad un semiconduttore di tipo p con: (a)  $E = E_{\text{flat band}}$ , (b)  $E < E_{\text{flat band}}$ , (c)  $E < E_{\text{flat band}}$  irradiato da una luce con energia superiore al *band gap*.<sup>11</sup> © 2015, Springer Science+Business Media.

La più semplice interpretazione quantitativa dell'interfaccia elettrolita-semiconduttore si ha nell'ipotesi che il semiconduttore sia ideale e perfettamente cristallino, e che l'interazione tra elettrolita e sfera di solvatazione possa essere espressa tramite un potenziale armonico. Tenendo conto di tali approssimazioni, se avviene un trasferimento elettronico dal sistema redox al semiconduttore, si ha un contributo anodico alla corrente, espresso come  $j_c^+$ , dovuto all'ossidazione dell'elettrolita, che risulta dipendere esclusivamente da parametri del sistema all'equilibrio (Eq.4).

$$j_c^+ = ek_0 N_C C_{red} e^{-\frac{(E_C^S - E_{F,redox}^\theta - \lambda)^2}{4k_B T \lambda}} \quad (4)$$

$k_0$  rappresenta la costante cinetica di trasferimento elettronico standard;  $N_C$  approssima la densità degli stati del margine inferiore della banda di conduzione del semiconduttore, ed è pari al numero di stati che lo superano, entro qualche quanto di energia termica;  $E_C^S$  è pari al limite inferiore della banda di conduzione sulla superficie;  $\lambda$  è una costante di forza.

Per il processo di riduzione è possibile individuare un contributo di corrente catodica analogo al precedente (Eq.5).

$$j_c^- = ek_0 n_s C_{ox} e^{-\frac{(E_C^S - E_{F,redox}^\theta + \lambda)^2}{4k_B T \lambda}} \quad (5)$$

$n_s$  costituisce un'approssimazione per il numero di stati occupati della banda di conduzione sulla superficie, e, più propriamente, è la densità di elettroni liberi sulla superficie del semiconduttore e dipende dalla caduta di potenziale nello *space charge layer*.

La somma dei contributi anodico e catodico costituisce la corrente netta dovuta al trasferimento di carica che coinvolge la banda di conduzione.<sup>6,18</sup>

In condizioni di illuminazione i portatori di carica fotogenerati e trasportati verso la superficie del semiconduttore,  $h^+$  per quelli di tipo n ed  $e^-$  per quelli di tipo p, promuovono rispettivamente l'ossidazione di substrati organici che presentino potenziali minori della banda di valenza, e la riduzione di molecole che possiedono potenziali più positivi rispetto alla banda di conduzione.<sup>6</sup>

L'efficienza di un processo fotoindotto è spesso riferita alle grandezze efficienza fotonica e resa quantica. La prima è data dal rapporto tra il numero di molecole che hanno reagito e il numero di fotoni incidenti sul sistema ad una certa lunghezza d'onda. La seconda è invece data dal rapporto tra il numero di molecole che hanno reagito e il numero di fotoni assorbiti ad una data lunghezza d'onda<sup>6,17</sup> (Eq.6).

$$\Phi = \frac{N_{reacted\ molecules}}{N_{absorbed\ photons}} \quad (6)$$

Per processi di catalisi eterogenea, a causa di fenomeni di scattering, si ha difficoltà a valutare questo parametro e si preferisce utilizzare la *incident photon-to-current efficiency*<sup>6,17,18</sup> (IPCE), anche detta efficienza quantica esterna (EQE), corrispondente al numero di elettroni immessi nel circuito per numero di fotoni incidenti ad una data lunghezza d'onda. Essa rappresenta una grandezza fondamentale per descrivere i sistemi fotoelettrocatalitici e si compone di 3 elementi (Eq.7):  $\Phi_{abs}$  che rappresenta la probabilità di assorbimento di un fotone, anche detta *light harvesting efficiency* (LHE), e dipende dall'assorbanza del materiale (Eq.8), misurabile via spettroscopia UV-Vis,  $\Phi_{sep}$  che è pari

alla probabilità di separazione di portatori di carica nel semiconduttore (Eq.9) e  $\Phi_{inj}$  che corrisponde alla probabilità che avvenga trasferimento di carica tra il semiconduttore ed una specie redox.

$$IPCE = \frac{n. \text{ collected carriers } (n)}{n. \text{ incident photons } (N)} = \Phi_{abs} \cdot \Phi_{sep} \cdot \Phi_{inj} \quad (7)$$

$$\Phi_{abs} = LHE = 1 - 10^{-A} \quad (8)$$

$$\Phi_{sep} = \frac{n. e^- \text{ reaching the surface}}{n. h^+ - e^- \text{ couples created}} \quad (9)$$

I meccanismi di ricombinazione precedentemente menzionati riducono la probabilità di trasferimento  $\Phi_{inj}$ , definita dal rapporto tra il numero di *carrier* minoritari trasferiti e il numero totale di *carrier* minoritari che hanno raggiunto la superficie del semiconduttore (Eq.10).

$$\Phi_{inj} = \frac{n. \text{ minor carrier injected}}{n. \text{ minor carrier reaching the surface}} \quad (10)$$

In aggiunta, è utile definire anche l'efficienza quantica interna (IQE), pari al prodotto delle probabilità di separazione e di trasferimento di carica (Eq.11).

$$IQE = \frac{EQE}{\Phi_{abs}} = \Phi_{sep} \Phi_{inj} \quad (11)$$

Grazie alla IPCE è possibile calcolare la densità di corrente di un fotoelettrodo soggetto ad illuminazione (Eq.12) che risulta dipendere anche dal flusso di fotoni incidenti sull'area dell'elettrodo.

$$J = IPCE \cdot \frac{q_p}{A} e \quad (12)$$

Tutti e tre gli step del processo, ovvero fotoeccitazione, applicazione di un potenziale esterno e trasferimento di portatori di carica, sono fondamentali nel determinare la fotocorrente, dalla cui entità dipende la resa del processo fotoelettrocatalitico.<sup>10,17</sup>

I processi di e-PRC e iPEC possono sembrare simili, ma la seconda presenta il vantaggio di non dover ripiegare sulla generazione di un cromoforo in situ e di poter direttamente reagire con substrati non attivi alla luce visibile, tuttavia, presenta accesso limitato a potenziali elevati.<sup>1</sup>

## 1.2. Componenti di una cella fotoelettrochimica

Affinché possano essere osservati processi fotoelettrochimici in una cella, è necessario disporre di un fotoelettrodo, il cui ruolo è quello di elettrodo lavorante, e di un contro elettrodo. I due devono essere uniti tramite un potenziostato e la cella nel complesso deve permettere l'assorbimento della luce incidente, per esempio attraverso una finestra al quarzo.<sup>11,19</sup>

La maggior parte delle reazioni organiche via fotoelettrocatalisi indagate fino ad ora sfruttano processi di ossidazione; pertanto, al contro elettrodo avviene una reazione di riduzione, che può coinvolgere un elettrodo sacrificale o la produzione di idrogeno o di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>4,11</sup>

I semiconduttori di tipo n sono utilizzati come fotoanodi per realizzare reazioni di ossidazione di substrati organici, mentre invece quelli di tipo p sono impiegati come fotocatodi per le reazioni di riduzione.<sup>6</sup>

Poiché il substrato organico interagisce con il fotoelettrodo, per migliorare l'efficienza del processo è fondamentale analizzare: il meccanismo di sintesi del catalizzatore, la natura dell'elettrolita, del solvente e del fotoelettrodo utilizzati, la configurazione della cella, l'intensità luminosa e l'entità del potenziale applicato.<sup>1,13</sup> Infatti, variando le condizioni sperimentali, è possibile affinare la selettività della reazione e il grado di conversione del substrato nel prodotto desiderato.<sup>6</sup>

In generale, le celle fotoelettrochimiche utilizzate su scala di laboratorio sono spesso costituite di vetro, quarzo o Teflon; tra le più semplici configurazioni troviamo quella a compartimento singolo e quella a compartimenti separati (celle ad H),<sup>11</sup> come rappresentato in Figura 7. Esistono inoltre diversi modelli di fotoreattori già sviluppati per la produzione di idrogeno, come la Cappicino PEC cell (EPFL Switzerland) o la PortoCell (UPorto), che si pensa possano essere facilmente adattati ad applicazioni sintetiche.<sup>4</sup>

Le celle ad H sono economiche e versatili, ma presentano spesso problemi di incompatibilità con i reagenti organici, infatti, l'elevata distanza tra gli elettrodi può generare polarizzazione; inoltre, la superficie dell'elettrodo risulta limitata comportando una scarsa attività catalitica.<sup>1</sup>

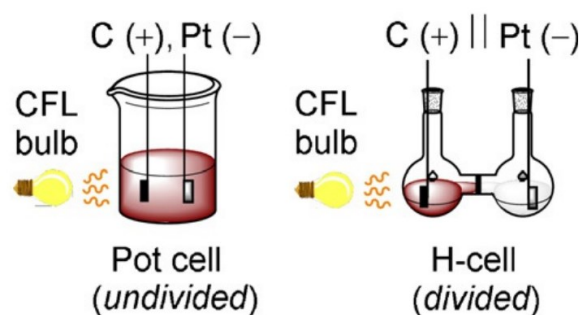


Figura 7. Cella fotoelettrochimica a compartimento singolo e cella ad H.<sup>4</sup> © 2020, Wiley-VCH

Una valida alternativa è rappresentata dagli *Zero-Gap Reactors*, rappresentati in Figura 8, che forzano lo scambio ionico trans-membrana tra gli elettrodi, diminuendo la resistenza al trasferimento di materia. In aggiunta, la concentrazione dei reagenti può essere aumentata pressurizzandoli, ottenendo elevate densità di corrente e velocità di reazione.<sup>1</sup>

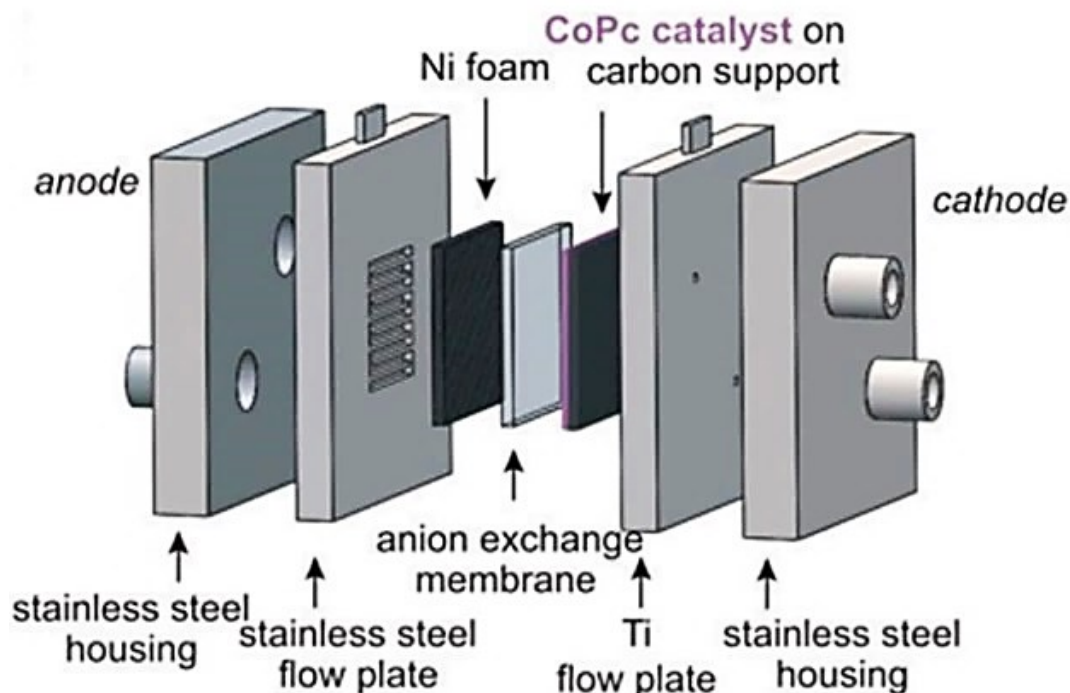


Figura 8. Immagine espansa di uno Zero-Gap Reactor.<sup>20</sup> © 2020, Wiley-VCH.

Un'altra possibile cella è il *Micro Flow Electrolyzer* (Figura 9), questa presenta buona densità di corrente, ottima capacità di scambio di calore e materia, ridotta polarizzazione, efficienti trasporto e miscelamento. Inoltre, occupa poco spazio e minimizza la resistenza tra gli elettrodi.<sup>1</sup>

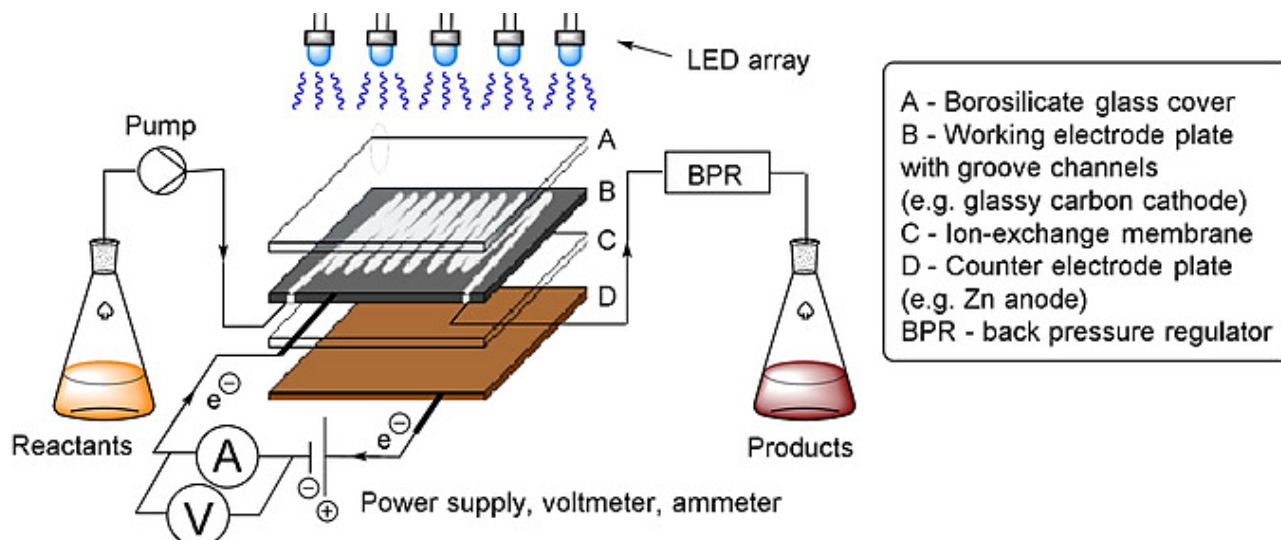


Figura 9. Photoelectrochemical flow reactor concettuale.<sup>4</sup> © 2020, Wiley-VCH

Recentemente è emersa in letteratura un' ulteriore cella, ideata per processi fotoredox ed e-PRC, interessante per l'aumento della riproducibilità delle condizioni di reazione e per la sua relativa economicità. Come illustrato in Figura 10, è costituita da un fotoreattore generato via stampante 3D, da due led ad alta potenza interscambiabili e commercialmente disponibili, e da una cella a compartimento singolo, collegata ad un potenziostato.<sup>21</sup>

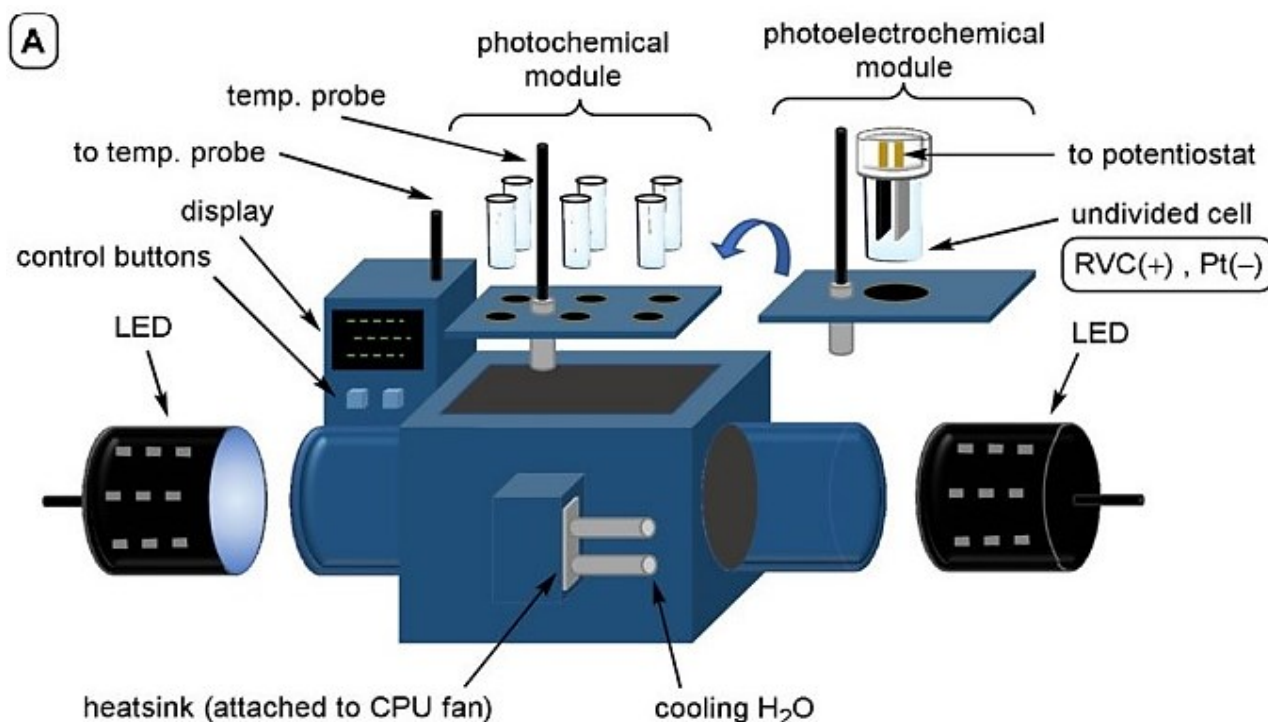


Figura 10. Fotoreattore per reazioni fotochimiche e fotoelettrochimiche realizzato con stampante 3D.<sup>13</sup> © Wiley-VCH.

Un problema fondamentale nell'ideare celle fotoelettrochimiche risiede nella scelta del materiale del semiconduttore che deve presentare buone proprietà meccaniche, ottiche, elettroniche e catalitiche,<sup>6</sup> oltre ad una certa resistenza alla fotocorrosione; tra i criteri di selezione vi sono l'energia delle bande di valenza e conduzione e il meccanismo della reazione.

L'accumulo di radiazione elettromagnetica che rappresenta il primo step di un processo fotoelettrocatalitico è tanto più elevato quanto più piccolo è il bandgap di un semiconduttore. Tuttavia, semiconduttori a basso bandgap presentano problemi di instabilità e, per poter usufruire di entrambe le proprietà si preferisce ampliare la banda di assorbimento di semiconduttori stabili attraverso *doping* con eteroatomi o modificazione con *photosensitizers*.

In alternativa è possibile combinare due semiconduttori con diverse strutture a bande, formando un'eterogiunzione che può migliorare la struttura cristallina dell'elettrodo e il movimento dei carrier, oltre a permettere il raggiungimento di un'elevata efficienza separativa. Un effetto simile si può ottenere variando il processo di sintesi del semiconduttore, al fine di generare una struttura più regolare e a minore densità di grani.<sup>1,10</sup>

Tipicamente i fotoelettrocatalizzatori più usati sono i semiconduttori inorganici  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , eventualmente coniugati con i composti organici  $[\text{Mes-Acr}^+]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2((4,4'\text{-OH})_2\text{PO})_2\text{bpy})]^{2+}$  e riboflavina (vitamina  $\text{B}_2$ ).<sup>1</sup>

Anche il solvente ha un impatto notevole sui processi fotoelettrochimici,<sup>1</sup> poiché influenza la stabilità del catalizzatore, come dimostrato da Berlinguette et alii<sup>22</sup> per  $\text{BiVO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  e in

acetonitrile. In certi casi, il mezzo modifica anche la selettività della reazione, come osservato in letteratura<sup>23</sup> e può assistere il catalizzatore nel realizzare efficientemente la sintesi organica. Tra i solventi più comunemente utilizzati vi sono: acetonitrile (MeCN), H<sub>2</sub>O, miscele di esafluoroisopropanolo (HFIP) e metanolo.<sup>1,10</sup>

Di seguito si riportano alcuni esempi rilevanti di processi fotoelettrocatalitici, selezionati da letteratura.

## Capitolo 2. Esempi di processi Fotoelettrocatalitici

### 2.1 Esempi: e-PRC

#### 2.1.1. Formazione di aril radicali via e-PRC e catalizzatore dicianoantracene (DCA)

La formazione di aril radicali per via fotochimica è limitata all'uso di composti aromatici con legami carbonio-alogeno labili o con bassi potenziali di riduzione.<sup>24</sup>

Lo studio preso in esame<sup>25</sup> evidenzia una nuova metodologia innovativa per generare aril radicali da substrati con elevati potenziale di riduzione, questi ultimi possono poi trovare impiego nella formazione di arilboronati e composti diarilici<sup>25</sup> e per la funzionalizzazione di olefine.<sup>26</sup>

Innanzitutto, gli autori hanno indagato la possibilità di raggiungere potenziali estremamente riducenti via fotoeccitazione di un radicale anione generato elettrochimicamente a partire da DCA. Successivamente, per ottimizzare le condizioni fotoelettrochimiche è stata indagata la reazione di borodeclorinazione di etil 4-clorobenzoato ( $E_{red} = -2.04$  V vs. SCE) utilizzando DCA come catalizzatore e bis(pinacolato)diboron ( $B_2Pin_2$ ) come accettore radicalico. L'esperimento è stato condotto in una cella a compartimento singolo con catodo di carbonio in vetro reticolato (RVC) ed una lamina di zinco come anodo sacrificale, in presenza di irradiazione con LED blu e di un potenziale esterno pari a 3.2 V. Inoltre, si sono utilizzati MeCN come solvente, piridina (20 mol%) in qualità di additivo, e  $TBAPF_6$  come elettrolita di supporto. In tali condizioni la reazione ha portato all'ottenimento dell'aryl boronato con una resa dell'88%. Uno schema di reazione è rappresentato in Figura 11.

Dai dati sperimentali si è osservato come la presenza contemporanea di DCA, luce e corrente fosse necessaria per il funzionamento della reazione, mentre invece, la presenza di piridina si è rivelata vantaggiosa per l'efficienza di quest'ultima, in quanto coordina  $B_2Pin_2$  e promuove la formazione dell'intermedio radicalico a base di boro.

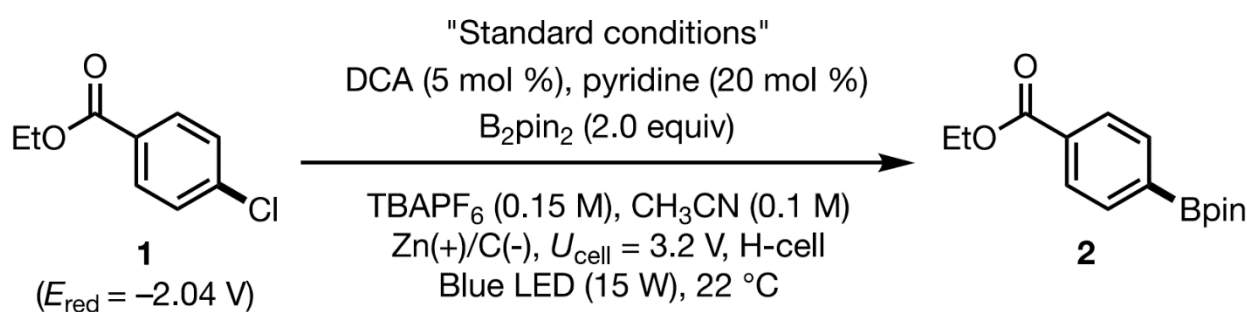


Figura 11. Schema di reazione della borodeclorinazione di etil 4-clorobenzoato via e-PRC.<sup>25</sup> © 2020, American Chemical Society.

La reazione è stata poi testata con successo su di un ampio insieme di substrati con potenziali di riduzione altamente negativi, quali esteri, chetoni, ammidi e carbammati aromatici. Inoltre, si è analizzata la portata dei reagenti di coupling, espandendo la reazione alla formazione di legami C-Sn e C-C con rispettivamente esametildistannano e N-metilpirrolo.



Un plausibile meccanismo proposto è illustrato in Figura 12. Si nota che inizialmente DCA è ridotto al catodo, generando  $\text{DCA}^{\cdot-}$ , che è successivamente fotoeccitato a  $\text{DCA}^{\cdot-*}$  da un LED blu.  $\text{DCA}^{\cdot-*}$  risulta essere altamente riducente ( $-3.2\text{ V vs. SCE}$ ), probabilmente a causa di un'inversione degli orbitali SOMO e HOMO che comporta una struttura elettronica ad alta instabilità, dovuta ad un orbitale di legame semi riempito e ad un orbitale di antilegame riempito. Si riportano in Figura 13 uno schema delle trasformazioni subite da DCA e gli orbitali di frontiera di DCA e  $\text{DCA}^{\cdot-}$  calcolati con metodo DFT.

L'interazione tra  $\text{DCA}^{\cdot-*}$  e il substrato aril alogenuro porta alla riduzione di quest'ultimo producendo  $\text{DCA}$  ed un radicale anione arile che, in seguito, si scinde formando un radicale arile che reagisce con l'accettore radicalico, portando al prodotto desiderato.<sup>25</sup>

Da studi di letteratura<sup>24</sup> su processi fotocatalitici con DCA si potrebbe ipotizzare che DCA subisca una riduzione fotoindotta a  $\text{DCA}^{\cdot-}$  al catodo (Pathway B, Figura 12), ma, questa via di reazione risulta improbabile a causa dell'utilizzo di luce blu con  $\lambda \geq 450\text{ nm}$ , superiore alla lunghezza d'onda di massimo assorbimento di DCA.<sup>25</sup>

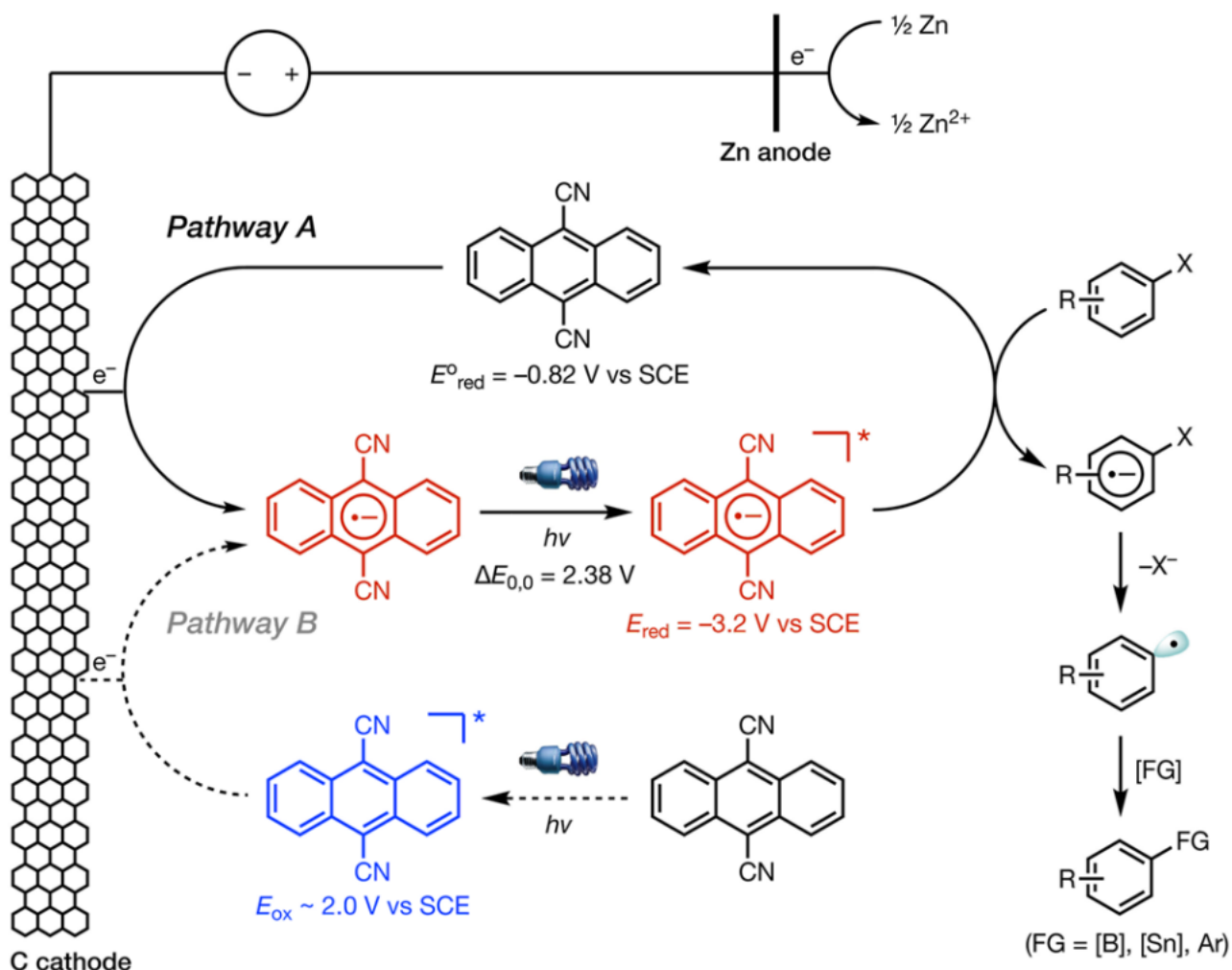


Figura 12. Meccanismo di reazione (Pathway A) e riduzione fotoindotta (Pathway B).<sup>25</sup> © 2020, American Chemical Society.

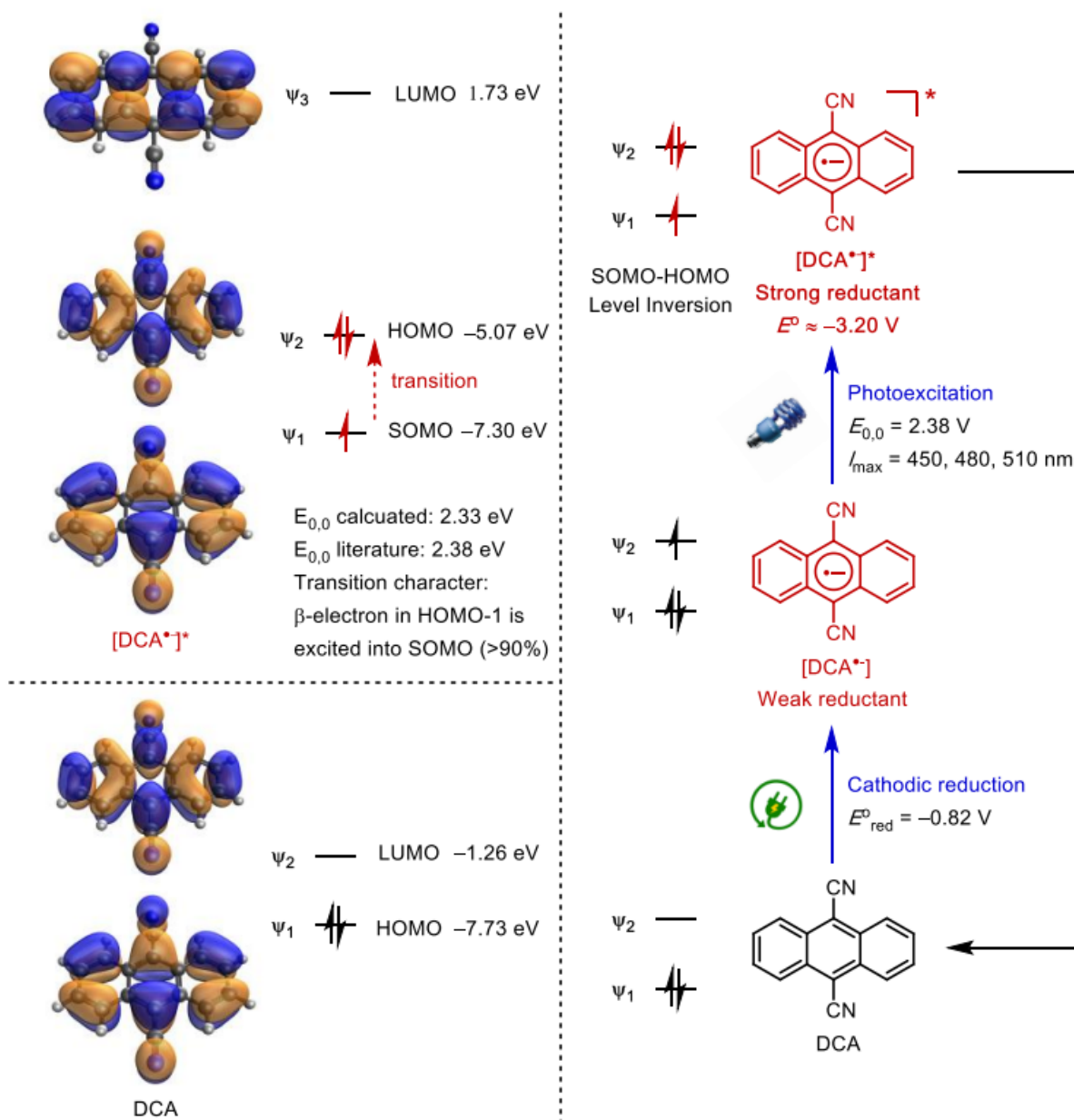


Figura 13. Trasformazioni subite da DCA e orbitali di frontiera di DCA e DCA<sup>-\*</sup> calcolati con metodo DFT.<sup>25</sup> © 2020, American Chemical Society.

In conclusione, la reazione analizzata dimostra la possibilità di formare specie altamente riducenti tramite attivazione elettrochimica e fotoeccitazione. La tecnica e-PRC può inoltre essere utilizzata anche per la formazione di specie altamente ossidanti, come riportato in letteratura.<sup>27</sup>

Questo procedimento risulta vantaggioso rispetto ad analoghi processi conPET<sup>24</sup> in quanto evita l'utilizzo di riducenti chimici per rigenerare il catalizzatore.

## 2.1.2. Eterofunzionalizzazione di legami C-H in composti aromatici con fotocatalizzatore 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzochinone (DDQ) tramite *recycling* e-PRC

Si riporta un esempio di letteratura<sup>28</sup> di un processo di *recycling* e-PRC dove si indaga la funzionalizzazione di benzene (e derivati con gruppi scarsamente elettron-attrattori) mediato da DDQ, sottoposto ad un debole potenziale e irradiato con luce visibile.

La funzionalizzazione diretta di legami C-H è di notevole interesse economico in quanto permette di progettare sintesi *time-efficient*, che richiedono un minor numero di step intermedi e siano idealmente compatibili con un vasto insieme di gruppi funzionali.<sup>29</sup>

La maggior parte dei processi noti fino ad ora fa uso di catalizzatori a base di metalli di transizione molto costosi, quali Pd, Au, Ru e Rh.<sup>30</sup> Un' ulteriore opzione è costituita da meccanismi elettrolitici, tuttavia, essi sono tipicamente affetti da scarse rese e selettività.<sup>28</sup>

In alternativa, recentemente sono stati sviluppati dei metodi che sfruttano catalizzatori organici fotoeccitabili per indurre la funzionalizzazione di derivati del benzene elettron-ricchi.<sup>31</sup> Questi substrati sono meglio indicati per tali reazioni, in quanto possiedono minori potenziali di ossidazione che sono meglio compatibili con il meccanismo via *single-electron oxidation*. La maggior parte di questi non sono compatibili con composti aromatici elettron-deficienti, mentre quelli che lo sono sfruttano la riduzione del fotocatalizzatore da parte di nitrito di terz-butile, che, miscelato con l'aria, dà luogo ad una miscela potenzialmente esplosiva.<sup>28</sup> Alcuni esempi e l'adattamento di tali reazioni tramite fotoelettrocatalisi sono illustrati in Figura 14.

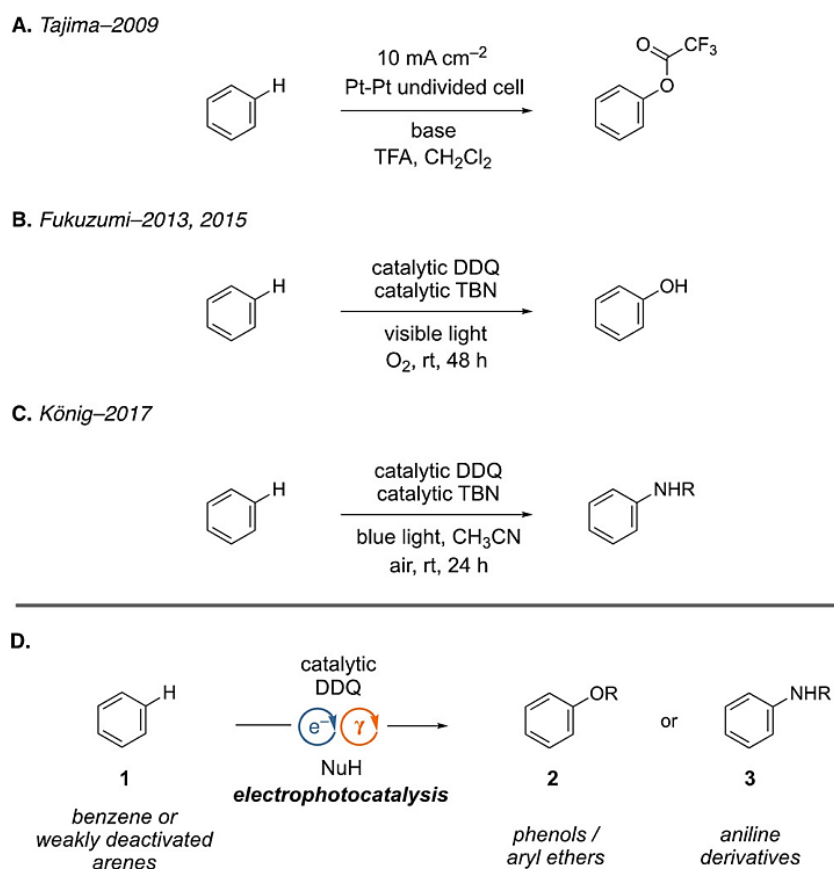


Figura 14. A) Ossigenazione del benzene tramite elettrolisi diretta. B) Idrossilazione del benzene con fotocatalizzatore DDQ. C) Amminazione fotocatalitica del benzene con DDQ. D) funzionalizzazione del benzene tramite e-PRC.<sup>28</sup> © 2021, Wiley-VCH GmbH.

Il meccanismo fotoelettrocatalitico è affine a quello fotocatalitico in quanto lo step di funzionalizzazione è indotto dall'interazione tra il substrato e DDQ fotoeccitato (DDQ<sup>\*</sup>). Quest'ultimo dà inizio ad un processo di ossidazione tramite *single electron transfer* (SET) che lo trasforma in radicale anione (DDQ<sup>•-</sup>) e che produce il radicale catione del benzene. In seguito, questo è catturato dal reagente nucleofilo e via meccanismo di trasferimento di atomi di idrogeno (HAT) genera il prodotto. Infine, DDQ<sup>•-</sup> è protonato e a sua volta va incontro ad HAT, restituendo DDQH<sub>2</sub>. La rigenerazione del catalizzatore è condotta tramite ossidazione all'anodo e implica una contemporanea produzione di H<sub>2</sub> al catodo.<sup>28,13</sup> Uno schema del meccanismo di reazione è riportato in Figura 15.

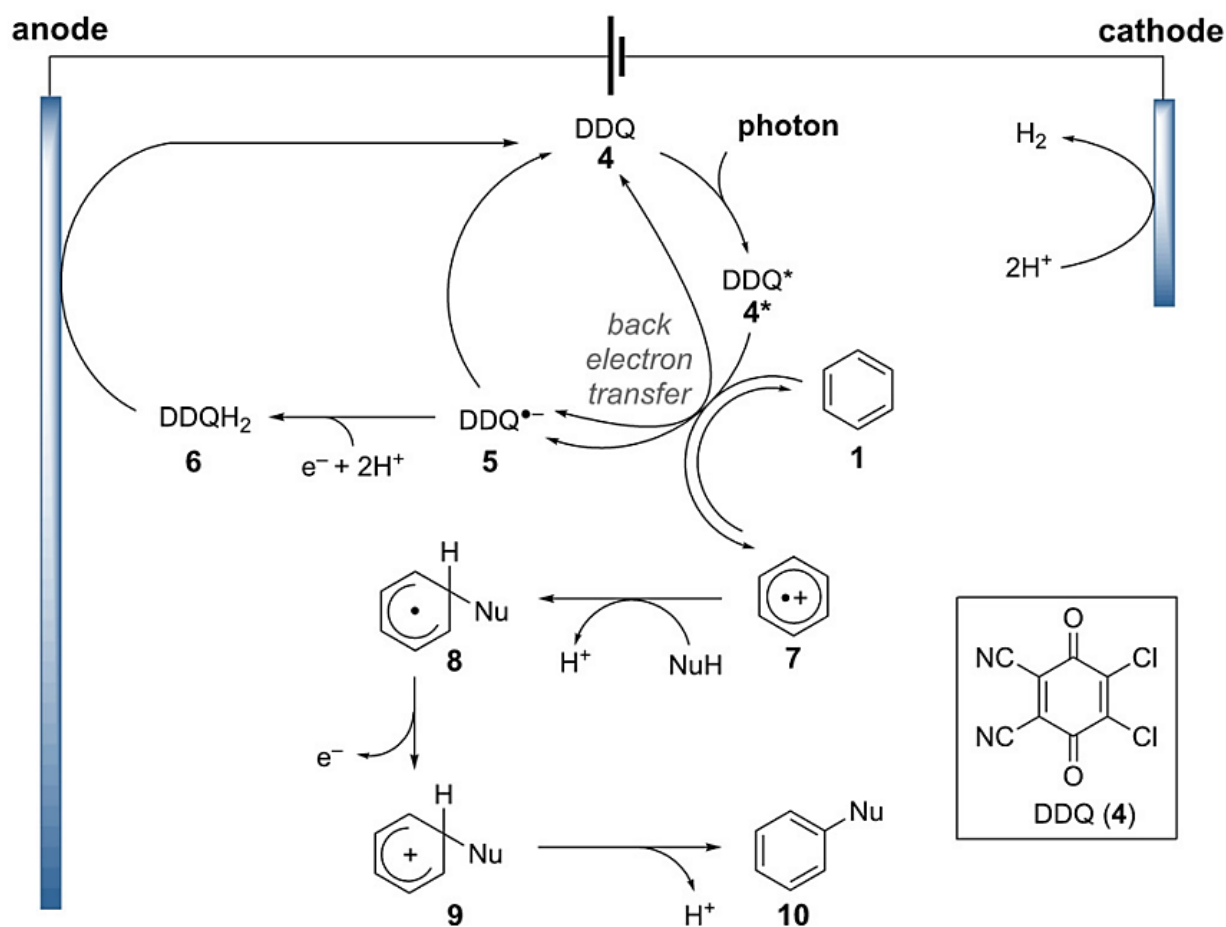


Figura 15. Meccanismo di reazione della funzionalizzazione di composti aromatici tramite fotoelettrocatalisi.<sup>28</sup> © Wiley-VCH GmbH.

La selettività della reazione di idrossilazione è stata dimostrata sottoponendo al processo una miscela di substrati costituita da anisolo, benzene e trifluorotoluene; al termine si sono potuti recuperare anisolo, trifluorotoluene e fenolo. Ciò evidenzia l'importanza della scelta del corretto catalizzatore fotoredox rispetto al potenziale di ossidazione del substrato.

Gli autori hanno poi analizzato la possibilità di scale up del processo, adattandolo con successo ad un sistema a flusso continuo, unendo uno o più fotoreattori ad una cella elettrochimica attraverso una pompa peristaltica,<sup>28</sup> come rappresentato in Figura 16.

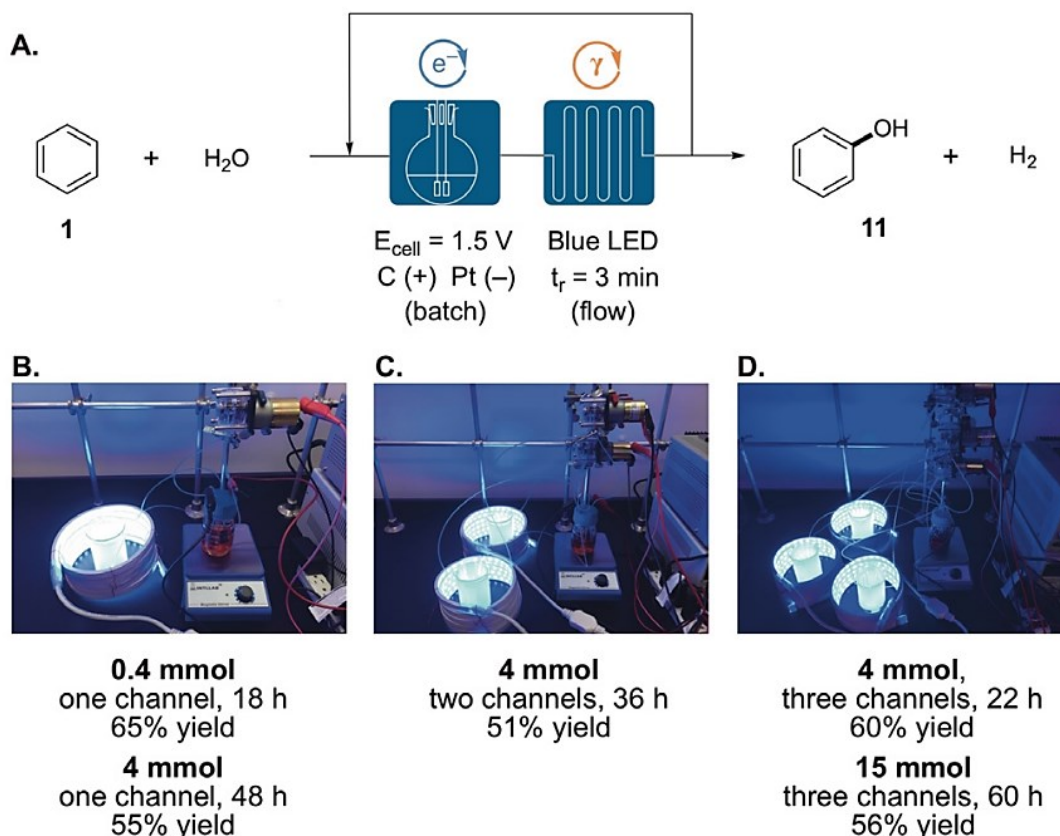


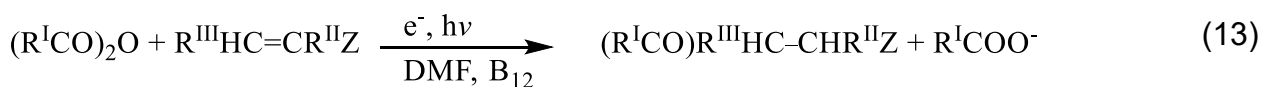
Figura 16. A) Idrossilazione fotoelettrocatalitica del benzene in flusso continuo con B) una, C) due, D) tre fotoreattori.<sup>28</sup> © Wiley-VCH GmbH.

La reazione indagata si è dimostrata nettamente superiore agli analoghi processi fotoredox, in quanto può essere sottoposta a scale-up senza fare uso del nitrito di terz-butile; inoltre, permette di ottenere diversi prodotti con rese relativamente alte e buona selettività a partire da substrati scarsamente reattivi.<sup>28,13</sup> In aggiunta, il meccanismo dimostra come sia possibile accoppiare la fotoeccitazione di un catalizzatore con la sua rigenerazione per via elettrochimica.

## 2.2. Esempi dPEC

### 2.2.1. Acilazione nucleofila di accettori di Michael con fotocatalizzatore vitamina B<sub>12</sub>

Un primo esempio di dPEC risale al 1983, dove si è indagato l'utilizzo della vitamina B<sub>12</sub> come fotocatalizzatore per l'ottenimento di composti 1,4-dicarbossilici in condizioni blande, a partire da anidridi e accettori di Michael<sup>32</sup> (Eq.13).

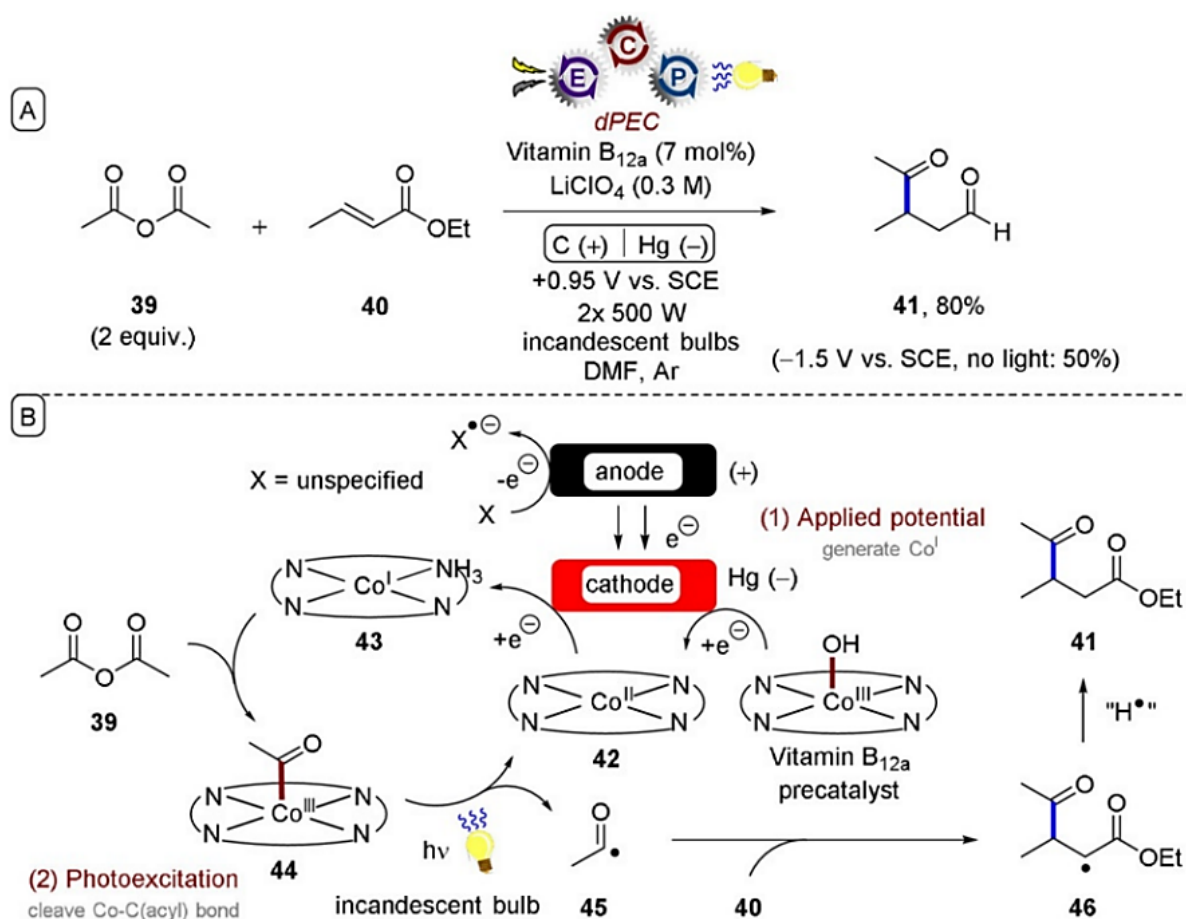


con Z= CHO, CR<sup>IV</sup>O, COOR<sup>V</sup> o CN

Storicamente la reazione può essere svolta per via catalitica tramite l'impiego di KCN o di composti a base di sali di tioazolio, come nella reazione di Stetter.<sup>33</sup> Un' alternativa può

essere rappresentata dalla reazione tra enammine e  $\alpha$ -alogenocarbonili, secondo il metodo di Mannich,<sup>34</sup> oppure da una modificazione proposta in letteratura<sup>36</sup> della sintesi di Ballini e Petrini<sup>35</sup> di acidi 4-ossocarbossilici. Tuttavia, questi metodi fanno spesso uso di condizioni di reazione estreme,<sup>32,36</sup> che risultano: incompatibili con la produzione di 4-ossoaldeidi<sup>32</sup> o caratterizzati da rese scarse.<sup>36</sup>

Il meccanismo di reazione prevede l'interazione della vitamina B<sub>12</sub> (pre-catalizzatore) con un catodo a base di carbonio che, attraverso un potenziale esterno, riduce il cobalto(III) a cobalto(II). Il catalizzatore è generato in seguito ad un'ulteriore riduzione a Co(I), realizzata elettrochimicamente. Successivamente, si ha la formazione di legami Co-C tra l'anidride e il catalizzatore. Attraverso l'interazione con la luce visibile è indotta la formazione di acil radicali che reagiscono con l'accettore di Michael, che, dopo protonazione da parte del solvente, porta al prodotto desiderato. Il catalizzatore è infine rigenerato per via elettrochimica.<sup>32,4</sup> Uno schema di reazione e un meccanismo sono proposti in Figura 17.



Come si nota dal meccanismo i processi elettrochimico e fotochimico sono utilizzati separatamente nella sintesi proposta e sono entrambi fondamentali.<sup>4</sup> Infatti, il primo mira all'attivazione e rigenerazione del catalizzatore, mentre il secondo è direttamente coinvolto nella produzione di intermedi di sintesi (acil radicali). L'acilazione nucleofila esaminata è



resa un'ottima reazione di *coupling* C-C dall' ampia accessibilità dei materiali di partenza e dalle condizioni di reazione blande.<sup>32</sup>

## 2.3. Esempi iPEC

### 2.3.1. Conversione di 5-idrossimetilfurfurale (HMF) in acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA)

Lo studio riportato<sup>37</sup> si propone di utilizzare luce solare per convertire all'anodo di una cella fotoelettrochimica, costituito da BiVO<sub>4</sub>, il composto HMF, un importante intermedio nella depolimerizzazione di biomassa a base di cellulosa<sup>38</sup>, in FDCA, utilizzando come mediatore 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-ossile (TEMPO).<sup>37</sup> Il prodotto desiderato è un monomero essenziale per la produzione industriale di numerosi polimeri,<sup>38,39</sup> tra cui polietilene tereftalato (PET) e polietilene furanoato (PEF) e numerose poliammidi.<sup>40</sup>

La reazione di ossidazione può essere facilmente implementata in una cella fotoelettrochimica per produzione di idrogeno verde, e può essere preferibile alla semplice produzione di O<sub>2</sub> poiché cineticamente più rapida e in grado di generare composti chimici di valore aggiunto.<sup>37</sup>

In letteratura<sup>41</sup> sono state proposte due principali vie di reazione di carattere generale, che coinvolgono rispettivamente l'acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico (HFCA) o la 2,5-furandicarbaldeide (FDA), come illustrato in Figura 18. In seguito alla produzione di uno dei due intermedi si verifica l'ossidazione ad acido 2-formil-5-furancarbossilico (FFCA), da cui poi, previa ulteriore ossidazione, si ottiene il prodotto.

In genere, per l'ossidazione di HMF in FDCA via catalisi termica si richiedono condizioni altamente alcaline (pH attorno a 13 o maggiore), elevate pressioni di O<sub>2</sub> o aria, alte temperature (fino a 130°C) ed infine catalizzatori a base di Au, Pd, Pt o loro leghe.<sup>38,39,42</sup>

Una via alternativa è rappresentata dall'ossidazione elettrocatalitica proposta in letteratura<sup>43</sup> che fa uso di elettrodi al Pt, ma produce scarse quantità di FDCA ed è meglio indicata per ottenere 2,5-furandicarbaldeide (FDA). Recentemente è stato proposto un processo differente che usa nanoparticelle di Au e Pd, o loro leghe, in un mezzo acquoso, e che produce FDCA con una resa fino al 83%, in presenza di un potenziale esterno di 0.9 V vs. RHE.<sup>41</sup> In generale però, FDCA è sintetizzato in concomitanza con ulteriori sottoprodotti da cui risulta difficilmente separabile.<sup>37</sup>

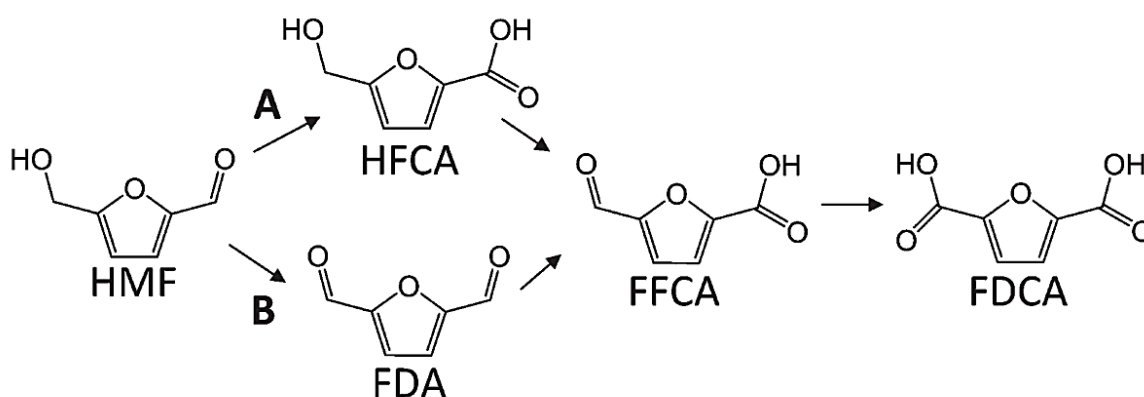


Figura 18. Possibili vie di reazione dell'ossidazione elettrocatalitica di HMF su Au/C o Pd/C in ambiente basico.<sup>41</sup> © 2014, The Royal Society of Chemistry.

In principio, gli autori hanno indagato il ruolo di catalizzatore della molecola TEMPO nell'ossidazione di HMF e il processo dal punto di vista elettrochimico in ambiente acquoso, utilizzando un anodo a base di Au.<sup>37</sup>

Successivamente si è costruita una cella fotoelettrochimica con al fotoanodo il semiconduttore nanoporoso di tipo n BiVO<sub>4</sub>, immerso in una soluzione tampone di borato 0.5M (pH 9.2), 7.5mM TEMPO e 5.0 mM HMF all'anolita, separato dal catolita da un setto poroso in vetro sinterizzato. Il fotoanodo, quando irraggiato da radiazione elettromagnetica, ne assorbe i fotoni e genera coppie e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, che rispettivamente raggiungono il catodo, dove avviene la riduzione di H<sub>2</sub>O a H<sub>2</sub>, e l'anodo, dove le buche interagiscono con TEMPO per produrre FDCA da HMF (Eq.14, 15 e 16). Un confronto schematico tra i processi fotoelettrochimico ed elettrochimico indagati dagli autori<sup>37</sup> è fornito in Figura 19.

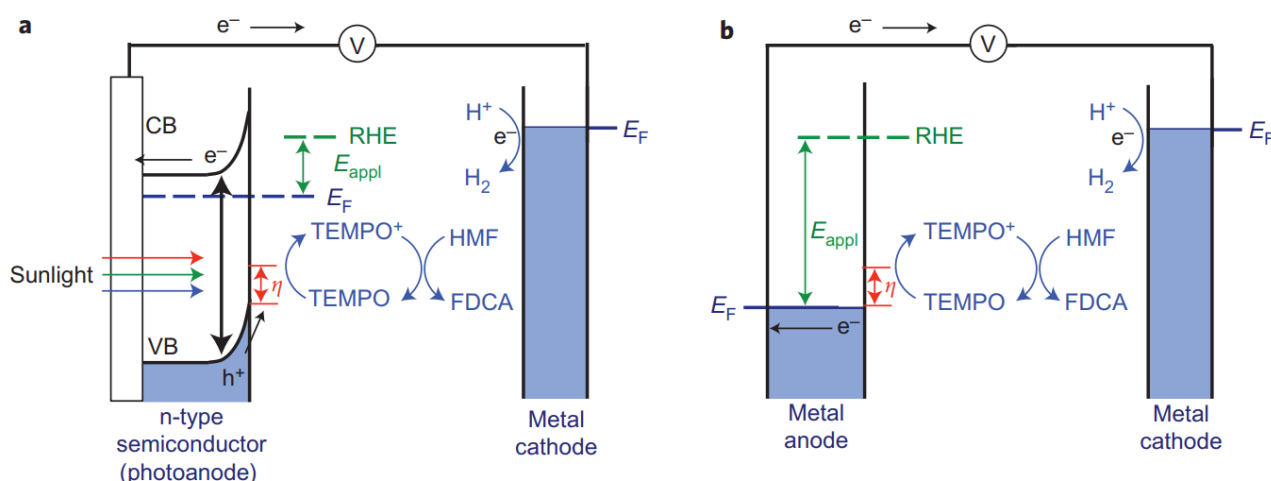
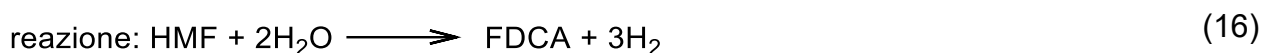
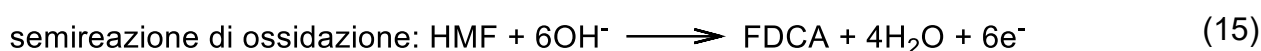


Figura 19. a) Ossidazione fotoelettrochimica di HMF mediata da TEMPO con fotoanodo di BiVO<sub>4</sub>. b) Ossidazione elettrochimica mediata da TEMPO con anodo di Au. Banda di conduzione (CB); energia di Fermi (E<sub>F</sub>).<sup>37</sup> © 2015, Macmillan Publishers Limited.

Si suppone che il meccanismo di reazione individuato sia il medesimo per entrambi i processi, poiché non dipende da come è generato il mediatore TEMPO<sup>+</sup>, e ciò è stato confermato dal confronto delle rese dei prodotti ottenuti nel tempo.

Nella conversione di HMF a FDCA si ha innanzitutto la formazione dell'intermedio FDA, la cui concentrazione rimane modesta per l'intero processo, poiché è immediatamente convertito in FFCA, che si accumula in soluzione. La sua ossidazione a FDCA tramite TEMPO<sup>+</sup> è lo step cineticamente determinante, come si può notare dall'andamento delle rese percentuali degli intermedi di ossidazione (Figura 20.b).



I grafici LSV (*Linear Sweep Voltammetry*) ottenuti per l'ossidazione di TEMPO da parte di  $\text{BiVO}_4$  in condizioni di illuminazione di AM (*air mass*) 1.5 G sono stati confrontati con i corrispondenti grafici ottenuti con un elettrodo di Au al buio, e mostrano un netto vantaggio nell'utilizzo dell'energia solare. Infatti, nella cella fotoelettrochimica il potenziale di *onset* di ossidazione diventa pari a 0.32 V vs. RHE.<sup>37</sup> Questa diminuzione, rispetto al meccanismo elettrochimico (che necessita di 1.09 V vs. RHE<sup>37</sup>) è dovuta alla posizione della banda di valenza del fotoanodo, che si trova a circa 2.4 V vs. RHE.<sup>44</sup> Pertanto, le buche fotogenerate possiedono già un potenziale sufficiente per produrre  $\text{TEMPO}^+$ , senza l'ausilio di tensione elettrica esterna. Lo scopo di quest'ultima, come già precedentemente discusso (sezione 1.1.3.), è quello di aumentare l'efficienza di separazione tra le buche e gli elettroni generati dall'interazione tra luce ed elettrodo semiconduttore.

L'analisi della conversione di HMF e delle rese dei diversi prodotti di ossidazione per una differenza di potenziale esterna pari a 1.04 V vs. RHE, illustrata in Figura 20, mostra come il prodotto desiderato sia stato ottenuto con una resa maggiore del 99% con una carica passante attraverso la cella pari a 40 C.

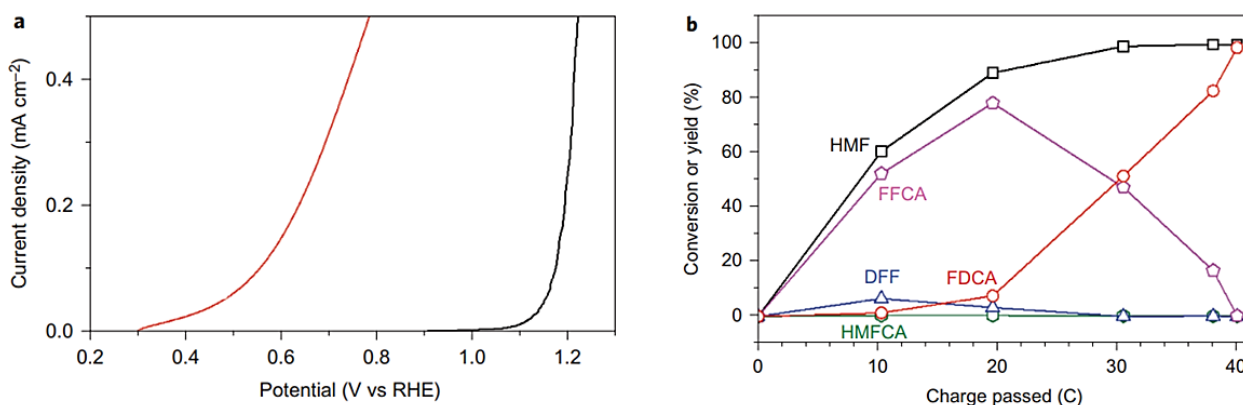


Figura 20. a) LSV di  $\text{BiVO}_4$  in condizioni di illuminazione di AM 1.5 G (in arancio) e LSV di un elettrodo di Au (in nero) in una soluzione di tampone borato 0.5M (pH 9.2), con 5mM HMF e 7.5 mM TEMPO. Velocità di scansione 10 mV s<sup>-1</sup>. b) Conversione e resa percentuali di HMF e dei suoi prodotti di ossidazione a 1.04 V vs. RHE in una soluzione tampone di borato 0.5M, con 5mM HMF e 7.5mM TEMPO in condizioni di illuminazione di AM 1.5 G.<sup>37</sup> © 2015, Macmillan Publishers Limited.

Si è dimostrato con successo che FDCA può essere ottenuto con elevate resa ed efficienza a partire da HMF, e che la produzione di questo composto ad alto valore aggiunto può essere accoppiata all'anodo di una cella fotoelettrochimica per la produzione di idrogeno o per la riduzione di  $\text{CO}_2$ .<sup>37</sup>

La reazione rappresenta un esempio di meccanismo iPEC, in quanto si ha la formazione di una coppia  $\text{h}^+/\text{e}^-$  per fotoeccitazione di un semiconduttore, l'attivazione di un mediatore per interazione con quest'ultimo e la sua reazione con il substrato.

## Conclusioni

La fotoelettrochimica per uso sintetico rappresenta un approccio promettente di impiegare l'energia solare per la produzione di composti chimici ad alto valore aggiunto,<sup>10</sup> come dimostrato nell'esempio della produzione di FDCA (sezione 2.3.1).

Diversamente dalla fotochimica e dall'elettrochimica, evita l'uso di condizioni di reazione estreme e di reagenti redox in quantità stechiometriche,<sup>1,4,10,17</sup> avvicinandosi maggiormente ai principi della *Green Chemistry* di Paul Anastas.<sup>45</sup> Inoltre, come visto nella sezione 2.3.1, si possono accoppiare la produzione di idrogeno verde tramite *water splitting* e la produzione di *high value-added chemicals*, compensando l'inerzia cinetica dell'ossidazione di H<sub>2</sub>O.<sup>37</sup>

Allo stesso tempo, la fotoelettrochimica garantisce accesso e controllo di potenziali redox elevati e buona selettività, come dimostrato dalla *radical ion* e-PRC (sezione 2.1.1).

Al contrario, processi esclusivamente elettrochimici, che necessitano di potenziali esterni maggiori, risentono di problemi di sovraossidazione (o sovrariduzione) dei reagenti, comportando minore selettività.<sup>2,4</sup> Mentre invece, i meccanismi fotocatalitici difficilmente raggiungono potenziali redox equivalenti.<sup>3</sup> Tuttavia, diversamente dall' e-PRC, i processi iPEC non mediati non sono altamente selettivi, proprio a causa del meccanismo di reazione (sezione 1.1.3).<sup>8</sup>

Nonostante ciò, questo nuovo approccio sintetico è altamente versatile, grazie alla possibilità di adattare numerosi parametri, quali il potenziale esterno, la natura del fotoelettrodo, la lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica, la presenza e la natura di un possibile mediatore.<sup>17</sup> In particolare, di recente è stata riportata in letteratura una classe di fotoelettrocatalizzatori per superossidazioni e-PRC con potenziali facilmente modificabili.<sup>46</sup>

Purtroppo, il gran numero di parametri modificabili non rappresenta solo un vantaggio, ma anche un problema, poiché contribuisce a complicare il setup sperimentale e la sua ottimizzazione.<sup>8</sup> Infatti, al momento, la fotoelettrocatalisi per sintesi organica è lungi dal poter essere applicata a livello industriale e la ricerca è principalmente focalizzata sullo sviluppo di nuovi fotoanodi, sul miglioramento della loro stabilità e della loro resistenza alla fotocorrosione e sulla progettazione di nuovi fotoreattori, che permettano un migliore controllo dei parametri di reazione.<sup>10</sup>

Allo stesso tempo, si ricercano nuovi metodi che possano indagare più in profondità i meccanismi che regolano la fotoelettrocatalisi, per poter progettare reazioni di coupling C-C senza l'uso di metalli nobili o rari,<sup>8</sup> ed in particolare che coinvolgano la riduzione della CO<sub>2</sub>, substrato altamente disponibile e inquinante atmosferico ad alto potenziale di riduzione.<sup>11</sup>

## Bibliografia

- <sup>1</sup> Li, P.; Zhang, T.; Mushtaq, M. A.; Wu, S.; Xiang, X.; Yan, D. *Chem. Rec.* **2021**, 21, 841-857.
- <sup>2</sup> Yu, Y.; Guo, P.; Zhong, J.; Yuan, Y.; Ye, K. *Org. Chem. Front.* **2020**, 7, 131-135.
- <sup>3</sup> Meyer, T. H.; Choi, I.; Tian, C.; Ackermann, L. *Chem.* **2020**, 6, 2484-2496.
- <sup>4</sup> Barham, J. P.; König, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 11732-11747.
- <sup>5</sup> Glaser, F.; Kerzig, C.; Wenger, O. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 10266-10284.
- <sup>6</sup> Durante, C.; Mazzucato, M.; Bellardita, M.; Parrino, F. *Fundamentals Of Photoelectrocatalysis*, 1st Edition; Wiley-VCH, Weinheim, Germany (in press, 2022).
- <sup>7</sup> Nishiori, D.; Wadsworth, B. L.; Moore, G. F. *Chem Catalysis* **2021**, 1, 978-996.
- <sup>8</sup> Wu, Y.; Song, R.; Li, J. *Org. Chem. Front.* **2020**, 7, 1895-1902.
- <sup>9</sup> Ciamician, G. *Science* **1912**, 36, 385-394.
- <sup>10</sup> Miao, Y.; Shao, M. *Chinese Journal of Catalysis* **2022**, 43, 595-610.
- <sup>11</sup> Bessegato, G. G.; Guaraldo, T. T.; de Brito, J. F.; Brugnera, M. F.; Zanoni, M. V. B. *Electrocatalysis* **2015**, 6, 415-441.
- <sup>12</sup> <https://goldbook.iupac.org/terms/view/P04607>; accesso in rete 15/04/2022.
- <sup>13</sup> Wu, S.; Kaur, J.; Karl, T. A.; Tian, X.; Barham, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202107811.
- <sup>14</sup> Brandl, F.; Bergwinkl, S.; Allacher, C.; Dick, B.; *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 7946-7954.
- <sup>15</sup> Scheffold, R.; Orlinski, R. *J. Am Chem Soc.* **1983**, 105, 7200-7202.
- <sup>16</sup> Wang, F. Stahl, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 6385-6390.
- <sup>17</sup> Wadsworth, B. L.; Beiler, A. M.; Khusnutdinova, D.; Reyes Cruz, E. A.; Moore, G. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 15932-15941.
- <sup>18</sup> R. Memming, *Semiconductor Electrochemistry*, 2nd Edition; Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2015).
- <sup>19</sup> Frontistis, Z.; Daskalaki, V. M.; Katsaounis, A.; Poullos, I.; Mantzavinos, D. *Water Res* **2011**, 45, 2996-3004.
- <sup>20</sup> Torbensen, K.; Joulié, D.; Ren, S.; Wang, M.; Salvatore, D.; Berlinguette, C. P.; Robert, M. *ACS Energy Lett.* **2020**, 5, 1512-1518.
- <sup>21</sup> Schiel, F.; Peinsipp, C.; Kornigg, S.; Böse, D. *ChemPhotoChem* **2021**, 5, 431-437.
- <sup>22</sup> Li, T.; Kasahara, T.; He, J.; Dettelbach, K. E.; Sammis, G. M.; Berlinguette, C. P. *Nature Communications* **2017**, 8, 390-395.
- <sup>23</sup> Zhang, L.; Liardet, L.; Luo, J.; Ren, D.; Grätzel, M.; Hu, X. *Nat Catal.* **2019**, 2, 366-373.

- <sup>24</sup> Ghosh, I.; Ghosh, T.; Bardagi, J. I.; König, B. *Science* **2014**, 346, 725-728.
- <sup>25</sup> Kim, H.; Kim, H.; Lambert, T., H.; Lin, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 2087-2092.
- <sup>26</sup> Heinrich, M. R. *Chem. - Eur. J.* **2009**, 15, 820-833.
- <sup>27</sup> Huang, H.; Strater, Z. M.; Rauch, M.; Shee, J.; Sisto, T. J.; Nuckolls, C.; Lambert, T. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 13318-13322.
- <sup>28</sup> Huang, H.; Lambert, T. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60,11163-11167.
- <sup>29</sup> Brueckl, T.; Baxter, R. D.; Ishihara, Y.; Baran, P. S. *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 826-839.
- <sup>30</sup> Gandeepan, P.; Ackermann, L. *Chem* **2018**, 4, 199-222.
- <sup>31</sup> Fukuzumi, S.; Ohkubo, K. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 6059-6071.
- <sup>32</sup> Scheffold, R.; Orlinski, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7200-7202.
- <sup>33</sup> Stetter, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, 15, 639-712.
- <sup>34</sup> Ho, T.; Wong, C. M. *Synthetic Communications* **1974**, 4:3, 147-149.
- <sup>35</sup> Ballini R., Petrini, M. *Synthesis* **1986**, 12, 1024-1026.
- <sup>36</sup> Amarnath, V.; Amarnath, K.; Valentine, W. M.; Eng, M. A.; Graham, D. G. *Chem. Res. Toxicol.* **1995**, 8, 234-238.
- <sup>37</sup> Cha H. G.; Choi K.-S. *Nat. Chem.* **2015**, 7, 328-333.
- <sup>38</sup> Rosatella, A. A.; Simeonov, S. P.; Frade, R. F.; Afonso, C. A. *Green Chem.* **2011**, 13, 754-793.
- <sup>39</sup> Bozell, J. J.; Petersen, G. R. *Green Chem.* **2010**, 12, 539-554.
- <sup>40</sup> Lewkowski, J. *Arkivoc* **2001**, 2, 17-54.
- <sup>41</sup> Davis, S. E.; Houk, L. R.; Tamargo, E. C.; Datye, A. K.; Davis, R. J. *Catal. Today* **2011**, 160, 55-60.
- <sup>42</sup> Chadderdon, D. J.; Xin, L.; Qi, J.; Qiu, Y.; Krishna, P.; Moreb, K. L.; Li, W. *Green Chem.* **2014**, 16, 3778-3786.
- <sup>43</sup> Vuyyuru, K. R.; Strasser, P. *Catal. Today* **2012**, 195, 144-154.
- <sup>44</sup> Park, Y.; McDonald, K. J.; Choi, K-S. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2321-2337.
- <sup>45</sup> Anastas, P.; Eghbali, N. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 301-312.
- <sup>46</sup> Wu, S.; Žurauskas, J.; Domański, M.; Hitzfeld, P. S.; Butera, V.; Scott, D. J.; Rehbein, J.; Kumar, A.; Thyrhaug, E.; Hauer, J.; Barham, J. P. *Org. Chem. Front.* **2021**, 8, 1132-1142.

## **Ringraziamenti**

Ringrazio il Professor Christian Durante per la pazienza e la disponibilità dimostrate e per avermi fornito del materiale fondamentale alla stesura dell'elaborato.

Ringrazio la mia famiglia per il supporto dimostratomi.