



IX Workshop Nazionale Gruppo Interdivisionale  
GREEN CHEMISTRY - CHIMICA SOSTENIBILE  
Pavia, 22-23 Giugno 2022



GHISLIERI

Università degli Studi di Pavia



Società Chimica Italiana

*Gruppo Interdivisionale  
Green Chemistry – Chimica Sostenibile*



Società Chimica Italiana  
Gruppo Interdivisionale  
Green Chemistry – Chimica Sostenibile



## **Gruppo Interdivisionale Green Chemistry – Chimica Sostenibile (GC-CS)**

Nato per rispondere alla crescente attenzione verso le tematiche di **sostenibilità** e di **rispetto per l'ambiente**, il *Gruppo Interdivisionale di Green Chemistry – Chimica Sostenibile (GC-CS)* ha lo scopo di raccogliere e convogliare i diversi interessi in questo ambito, ispirandosi ai **principi della Chimica Verde**. Il GC-CS fa dell'**interdisciplinarietà** e della compenetrazione delle tematiche il proprio fondamento, nella convinzione che la vera innovazione possa avere origine da un'efficace **sinergia** tra diverse sfere di competenza. Il Gruppo si rivolge sia al mondo di **ricerca**, accademica ed industriale, nonché ad attività di **didattica** e di **divulgazione**.

Appuntamento fisso per il GC-CS è il **Workshop annuale**, organizzato con lo scopo di permettere il confronto tra le diverse realtà esistenti in Italia, coinvolgendo gruppi di ricerca e aziende attivi nel settore. Il Gruppo inoltre **supporta ed aiuta a promuovere** qualunque evento basato su questi principi, offrendo i propri canali di comunicazione e *social media*.

Dal 2019, il GC-CS bandisce un **Premio per la Migliore Tesi di Dottorato** nell'ambito della *Green Chemistry*, intitolato alla memoria del *Prof.ssa Cinzia Chiappe*.



# **COMITATO ORGANIZZATORE**

## **Comitato Locale**

Maurizio Fagnoni (Univ. di Pavia)

Davide Ravelli (Univ. di Pavia)

Stefano Protti (Univ. di Pavia)

## **Direttivo GC-CS**

Giulia Licini (Coordinatrice GC-CS, Univ. di Padova)

Carmine Capacchione (Tesoriere GC-CS, Univ. di Salerno)

Maurizio Fagnoni (Univ. di Pavia)

Giorgio Grillo (Univ. di Torino)

Antonella Salvini (Univ. di Firenze)

Chiara Samorì (Univ. di Bologna)

Federica Zaccheria (CNR – ISTM, Milano)

Luigi Vaccaro (*Coordinatore uscente*, Univ. Perugia)

## Indice

Programma	Pag. 1
<i>Key notes</i>	Pag. 6
Premi di Dottorato " <i>Cinzia Chiappe</i> "	Pag. 7
Comunicazioni Orali	Pag. 10
Comunicazioni <i>Flash</i>	Pag. 48
Comunicazioni Poster	Pag. 57
Lista dei Partecipanti	Pag. 71
<i>Sponsors</i>	Pag. 74



## Programma 22 giugno 2022

9.00-9.40	<b>Arrivo e Registrazione</b>
9.40 -10.00	<b>Apertura workshop</b> Chairperson: <b>Giulia Licini, Maurizio Fagnoni</b>
	<b>Premiazione delle due migliori tesi di Dottorato in Green Chemistry – Chimica Sostenibile in ricordo della prof.ssa Cinzia Chiappe</b>
	<b>I Sessione: Catalisi Eterogenea</b> Chairperson: <b>Antonella Salvini, Giulia Licini</b>
10.00- 10.25	<b>KN1 Luigi Vaccaro, Università di Perugia</b> Green Approaches to C–H functionalization strategies
10.25 – 10.35	<b>01 Alireza Nazari Khodadadi, Università di Perugia</b> Sintesi di borazine esa-sostituite: un approccio in flusso continuo
10.35 – 10.45	<b>02 Gabriele Galletti, Università di Bologna</b> Glicerol carbonato come agente alchilante innovativo per la sintesi di arilgliceril eteri
10.45 – 10.55	<b>03 Donatella Giomi, Università di Firenze</b> Riduzioni organocatalizzate di nitroareni con (2-chinolil)fenilmetanolo supportato
10.55 – 11.05	<b>04 Oreste Piccolo, Studio di Consulenza scientifica</b> Catalizzatori mono e polimetallici innovativi e loro uso per la sintesi di fragranze



- 11.05 – 11.15 **05 Tommaso Tabanelli, Università di Bologna**  
Valorizzazione di alchil levulinati a  $\gamma$ -valerolattone mediante processi di H-transfer in continuo, in fase vapore
- 11.15- 11.25 **06 Benedetta Di Erasmo, Università di Perugia**  
Approcci sintetici sostenibili per la valorizzazione di fenoli

11.25 – 11.55 **Coffee Break/Visione poster**

**II Sessione: Catalisi Omogenea**  
Chairperson: **Carminè Capacchione, Davide Ravelli**

- 11.55 – 12.10 **PD 01 David Hermann Lamparelli, ICIQ (Tarragona, Spain) (Vincitore Premio 'Cinzia Chiappe')**  
**Nuovi elastomeri da terpeni lineari per pneumatici ad alte prestazioni**
- 12.10 – 12.20 **07 Francesca Brunelli, Università del Piemonte Orientale, Novara**  
Sintesi sostenibile di isonitrili in un mezzo micellare acquoso
- 12.20 – 12.30 **08 Giulia Fiorani, Università Ca' Foscari, Venezia**  
Inserzione di CO<sub>2</sub> su epossidi terminali in flusso continuo catalizzata da DEG/NaBr
- 12.30 – 12.40 **09 Giovanni Lonardi, Università di Padova**  
Sintesi enantioselettiva di ciclopropani catalizzata da rame-idruro
- 12.40 – 12.50 **010 Daniele Ragno, Università di Ferrara**  
Sintesi organocatalizzata di Poli(idrossimetilfuroato) mediante polimerizzazione ad apertura di anello di oligoesteri ciclici derivanti da HMF
- 12.50 – 13.00 **011 Roberta Mastroddi, Università di Bologna**  
Studio di un sistema organocatalitico riciclabile basato su solventi switchable

13.00 – 14.30 **Pranzo/visione poster**

**III Sessione: Green Pharmaceuticals**  
Chairperson: **Luigi Vaccaro, Stefano Protti**

- 14.30 – 14.55 **KN2 Monica Delsignore, Università Milano Bicocca**  
**La centralità della nozione di fine rifiuto nell'economia circolare**
- 14.55 – 15.05 **012 Lucia Ferrazzano, Università di Bologna**  
Sustainable chemistry for greening peptide synthesis
- 15.05 – 15.15 **013 Marina S. Robescu, Università di Pavia**  
Sintesi di l-teanina catalizzata da  $\gamma$ -glutamyl transferasi da *B. subtilis* immobilizzata: ottimizzazione del processo e green metrics
- 15:15 – 15.25 **014 Massimo Sgarzi, Università Ca' Foscari Venezia**  
Microcapsule a base di lignosolfonati per il rilascio controllato di principi attivi
- 15.25 – 15.35 **015 Giuseppe Guercio, Lundbeck Pharmaceuticals Italy S.p.A**  
Evolution of Green Chemistry approaches in the development of a new drug substance
- 15:35 – 15.45 **016 Giacomo Rossino, Università di Pavia**  
Sviluppo di una via di sintesi ecosostenibile per l'ottenimento di una libreria di composti ad attività antitumorale

15.45- 16.15 **Coffee break/visione poster**



### IV Sessione: Green Solvents

Chairperson: Chiara Samorì, Antonella Salvini

16.15 – 16.30	<b>PD 02 Federica Moccia, Università di Napoli Federico II (Vincitrice Premio 'Cinzia Chiappe')</b> Utilizzo di deep eutectic solvents (DES) per il recupero di composti fenolici da sottoprodotti dell'industria agroalimentare
16.30 – 16.40	<b>O17 Denise Cavuoto, CNR – SCITEC "G.Natta", Milano</b> Tuning the Cu/SiO <sub>2</sub> wettability features for bio-derived platform molecules valorization
16.40 – 16.50	<b>O18 Walter Pitacco, Università di Bologna</b> Riciclo di packaging poliaccoppiati attraverso protocolli sostenibili: applicazione di solventi e tensioattivi bio-based
16.50 – 17.00	<b>O19 Giuseppe Satta, Università degli Studi di Sassari</b> Sintesi di 5-idrossindoli con Sali di Zn, Mg e Fe in Ciclopentil Metil Etere
17.00 – 17.10	<b>O20 Martina Vagnoni, Università di Bologna</b> Catalizzatori eterogenei a base di char per la sintesi di carbonati ciclici a partire da epossidi e CO <sub>2</sub> e da dioli e dimetil carbonato (DMC)
17.10 – 17.20	<b>O21 Giacomo Trapasso, Università Ca' Foscari, Venezia</b> Sintesi del metil estere dell'acido furan dicarbossilico (FDME) a partire dall'acido galattarico tramite la chimica del dimetil carbonato
17.20 – 17.30	<b>O22 Roberto Calmanti, Università Ca' Foscari, Venezia</b> Sintesi di carbonati organici ciclici tramite carbossilazione ossidativa diretta di olefine catalizzata da liquidi ionici contenenti anioni tungstato
17.30 – 17.40	<b>O23 Biagio Delvecchio, Università di Bari</b> Biotrasformazioni mediate da cellule intere di microrganismi in mezzi di reazione non convenzionali

17.40– 18.50

**Chiusura lavori**

18.00– 19.00

**Assemblea Gruppo Interdivisionale**

## Programma 23 giugno 2022

### V sessione: Valorizzazione Di Biomasse

Chairperson: **Giulia Licini, Giorgio Grillo**

9.00 -9.25	<b>KN3 Silvia Tabasso, Università di Torino</b> Processi sostenibili per la valorizzazione della lignina
09.25 – 09.35	<b>O24 Claudia Crestini, Università Ca' Foscari, Venezia</b> Laccasi Batteriche nella Contemporanea Polimerizzazione/Depolimerizzazione della Lignina
09.35 – 09.45	<b>O25 Alice Cappitti, Università di Firenze</b>



09.45 – 09.55	Sintesi di nuovi biopolimeri da substrati saccaridici <b>O26 Luisa Pisano, Università di Sassari</b> Recupero, Analisi e Valorizzazione di Oli Vegetali Esausti
09.55 – 10.05	<b>O27 Angelica Mero, Università di Pisa</b> Valorizzazione di biomasse di scarto alimentari tramite l'impiego di solventi green
10.05 – 10.15	<b>O28 Cristina Gazzarelli, Università di Parma</b> Combining lignin with metals for agrochemical applications <b>O29 Simona Crispi, Università di Messina</b> Sviluppo di sensori per il monitoraggio di ambienti indoor
10.15 – 10.45	<b>Coffee Break/visione poster</b>

**VI Sessione: Fotocatalisi**  
Chairperson: **Maurizio Fagnoni, Carmine Capacchione**

10.45 – 10.55	<b>O30 Valentina Benazzi, Università di Pavia</b> Studio dei C-Dots come fotocatalizzatori di funzionalizzazioni 1,2 di olefine
10.55 – 11.05	<b>O31 Daniele Dondi, Università di Pavia</b> Vegetable oils epoxides for stereolithographic applications
11.05 – 11.15	<b>O32 Alexandra Jorea, Università di Pavia</b> Funzionalizzazione fotocatalizzata di acidi carbossilici $\alpha,\beta$ -insaturi
11.15 – 11.25	<b>O33 Fatima Sanz Azcona, Università di Padova</b> Photocatalytic oxidation of vicinal diols and Lignin models using Vv-aminotriphenolate complexes

**Sessione Flash**  
Chairperson: **Giorgio Grillo, Chiara Samorì**

11.25 – 11.30	<b>FP01 Federico Verdini, Università di Torino</b> Biomasse lignocellulosiche residuali per la produzione di polioidrossialcanoati
11.30– 11.35	<b>FP02 Emanuela Calcio Gaudino, Università di Torino</b> Tecnologia ibrida cavitazione-plasma per la decontaminazione sostenibile delle acque reflue
11.35– 11.40	<b>FP03 Benedetta Ciuffi, Università di Firenze</b> Towards a better understanding of the HTL process of lignin-rich feedstock
11.40– 11.45	<b>FP04 Marco Belluati, Università di Torino</b> Processi sostenibili per la sintesi dell'acido furandicarbossilico
11.45 – 11.50	<b>FP05 Fabio Bucciol, Università di Torino</b> Deposizione di nanoparticelle di Au e Ag su pectina e funzionalizzazione con ossitetraciclina.
11.50– 12.55	<b>FP06 Riccardo Gallorini, Università di Firenze</b> Hydrothermal liquefaction of a real end-of-life plastic mix
11.55– 12.00	<b>FP07 Dario Marchionni, Università di Perugia</b> Nuove metodologie green per la fotocatalisi
12.00– 12.05	<b>FP08 Nicola Bragato, Università Ca' Foscari Venezia</b> Sintesi di carbonati organici ciclici catalizzata da liquidi ionici contenenti anioni molibdato $[\text{MoO}_4]^{2-}$ .

**Premiazione Flash presentation-poster**  
**Chiusura del Workshop**

12.05 – 12.30



## Poster

### Catalisi Eterogenea

**P01 Mattia Annatelli**, *Università Ca' Foscari, Venezia*

5,5'(Oxy-bis(methylene)bis-2-furfural (OBMF) da 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF): studio sistematico per la sintesi di una nuova molecola piattaforma da sostanze rinnovabili

**P02 Gabriele Rossini**, *Università di Perugia*

Sintesi a basso impatto ambientale di 1,2,3-triazoli 1,4-disostituiti partendo da  $\beta$ -azido carbonili

### Catalisi Omogenea

**P03 Marco Bottin**, *Università di Ferrara*

Sintesi selettiva di oligoesteri macrociclici (MCOs) in condizioni ossidative catalizzata da carbeni N-eterociclici

### Green Solvents

**P04 Francesco Minio**, *Università di Perugia*

C(sp<sup>3</sup>)-H  $\alpha$ -arilazione intramolecolare catalizzata da palladio eterogeneo per la sintesi green degli ossindoli

### Valorizzazione Di Biomasse

**P05 Daniele Massari**, *Università Ca' Foscari, Venezia*

Carbon dots da scarti brassicoli come sistema fotocatalitico per il trattamento di acque reflue

**P06 Valeria Gagliardi**, *Università di Roma*

Estrazione e caratterizzazione di composti polifenolici da corteccia di angiosperma

**P07 Valeria Gagliardi**, *Università di Roma*

Idrogeli a base di lignina per il rilascio controllato di attivi

**P08 Camillo Morano**, *Università di Milano*

Sintesi ecosostenibile di acidi grassi  $\alpha$ -idrossilati: un'opportunità per la valorizzazione di biomasse di scarto

**P09 Antonella Salvini**, *Università di Firenze*

Gel chimici dalla valorizzazione di biomasse

### Fotocatalisi

**P10 Lorenzo Di Terlizzi**, *Università di Pavia*

Utilizzo di arilazo solfoni come PAGs (photoacid generators) non-ionici attivabili mediante la luce visibile

**P11 Adrián Luguera Ruiz**, *Università di Pavia*

2-Substituted N-methyl oxazolidines as new uncharged alkyl radical precursors in photomediated redox processes

**P12 Laura Mucchi**, *Università di Padova*

Photocatalytic oxidation of meso-hydrobenzoin using V<sup>v</sup>-aminotriphenolate complex

# Key Notes

## KN1

**Luigi Vaccaro**

*Università di Perugia*

**Green Approaches to C–H functionalization strategies**

## KN2

**Monica Delsignore**

*Università di Milano Bicocca*

**La centralità della nozione di fine rifiuto nell'economia circolare**

## KN3

**Silvia Tabasso**

*Università di Torino*

**Processi sostenibili per la valorizzazione della lignina**

# Premi di Dottorato "Cinzia Chiappe", Ed. 2022

## PD01

### Nuovi elastomeri da terpeni lineari per pneumatici ad alte prestazioni

<sup>1</sup>David Hermann Lamparelli, <sup>1</sup>Veronica Paradiso, <sup>2</sup>Silvia Guerra, <sup>2</sup>Luca Giannini, <sup>1</sup>Carmine Capacchione

<sup>1</sup>Dipartimento di Chimica e Biologia "Adolfo Zambelli", Università degli Studi di Salerno, via Giovanni Paolo II, 132 84084 Fisciano (SA).

<sup>2</sup>Pirelli Tyre S.p.A. Viale Piero e Alberto Pirelli, 25 - 20126 Milano.  
(dlamparelli@unisa.it)

Gli elastomeri svolgono un ruolo indispensabile nella vita umana, essendo materiali estremamente versatili che trovano impiego in un'ampia gamma di prodotti medici, domestici e industriali. In particolare, il maggiore uso di questa classe di polimeri si registra nel settore automobilistico per produrre pneumatici. Petrolio, gas naturale, carbone e acetilene sono le materie prime alla base della gomma sintetica, la cui produzione, negli ultimi decenni, ha superato quella della gomma naturale circoscritta alle aree del pianeta in cui si coltiva l'*Hevea Brasiliensis*. Grandi sforzi verso strade sintetiche più sostenibili sono stati profusi, in ambito industriale e accademico, al fine di ridurre l'impatto ambientale ed il consumo di risorse fossili legati alla produzione mondiale, sempre crescente, della gomma.<sup>1</sup> Una fonte naturale facilmente accessibile di idrocarburi capaci di dare accesso ad una grande varietà di macromolecole, inclusi i materiali elastomerici, è rappresentata dalla famiglia dei terpeni. Quest'ultimi sono molecole, lineari o cicliche, costituite da unità isopreniche e caratterizzate dalla presenza di uno o più doppi legami. Due esempi rilevanti sono il  $\beta$ -ocimene (**O**) e il suo isomero mircene (**M**), ricavati su scala industriale dalla pirolisi dei pineni,<sup>2</sup> composti contenuti principalmente in natura nella trementina (la parte più volatile della resina delle conifere). Recentemente, questi monoterpeni lineari sono stati impiegati come monomeri per produrre polimeri stereoregolari tramite sistemi catalitici basati su lantanidi, ferro e titanio, ma il loro potenziale nel fornire elastomeri non è stato ancora sfruttato a sufficienza.<sup>3</sup> In questo contributo si riportano le polimerizzazioni di **O** e **M** e le loro copolimerizzazioni con butadiene (**B**) e stirene (**S**), promosse da complessi di titanio con leganti di tipo OSSO<sup>4</sup> e da un complesso di cobalto,<sup>5</sup> attivati dal metilalumossano (**Figura 1**). Variando il feed di alimentazione e il sistema catalitico, è stato possibile ottenere inediti copolimeri e terpolimeri in un ampio intervallo di composizione, dotati di diversa stereoregolarità e proprietà elastomeriche. Lo studio è stato poi esteso alla polimerizzazione di tipo anionico, ancora uno dei più potenti strumenti sintetici per la preparazione di polimeri con architettura molecolare ben definita. Gli iniziatori anionici più comuni sono gli organolitio, come il *sec*-butil litio o *n*-butil litio, solubili nei solventi organici e largamente usati industrialmente per la produzione della gomma stirene-butadiene. Gli idruri dei metalli alcalini come iniziatori di polimerizzazione anionica sono stati invece scarsamente investigati per la loro bassa solubilità nei solventi organici e per la forza del legame metallo-idrogeno che rende l'idruro di fatto indisponibile ad innescare la polimerizzazione. In letteratura esistono studi che attestano come molti acidi di Lewis ( $R_3Al$ ,  $R_3B$ ,  $R_2Zn$  o  $R_2Mg$ ) consentano la solubilizzazione in solventi non polari degli idruri di metalli alcalini e, in combinazione, si dimostrino poi attivi nella polimerizzazione anionica (per esempio dello **S**).<sup>6</sup> Un eterocomplesso solubile costituito da idruro di sodio e triisobutilalluminio è stato impiegato come sistema di innesco anionico a 100 °C in toluene per

<sup>1</sup> I. Baker, Rubber, in: Fifty Materials That Make the World, Springer International Publishing, Cham **2018**: 199–203.

<sup>2</sup> A. Behr; L. Johnen; *ChemSusChem* **2009**, *2*, 1072–1095

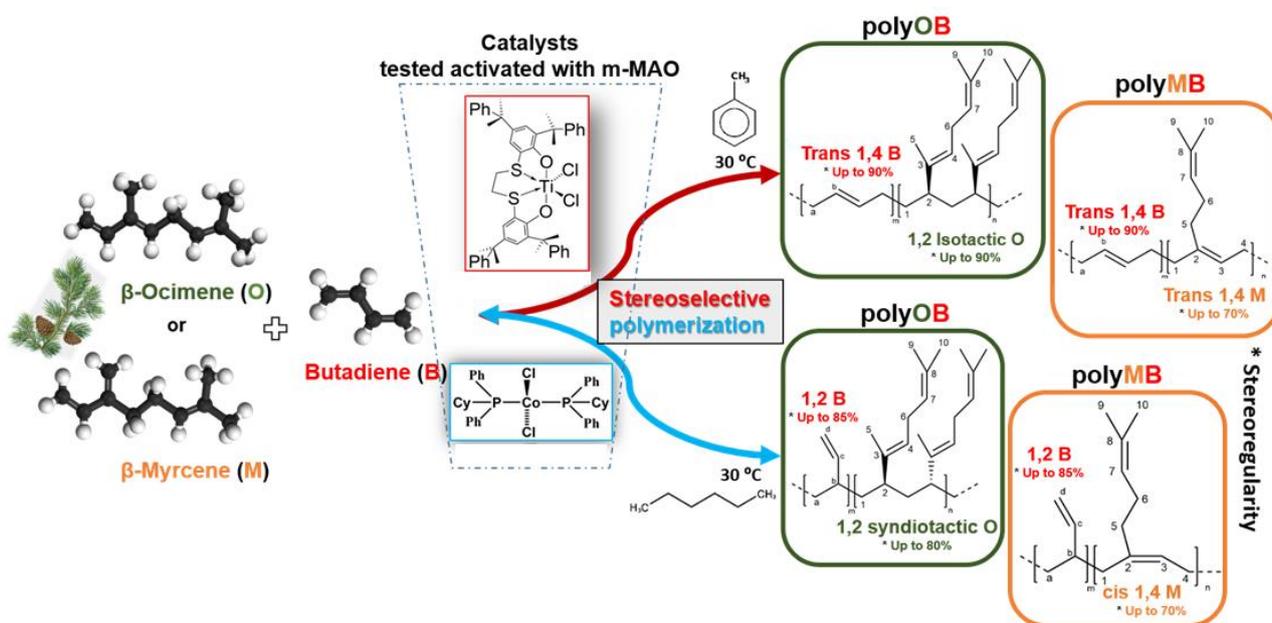
<sup>3</sup> D.H. Lamparelli; M. Winnacker; C. Capacchione; *ChemPlusChem* **2022**, *87*, e202100366.

<sup>4</sup> D.H. Lamparelli; V. Paradiso; F.D. Monica; A. Proto; S. Guerra; L. Giannini; C. Capacchione; *Macromolecules* **2020**, *53*, 1665-1673.

<sup>5</sup> D.H. Lamparelli; V. Paradiso; C. Capacchione; *Rubber Chem. Technol.* **2020**, *93*, 605–614.

<sup>6</sup> S. Carlotti; S. Menoret; P. Desbois; N. Nissner; V. Warzelhan; A. Deffieux; *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, *27*, 905–909

l'omo-, co- e ter-polimerizzazione del **M** con **S** e isoprene (**I**).<sup>7</sup> La presenza di tetraidrofurano come additivo, aumentando la reattività del sistema, ha consentito facilmente la preparazione di materiali con una grande varietà di architetture polimeriche e proprietà termiche. Tutti i materiali polimerici sintetizzati sono stati completamente caratterizzati almeno mediante cromatografia a permeazione di gel (**GPC**), calorimetria differenziale a scansione (**DSC**) e risonanza magnetica nucleare (**NMR**). Ulteriori indagini, in collaborazione con la Pirelli, hanno mostrato come i copolimeri ocimene-butadiene (**POB**), prodotti a partire dai complessi di Ti, siano capaci di sostituire la gomma butadienica nella miscela di un tipico battistrada senza alterarne drasticamente le proprietà. Inoltre per i terpolimeri ocimene-butadiene-stirene (**POBS**), testati sempre in miscela, si sono osservate migliori proprietà meccaniche statiche e dinamiche rispetto a mescole da battistrada di riferimento. In particolare, con valori più elevati di carico a rottura (predittivo di maggiore resistenza allo strappo), di carico di allungamento (predittivo di minore cedevolezza del pneumatico), e con valori più elevati di isteresi (modulo  $E'$  e  $\tan \delta$ ) a tutte le temperature (predittivo di una maggiore adesione del pneumatico al manto stradale, soprattutto in situazioni di utilizzo gravoso), questi elastomeri a base di terpeni si sono dimostrati ottimi candidati per sostituire le resine nelle formulazioni delle mescole per pneumatici ad alte prestazioni.<sup>8</sup> Considerando i grandi volumi di produzione mondiale degli pneumatici, la sostituzione della gomma sintetica con gomma derivata in parte da risorse rinnovabili, come i terpeni lineari, potrebbe garantire l'auspicabile passaggio a materiali più sostenibili e allo stesso tempo più performanti nell'industria veicolare della gomma.



**Figura 1.** Esempi di diversi copolimeri **POB** e **PMB** ottenuti dai complessi di Ti e Co impiegati

## Ringraziamenti

La Pirelli Tyre S.p.a. e il "Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca" (MIUR) sono ringraziati per il sostegno finanziario.

<sup>7</sup> D.H. Lamparelli; M.M. Kleybolte; M. Winnacker; C. Capacchione; *Polymers* **2021**, 13, 838.

<sup>8</sup> D.H. Lamparelli; V. Paradiso; A. Proto; S. Guerra; L. Giannini; C. Capacchione; Pneumatico ad elevate prestazioni - WO2021224874A1

# Premi di Dottorato "Cinzia Chiappe", Ed. 2022

## PD02

### Produzione sostenibile di materiali funzionali da sottoprodotti agroalimentari

<sup>1</sup>Federica Moccia

<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Napoli Federico II, Via Cintia 4, 80126, Napoli  
(federica.moccia@unina.it)

I composti fenolici naturali hanno suscitato sempre maggiore interesse negli ultimi anni per le possibili applicazioni in una varietà di settori, date le loro spiccate proprietà antiossidanti. Alimenti di origine vegetale di ampio consumo rappresentano una fonte importante di tali composti, ma recentemente l'interesse si è spostato verso fonti alternative, facilmente accessibili e sostenibili, quali materiali di scarto dell'industria agroalimentare.

In questo contesto, la tesi di dottorato è stata diretta alla valorizzazione di composti fenolici da scarti agroalimentari (quali legni esausti dal processo di estrazione dei tannini, vinaccia, sottoprodotti della lavorazione del melograno, gusci di noce e scarti della lavorazione del caffè) come additivi funzionali per l'industria alimentare e/o cosmetica o per applicazioni biomediche.

In particolare, obiettivi specifici del lavoro di ricerca sono stati:

1. Caratterizzazione delle proprietà antiossidanti e funzionali e dei principali costituenti fenolici di sottoprodotti agroalimentari selezionati;
2. Miglioramento delle proprietà antiossidanti dei sottoprodotti agroalimentari mediante trattamenti di attivazione idrolitica o fermentazione e caratterizzazione delle principali modificazioni strutturali indotte sui costituenti fenolici;
3. Utilizzo di composti fenolici derivati da sottoprodotti agroalimentari come additivi per la realizzazione di materiali funzionali.

I principali risultati possono essere così riassunti:

- I trattamenti idrolitici hanno indotto effetti migliorativi sulle proprietà antiossidanti di specifici sottoprodotti agroalimentari, come conseguenza non solo della rimozione di componenti non attivi (principalmente polisaccaridi) ma anche di modificazioni strutturali indotte in particolare sulla lignina e sui tannini idrolizzabili, mentre i processi fermentativi hanno portato, nel caso degli scarti del melograno, ad un materiale ad altissimo contenuto di acido ellagico, un composto fenolico dotato di numerose proprietà benefiche per la salute umana.
- L'incorporazione di estratti di gusci di noce pecan in film di acido poli(lattico) o a base di proteine del siero del latte ha fornito materiali con efficaci proprietà antiossidanti e antimicrobiche per un utilizzo nell'ambito degli imballaggi alimentari attivi, mentre la funzionalizzazione di film di chitosano con un materiale ibrido a base di posa di caffè e nanoparticelle di argento ha portato a materiali con potenti attività antiossidanti e antibatteriche per un uso nel settore biomedico.

Notevole attenzione è stata rivolta anche ai sottoprodotti dell'industria dei tannini. In particolare, l'attività di ricerca è stata diretta al:

- i. Miglioramento delle proprietà antiossidanti dei legni esausti, materiali residui derivanti dal processo di estrazione industriale dei tannini, mediante attivazione idrolitica.
- ii. Sviluppo di metodologie di estrazione basate sull'uso di *deep eutectic solvents* per la valorizzazione della fibra di legno di castagno per il recupero di acido ellagico e lignina.

## Comunicazioni Orali

<i>Sessione I</i>	<b>Catalisi Eterogenea</b>	Pag. 11
<i>Sessione II</i>	<b>Catalisi Omogenea</b>	Pag. 17
<i>Sessione III</i>	<b>Green Pharmaceuticals</b>	Pag. 22
<i>Sessione IV</i>	<b>Green Solvents</b>	Pag. 28
<i>Sessione V</i>	<b>Valorizzazione di Biomasse</b>	Pag. 36
<i>Sessione VI</i>	<b>Fotocatalisi</b>	Pag. 44

## O1

## Sintesi di borazine esa-sostituite: un approccio in flusso continuo

<sup>1</sup>L. Vaccaro,<sup>1</sup>A. Nazari Khodadadi<sup>1</sup> *Laboratory of Green S.O.C. – Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie, Università degli Studi di Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123 – Perugia – Italy**web: greensoc.chm.unipg.it**alireza.nazarikhodadadi@studenti.unipg.it*

Dopo la scoperta della Borazina (HBNH)<sub>3</sub> compiuta da Stock e Polhand nel 1926,<sup>1</sup> furono condotti numerosi studi per accertarne le proprietà e le applicazioni. Rispetto al legame isoelettronico carbonio-carbonio, il legame boro-azoto genera infatti degli effetti notevolmente diversi per la borazina, come l'aumento del band-gap HOMO-LUMO<sup>2</sup> per questo, la borazina può essere incorporata in materiali elettronici organici.<sup>3</sup> Il metodo più utilizzato per la sintesi dei derivati della borazina è la deidrogenazione termica, che consiste in una reazione di condensazione dove un'ammina e un alogenuro di boro producono una borazina con un centro attivo (alogenuro B), sulla quale poi si compie un'ulteriore derivatizzazione.

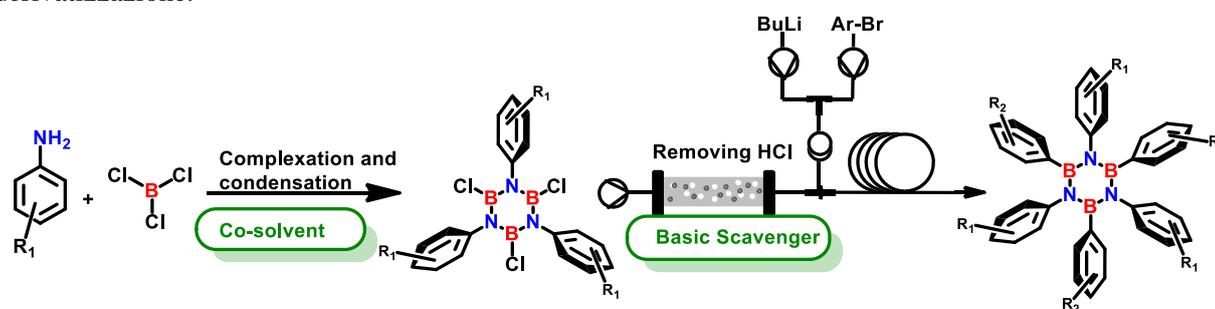


Figura 2. Sintesi di borazine esa-sostituite in flusso continuo

Tale processo presenta delle difficoltà non trascurabili, come, ad esempio, la sensibilità degli intermedi all'umidità. Per superare tale complessità, il passaggio da un processo in batch ad uno in flusso continuo, rappresenta un approccio promettente. Questa strategia è una valida alternativa nell'ottica della sostenibilità poiché si ha un miglior controllo sui parametri della reazione, è facile da automatizzare e da portare su larga scala.

Per migliorare la solubilità della miscela di reazione nell'apparato in flusso, è stato eseguito lo screening di diversi co-solventi. È stato inoltre utilizzato uno scavenger inorganico per rimuovere HCl, dato che può imporre limitazioni sull'uso di composti organometallici. Mediante tali ottimizzazioni, la procedura in flusso fornisce rese migliori rispetto alle procedure precedentemente riportate.

#### Acknowledgements.

Questo progetto riceve fondi finanziari dal programma di ricerca e innovazione European Union's Horizon 2020 con l'accordo Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 956923 – StiBNite.

#### References:

<sup>1</sup> Stock, A. ; Pohland, E. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft.* **1926**, 59, 2215–2223.

<sup>2</sup> Wakamiya, A; Ide, T ; Yamaguchi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14859–14866.

<sup>3</sup> Marinelli, D; Fasano, F; Najjari, B; Demitri, N. ; Bonifazi, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 5503–5519.

O2

**Glicerol carbonato come agente alchilante innovativo per la sintesi di aril-gliceril eteri**

<sup>1</sup>Gabriele Galletti, <sup>2</sup>Prisco Prete, <sup>1</sup>Simone Vanzini, <sup>2</sup>Raffaele Cucciniello, <sup>1</sup>Andrea Fasolini, <sup>1</sup>Fabrizio Cavani, <sup>1</sup>Tommaso Tabanelli

<sup>1</sup>Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", Alma Mater Studiorum Università di Bologna, Viale Risorgimento 4, 40136 Bologna

<sup>2</sup>Dipartimento di Chimica e Biologia "Adolfo Zambelli", Università degli Studi di Salerno, via Giovanni Paolo II 132, 84084 Fisciano (SA)

(gabriele.galletti5@unibo.it)

Negli ultimi decenni, i carbonati organici hanno raccolto un crescente interesse sia in ambito accademico che in contesti industriali: generalmente queste molecole mostrano infatti proprietà interessanti quali una buona biodegradabilità, una bassa tossicità ed un buon potere solvente.<sup>1</sup> Tra gli esponenti più interessanti di questa classe di molecole emerge il glicerol carbonato (GlyC), non solo in virtù delle proprietà citate sopra, ma anche per la versatilità della sua struttura, che presenta allo stesso tempo siti elettrofili hard e soft in corrispondenza del gruppo carbonato ciclico e un sito nucleofilo sul gruppo idrossilico libero. Questa versatilità si rispecchia in un ampio spettro di applicazioni, che spaziano dall'impiego nell'industria di polimeri speciali, alla sintesi di intermedi in campo farmaceutico. Inoltre, il GlyC rappresenta una valida soluzione per la valorizzazione del glicerolo, attraverso diverse strategie quali la carbonilazione ossidativa con CO/O<sub>2</sub>, la carbonatazione diretta con CO<sub>2</sub> o urea, o reazioni di transcarbonatazione.<sup>2</sup> Recentemente, il gruppo di ricerca ha dimostrato la reattività peculiare del GlyC nell'alchilazione del catecolo per la sintesi del 2-idrossimetil-1,4-benzodiossano (HMB), struttura chiave ricorrente in numerosi principi attivi, ottenuto in alte rese e selettività in condizioni di catalisi basica.<sup>3</sup> A seguito dei risultati ottenuti, il GlyC è stato impiegato come agente alchilante del fenolo (o suoi derivati sostituiti), al fine di ottenere sia mono- che difenil gliceril eteri, prodotti che trovano applicazioni in campo farmaceutico e come surfattanti e che vengono attualmente sintetizzati a partire da reagenti pericolosi quali glicidolo ed epiclorldrina.<sup>4</sup> Questo approccio, scarsamente riportato in letteratura, è stato studiato in fase liquida e condizioni batch, in assenza di solventi esterni e a pressione atmosferica, impiegando catalizzatori basici sia omogenei che eterogenei come NaOCH<sub>3</sub>, carbonati inorganici, MgO e Na-mordenite. L'effetto di alcuni parametri come il tempo di reazione, la temperatura ed il rapporto tra reagenti è stato studiato al fine di ottimizzare le condizioni e proporre uno schema di reazione, ottenendo una resa massima di 3-fenossi-1,2-propandiolo (o monofenossipropanolo, MPP) pari al 56%. Oltre al processo one-pot è stata messa a punto anche una strategia multistep per ottenere selettivamente 1,3-difenossi-2-propanolo (o difenossipropanolo, DPP). Inizialmente si è promossa la formazione selettiva e quantitativa di 4-(fenossi)metil-1,2-diossolan-2-one (o fenossi glicerol carbonato, PhOGlyC), intermedio chiave nella formazione di DPP, mediante reazione tra MPP e dimetilcarbonato (DMC); il PhOGlyC è stato poi fatto reagire con fenolo ottenendo selettivamente DPP con una resa del 66%. Le condizioni di reazione del processo one pot sono state inoltre applicate ad altri substrati fenolici quali cresolo e guaiacolo, verificando così la versatilità della strategia sintetica.

---

**References**

<sup>1</sup> Fiorani, G.; Perosa, A.; Selva, M. *Green Chem.* **2018**, *20*, 288-322.

<sup>2</sup> Sonnati, M.O.; Amigoni, S.; Taffin De Givenchy E.P.; Darmanin, T.; Choulet, O.; Guittard, F. *Green Chem.* **2013**, *15*, 283-306.

<sup>3</sup> Tabanelli, T.; Giliberti, C.; Mazzoni, R.; Cucciniello, R.; Cavani, F.; *Green Chem.* **2019**, *21*, 329-338.

<sup>4</sup> Truscillo, A.M.; Gambarotti, C.; Lauria M.; Auricchio, S.; Leonardi, G.; Shisodia S.U.; Citterio, A., *Green Chem.* **2013**, *15*, 625-628.

## O3

## Riduzioni organocatalizzate di nitroareni con (2-chinolil)fenilmetanolo supportato

<sup>1</sup>Donatella Giomi, <sup>1</sup>Jacopo Ceccarelli, <sup>1</sup>Marika Pinto, <sup>1</sup>Antonella Salvini, <sup>1</sup>Alberto Brandi<sup>1</sup>Dipartimento di Chimica 'Ugo Schiff', Università degli Studi di Firenze  
Via della Lastruccia 3-13, I-50019 Sesto Fiorentino, Italy  
(donatella.giomi@unifi.it)

2-Piridil- e 2-chinolil-metanoli del tipo **1** hanno dimostrato una sorprendente reattività come donatori di idrogeno, analoghi dell'estere di Hantzsch (HEH), per la riduzione metal-free di nitro composti aromatici ed eteroaromatici nelle corrispondenti ammine.<sup>1</sup> La debole acidità dell'atomo di idrogeno 'di tipo picolinico' permette probabilmente un facile accesso ad una forma 1,4-diidropiridinica, implicata nel processo redox. Il recupero e la riduzione delle forme ossidate del tipo **2** permette il facile riciclo dell'agente riducente, migliorando la sostenibilità del processo.

Alla luce dell'interesse associato alle reazioni organocatalizzate e allo scopo di realizzare processi sempre più ecosostenibili, sono stati studiati l'impiego del (2-chinolil)fenilmetanolo come organocatalizzatore, in presenza di reagenti stechiometrici di facile utilizzo quale NaBH<sub>4</sub>,<sup>2</sup> nonché la sintesi di chinolilmetanoli supportati su fase solida. Questa nuova metodologia presenta notevoli vantaggi applicativi quali l'impiego dell'agente riducente in quantità catalitica anziché stechiometrica, un elevato turnover per il riciclo del catalizzatore supportato e il recupero dei prodotti di reazione per semplice filtrazione. In relazione alle condizioni operative, si osservano inoltre variazioni nel cammino di reazione permettendo l'accesso a prodotti di riduzione di tipo diverso.

I limiti e le potenzialità di questa nuova metodologia verranno opportunamente presentati e discussi.

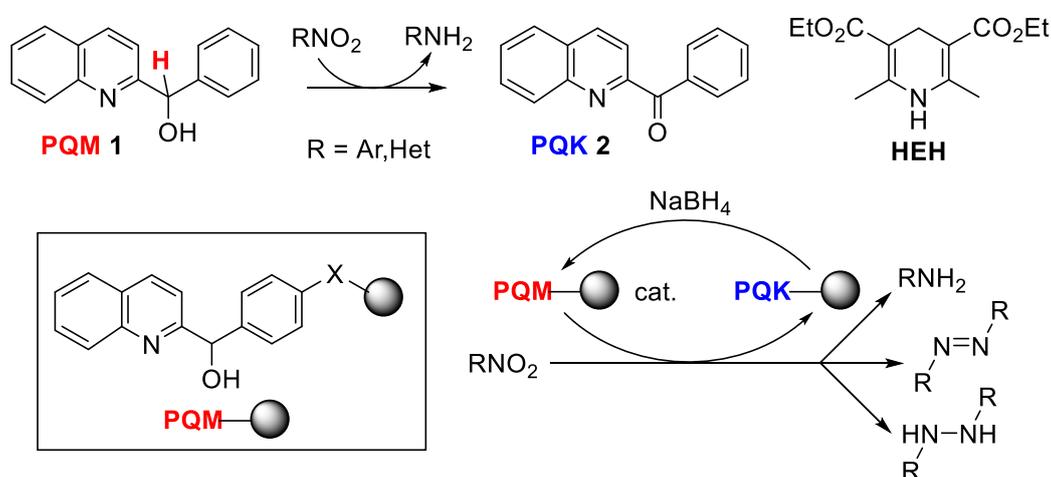


Figura 3. Impiego di 2-chinolil-metanoli come donatori di idrogeno per la riduzione di nitroareni.

## References:

<sup>1</sup> (a) Giomi, D.; Alfini, R.; Brandi, A. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 6977-6979. (b) Giomi, D.; Alfini, R.; Brandi, A. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 167-172. (c) Giomi, D.; Alfini, R.; Ceccarelli, J.; Salvini, A.; Brandi, A. *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 5584-5589.

<sup>2</sup> Giomi, D.; Ceccarelli, J.; Salvini, A.; Brandi, A. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 10511-10515.

O4

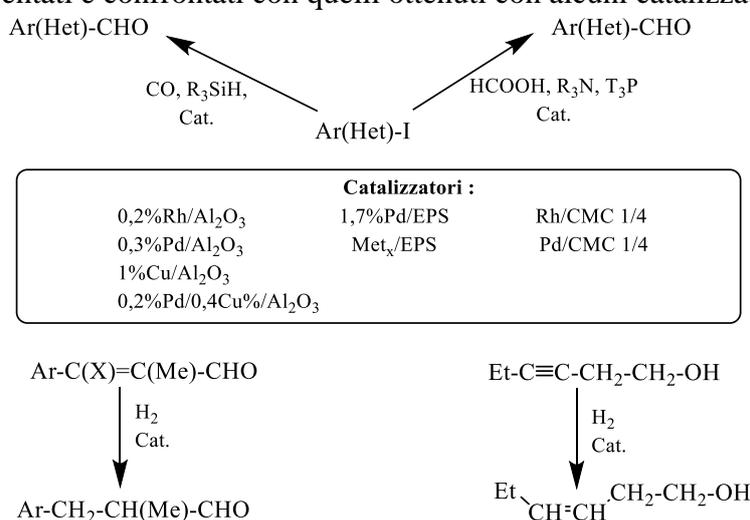
Catalizzatori mono e polimetallici innovativi e loro uso per la sintesi di fragranze

<sup>1</sup>Oreste Piccolo e <sup>2</sup>Stefano Paganelli

<sup>1</sup>Studio di Consulenza scientifica, Via Bornò 5, 23896 Sirtori (LC);

<sup>2</sup>Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, via Torino 155, 30172 Venezia Mestre, Italy  
(oreste.piccolo@scsop.it)

In questi ultimi anni sono state da noi preparate diverse tipologie di catalizzatori a basso contenuto di metallo: a) mono o bimetallici su allumina contenenti Rh, Pd e/o Cu; b) mono e polimetallici, inglobati in matrici polisaccaridiche commerciali o biogenerate da microorganismi, ottenuti dai corrispondenti sali o recuperati da marmitte catalitiche esauste. Questi catalizzatori preparati facilmente si sono mostrati molto attivi e riciclabili in diverse reazioni chemo- e regio-selettive di idrogenazione e di carbonilazione e sono stati applicati con successo nella sintesi di fragranze commercialmente importanti (**Figura 1**).<sup>1-5</sup> I risultati più significativi saranno presentati e confrontati con quelli ottenuti con alcuni catalizzatori commerciali.



**Figura 1**

**Ringraziamenti:** si ringraziano Nicolò Bosello, Davide Pollon e Luca Cattazzo per il loro contributo alla sintesi dei catalizzatori e all'esecuzione delle prove sperimentali.

**Referenze:**

<sup>1</sup> Stefano Paganelli, Alessio Angi, Nicolò Pajer, Oreste Piccolo. *A Smart Heterogeneous Catalyst for Efficient, Chemo- and Stereoselective Hydrogenation of 3-Hexyn-1-ol*, *Catalysts* **2021**, *11*, 14-22.

<sup>2</sup> Stefano Paganelli, Riccardo Tassini, Oreste Piccolo. *Sustainable synthesis of aryl and heteroaryl aldehydes*, inviato per la pubblicazione

<sup>3</sup> Nicolò Bosello, Tesi Magistrale, Università Ca'Foscari (relatori Stefano Paganelli, Oreste Piccolo), Anno accademico 2020-2021, risultati non pubblicati.

<sup>4</sup> Davide Pollon, Tesi Magistrale, Università Ca'Foscari (relatori Stefano Paganelli, Oreste Piccolo), Anno accademico 2019-2020, risultati non pubblicati.

<sup>5</sup> Luca Cattazzo, Tesi Magistrale, Università Ca'Foscari (relatori Stefano Paganelli, Oreste Piccolo), Anno accademico 2020-2021, risultati non pubblicati.

O5

**Valorizzazione di alchil levulinati a  $\gamma$ -valerolattone mediante processi di H-transfer in continuo, in fase vapore**

<sup>1</sup>Tommaso Tabanelli, <sup>1</sup>Ludovica Conte, <sup>1</sup>Riccardo Bacchiocchi, <sup>2</sup>Emilia Paone, <sup>1</sup>Nikolaos Dimitratos,  
<sup>2</sup>Francesco Mauriello, <sup>1</sup>Fabrizio Cavani

<sup>1</sup>Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", Università di Bologna, Viale del Risorgimento 4, 40136 Bologna, Italia

<sup>2</sup>Dipartimento DICEAM, Università Mediterranea di Reggio Calabria, Loc. Feo di Vito, 89122 Reggio Calabria, Italia

([tommaso.tabanelli@unibo.it](mailto:tommaso.tabanelli@unibo.it))

L'acido levulinico (LA) ed i suoi esteri (LE) sono importanti molecole polifunzionali ottenibili dalla componente cellulosa delle biomasse di seconda generazione. Questi possono essere ulteriormente trasformati in molecole a più alto valore aggiunto ad esempio tramite processi di idrogenazione. In questo modo è possibile ottenere il  $\gamma$ -valerolattone (GVL), utilizzabile sia come solvente innovativo (grazie alla bassa tossicità, buona stabilità chimica ed elevata temperatura di ebollizione) sia come additivo per carburanti.<sup>1</sup> Una strategia alternativa per la sintesi di GVL è rappresentata dall'H-transfer catalitico (CTH), in cui alcoli leggeri vengono utilizzati come agenti riducenti di substrati contenenti un gruppo carbonilico (come LA/LE) attraverso il meccanismo Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV). Questa reazione è stata investigata in letteratura ma solo in fase liquida, in particolare utilizzando reattori batch ed alcoli secondari (es. 2-propanolo) come agenti riducenti, operando a temperature superiori ai 200°C e quindi ad elevate pressioni autogene.<sup>2</sup> Al fine di risolvere questi problemi, abbiamo recentemente proposto la possibilità di effettuare la reazione di CTH degli alchil levulinati con etanolo (e/o bioetanolo) in un reattore operante in continuo, in fase vapore, utilizzando ZrO<sub>2</sub> tetragonale come catalizzatore. In questo modo è stato possibile effettuare reazioni a 250°C a pressione atmosferica, ottenendo una conversione completa di metil levulinato (ML) e rese in GVL di circa il 70%.<sup>3,4</sup> Sfortunatamente, la ZrO<sub>2</sub> subisce una progressiva disattivazione durante la reazione, a causa della deposizione di composti carboniosi pesanti sui siti acidi di Lewis, favorendo così le reazioni parassite di alcolisi e transesterificazione. La velocità di disattivazione è fortemente influenzata dalla proprietà acido-base superficiali del catalizzatore. Ad esempio, la ZrO<sub>2</sub> monoclina, è molto più attiva nel catalizzare le reazioni di oligomerizzazione dei lattoni insaturi ottenuti come intermedi di reazione, disattivando molto più velocemente. Abbiamo altresì dimostrato come sia possibile rigenerare efficacemente il catalizzatore *in-situ*, alimentando aria a 400°C.

Infine, il catalizzatore è stato ulteriormente migliorato sintetizzando ossidi metallici misti (es. Zr/Ti/O) con l'obiettivo di promuovere sia l'attività catalitica che la stabilità del materiale. In questo modo siamo stati in grado di ottenere una produzione molto più stabile ed efficiente sia di GVL che di esteri C5 (etil pentenoati e pentanoati) in continuo, in fase vapore, utilizzando etanolo come agente riducente.

---

**References:**

<sup>1</sup> Dutta S. et al. *Chem. Eng. J.* **2019**, 372, 992-1006.

<sup>2</sup> Komanoya T. et al. *J. Phys. Chem.*, **2015**, 119 (47), 26540-26546.

<sup>3</sup> Tabanelli T. et al. *ACS Sust. Chem. Eng.* **2019**, 7, 9937-9947.

<sup>4</sup> Vasquez P. B. et al. *ACS Sust. Chem. Eng.* **2019**, 7, 8317-8330

**O6**

**Approcci sintetici sostenibili per la valorizzazione di fenoli**

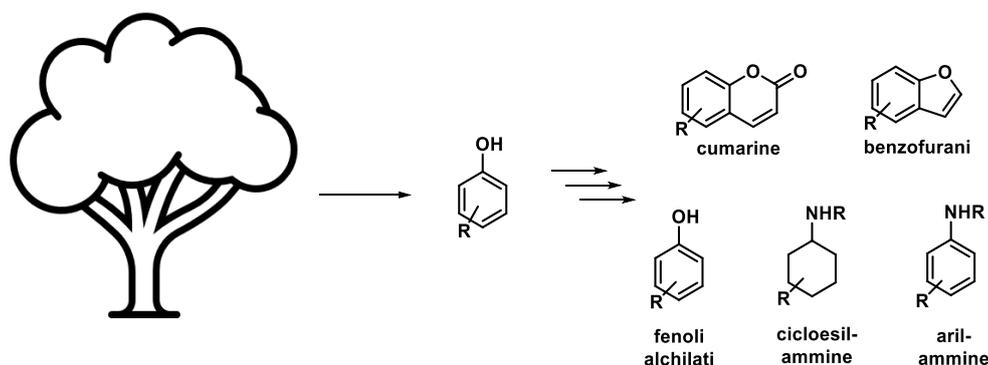
<sup>1</sup>L. Vaccaro, <sup>1</sup>F. Valentini, <sup>1</sup>G. Brufani, <sup>1</sup>B. Di Erasmo

<sup>1</sup> *Laboratory of Green S.O.C. – Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie, Università degli Studi di Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123 – Perugia – Italia*

*web: greensoc.chm.unipg.it*

*benedetta.dierasmo@studenti.unipg.it*

La valorizzazione dei fenoli a dare composti ad alto valore aggiunto gioca un ruolo chiave nella decarbonizzazione della produzione industriale. Infatti, i fenoli, considerati per molto tempo uno scarto della lavorazione della biomassa, possono essere ottenuti dalla depolimerizzazione controllata della lignina in presenza di una fonte di idrogeno. Questo li rende dei composti rinnovabili e una valida alternativa ai derivati da fonti fossili.<sup>1,2</sup> Perciò, l'implementazione di nuove vie sintetiche per la sintesi di prodotti di chimica fine e di intermedi chiave dall'*upgrading* dei fenoli sta, oggi, acquisendo molta attenzione sia industrialmente che accademicamente. In questo contesto si inserisce il nostro lavoro volto allo sviluppo di processi sostenibili per la valorizzazione dei fenoli.<sup>3,4,5</sup> L'obiettivo è quello di minimizzare i rifiuti sfruttando protocolli con un'elevata efficienza, regioselettività, *atom-* e *step-economy* utilizzando substrati non pre-funzionalizzati. Inoltre, in linea con i dodici principi della *Green Chemistry*, il nostro approccio mira alla progettazione e all'utilizzo di catalizzatori eterogenei, che possano essere facilmente recuperati e riutilizzati, sfruttando mezzi di reazione sicuri e tecnologie che permettano di massimizzare l'efficienza energetica, come la chimica in flusso.



**Figura 4.** Possibili prodotti ad alto valore aggiunto derivanti dalla valorizzazione di unità fenoliche prodotte dalla lignina.

**Acknowledgements.**

L'Università degli Studi di Perugia e il MUR ringraziano per il supporto finanziario il progetto AMIS mediante il programma "Dipartimenti di Eccellenza 2018-2022".

**References:**

- Valentini, F.; Kozell, V.; Petrucci, C.; Marrocchi, A.; Gu, Y.; Gelman, D.; Vaccaro, L. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 2646-2664  
<sup>2</sup> Valentini, F.; Marrocchi, A.; Vaccaro, L. *Adv. Energy Mater.* **2022**, 2103362  
<sup>3</sup> Valentini, F.; Santillo, N.; Petrucci, C.; Lanari, D.; Petricci, E.; Taddei, M.; Vaccaro, L. *ChemCatChem* **2018**, *10*(6), 1277-1281  
<sup>4</sup> Trombettoni, V.; Ferlin, F.; Valentini, F.; Campana, F.; Silveti, M.; Vaccaro, L. *Mol. Catal.*, **2021**, *509*, 111613.  
<sup>5</sup> Jumde, V. R.; Petricci, E.; Petrucci, C.; Santillo, N.; Taddei, M.; Vaccaro, L. *Org. Lett.*, **2015**, *17*, 3990-3993.

## O7

## Sintesi sostenibile di isonitrili in un mezzo micellare acquoso

Francesca Brunelli, Gian Cesare Tron

<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze del Farmaco, Università del Piemonte Orientale, Largo Donegani 2, 28100 Novara (francesca.brunelli@uniupo.it)

L'isonitrile è un gruppo funzionale estremamente affascinante grazie alla sua reattività camaleontica.<sup>1</sup> Negli anni passati è stato ampiamente utilizzato come reagente chimico, fondamentale nelle reazioni multicomponente, e come ligando nella chimica organometallica. Ad oggi, sono state riportate numerose metodologie sintetiche per la sua preparazione. La più versatile rimane quella che comporta la disidratazione delle *N*-formammidi. Sfortunatamente, il metodo migliore in termini di resa e applicabilità si basa su un protocollo sintetico non ecologicamente responsabile, che impiega ossicloruro di fosforo e un eccesso di una base azotata (es. trietilammina) in diclorometano, lavorando a basse temperature.<sup>2</sup> La nostra recente scoperta riguardo la stabilità metabolica di alcuni isonitrili,<sup>3</sup> ci ha fatto ipotizzare il loro uso come gruppi farmacoforici innovativi<sup>4</sup> e, oltre a portarci ad avviare dei progetti specifici di *drug discovery*, ci ha spinto nell'individuare una nuova e versatile metodologia *green* per la loro preparazione, attraverso una sintesi "in acqua" utilizzando la strategia micellare.<sup>5</sup> In questa comunicazione verrà quindi riportata la scoperta di una sintesi sostenibile di isonitrili, caratterizzata da un valore di *E-factor* compreso tra 2 e 11, tramite disidratazione di *N*-formammidi in un ambiente acquoso micellare, a temperatura ambiente, utilizzando bicarbonato di sodio e *p*-tosil cloruro. La metodologia è applicabile ad isonitrili alifatici primari, secondari e terziari e a isonitrili aromatici contenenti gruppi elettron donatori. Questa metodica ha il vantaggio di non utilizzare solventi organici né reattivi pericolosi; inoltre, la fase acquosa micellare può essere riutilizzata diverse volte. È anche possibile far reagire l'isonitrile sintetizzato senza isolarlo: sono state infatti condotte le reazioni multicomponente di Passerini e di Ugi tramite una procedura *one-pot*.

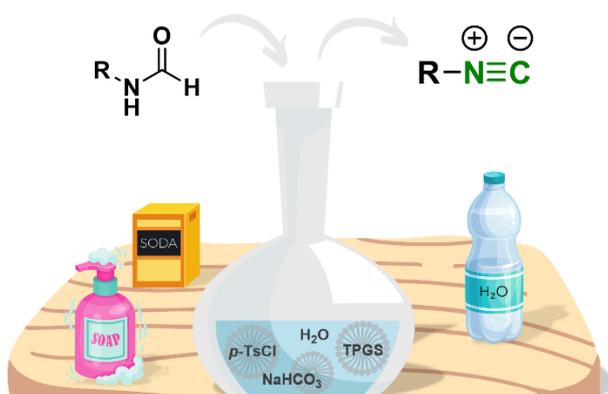


Figura 5. Disidratazione di *N*-formammidi a isonitrili in ambiente acquoso micellare

## References:

- Ugi, I. *Isonitrile Chemistry*, 1st ed.; Academic Press.: New York, **1971**; Vol. 20.  
<sup>2</sup> a) Ugi, I.; Meyr, R. *Angew. Chem.* **1958**, 702-703; b) Obrechth, R.; Herrmann, R.; Ugi, I. *Synthesis* **1985**, 400-402.  
<sup>3</sup> Galli, U.; Tron, G. C.; Purgè, B.; Grosa, G.; Aprile, S. *Chem. Res. Toxicol.* **2020**, 33, 955–966  
<sup>4</sup> Massarotti, A.; Brunelli, F.; Aprile, S.; Giustiniano, M.; Tron G.C. *Chem. Rev.* **2021**, 121, 10742-10788.  
<sup>5</sup> Lipshutz B. H. *Synlett* **2021**, 32, 1588-1605

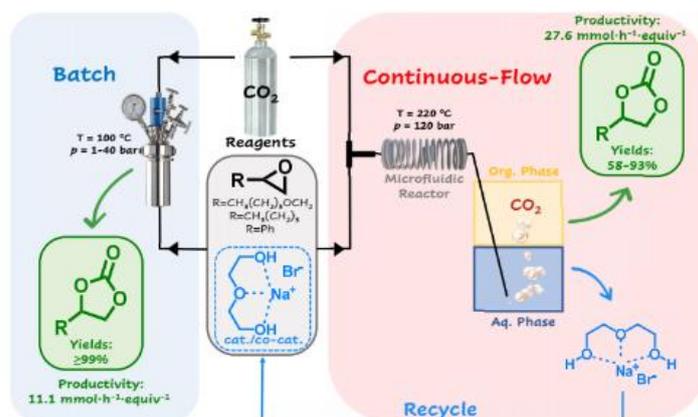
## O8

Inserzione di CO<sub>2</sub> su epossidi terminali in flusso continuo catalizzata da DEG/NaBr<sup>1</sup>Davide Rigo, <sup>1</sup>Roberto Calmanti, <sup>1</sup>Alvise Perosa, <sup>1</sup>Maurizio Selva, <sup>1</sup>Giulia Fiorani<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, Via Torino 155, 30172 Mestre-Venezia, Italia.

(giulia.fiorani@unive.it)

In questo studio è stata messa a punto una metodologia di preparazione di carbonati organici ciclici (COCs) mediante reazioni di inserzione di CO<sub>2</sub> su epossidi terminali (stirene ossido, 1,2-epossiesano e butil glicidil etere), in presenza una miscela catalitica omogenea composta da NaBr come nucleofilo e glicol etilenico (DEG) come solvente e attivante, grazie alle proprietà di coordinazione di specie cationiche. Le condizioni di reazione sono state inizialmente ottimizzate in condizioni *batch*, osservando formazione quantitativa dei corrispondenti COCs a T = 100 °C, p<sup>0</sup>(CO<sub>2</sub>) = 1-40 bar e t = 3 h. Il protocollo di reazione è stato quindi esteso al flusso continuo (CF), effettuando la reazione in reattori microfluidici in acciaio con capacità variabile compresa tra 7.85·10<sup>-2</sup> to 0.157 cm<sup>3</sup> ed ottimizzando i parametri di reazione (T, p(CO<sub>2</sub>), quantità di catalizzatore e velocità di flusso). Nonostante le condizioni ottimizzate in CF fossero T = 220 °C e p(CO<sub>2</sub>) = 120 bar, effettuando le reazioni di inserzione di CO<sub>2</sub> in CF è stato osservato un aumento di produttività: ad esempio, impiegando l'1,2-epossiesano, il COC corrispondente, 4-butil-1,3-diossolan-2-one è stato sintetizzato con una produttività di 27.6 mmol h<sup>-1</sup> equiv<sup>-1</sup>, 2.5 volte più elevata rispetto alle condizioni *batch*. Inoltre è stata ottimizzata una procedura di estrazione semi-continua per recuperare selettivamente il sistema catalitico, che ha permesso di riutilizzare la miscela NaBr/DEG per almeno 4 volte senza osservare perdita di attività catalitica.

1



**Figura 6.** Inserzione di CO<sub>2</sub> su epossidi terminali in flusso continuo catalizzata da DEG/NaBr.

## References:

D. Rigo, R. Calmanti, A. Perosa, M. Selva, G. Fiorani, *ChemCatChem*, **2021**, *13*, 2005-2016.

## O9

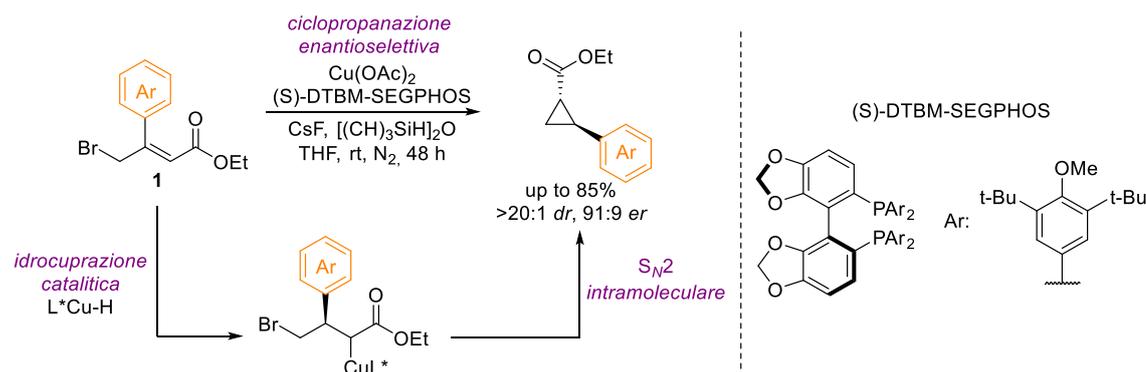
## Sintesi enantioselettiva di ciclopropani catalizzata da rame-idruro

G. Lonardi,<sup>1</sup>C. De Faveri,<sup>2</sup>M. Stivanello, M. Orlandi, G. Licini.<sup>1</sup>Università degli Studi di Padova, Dipartimento di Scienze Chimiche, via Marzolo 1, 35131, Padova, Italia<sup>2</sup>Lundbeck Pharmaceutical Italy S.p.A, Quarta strada 2, 35129, Padova, Italy  
(giovanni.lonardi@phd.unipd.it)

I ciclopropani chirali sono intermedi chiave nella sintesi di diverse molecole bioattive quali composti farmaceutici e agrochimici. La sintesi stereoselettiva di questi composti solitamente avviene tramite ciclopropanazione di alcheni con diazocomposti catalizzata da metalli di transizione.<sup>1</sup> Nonostante sia consolidato, questo metodo soffre di diverse limitazioni per quanto concerne sicurezza e generalità.

L'alchilazione intramolecolare di enolati rappresenta un'alternativa sintetica che però è difficile da rendere enantioselettiva. Il nostro gruppo si è quindi chiesto se fosse possibile sfruttare questa strategia sintetica rendendola enantioselettiva mediante idrocuprazione di composti  $\alpha,\beta$ -insaturi- $\gamma$ -bromurati (**1**).

Qui viene data una risposta a questo quesito, presentando un nuovo metodo per la sintesi enantioselettiva di ciclopropani tramite idrocuprazione. Usando un sale di rame in presenza di fosfine chirali, una base e una fonte di idruri, siamo riusciti ad ottenere ciclopropani con rese fino al 85%, *dr* >20:1 (*trans*), ed *er* fino a 91:9. Il metodo descritto rappresenta un raro esempio di idroalchilazione di alcheni catalizzata da rame,<sup>2</sup> così mettendo le basi per uno approccio metodologico di interesse più ampio.



**Figura 7:** Ciclopropanazione mediante idrocuprazione catalitica enantioselettiva.

In questa comunicazione verrà illustrata l'ottimizzazione del processo (substrato, basi, riducenti, leganti chirali) ed i risultati preliminari dello studio del meccanismo di reazione.

**Ringraziamenti:** si ringrazia la Fondazione Cassa di Risparmio di Padova e Rovigo, Intesa Sanpaolo S.p.A, e UniSMART – Fondazione Università degli Studi di Padova e Lundbeck Pharmaceutical Italy SpA per il supporto economico (G.L. fellowship), e Riccardo Parolin per i risultati preliminari.

## References:

K.H. Chan, X. Guan, V.K.Y. Lo, C.M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2982–2987

<sup>2</sup> Y.M. Wang, N.C. Bruno, Á.L. Placeres, S. Zhu, S.L. Buchwald, *JACS* **2015**, *137*, 10524–10527.

## O10

## Sintesi organocatalizzata di Poli(idrossimetilfuroato) mediante polimerizzazione ad apertura di anello di oligoesteri ciclici derivanti da HMF

<sup>1</sup>D. Ragno, <sup>1</sup>G. Di Carmine, <sup>2</sup>M. Vannini, <sup>3</sup>O. Bortolini, <sup>1</sup>M. Bottin, <sup>1</sup>S. Toldo, <sup>4</sup>S. Buoso, <sup>1</sup>M. Bertoldo, <sup>1</sup>A. Massi

<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze Chimiche, Farmaceutiche ed Agrarie, Università degli Studi di Ferrara, Italia

<sup>2</sup>Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali, Università degli Studi di Bologna, Italia

<sup>3</sup>Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e della Prevenzione, Università degli Studi di Ferrara, Italia

<sup>4</sup>Instituto per la Sintesi Organica e Fotoreattività, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Bologna, Italia  
([daniele.ragno@unife.it](mailto:daniele.ragno@unife.it))

Nel presente lavoro è stata sviluppata una strategia di sintesi organocatalizzata di oligoesteri macrociclici  $c(\text{HMF})_n$ , promossa da carbeni N-eterociclici (NHC).<sup>1</sup> A questo primo stadio è seguita polimerizzazione ad apertura di anello (ED-ROP)<sup>2</sup> con produzione di Poli(idrossimetilfuroato) (PHMF), polimero *biobased* a struttura furanica. I macrocicli sono stati ottenuti direttamente dal *platform chemical* HMF (resa 77%) in condizioni di elevata diluizione mentre il processo di polimerizzazione è stato condotto a 160 °C, impiegando TBD/*n*-ottanolo come catalizzatore/iniziatore (1:1), in presenza di antiossidanti commerciali per inibire reazioni collaterali degradative. PHMF è stato ottenuto come solido bianco con peso molecolare medio numerale ( $M_n$ ) fino a 48600 g mol<sup>-1</sup> e grado di dispersione compreso tra 1.5 e 1.9 (analisi NMR e GPC). Il comportamento termico del poliestere è stato studiato mediante analisi TGA e DSC, osservando una buona stabilità termica (temperatura di degradazione ~310°C) e una struttura semicristallina, con temperatura di fusione superiore a 160 °C in seguito ad evaporazione da solvente. Alla luce di ciò, PHMF si presenta come un materiale altamente promettente, processabile in maniera analogia ad altri poliesteri commerciali.<sup>3</sup>



Figura 8: Ciclopropanazione mediante idrocuprazione catalitica enantioselectiva.

## References:

<sup>1</sup> Ragno, D.; Di Carmine, G.; Brandolese, A.; Bortolini, O.; Giovannini, P. P.; Fantin, G.; Bertoldo, M.; Massi, A. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 14701-14710.

<sup>2</sup> Hodge, P. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2278-2312.

<sup>3</sup> Ragno, D.; Di Carmine, G.; Vannini, M.; Bortolini, O.; Perrone, D.; Buoso, S.; Bertoldo, M.; Massi, A. *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 1350-1358.

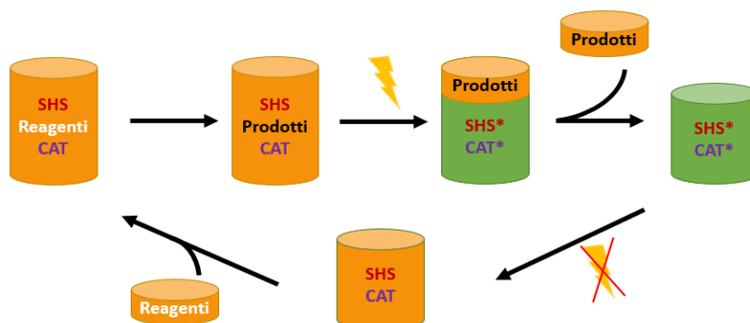
**O11**

**Studio di un sistema organocatalitico riciclabile basato su solventi switchable**

<sup>1</sup>R. Mastroddi, <sup>1</sup>E. Tagliavini

<sup>1</sup> Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician", Università di Bologna, Via F. Selmi 2, 40126 Bologna, Italia  
(roberta.mastroddi2@unibo.it)

Il bisogno crescente di sostanze enantiopure nei diversi settori industriali e la maggiore sensibilità verso le problematiche ambientali hanno portato allo sviluppo di processi chimici più sostenibili e tra questi all'affermazione dell'organocatalisi in sintesi organica. Attraverso gli organocatalizzatori, è infatti possibile condurre sintesi stereoselettive evitando l'utilizzo di sostanze tossiche, inquinanti o costose, in accordo con i principi della Green Chemistry<sup>1</sup>. Non altrettanto sostenibile è però l'utilizzo massiccio dei solventi che molti sistemi organocatalitici richiedono, non solo come mezzo di reazione, ma specialmente nelle fasi di work-up e di purificazione. Uno degli aspetti critici risiede, infatti, nella necessità di utilizzare specifici solventi nei vari step sintetici; per superare questo limite, sono state sviluppate sostanze in grado di modificare reversibilmente le proprie caratteristiche, in particolare la polarità e l'idrofilicità, in seguito all'applicazione di uno stimolo esterno. Esempi di questo tipo di sistemi sono gli „switchable hydrophilicity solvent - SHS”, tra i quali miscele di ammine terziarie e acqua<sup>2</sup>. Lo scopo di questo lavoro di ricerca è quello di studiare un sistema facilmente riciclabile costituito da SHS come solventi e derivati della prolina come organocatalizzatori (**Figura 1**) al fine di condurre trasformazioni organiche stereocontrollate (reazioni di condensazione aldolica, addizioni di Michael, ecc).



**Figura 9.** Schema relativo all'utilizzo e al riciclo di un Sistema organocatalitico basato su SHS.

**References:**

MacMillan D.W.C. Nature **2008**, 455, 304-308.

<sup>2</sup> Adhikari, B.; Orme, C.J.; Jones, M.G.; Wendt, D.S.; Mines, G.L.; Wilson, A.D. Journal of Membrane Science **2019** 583, 258

O12

Sustainable chemistry for greening peptide synthesis

<sup>1</sup>Alessandra Tolomelli, <sup>1</sup>Walter Cabri, <sup>1</sup>Lucia Ferrazzano

<sup>1</sup> Department of Chemistry “Giacomo Ciamician”, Via Selmi 2, 40128 Bologna (Italy)  
([lucia.ferrazzano4@unibo.it](mailto:lucia.ferrazzano4@unibo.it))

Due to the increasing demand from the chemical and pharmaceutical markets for chemically synthesized peptide therapeutics, great attention has been paid to the use of greener solvents for their synthesis. Market studies estimated a global growth of the peptide segment from 29 to 48 billion \$ in 2019-2025.<sup>12</sup> Renaissance of peptide therapeutics has occurred in the last few years, with nowadays about 70 therapeutic peptides launched on the market.<sup>13</sup> From a synthetic point of view, in pharmaceutical industry the solvents represent the main waste of a chemical process playing a key role in the toxicity of the overall process, used as medium in which the reactions occur.<sup>14</sup>

The production of peptides is mainly performed by solid-phase synthesis (SPPS), which gives access to long sequences with pharmaceutical purity grades and good yields. On the other hand, SPPS is characterized by large volumes of solvents, mainly DMF or NMP, with dramatic impact on both atom economy and production green metrics.<sup>15</sup> In this context, we recently contributed to the identification of alternative solvents aimed at improving the environmental health and safety profile of these protocols.<sup>16</sup> In order to include green solvents that have been excluded from the previous studies, we tested mixtures of solvents showing efficient properties as swelling agents and solubilization media. We reported studies on the replacement of DMF in solid-phase peptide synthesis with binary mixtures of green solvents (GM-SPPS), obtained by mixing Cyrene™ (Cyr), Sulfolane (Sul), Anisole (An), N-octylpyrrolidone (NOP) with Dimethyl or Diethyl carbonate (DMC/DEC), evaluating their efficiency in terms of swelling of the resins, coupling, deprotection and washings processes and applying the best performing protocols to the synthesis of model peptides (Aib-enkephalin and Aib-ACP) and of a pharmaceutical grade peptide (Octreotide). In addition, green bases for Fmoc-deprotection have been explored as well, introducing DEAPA in NOP or NOP/DMC as green alternative to piperidine.<sup>17</sup>

**Acknowledgements.**

Fresenius Kabi and Fondazione CarisBo for financial support.

---

**References:**

<sup>12</sup> Mordor Intelligence Forecast **2002**.

<sup>13</sup> De la Torre, B.G.; Albericio, F. *Molecules* **2020**, *25*, 2293-2295; Cabri, W. et al, *Front. Mol. Biosci.* **2021**, *8*, 697586.

<sup>14</sup> Constable, D.J. et al, *Org. Process Res. Dev.* **2007**, *11*, 133-137; Ferrazzano, L. et al, *Green Chem.* **2022**, *24*, 975-1020

<sup>15</sup> Bryan, M.C. et al, *Green Chem.* **2018**, *20*, 5082-5103.

<sup>16</sup> Ferrazzano, L. et al, *ACS Sust.Chem. Eng.* **2019**, *7*, 12867-12877; Martelli, G. et al, *Green Chem.* **2021**, *23*, 4095-4106.

<sup>17</sup> Martelli, G. et al, *Green Chem.* **2021**, *23*, 8096-8107.

## O13

### Sintesi di L-teanina catalizzata da $\gamma$ -glutamyl transferasi da *B. subtilis* immobilizzata: ottimizzazione del processo e green metrics

<sup>1</sup>Marina S. Robescu, <sup>2</sup>Andrés R. Alcántara, <sup>3</sup>Cinzia Calvio, <sup>4</sup>Carlo F. Morelli, <sup>4</sup>Giovanna Speranza, <sup>1</sup>Daniela Ubiali, <sup>1</sup>Teodora Bavaro

<sup>1</sup>Università degli Studi di Pavia, viale Taramelli 12, Pavia, Italia

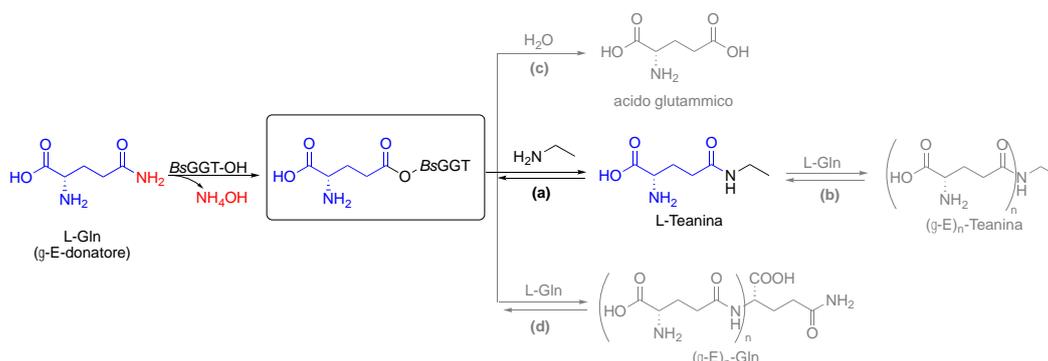
<sup>2</sup>Università Complutense di Madrid, Plaza de Ramon y Cajal s/n, Madrid, Spagna

<sup>3</sup>Università degli Studi di Pavia, via Ferrata 1, Pavia, Italia

<sup>4</sup>Università degli Studi di Milano, via Golgi 19, Milano, Italia

(marinasimona.robescu@unipv.it)

La L-teanina ( $\gamma$ -glutamyl etilamide; L-Tea) è un aminoacido non naturale presente nel tè verde: riconosciuta dalla *Food and Drug Administration* come GRAS (*Generally Regarded as Safe*). L-Tea è contenuta sia in prodotti nutraceutici utilizzati contro stress e ansia o come *cognitive enhancers*, sia in prodotti ad uso alimentare per le sue proprietà *umami*<sup>1</sup>. L-Tea può essere ottenuta per estrazione dalle foglie di tè, oppure per sintesi (chimica o enzimatica).  $\gamma$ -Glutamyl-derivati come L-Tea possono essere sintetizzati enzimaticamente dalle  $\gamma$ -glutamyl transferasi (GGT, E.C. 2.3.2.2); questi enzimi catalizzano il trasferimento del residuo  $\gamma$ -glutamilico ( $\gamma$ -E) della glutammina (Gln) al gruppo amminico dell'accettore (Schema 1a)<sup>2</sup>. La reazione principale, tuttavia, è in competizione sia con l'idrolisi e l'autotranspeptidazione del donatore (Schema 1c e 1d) sia con la poliglutamilazione del prodotto desiderato (Schema 1b).



**Schema 1.** Sintesi di L-Tea catalizzata da GGT da *Bacillus subtilis* (*BsGGT*) (a). Nello schema sono riportate le possibili reazioni secondarie: idrolisi del donatore L-Gln a L-acido glutammico (c) e autotranspeptidazione di L-Gln a poli- $\gamma$ -E-Gln (d). Una volta formato, il prodotto desiderato può accettare altri residui  $\gamma$ -E formando un composto poliglutamitato (b).

Dopo uno studio accurato dei parametri della reazione (rapporto donatore/accettore, pH, unità enzimatiche, tempo), la biotrasformazione è stata effettuata semplicemente miscelando i reagenti (L-Gln ed etilammina) in acqua, a 25 °C, in presenza di GGT da *Bacillus subtilis* immobilizzata covalentemente su gliossil-agarosio, senza la necessità di tamponi o altri additivi. Nelle condizioni ottimizzate (donatore/accettore 1:8, pH 11.6, 0.5 UI/mL, 6 ore), L-Tea è stata ottenuta con una resa isolata del 93% (485 mg) e una purezza >99%. Al termine della reazione, il biocatalizzatore immobilizzato è stato separato dalla miscela di reazione mediante filtrazione, la soluzione è stata distillata a pressione ridotta per eliminare l'etilammina in eccesso e liofilizzata. A differenza dell'enzima non immobilizzato, che viene inattivato immediatamente nelle condizioni operative, l'enzima immobilizzato recuperato dalla reazione è stato riutilizzato con successo per 4 cicli di reazione consecutivi ed è risultato stabile anche in conservazione (~ 100% di attività residua dopo 10 mesi a 4 °C). L'E-factor (*Environmental factor*,  $g_{waste}/g_{prodotto}$ ) associato alla reazione è risultato pari a 45.9, considerando come waste il solvente, il catalizzatore e i sottoprodotti. Va sottolineato, tuttavia, che il catalizzatore non rappresenta

#### References:

<sup>1</sup> Sharma, E.; Joshi, R.; Gulati, A. *Food Chem.* **2018**, *242*, 601-610.

<sup>2</sup> Saini, M.; Kashyap, A.; Bindal, S.; Saini, K.; Gupta, R. *Front. Microbiol.* **2021**, *12*, 641251.

## *Comunicazioni Orali - Sessione III* – **Green Pharmaceuticals**

un vero e proprio scarto perché viene recuperato e riutilizzato e che l'unico solvente è l'acqua. Nella presentazione verranno discussi i dati di *greenness assessment* della reazione enzimatica sviluppata rispetto ad altri processi (enzimatici e non-enzimatici) descritti in letteratura.

Questa nuova sintesi di L-Tea rappresenta un approccio semplice, rapido, scalabile e *green*.

### **Ringraziamenti**

Questo progetto (TailGluTran, ID 2016-741) è stato finanziato da Fondazione Cariplo.

O14

Microcapsule a base di lignosolfonati per il rilascio controllato di attivi

<sup>1</sup>Massimo Sgarzi, <sup>1</sup>Matteo Gigli, <sup>1</sup>Claudia Crestini

<sup>1</sup>Università Ca' Foscari Venezia, Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, via Torino 155,  
30172 Venezia Mestre  
(massimo.sgarzi@unive.it)

L'impiego diffuso di microplastiche non degradabili in un'ampia gamma di prodotti di uso quotidiano determina gravi problemi di inquinamento.<sup>ii</sup> Sono quindi urgentemente necessarie soluzioni più ecologiche. In questo contesto, l'uso della lignina, un polimero aromatico ampiamente disponibile, può rappresentare un'opzione valida. Grazie alla capacità di autoassemblaggio delle sue molecole, la lignina è una matrice ideale per la fabbricazione di nanostrutture.<sup>iii</sup> In questo studio sono state preparate microcapsule di lignosolfonato contenenti un nucleo di limonene, caratterizzate in termini dimensionali e chimico-fisici (Figura 1).<sup>iv</sup> Lo scopo principale è quello di chiarire le proprietà chiave che regolano il comportamento delle capsule in funzione del pH per poter ottenere un migliore controllo sulla cinetica di rilascio del carico. I risultati dimostrano che sia il peso molecolare che il contenuto di gruppi solfonati hanno un ruolo determinante. Sulla base di questi risultati, sono state seguite due strategie per modificare ulteriormente il comportamento delle capsule: (i) il frazionamento del lignosolfonato di partenza mediante estrazione con solvente e (ii) l'introduzione di un additivo specifico nella formulazione. Il primo approccio ha permesso di fabbricare capsule altamente resistenti sia in condizioni acide (pH 4) che alcaline (pH 12), mentre nel secondo caso la struttura chimica dell'additivo, il diestere diveratril sebacato, ha permesso di ottenere una rapida cinetica di rilascio, ottenendo valori superiori al 70% dopo 24 ore di incubazione a pH 4 e pH 12.

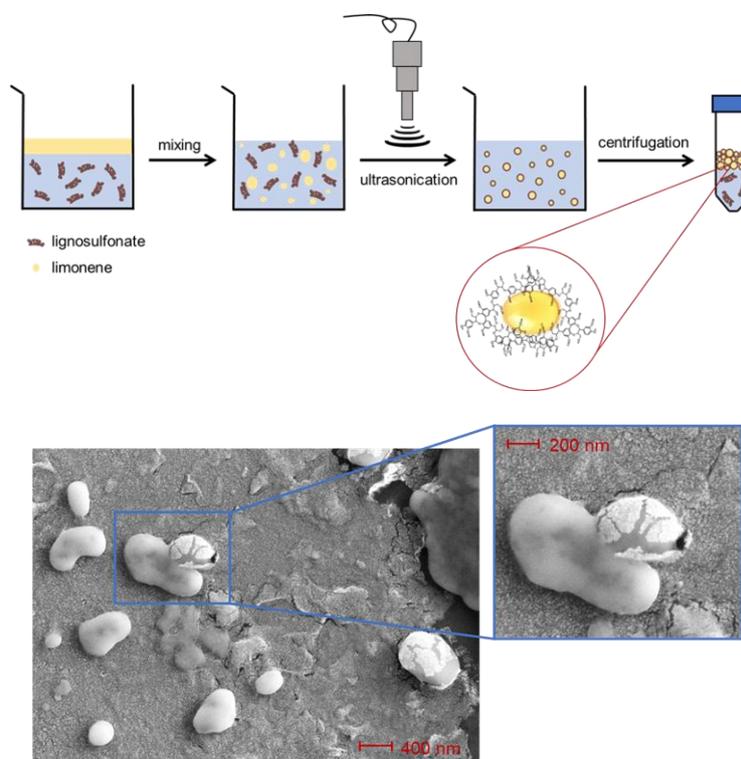


Figura 10. Preparazione e immagine FE-SEM delle microcapsule di lignosolfonato.

**Acknowledgements.** Fondi Primo Insediamento 2019, Università Ca' Foscari Venezia.

O15

Evolution of Green Chemistry approaches in the development of a new drug substance

<sup>1</sup>Mariano Stivanello, <sup>1</sup>Giuseppe Guercio.

<sup>1</sup>Lundbeck Pharmaceuticals Italy S.p.A, Quarta Strada, 2, 35129 Padova, Italy  
(guer@lundbeck.com)

Molti esempi industriali dimostrano che è possibile conciliare un approccio eco-sostenibile con gli interessi economici dell'azienda: quando si realizza questa sinergia, i risultati sono molto positivi e apprezzabili.

Una potenziale difficoltà è quantificare un processo verde per confrontare diversi processi e confermarne o meno il miglioramento in chiave “green”.

Questa comunicazione si concentrerà sull'evoluzione delle metriche verdi in Lundbeck Pharmaceuticals Italy partendo dai 12 principi qualitativi della Green Chemistry <sup>1</sup> al calcolo del PMI, prima metrica quantitativa, e del più recente Green Aspiration Level <sup>2</sup> per arrivare infine al calcolo del Carbon Footprint applicato ad un processo industriale sviluppato e scalato su scala industriale<sup>3</sup>.

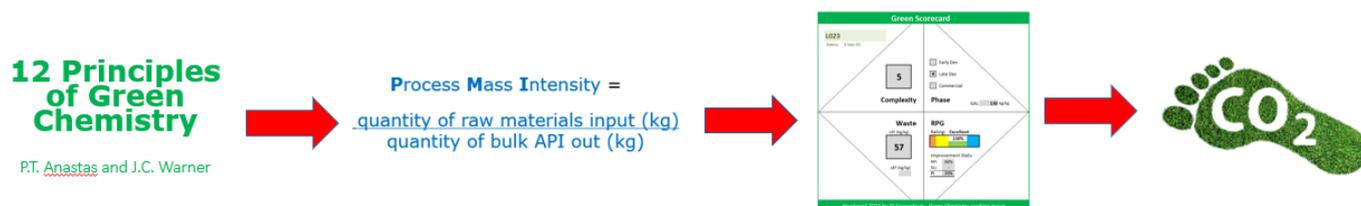


Figura 11. Evoluzione delle metriche “green”

References:

<sup>1</sup> P.T. Anastas and J.C. Warner, Green Chemistry: Theory and Practice, New York, NY Oxford University Press Inc., 1998.

<sup>2</sup> <https://iqconsortium.org/initiatives/projects/green-aspiration-level>

<sup>3</sup> Grice Cheryl; Grimm Kurt; Jones Todd; Guercio Giuseppe; Synthesis of a monoacylglycerol lipase inhibitor; Patent WO2021214550A1 • 2021-10-28 • H LUNDBECK AS [DK]

O16

Sviluppo di una via di sintesi ecosostenibile per l'ottenimento di una libreria di composti ad attività antitumorale

<sup>1</sup>Giacomo Rossino, <sup>1</sup>Roberta Listro, <sup>1</sup>Pasquale Linciano, <sup>1</sup>Marcello Di Giacomo, <sup>1</sup>Daniela Rossi, <sup>1</sup>Simona Collina.

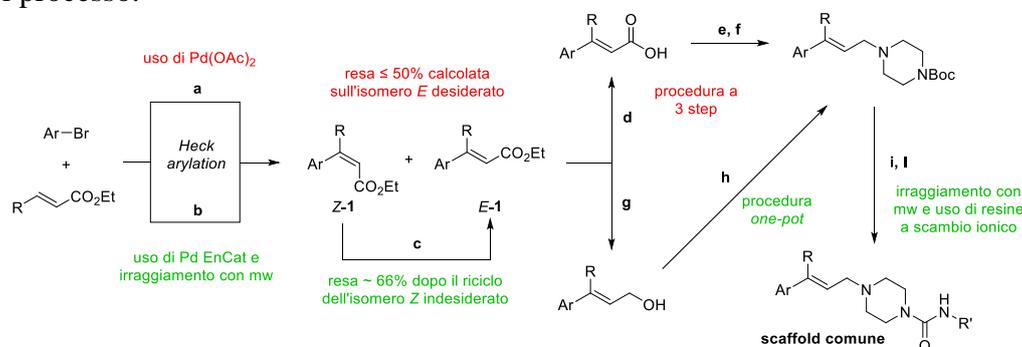
<sup>1</sup>Università degli Studi di Pavia, Dipartimento di Scienze del Farmaco, via Taramelli 12, Pavia, Italia.  
(giacomo.rossino@unipv.it)

Nell'ambito della ricerca di nuovi composti attivi contro tumori orfani e/o particolarmente aggressivi (come il glioblastoma e il mieloma multiplo), il nostro gruppo di ricerca ha recentemente identificato e brevettato una serie di composti, la cui struttura generale è riportata in Figura 1, dotati di una promettente attività citotossica contro diverse linee cellulari tumorali <sup>1</sup>.

Nell'ottica di sviluppare i composti con un processo ecosostenibile e di portarli alla sperimentazione preclinica, è stato adottato l'approccio *Biology-Oriented Synthesis* (BIOS) <sup>2</sup>, che è consistito nella selezione preliminare di opportuni sostituenti con cui decorare lo scaffold, sulla base dei requisiti suggeriti dai preliminari studi SAR (*Structure-Activity Relationship*).

Per la produzione di una libreria di molecole in grado di coprire lo spazio chimico biologicamente rilevante, essenziale per lo sviluppo farmaceutico, si è resa necessaria la messa a punto di una via di sintesi versatile ed efficiente, che consentisse di ampliare la serie originale e di decorare lo scaffold con sostituenti e funzioni diverse e appropriate per l'interazione con i bersagli molecolari, in modo da ampliare gli studi SAR e identificare i composti sviluppabili.

Come schematizzato nella Figura 1, ogni step della via di sintesi originale è stato rivisto al fine di limitare la produzione di scarti e ottimizzare l'uso di reagenti ed energia, con particolare attenzione alla *atom economy* e all'*E factor* del processo.



**Figura 12.** Sviluppo della nuova via di sintesi per l'ottenimento di una libreria di composti basati su uno scaffold comune.

Condizioni di reazione: (a) Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.05 equiv.), TEAC, AcONa, DMF, refluxo, 16h, 50%; (b) Pd EnCat, (0.01 equiv.), TEAC, AcONa, DMF, Δ (mw), 30min.; (c) I<sub>2</sub>, toluene, refluxo, 66%; (d) NaOH 3M, EtOH, 50 °C, 70%; (e) 1-Boc-piperazina, TBTU, Et<sub>3</sub>N, DMF, 0 °C - t.a., 16h, 45%; (f) LiAlH<sub>4</sub>, DCM, -10 °C, 54%; (g) LiAlH<sub>4</sub>, TMSCl, DCM, -10 °C, 75%; (h) 1-Boc-piperazina, PPh<sub>3</sub>, NBS, THF, -10 °C - t.a. 53%; (i) TFA, DCM, Δ (mw), 10min, 99%; (l) R'NCO, Et<sub>3</sub>N, DCM, t.a., 16h, 45%.

Brevemente, è stato implementato con successo l'uso del reattore a microonde (mw), riducendo i tempi di reazione, mentre per la purificazione di intermedi e prodotti è stato limitato l'uso della cromatografia su gel di silice, privilegiando l'uso di resine a scambio ionico, riciclabili. È stato utilizzato inoltre un catalizzatore a base di Palladio facile da rimuovere e riciclare, e, laddove possibile, sono stati recuperati e riutilizzati i prodotti secondari, riducendo così gli sprechi di reagenti.

**References:**

Collina, S.; Rossi, D.; Linciano, P.; Listro, R.; Rossino, G.; Peviani, M.; Rossi, S.; Vigani, B.; Cavaletti, G.A.; Miloso, M.; Malacrida, A. *Substituted vinyl piperazine-piperidine urea derivatives as anticancer agents*. EP21201359.3

<sup>2</sup> Karageorgis, G.; Waldmann, H. *Synthesis* **2019**, 51 (01), 55–66.

O17

## Tuning the Cu/SiO<sub>2</sub> wettability features for bio-derived platform molecules valorization

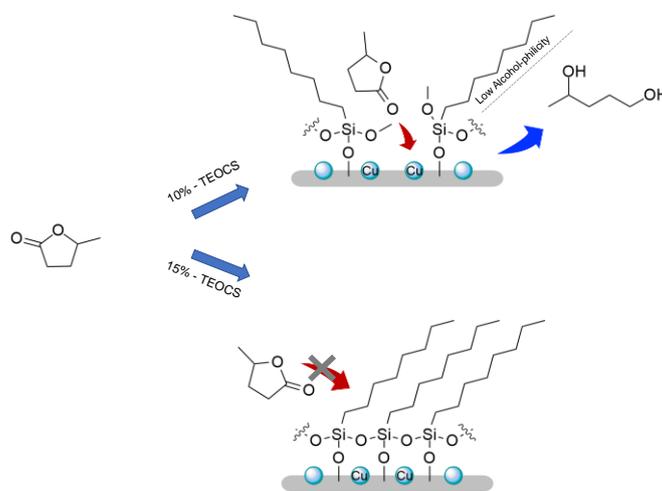
<sup>1,2</sup>Denise Cavuoto, <sup>2</sup>Nicoletta Ravasio, <sup>2</sup>Federica Zaccheria\*, <sup>3</sup>Marcello Marelli, <sup>1</sup>Giuseppe Cappelletti\*,  
<sup>1</sup>Sebastiano Campisi, and <sup>1</sup>Antonella Gervasini

<sup>1</sup>Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Milano, via C. Golgi 19, 20133 Milano

<sup>2</sup>CNR – SCITEC “G.Natta”, via C. Golgi 19, 20133 Milano

<sup>3</sup>CNR – SCITEC “G.Natta”, via G. Fantoli 16/15, I-20138 Milano  
(denise.cavuoto@unimi.it)

La progettazione di sistemi catalitici eterogenei per la valorizzazione di molecole derivanti da biomassa richiede una particolare attenzione data la loro complessità e varietà.<sup>1</sup> Infatti, il loro alto contenuto di gruppi ossigenati implica che la polarità della superficie del catalizzatore abbia un ruolo importante nel processo catalitico. In questo lavoro, è stato messo a punto un protocollo semplice e riproducibile per la modifica di catalizzatori Cu/SiO<sub>2</sub> con triossotilsilano con lo scopo di aumentare la resa dell'idrogenazione del  $\gamma$ -valerolattone (GVL) a dare 1,4-pentandiolo. I catalizzatori funzionalizzati sono stati testati nella reazione utilizzando il solvente green CPME e ottenendo un incremento della resa del diolo del 40% con una selettività del 98%. Infatti, si è osservata una riduzione dell'alcolfilia della superficie (diminuzione dell'angolo di contatto del 20%) e della capacità di adsorbimento di acqua (del 75% a p/p° = 0.5) per il campione funzionalizzato senza inficiare l'attività idrogenante e acida delle nanoparticelle di rame (confermata anche da titolazioni dei siti acidi con ammoniaca). Tuttavia, un eccessivo carico di gruppi silanici sulla superficie, si è rivelato svantaggioso per l'attività catalitica dovuta a una scarsa accessibilità del substrato GVL ai siti di rame (Figura 1).



**Figura 1.** Meccanismo proposto dell'idrogenazione del GVL a dare 1,4-PDO per i catalizzatori Cu/SiO<sub>2</sub> modificati con silani.

Questa ipotesi è stata confermata da analisi CP MAS NMR allo stato solido del <sup>29</sup>Si che ha mostrato una pronunciata reticolazione delle catene organosilaniche nel caso di campioni superiori al 10% di carico. A dimostrazione di ciò, sono anche stati registrati degli spettri IR dopo adsorbimento di piridina osservando una diminuzione di adsorbimento della molecola sonda per i campioni ad alto carico di organosilano.

### References:

<sup>1</sup> Gallezot, P. *ChemSusChem*. **2008**, *1*, 734-737.

## O18

## Riciclo di packaging poliaccoppiati attraverso protocolli sostenibili: applicazione di solventi e tensioattivi bio-based

<sup>1</sup>Walter Pitacco, <sup>1</sup>Chiara Samorì, <sup>1</sup>Emilio Catelli, <sup>1</sup>Thomas Colloricchio, <sup>1</sup>Chiara Gualandi, <sup>2</sup>Luciana Mantovani, <sup>3</sup>Alessio Mezzi, <sup>1</sup>Giorgia Sciutto, <sup>1</sup>Martina Vagnoni, <sup>1</sup>Paola Galletti

<sup>1</sup>Dipartimento di Chimica “Giacomo Ciamician”, Alma Mater Studiorum - Università di Bologna, 40126 Bologna

<sup>2</sup>Dipartimento di Scienze Chimiche, della Vita e della Sostenibilità Ambientale, Università di Parma, 43124 Parma

<sup>3</sup>Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati, Centro Nazionale delle Ricerche, 00015 Monterotondo Stazione  
(walter.pitacco2@unibo.it)

Il riciclo dei packaging poliaccoppiati è reso complesso dall'eterogeneità e dalla difficoltà di separazione degli strati che li compongono<sup>1</sup>. Tra questi materiali i cartoni asettici di tipo TetraPak sono estremamente diffusi e il residuo derivante dal riciclo del solo strato cellulosico effettuato in cartiere specializzate costituisce un rifiuto destinato all'incenerimento o alla discarica. Tale scarto è composto da tre strati accoppiati PE/Al/PE dove l'alluminio è circa il 25% in peso<sup>2</sup>. Questo lavoro ha portato allo sviluppo di protocolli sostenibili per la separazione e il recupero di PE e Al caratterizzati da elevata purezza e buona qualità. Si sono seguiti due approcci:

- 1) dissoluzione del PE con solventi bio-based (biodiesel e 2-methyl tetrahydrofuran) seguita dal recupero dell'alluminio mediante filtrazione;
- 2) separazione degli strati mediante tensioattivi a polarità modulabile costituiti da carbossilati bio-based a lunga catena recuperabili dalle soluzioni acquose mediante aggiunta di CO<sub>2</sub>

Nelle condizioni ottimizzate i metodi sviluppati permettono un elevato recupero delle materie prime (>99%), garantendo inoltre il riciclo degli additivi/solventi utilizzati. Nel primo caso, infatti, i solventi vengono recuperati e riutilizzati (>95%), mentre nel secondo caso sfruttando le caratteristiche dei tensioattivi con l'aggiunta di CO<sub>2</sub> viene recuperato il corrispondente acido carbossilico utilizzato per la preparazione del tensioattivo stesso (≈85%).

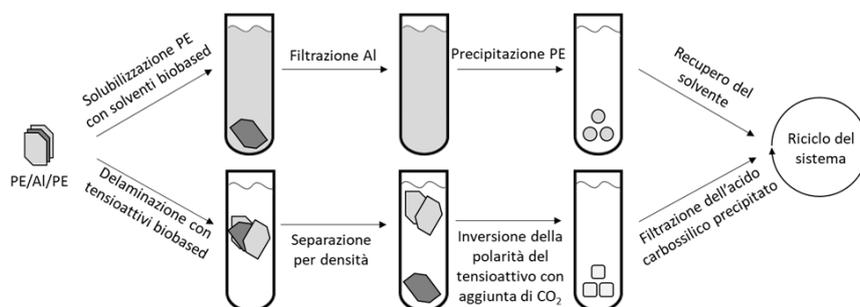


Figura 13. Schema dei protocolli sviluppati

Le proprietà termiche (DSC e TGA) e meccaniche (prove di trazione) del polimero recuperato dimostrano come il PE solubilizzato (protocollo 1) abbia le stesse caratteristiche indipendentemente dal solvente usato, mentre il PE delaminato (protocollo 2) presenti performance inferiori, probabilmente a causa della presenza di impurezze di alluminio. L'alluminio recuperato presenta in tutti i casi uno strato superficiale di ossido d'alluminio, confrontabile con il materiale di partenza, indicando quindi come i protocolli utilizzati non degradino l'alluminio. I risultati ottenuti dimostrano pertanto come i protocolli sviluppati siano metodi adatti ed efficaci per il riciclo dei materiali poliaccoppiati.

### References:

<sup>1</sup> Bauer, A.-S., Tacker, M., Uysal-Unalan, I., Cruz, R.M.S., Varzakas, T., Krauter, V., *Foods*, **2021**, 10, 2702.

<sup>2</sup> Georgiopolou, I., Pappa, G.D., Magoulas, K., *Resources, Conservation and Recycling*, **2021**, 165, 105268.

## O19

## Sintesi di 5-idrossindoli con Sali di Zn, Mg e Fe in Ciclopentil Metil Etere

<sup>1</sup>Andrea Beccu, <sup>1</sup>Silvia Gaspa, <sup>1</sup>Lidia De Luca, <sup>1,2</sup>Luisa Pisano, <sup>1,2</sup>Ugo Azzena, <sup>1,2</sup>Massimo Carraro, <sup>1,2</sup>Giuseppe Satta

<sup>1</sup> Dipartimento di Scienze Chimiche, Fisiche, Matematiche e Naturali, Università degli Studi di Sassari via Vienna 2, 07100 Sassari, Italy

<sup>2</sup> Consorzio Interuniversitario Reattività Chimica e Catalisi (CIRCC), Bari, Italy  
(g.satta@studenti.uniss.it)

L'anello indolico è presente in una grande varietà di composti biologicamente rilevanti. La loro applicazione per il trattamento di varie patologie, come la leucemia infantile, la psicosi, diversi tipi di tumori<sup>1</sup>, o nei trattamenti antiretrovirali (dal più comune herpes all'epatite B) ha stimolato nel corso degli anni l'interesse e lo sviluppo di nuove tecniche di sintesi per tale classe di composti. Nel 1929 Constantin Nenitzescu<sup>2</sup> sviluppò un processo specifico per la sintesi dei 5-idrossindoli basato sulla reazione tra un chinone e un'enammina; le prime migliorie alla procedura originale prevedono l'uso di nitrometano<sup>3</sup> in assenza di catalizzatori, ottenendo il prodotto per precipitazione diretta dalla miscela di reazione con buone rese e purezza. Successivamente, il gruppo di Velezheva<sup>4,5</sup>, ha apportato alcune modifiche a tale processo introducendo l'utilizzo di acidi di Lewis come catalizzatori e diclorometano come solvente. Il nostro scopo è stato quello di ridurre ulteriormente l'impatto ambientale dell'intero processo optando per l'utilizzo del ciclopentil metil etere come solvente, data la sua maggiore sostenibilità<sup>6</sup>, e condizioni di reazione blande così da ridurre l'emissione di CO<sub>2</sub>. L'effetto delle modifiche apportate è stato espresso calcolando alcune green metrics: E Factor<sup>7</sup>, RME, PMI. Confrontando i valori ottenuti per questo lavoro con quelli riportati in letteratura, si evince una riduzione degli stessi da 2 volte a un ordine di grandezza. L'uso di sali di zinco, ferro e magnesio a temperatura ambiente, ha portato a rese da accettabili a buone con un workup semplice e un ottimo riciclo del solvente.

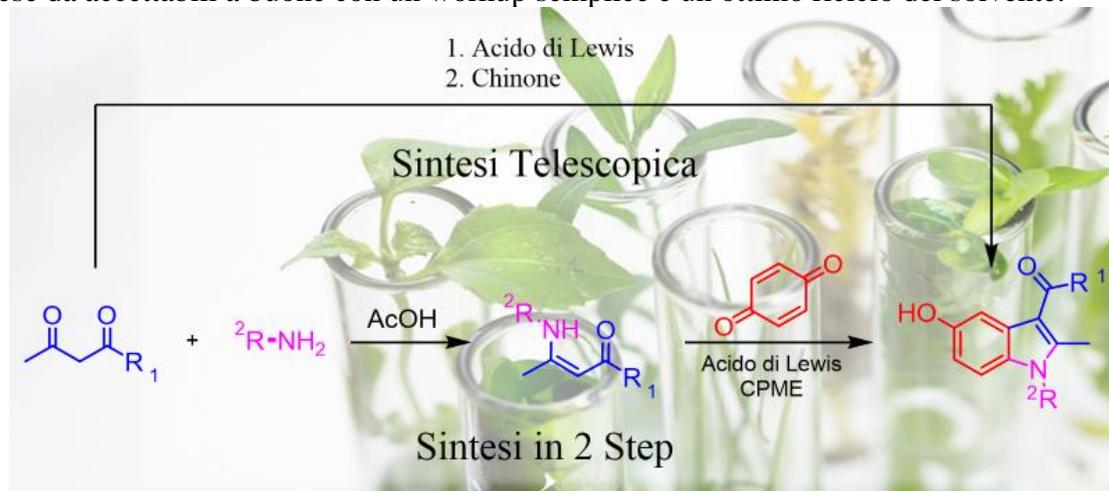


Figura 14. Schema generale della sintesi dei 5-idrossindoli

## References:

- <sup>1</sup> P. G. Gobbi, C. Broglia, F. Merli, M. Dell'Olio, C. Stelitano, E. Iannitto, M. Federico, R. Bertè, D. Luisi, S. Molica, C. Cavalli, L. Dezza, E. Ascari, *Cancer* **2003**, 98, 2393–2401.  
<sup>2</sup> C. D. Nenitzescu, *Bull. Soc. Chim Romania* **1929**, 11, 37–43.  
<sup>3</sup> G. R. Allen, C. Pidacks, M. J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2536–2544.  
<sup>4</sup> V. S. Velezheva, A. G. Kornienko, S. V. Topilin, A. D. Turashev, A. S. Peregudov, P. J. Brennan, *Journal of Heterocyclic Chemistry* **2006**, 43, 873–879.  
<sup>5</sup> V. S. Velezheva, A. I. Sokolov, A. G. Kornienko, K. A. Lyssenko, Y. V. Nelyubina, I. A. Godovikov, A. S. Peregudov, A. F. Mironov, *Tetrahedron Letters* **2008**, 49, 7106–7109.  
<sup>6</sup> U. Azzena, M. Carraro, A. D. Mamuye, I. Murgia, L. Pisano, G. Zedde, *Green Chem.* **2015**, 17, 3281–3284.  
<sup>7</sup> A. D. Curzons, D. N. Mortimer, D. J. C. Constable, V. L. Cunningham, *Green Chem.* **2001**, 3, 1–6.

## O20

Catalizzatori eterogenei a base di char per la sintesi di carbonati ciclici a partire da epossidi e CO<sub>2</sub> e da dioli e dimetil carbonato (DMC)

<sup>1</sup>Martina Vagnoni, <sup>1</sup>Adriano Parodi, <sup>1</sup>Lucia Frontali, <sup>1</sup>Myriam Merendino, <sup>2</sup>Cristiano Albonetti, <sup>2</sup>Francesca De Giorgio, <sup>3</sup>Alessio Mezzi, <sup>1</sup>Elisabetta Petri, <sup>1</sup>Chiara Samorì, <sup>1</sup>Francesca Soavi, <sup>2</sup>Giampiero Ruani, <sup>1</sup>Paola Galletti

<sup>1</sup>Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician", Università di Bologna. Via Selmi, 2 - 40126, Bologna.

<sup>2</sup>CNR-ISMN. Via Piero Gobetti, 101 - 40129 Bologna.

<sup>3</sup>CNR-ISMN. Via Salaria km 29.300 - 00015 Monterotondo Scalo.

([martina.vagnoni3@unibo.it](mailto:martina.vagnoni3@unibo.it))

I carbonati ciclici a cinque termini sono composti industrialmente rilevanti, utilizzati come precursori di polimeri, additivi per carburanti, solventi nelle batterie al litio e come alternative green ai comuni solventi polari aprotici, come la N,N-dimetilformammide (DMF) e il dimetilsolfossido (DMSO). Una delle reazioni più comunemente utilizzate per la loro sintesi è la reazione di cicloadizione di CO<sub>2</sub> ad epossidi, che ha una Atom Economy del 100% e offre la possibilità di un riutilizzo virtuoso della CO<sub>2</sub>. <sup>1</sup> Per via della nota tossicità di alcuni epossidi, negli ultimi anni si stanno studiando altri metodi che utilizzano come starting material i dioli: questi vengono fatti reagire con carbonati alchilici (come il dimetil carbonato, DMC, un solvente green) in una reazione di trans-carbonatazione, generalmente base-catalizzata. <sup>2</sup>

Per effettuare entrambe le reazioni si sono sintetizzati e testati dei catalizzatori eterogenei (**Figura 1**), differentemente funzionalizzati, a partire dai char di pirolisi di vari materiali: tre differenti polisaccaridi (cellulosa, cellulosa acetato e amido) e dei rifiuti principalmente composti dagli stessi polisaccaridi (segatura, filtri di sigaretta e sacchetti biodegradabili a base di amido). <sup>3</sup> Tutti i materiali sono stati sottoposti a pirolisi e successivamente funzionalizzati affinché, quelli destinati alla reazione tra epossidi e CO<sub>2</sub> fossero funzionalizzati con un pendaglio ammonio ioduro (come base di Lewis) e altre funzionalità che fungessero da H-bond donor, mentre quelli destinati alla reazione di trans carbonatazione tra dioli e DMC avessero una funzionalità basica.



**Figura 1.** Sintesi dei catalizzatori eterogenei e loro applicazione per la sintesi di carbonati ciclici.

I catalizzatori sono stati caratterizzati, dopo ogni step di sintesi e nella loro versione finale, tramite analisi CHNS, FTIR, SEM, XPS e porosimetria. La loro attività è stata testata su vari substrati ottenendo ottime rese su epossidi terminali, dioli e substrati di interesse industriale come il glicerolo. I catalizzatori possono essere recuperati tramite filtrazione dalla miscela di reazione e sono stati riciclati per cinque cicli successivi senza osservare perdita nell'attività.

## References:

<sup>1</sup> Pescarmona, P.P.; *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2021**, *29*, 100457.

<sup>2</sup> Fiorani, G.; Perosa A.; Selva M.; *Green Chem.* **2018**, *20*, 288-322.

<sup>3</sup> Samorì, C.; Parodi, A.; Galletti, P.; Tagliavini, E.; *J.Anal.Appl.Pyrolysis* **2021**, *155*, 105030.

O21

**Sintesi del metil estere dell'acido furan dicarbossilico (FDME) a partire dall'acido galattarico tramite la chimica del dimetil carbonato**

<sup>1</sup>Giacomo Trapasso, <sup>1</sup>Mattia Annatelli, <sup>1</sup>Beatriz Chicharo, <sup>1</sup>Fabio Aricò

<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica, Università Ca' Foscari di Venezia, Campus Scientifico Via Torino 155, 30170 Venezia Mestre, Italia.

(giacomo.trapasso@unive.it)

L'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) è stato studiato estensivamente come monomero per la produzione di poliesteri come il polietilene furanoato (PEF), considerato il più valido biosostituto del polietilene tereftalato (PET). Il PEF possiede notevoli proprietà meccaniche e termiche, una forte barriera ai gas, un basso *carbon footprint* e una ridotta produzione di gas serra durante la sua sintesi.<sup>2</sup> La maggior parte dei processi sintetici per l'FDCA utilizzano zuccheri edibili (glucosio e fruttosio) come substrati attraverso la produzione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) come intermedio.<sup>3</sup> Il principale svantaggio di questo processo riguarda l'instabilità, il costo elevato e la difficile separazione e purificazione dell'HMF, che portano alla formazione di umine, abbassando notevolmente la resa della reazione.<sup>4</sup> Pochi studi si sono invece concentrati sulla produzione di FDCA a partire da substrati differenti. Ad esempio questo composto può anche essere sintetizzato a partire dai cosiddetti acidi aldarici, i derivati dicarbossilici monosaccaridi (C6), che possono essere ottenuti sia tramite ossidazione degli stessi o direttamente dalla buccia di alcuni agrumi come cedro e arancia.<sup>5</sup>

Partendo da queste premesse, il seguente studio riporta una sintesi alternativa per la produzione del dimetil estere dell'acido 2,5-furandicarbossilico (FDME) a partire dall'acido galattarico (o mucico) tramite la chimica del dimetil carbonato (DMC). In una tipica reazione l'acido galattarico viene fatto reagire con DMC in presenza di Amberlyst-36 come catalizzatore acido. La reazione viene condotta in autoclave a 200 °C per 2 ore. Il prodotto può essere facilmente ottenuto come solido cristallino tramite purificazione con carbone attivo con resa del 70 %. Inoltre, sulla base dei diversi intermedi di reazione identificati, è stato ipotizzato un possibile meccanismo di reazione che evidenzia l'indispensabile contributo del dimetilcarbonato nella formazione del prodotto.

**Acknowledgements.**

Desideriamo ringraziare l'Istituto nazionale della previdenza sociale (INPS) per aver finanziato la borsa di dottorato di Giacomo Trapasso.

---

**References:**

- 1a) Dick, G. R.; Frankhouser, A. D.; Banerjee, A.; Kanan M. W. *Green Chem.*, **2017**, 19, 2966; b) Stadler B. M.; Wulf, C.; Werner, T.; Tin S.; de Vries J. G. *ACS Catal.*, **2019**, 9, 8012–8067.
- 2 a) Eerhart, A. J. J. E.; Faaij A. P. C.; Patel, M. K.; *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 6407–6422; b) Burgess, S. K.; Leisen, J. E.; Kraftschik, B. E.; Mubarak, C. R.; Kriegel R. M.; Koros, W. J. *Macromolecules*, **2014**, 47, 1383–1391; c) Burgess, S. K.; Karvan, O.; Johnson, J.; Kriegel R. M.; Koros W. J. *Polymer*, **2014**, 55, 4748–4756.
- 3 Dick, G. R.; Frankhouser, A. D.; Banerjee A.; Kanan M. W. *Green Chem.*, **2017**, 19, 2966.
- 4 Thoma, C.; Konnerth, J.; Sailer-Kronlachner, W.; Solt, P.; Rosenau T.; van Herwijnen, H. W. G. *ChemSusChem*, **2020**, 13, 3544.
- 5 a) Jeong, D.; Park, H.; Jang, B. K.; Ju, Y.; Shin, M. H.; Oh, E. J.; Lee E. J.; Kim, S. R. *Bioresour. Technol.*, **2021**, 323, 124603; b) Ortiz-Sanchez, A.; Solarte-Toro, J.; González-Aguirre, J.; Peltonen, K. E.; Richard P.; Alzate, C. A. C. *Biochem. Eng. J.*, **2020**, 161.

O22

**Sintesi di carbonati organici ciclici tramite carbossilazione ossidativa diretta di olefine catalizzata da liquidi ionici contenenti anioni tungstato**

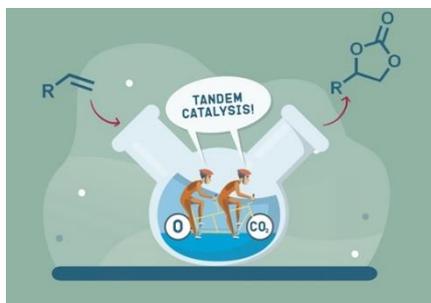
<sup>1</sup>Alvise Perosa, <sup>1</sup>Maurizio Selva, <sup>1</sup>Roberto Calmanti

<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari di Venezia, Via Torino 155, 30173, Venezia  
([roberto.calmanti@unive.it](mailto:roberto.calmanti@unive.it))

Grazie alla loro biodegradabilità, atossicità e agli alti punti di ebollizione, i Carbonati organici ciclici (COC) possono trovare applicazione quali solventi, elettroliti per batterie al litio, agenti plasticizzanti o intermedi per la sintesi di polimeri e sono considerati valide alternative sostenibili a composti chimici di origine fossile.

I COC vengono infatti sintetizzati industrialmente tramite l'inserzione di anidride carbonica in epossidi, processo considerato "green" in quanto la CO<sub>2</sub> è il maggior inquinante emesso in atmosfera dall'uomo e tramite questo processo si potrebbe – idealmente - ridurre la sua concentrazione e di conseguenza l'impatto delle attività antropiche sul riscaldamento globale.

Mentre la CO<sub>2</sub> può essere considerata un reagente di scarto e "rinnovabile", è innegabile che gli epossidi sono composti chimici che non possono essere ritenuti sostenibili, sicuri, o "verdi". Questi sono sintetizzati tramite ossidazione di olefine in presenza di perossidi organici attraverso reazioni con bassa atom economy, costi sia economici che ambientali legati alla loro purificazione ed isolamento, rischi per gli operatori legati alla loro tossicità e potenziale mutagenicità. Nel caso della sintesi di carbonati organici ciclici, è possibile però utilizzare un approccio tandem one-pot in cui gli epossidi sono sintetizzati *in situ* tramite ossidazione di olefine (preferibilmente con un ossidante green quale O<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ed immediatamente trasformati in COC tramite inserzione di CO<sub>2</sub>, evitando la manipolazione, purificazione ed isolamento degli epossidi, utilizzando una via di sintesi più efficiente ed inducendo un'intensificazione di processo (figura 1).<sup>1</sup>



**Figura 15:** Carbossilazione ossidativa di retta di olefine

Le olefine sono inoltre substrati ampiamente disponibili sul mercato, generalmente meno tossici rispetto ai corrispondenti epossidi e possono essere ottenuti direttamente da fonti rinnovabili.

In quest'ottica, abbiamo cercato di identificare un sistema catalitico attivo per entrambi gli step di reazione: l'eossidazione di olefine e l'inserzione di CO<sub>2</sub> in epossidi. Catalizzatori a base tungsteno sono ben noti come catalizzatori per eossidazioni<sup>2</sup> mentre la loro attività per l'inserzione di CO<sub>2</sub> in diammine aromatiche e alcol propargilici è una scoperta assai più recente.<sup>3</sup> Questa attività duale ci ha spinto nella ricerca di un sistema catalitico basato sul tungsteno. In primo luogo, una serie di liquidi ionici contenenti anioni tungstato sono stati sintetizzati e dopo aver selezionato il miglior liquido ionico –, [N<sub>8,8,8,1</sub>]<sub>2</sub>[WO<sub>4</sub>], triottilmetil ammonio tungstato, ottenuto tramite una procedura green e one-pot - i due step separati sono stati studiati.<sup>4</sup>

**References:**

<sup>1</sup> Calmanti, R.; Selva, M.; Perosa, A. *Green Chem.* **2021**, *23*, 1921-1941.

<sup>2</sup> Noyori, R.; Aoki, M.; Sato, K. *Chem. Comm.* **2003**, 1977-1986.

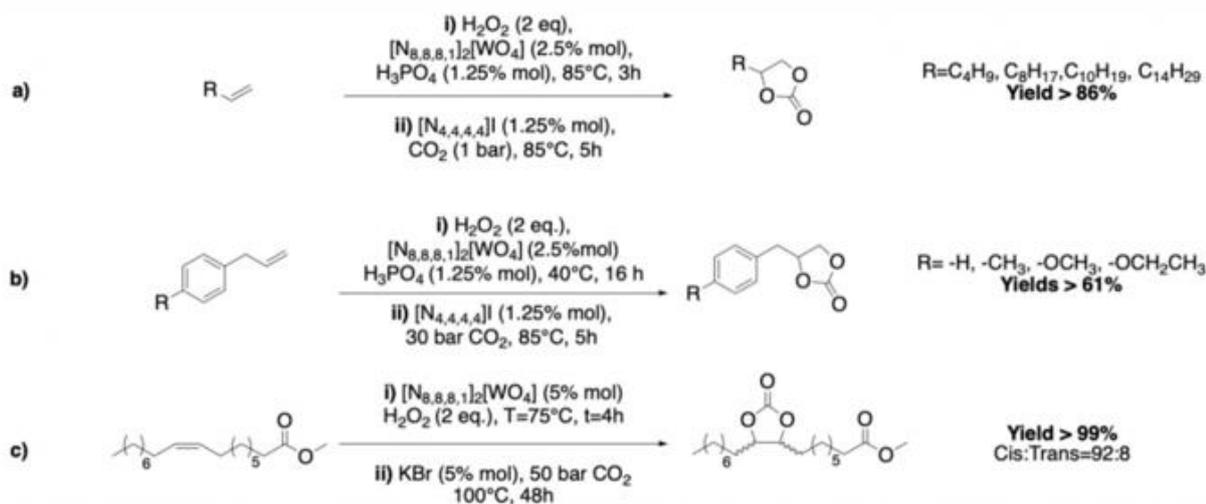
<sup>3</sup> Kimura, T., Kamata, K., Mizuno, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6700-6703.

<sup>4</sup> Calmanti, R.; Selva, M.; Perosa, A. *Mol. Catal.* **2020**, *486*, 110854.

Un protocollo è stato poi sviluppato tramite un approccio tandem assistito ed applicato con successo su 8 olefine terminali alifatiche ed aromatiche (C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>, figura 2a-2b) ottenendo rese elevate nei corrispondenti COC senza alcun work-up intermedio.<sup>1</sup> Abbiamo poi ulteriormente affinato il nostro approccio per la carbossilazione ossidativa diretta di olefine rinnovabili, in particolare il metil oleato. In questo caso il carbonato corrispondente è stato ottenuto con una resa del 99% tramite una reazione stereoselettiva che porta alla formazione pressoché esclusiva del carbonato cis a partire dal *cis*-metil oleato, usando acqua ossigenata e CO<sub>2</sub> in un sistema trifasico liquido-liquido-gas in presenza del solo [N<sub>8,8,8,1</sub>]<sub>2</sub>[WO<sub>4</sub>] e KBr come semplice alogenuro inorganico quale co-catalizzatore (figura 2c).<sup>2</sup>

Il liquido ionico ammonio tungstato ha un ruolo cruciale nella reazione tandem: nel primo step, promuove l'epossidazione dell'olefina in una miscela bifasica attivando l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e favorendo la reazione all'interfase; nel secondo step attiva la CO<sub>2</sub> per l'inserzione; controlla il meccanismo di inserzione promuovendo una reazione S<sub>N</sub>1 stereocontrollata che porta alla formazione esclusiva del carbonato *cis*; funge da trasferitore di fase permettendo l'uso di un semplice alogenuro inorganico disciolto nella fase acquosa come co-catalizzatore che favorisce l'apertura dell'anello epossidico.

Questa molteplice attività catalitica rappresenta un chiaro innovazione nella sintesi diretta di carbonati ciclici e nello sfruttamento delle potenzialità dei catalizzatori base tungsteno.



**Figura 16:** Procedure di catalisi tandem assistita per la sintesi diretta di COC a partire da differenti olefine: a) olefine terminali C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>; b) olefine aromatiche; c) metil oleato

**References:**

<sup>1</sup> Calmanti, R.; Selva, M.; Perosa, A. *Green Chem.* **2021**, *23*, 7609-7619.

<sup>2</sup> Calmanti, R. Sargentoni, N.; Selva, M.; Perosa, A. *Catalysts* **2021**, *11*, 1477.

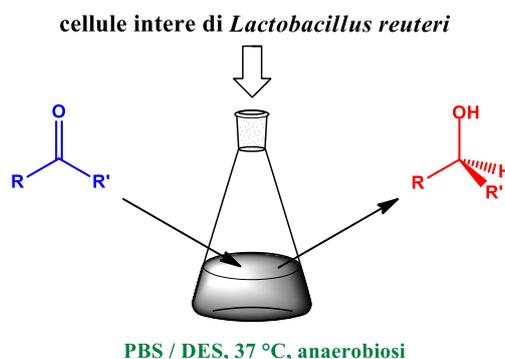
## O23

**Biotrasformazioni mediate da cellule intere di microrganismi in mezzi di reazione non convenzionali**

<sup>1</sup>Mara Pulpito, <sup>1</sup>Filippo Maria Perna, <sup>1</sup>Gennaro Agrimi, <sup>1</sup>Isabella Pisano, <sup>1</sup>Vito Capriati,  
<sup>1</sup>Paola Vitale, <sup>1</sup>Biagio Delvecchio

<sup>1</sup>Università degli studi di Bari Aldo Moro  
 (biagio.delvecchio@uniba.it)

Le cellule intere di microrganismi sono biocatalizzatori di origine naturale, impiegati in metodologie a basso impatto ambientale sia in ambito accademico che industriale, per catalizzare trasformazioni organiche altamente chemo-, regio- e stereoselettive, in condizioni di reazione blande (temperatura ambiente e pressione atmosferica).<sup>1</sup> Biocatalizzatori a cellule intere possono essere utilizzati anche in mezzi di reazione *non convenzionali*, come le miscele eutettiche a basso punto di fusione (Deep Eutectic Solvents, DES),<sup>2</sup> che incrementano, entro determinate concentrazioni, la solubilità di substrati nel mezzo acquoso, agendo da cosolventi/permeabilizzanti.<sup>3</sup> Studi precedenti hanno anche dimostrato che la stereoselettività della riduzione di chetoni prochirali con cellule intere di lievito dipende dalla concentrazione di DES nel mezzo di reazione.<sup>2,4</sup>



**Schema 17.** Bioriduzioni mediate da microrganismi in miscele eutettiche a basso punto di fusione (DESs).

In questa comunicazione, verranno illustrati i risultati preliminari relativi alla bioriduzione di chetoni prochirali ad alcoli secondari otticamente attivi promosso da cellule intere di *Lactobacillus reuteri*, utilizzate per la prima volta come biocatalizzatori in miscele acqua/DES (**Schema 1**).

#### Acknowledgements.

FSE REACT-EU-Azione IV.5-Dottorati su tematiche green PON Ricerca e Innovazione 2014-2020 “Istruzione e ricerca per il recupero – REACT-EU”.

MIUR-PRIN 2020SBNHLH\_003 "REPLAY: REconnecting PLAstics life cycle to biogeochemical cycles by sustainable hydrolysis and Yeasts.

<sup>1</sup> Vitale, P.; Lavolpe, F.; Valerio, F.; Di Biase, M.; Perna, F. M.; Messina, E.; Agrimi, G.; Pisano, I.; Capriati, V. *React. Chem. Eng.* **2020**, *5*, 859864.

<sup>2</sup> Maugeri, Z.; Domínguez de María, P. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1535–1537.

<sup>3</sup> a) Yang, T.-X.; Zhao, L.-Q.; Wang, J.; Song, G.-L.; Liu, H.-M.; Cheng, H.; Yang, Z. *ACS Sust. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 5713–5722;  
 b) Vitale, P.; Perna, F. M.; Agrimi, G.; Pisano, I.; Mirizzi, F.; Capobianco, R.; Capriati, V. *Catalysts* **2018**, *8*, 55.

<sup>4</sup> Vitale, P.; Abbinante, V. M.; Perna, F. M.; Salomone, A.; Cardellicchio, C.; Capriati, V. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 1049–1057.

O24

Laccasi Batteriche nella Contemporanea Polimerizzazione/Depolimerizzazione della Lignina

<sup>1</sup>Nicolò Pajer, <sup>1</sup>Massimo Sgarzi, <sup>1</sup>Matteo Gigli, <sup>1</sup>Claudia Crestini.

<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari di Venezia  
(Claudia.crestini@unive.it)

Nonostante numerosi studi siano stati svolti nell'ambito della depolimerizzazione ossidativa delle lignine mediante uso di laccasi, risultati soltanto parziali sono stati ottenuti a causa della tendenza degli intermedi radicalici generati a reagire mediante accoppiamento ossidativo. Con la prospettiva di superare questo problema, in questo studio si è sviluppato un processo tandem di valorizzazione della lignina. In particolare, è stato ideato un approccio olistico alla valorizzazione delle lignine mediante utilizzo di laccasi batteriche con la contemporanea depolimerizzazione selettiva delle lignine kraft e organosolv in composti monomerici con valore aggiunto e frazioni polimerizzate per via ossidativa con distribuzione del peso molecolare più elevato. Le lignine sono state caratterizzate mediante tecniche spettroscopiche (<sup>31</sup>P NMR) e cromatografiche (GPC). Le frazioni di lignina polimerizzate, che presentano caratteristiche di aumentata idrofobicità, sono state utilizzate nello sviluppo di nanoparticelle utilizzate nel rilascio controllato di attivi e in processi di bioremediation. Inoltre, lo studio della valorizzazione ossidativa delle frazioni di lignina ha permesso di fare luce sul meccanismo fine dei processi di ossidazione mediati dalla laccasi.

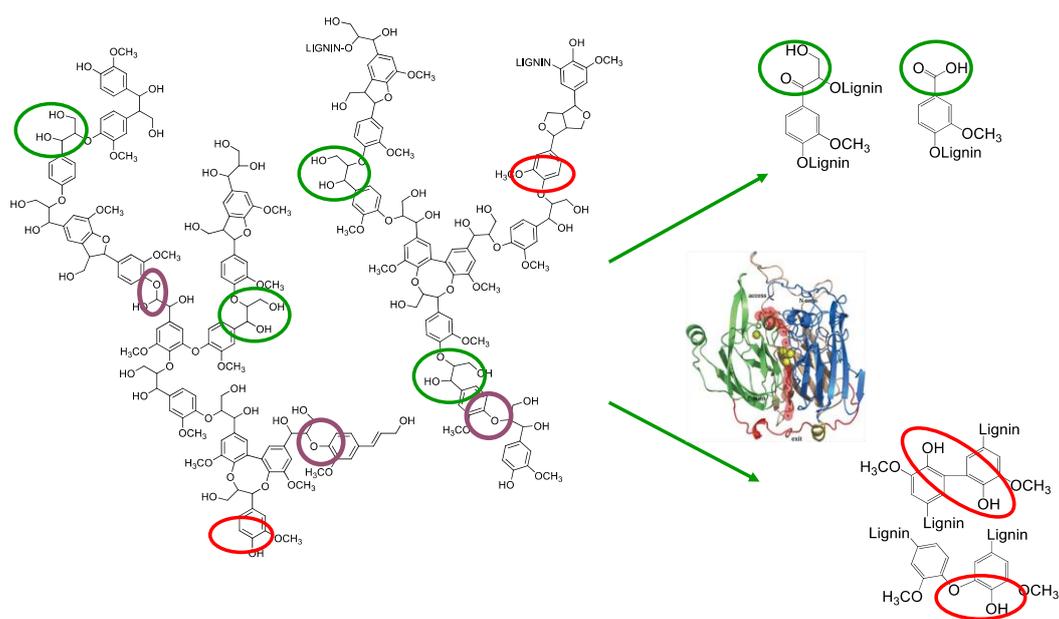


Figura 18. Pathways for Laccase catalyzed lignin oxidation

**Acknowledgements.**

B-LigZymes. Bacterial Enzymes and Bioprocesses for Lignin Valorisation EU project 824017.

O25

Sintesi di nuovi biopolimeri da substrati saccaridici

<sup>1</sup>Alice Cappitti, <sup>1</sup>Silvia Giorgi, <sup>1</sup>Roberto Giannelli, <sup>1</sup>Antonella Salvini

<sup>1</sup> Department of Chemistry “Ugo Schiff” University of Florence, Via della Lastruccia 3-13, 50019 Sesto Fiorentino (Italy)  
(alice.cappitti@unifi.it)

Negli ultimi anni, grazie all'aumento dell'attenzione pubblica nei confronti dell'ambiente, lo sfruttamento delle biomasse per la produzione di combustibili e prodotti chimici ha assunto un ruolo centrale nella moderna industria chimica.

I biopolimeri prodotti dalla valorizzazione di biomasse di scarto sono un'alternativa ai polimeri a base di petrolio, che consente di limitare l'uso di materie prime fossili. Inoltre la scelta di opportuni biopolimeri può favorire la biodegradabilità e la compostabilità dei prodotti finali. In questo scenario l'utilizzo dei biopolimeri è, quindi, notevolmente aumentato, con applicazioni nei più svariati campi, dall'ambito sanitario al packaging, dagli adesivi alla conservazione dei beni culturali.

In questo lavoro diversi composti saccaridici sono stati utilizzati come materiale di partenza per produrre biopolimeri innovativi.

In particolare, l' $\alpha,\alpha'$ -trealosio e il metil D-glucopiranoside, risultano interessanti in quanto facilmente ottenibili da biomassa lignocellulosica.

L' $\alpha,\alpha'$ -trealosio è un disaccaride non riducente, presente in lieviti, funghi e insetti ma prodotto in modo più conveniente dall'amido a un costo relativamente basso usando metodi enzimatici.

Il metil D-glucopiranoside, invece, può essere sintetizzato per metilazione della posizione anomeric, sia direttamente dal D-glucosio che partendo da polisaccaridi come cellobiosio, amido e pullulan per scissione del legame glicosidico.

L' $\alpha,\alpha'$ -trealosio e il metil D-glucopiranoside sono stati funzionalizzati con l'inserimento di gruppi reattivi per la successiva reazione di poliaddizione. I monomeri ottenuti sono stati, poi, utilizzati per ottenere sia copolimeri con il vinilacetato che con l'etil metacrilato, attraverso reazioni di copolimerizzazione per via radicalica.

Tutti questi copolimeri sono stati sintetizzati con diverso rapporto molare tra le due unità monomeriche di partenza al fine di valutare il ruolo della composizione sulle diverse proprietà chimiche dei copolimeri.

Tutti i monomeri e i copolimeri sono stati caratterizzati mediante spettroscopia FT-IR e NMR, mentre per i polimeri è stata impiegata anche la tecnica termoanalitica per la valutazione della Tg.

I biopolimeri sintetizzati hanno mostrato differenti solubilità e proprietà, risultando idonei al loro impiego in diversi campi applicativi.

**Acknowledgements.**

- Consorzio per lo Sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase (CSGI, prof.ssa Francesca Ridi), for DSC analysis.
- Prof. Marco Frediani and Dr. Damiano Bandelli for GPC analysis,
- VINAVIL S.p.A for scientific collaboration and funding

O26

Recupero, Analisi e Valorizzazione di Oli Vegetali Esausti

<sup>1</sup>Ugo Azzena, <sup>1</sup>Massimo Carraro, <sup>1</sup>Silvia Gaspa, <sup>1</sup>Lidia De Luca, <sup>2</sup>Angelo Montenero, <sup>3</sup>Alessandro Girella, <sup>3</sup>Chiara Milanese and <sup>1</sup>Luisa Pisano

<sup>1</sup>Università di Sassari, Dipartimento di Chimica Matematica Fisica e Scienze Naturali  
via Vienna 2, I-07100 Sassari - Italy

<sup>2</sup>Il Gabbiano – Industria Ecologica s.r.l., via Pigafetta 48, 07046 Porto Torres - Italy

<sup>3</sup>Università di Pavia, C.S.G.I. & Dipartimento di Chimica, viale Taramelli 12, 27100 Pavia- Italy  
(luisa@uniss.it)

Grazie ad un originale protocollo di raccolta, abbiamo recuperato come materia prima secondaria un olio da cucina esausto con una composizione chimica pressoché costante nel tempo, contenente un'elevata percentuale di acidi grassi mono e polinsaturi. L'analisi quantitativa <sup>1</sup>H-NMR, oltre a costituire un valido, rapido e non-distruttivo metodo di analisi per questa biomassa, ha suggerito delle vie di trasformazione alternative alla riconversione in biodiesel. Sulla base dell'analisi strutturale, è stato possibile mettere a punto una strategia efficiente e sostenibile per trasformare i trigliceridi in esteri ed esteri epossidati di alcoli di Guerbet, che mostrano caratteristiche chimico-fisiche adatte al loro utilizzo come biolubrificanti e/o bioplastificanti.

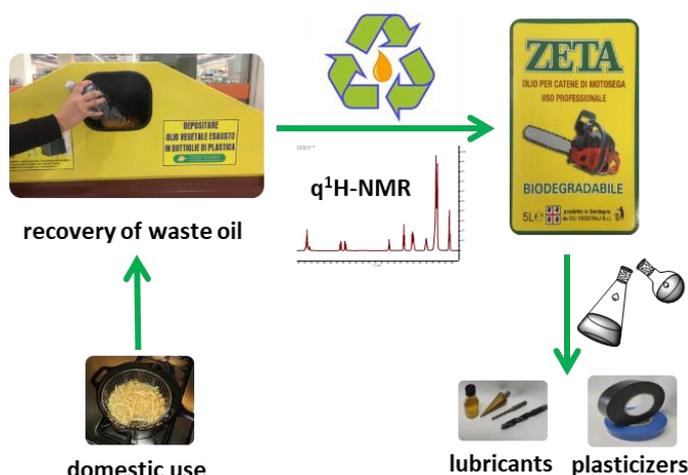


Figura 19. Raccolta, analisi e trasformazione chimica di oli da cucina esausti

L'intero processo costituisce un esempio virtuoso di economia circolare.

Acknowledgements. Ricerca finanziata con i fondi FAR 2020 Azzena, Pisano dell'Università di Sassari

O27

**Valorizzazione di biomasse di scarto alimentari tramite l'impiego di solventi green**

<sup>1</sup>Lorenzo Guazzelli, <sup>1</sup>Christian Silvio Pomelli, <sup>1</sup>Andrea Mezzetta, <sup>1</sup>Felicia D'Andrea, <sup>2</sup>Francesca Paradisi, <sup>1</sup>Angelica Mero

<sup>1</sup> Università di Pisa, Dipartimento di Farmacia, via Bonanno Pisano 6, 56126 Pisa, Italia

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Biochemistry and Pharmaceutical Sciences, University of Bern, Switzerland  
([angelica.mero@farm.unipi.it](mailto:angelica.mero@farm.unipi.it))

La transizione verso un'economia circolare insieme all'utilizzo di una chimica sostenibile e verde è un tema di primaria e attuale importanza. Particolare attenzione è rivolta al settore agroalimentare che genera annualmente un'enorme quantità di rifiuti e sottoprodotti, il cui smaltimento provoca gravi problemi ambientali ed economici. In questo scenario, l'obiettivo principale del seguente studio è quindi lo sviluppo di processi sostenibili che mirano al pieno sfruttamento di biomasse di scarto alimentari tramite l'estrazione di prodotti ad alto valore aggiunto da riciclare e reinserire sul mercato.<sup>1,2</sup> In particolare, natural deep eutectic solvents (NADESs) e liquidi ionici bio-based (bio-ILs), come alternativa ai classici solventi organici volatili e tossici, sono stati preparati e impiegati con successo per la valorizzazione di biomasse di scarto (gusci di castagne, fibre di mele). Più in dettaglio, diversi NADESs sono stati studiati per l'estrazione di composti polifenolici (composti ad alto valore aggiunto caratterizzati da attività antiossidante, anticancerogena, antinfiammatoria e antibatterica) testando sia metodi classici di riscaldamento che metodi più green, come le microonde (MW). La composizione degli estratti è stata accertata mediante analisi di cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC) e il contenuto di polifenoli è stato valutato mediante saggi colorimetrici. Mentre liquidi ionici a base di colinio e amminoacidi sono stati impiegati con successo per il trattamento di rifiuti lignocellulosici, portando all'ottenimento di materiali arricchiti in cellulosa (CRM) o in lignina (LRM), la cui natura è stata confermata tramite spettroscopia infrarossa (FTIR), analisi termogravimetrica (TGA) e successiva idrolisi enzimatica. Inoltre, per rendere l'intero processo adatto ad applicazioni su larga scala, il recupero dei NADES e dei bio-ILs al termine delle estrazioni è stato valutato e dimostrato.

**Acknowledgement.** Era-Net Cofund SUSFOOD2 Call 2017 e MIUR per i finanziamenti (ImPrOVE project).



*Premio Caviro per la Bioeconomia*

---

**References:**

Gullón, P.; Román, A.; Rocchetti, G.; Lorenzo, J.M. *Trends in Food Science & Technology*. **2020**, *101*, 182-197.

<sup>2</sup> Morais, E. S.; da Costa Lopes, A. M.; Freire, M. G.; Freire, C. S. R.; Coutinho, J. A. P.; Silvestre, A. J. D. *Molecules* **2020**, *25*, 365.

O28

Combinando la lignina con metalli per applicazioni agrochimiche

<sup>1</sup>Cristina Gazzurelli, <sup>1</sup>Dominga Rogolino, <sup>1</sup>Mauro Carcelli, <sup>2</sup>Giuliano Leonardi, <sup>3</sup>Suvi Pietarinen, <sup>4</sup>Andrea Migliori, <sup>1</sup>Paolo Pelagatti.

<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze Chimiche della Vita e della Sostenibilità Ambientale, Università di Parma, Parco Area delle Scienze 17/A, 43124, Parma, Italia.

<sup>2</sup>Green Innovation GmbH, Grabenweg 68, Innsbruck, 6020, Austria.

<sup>3</sup>UPM-Kymmene Oyj, Alvar Aallon katu 1, Helsinki, FI-00101, Finlandia

<sup>4</sup>CNR-IMM Sezione di Bologna, via Gobetti 101, Bologna, 40129, Italia.  
(cristina.gazzurelli@unipr.it)

Dopo la cellulosa, la lignina è il secondo bio-polimero più abbondante. Conferisce supporto meccanico alle piante e, grazie alle sue proprietà antibatteriche e antiossidanti protegge le piante da parassiti e malattie.<sup>1</sup> La sua struttura polifenolica è caratterizzata da tre unità fenil propanoiche identificate come unità p-idrossifenilica, guaiacilica e siringilica<sup>2,3</sup>. Grandi quantità di lignina sono ottenute come co-prodotto da parecchi processi industriali, e, ad oggi, questo polimero è estremamente sottoutilizzato<sup>4</sup>. Le proprietà antibatteriche, antifungine e antiossidanti<sup>5</sup> strettamente correlate alla sua struttura polifenolica, incentivano ad utilizzare questo polimero, in combinazione con metalli, per ottenere pesticidi non solo più efficaci, ma anche più ecosostenibili, riducendo il contenuto di metallo e, allo stesso tempo, incoraggiando l'economia circolare. La necessità di ridurre il contenuto di metalli deriva dall'uso intensivo che, soprattutto del rame, ne è stato fatto in ambito agricolo nel corso degli anni, causando problemi quali lo sviluppo di ceppi resistenti ai metalli e, non da meno, l'inquinamento ambientale.<sup>6</sup> Alte concentrazioni di rame nel suolo, infatti, non soltanto danneggiano la flora batterica dei terreni e causano fitotossicità nelle piante, ma hanno importanti ripercussioni anche sulla salute umana.<sup>7</sup> Per questo motivo la Comunità Europea ha abbassato il limite massimo annuale di rame da 6 kg/ha a 4 kg/ha.<sup>7</sup> È con queste premesse che nasce l'idea di utilizzare la lignina per lo sviluppo di nuovi potenziali pesticidi: le sue potenzialità come antibatterico potrebbero infatti combinarsi con le già note proprietà antibatteriche di alcuni metalli riducendo di gran lunga il contenuto di questi ultimi. Combinando la lignina con sali di metalli mediante procedure da "wet" o tramite mecanochimica, tre materiali ibridi sono stati ottenuti, due a base di rame chiamati lignin@brochantite<sup>8,9</sup> (brochantite =  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ) e lignin@cuprite<sup>10</sup> (cuprite =  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), e uno a base di ferro, identificato come lignin@goethite (goethite =  $\text{FeO}(\text{OH})$ ). In tutti e tre i casi le analisi XRPD e TEM hanno rivelato la presenza di cristalli della fase metallica incorporati nella lignina che agisce da matrice, figura 1.

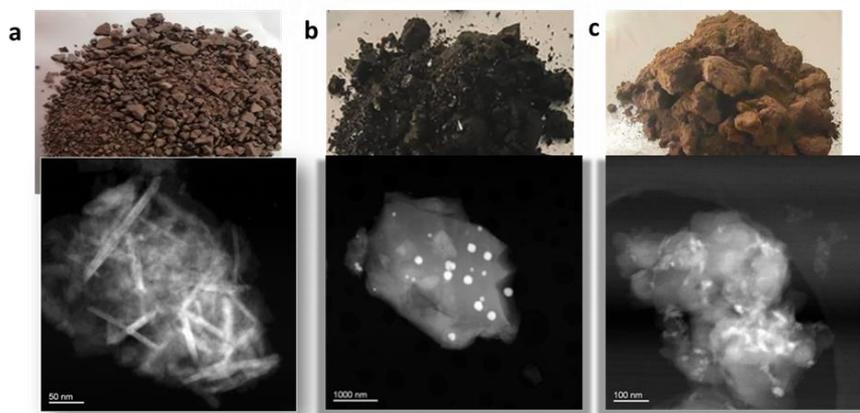


Figura 20. a) lignin@brochantite, b) lignin@cuprite, c) lignin@goethite.

Parte inorganica e parte organica costituiscono, quindi, due unità distinte idealmente meccanicamente separabili. Il materiale lignin@brochantite è stato ottenuto a diverse concentrazioni di rame (da 3% a 20% di Cu) rivelando una correlazione tra concentrazione di rame e morfologia dei cristalli<sup>9</sup>. Mediante analisi GPC, FT-IR, pirolisi-GC/MS e NMR, condotte sui materiali a base di rame e sulle rispettive lignine di partenza, è stato inoltre possibile accertare che la lignina non ha subito modifiche strutturali significative durante le sintesi. Le attività antibatteriche di tutti questi materiali sono state valutate tramite test *in vitro* e *in vivo* evidenziando un'alta efficacia contro molti patogeni abbattendo considerevolmente il contenuto di metallo rispetto ai pesticidi a base di metalli attualmente in commercio<sup>8,9</sup>. Nel caso del materiale lignin@brochantite una correlazione tra la morfologia dei cristalli e la loro attività è stata anche valutata tramite test *in vivo*<sup>9</sup>.

### Acknowledgements.

Un ringraziamento particolare a Suvi Pietarinen per avermi ospitato al NERC (North European Research Centre) di UPM-Kymmene in Lappeenranta, Finlandia. Si ringraziano, inoltre, Green Innovation, Bict (test *in vitro*), ResAgraria (test *in vivo*), il CNR-IMM di Bologna e il VTT, Technical Research Centre of Finland. Si ringraziano la prof.ssa Dominga Rogolino e il prof. Paolo Pelagatti dell'Università di Parma per avermi guidato nella mia crescita professionale nel corso di questi anni.

---

### References:

- Becker, J.; Wittmann, C. *Biotechnol. Adv.* **2019** 37, 107360
- <sup>2</sup> Lundquist, K.; Parkås, J. *Bioresources* **2011**, 6, 920-926
- <sup>3</sup> Calvo-Flores, F.G.; Dobado, J. A. *ChemSusChem* **2010**, 3, 1227-1235
- <sup>4</sup> Beisl, S.; Friedl, A.; Miltner, A. *Int. J. Mol. Sci.* **2017**, 18
- <sup>5</sup> Solihat, N. N. et al. *J. Sylva Lestari* **2021**, 9, 1-22
- <sup>6</sup> Battiston, E. et al. *Phytopathology* **2019**, 109, 748-759
- <sup>7</sup> Lamichhane, J. R. et al. *Agron. Sustain. Dev.* **2018**, 38
- <sup>8</sup> Sinisi, V. et al. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, 7, 3213-3221
- <sup>9</sup> Gazzarelli, C. et al. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, 8, 14886-14895
- <sup>10</sup> Gazzarelli, C. et al. *Adv. Sustain. Syst.* **2022**, 2200108

O29

Sviluppo di sensori per il monitoraggio di ambienti indoor

<sup>1</sup>Simona Crispi, <sup>1</sup>Giovanni Neri

<sup>1</sup>Università degli Studi di Messina, Messina.

(\*simona.crispi@unime.it)

L'inquinamento atmosferico riguarda non soltanto l'ambiente esterno che ci circonda, ma anche quei luoghi che riteniamo più sicuri. In effetti, l'aria che respiriamo in ambienti chiusi come le nostre case, uffici e scuole può essere malsana. Questo specifico inquinamento è definito "indoor pollution" e può essere quantificato attraverso un indice di qualità dell'aria (IAQ). L'attenzione a questo tema è stato messo in evidenza da ricerche dovute all'incremento di malattie legate all'apparato respiratorio in soggetti più sensibili, come bambini e anziani, che trascorrono più tempo in ambienti chiusi.<sup>1</sup> Gli inquinanti che peggiorano la qualità dell'aria indoor<sup>2</sup> provengono generalmente da inquinanti chimici come pareti tinteggiate, mobili e detersivi per la pulizia della casa (vedi Fig.1). Tra questi, la formaldeide è uno degli inquinanti più tossici. L'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC) classifica la formaldeide come cancerogeno. Nelle nostre case la formaldeide è presente in concentrazioni molto basse, ma tende ad accumularsi principalmente in condizioni di bassa temperatura e bassa umidità. Le linee guida dell'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) per la qualità dell'aria di un ambiente interno fissano un limite di esposizione alla formaldeide (OMS, 2010) pari a 81 ppb (per una concentrazione media di 30 minuti). Limite fissato affinché non si abbia lo sviluppo di irritazioni acute e croniche delle vie respiratorie tenendo in considerazione anche i soggetti più sensibili, inclusi bambini ed anziani. I sensori conduttometrici a base di ossidi metallici semiconduttori risultano particolarmente promettenti per rilevare questo inquinante. Tra gli ossidi metallici riportati in letteratura che possono rilevare la formaldeide vi sono  $\text{In}_2\text{O}_3$ <sup>3</sup>,  $\text{NiO}$ <sup>4</sup>,  $\text{SnO}_2$ <sup>5</sup> e  $\text{ZnO}$ <sup>6</sup>. In questo lavoro abbiamo posto l'attenzione sull'ossido di zinco drogato con calcio e/o alluminio al fine di migliorarne le performance. I nanomateriali a base di ossido di zinco drogato con calcio e/o alluminio sono stati preparati seguendo la procedura di sintesi proposta in un precedente articolo<sup>7</sup>. Successivamente si è proceduto alla caratterizzazione mediante TEM e Diffrazione a raggi-X. I test di sensing hanno permesso quindi di valutare le proprietà elettriche e la sensibilità alla formaldeide.

---

## References

<sup>1</sup><https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/introduction-indoor-air-quality>.

<sup>2</sup>K. Singh Garg, Dr. M. Pal, Dr. Kirti Jain and Ambika Garg, *Some indoor plants and their role in reducing indoor pollution*, Journal of Global Biosciences, Vol. 10(3), **2021**,8430-8439.

<sup>3</sup>F. Gu, M. Di, D. Han, S. Hong, Z. Wang, Atomically Dispersed Au on  $\text{In}_2\text{O}_3$  Nanosheets for Highly Sensitive and Selective Detection of Formaldehyde, *ACS Sens.*, **3**, **2020**.

<sup>4</sup>U. Cindemir, M. Trawka, J. Smulko, C.-Göran Granqvist, L. Österlund, G. A. Niklasson, Fluctuation-enhanced and conductometric gas sensing with nanocrystalline NiO thin films: A comparison, *Sensors and Actuators B* **24**, **2017**,132–139.

<sup>5</sup>D. Wang, L. Tian, H. Li, K. Wan, X. Yu, P. Wang, A. Chen, X. Wang, J. Yang, Mesoporous Ultrathin  $\text{SnO}_2$  Nanosheets In-situ Modified by Graphene Oxide for Extraordinary Formaldehyde Detection at Low Temperature, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2019**,1-40.

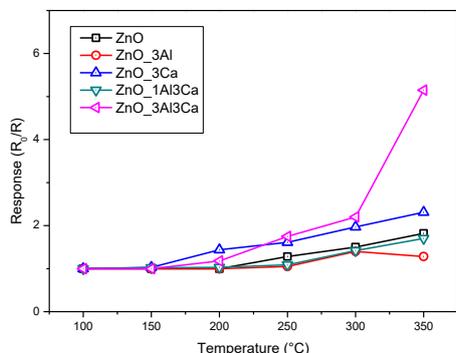
<sup>6</sup>S. Jaballah, M. Benamara, H. Dahman, D. Lahem, M. Debliqy, L. El Mir, Formaldehyde sensing characteristics of calcium-doped zinc oxide nanoparticles-based gas sensor, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **2020**, 31:8230–8239.

<sup>7</sup>M. Hjiri, N. Zahmouli, R. Dhahri, S. G. Leonardi, L. El Mir, G. Neri, Doped-ZnO nanoparticles for selective gas sensors, *J Mater Sci: Mater Electron*, **2017**.

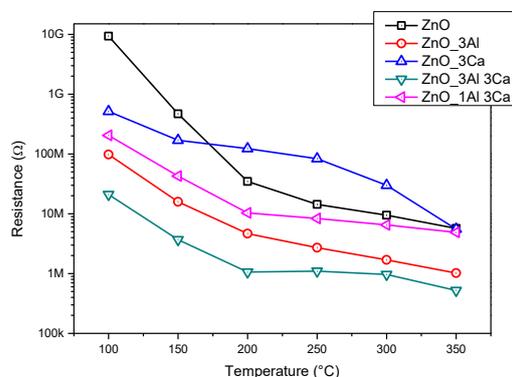


**Figura 1.** Indoor pollution: inquinanti emessi dalle nostre abitazioni.

In questo lavoro è stato investigato come la diversa percentuale di calcio e/o alluminio influenza le proprietà del ZnO, un semiconduttore di *tipo n* quando interagisce con la formaldeide, che è un gas riducente, con l'obiettivo finale di sviluppare un sensore di formaldeide. Il sensore di ZnO mostra una sensibilità ed una risposta pari a 1.50 ad una concentrazione di 4 ppm di formaldeide alla temperatura di lavoro di 350°C. L'aggiunta di diverse percentuali dei droganti citati ne modifica le proprietà di sensing. Il sensore drogato con il 3% di calcio e alluminio ha evidenziato una elevata sensibilità ad una concentrazione di 4ppm di HCHO alla temperatura di lavoro di 350°C, come mostrato nel grafico in Fig. 2. La presenza di entrambi gli elementi droganti nella struttura dell'ossido di zinco fa sì che nell'interazione con la formaldeide, che è un gas riducente, la barriera di potenziale si abbassi notevolmente rispetto al ZnO, grazie alla mobilità di carica favorita dall'alluminio (come provato dalla riduzione della resistenza del sensore mostrata in Fig. 3), e la aumentata interazione con la formaldeide grazie alla presenza del calcio.



**Figura 4.** Risposte dei sensori di ZnO alle diverse temperature di lavoro.



**Figura 3.** Resistenza in funzione della temperatura di lavoro temperature dei sensori investigati.

I risultati preliminari riportati indicano che il sensore a base di ZnO drogato con Ca e Al con le migliori performance nel monitoraggio della formaldeide, risulta promettente per lo sviluppo di un dispositivo utile nel monitoraggio degli ambienti chiusi al fine di tutelare la salute delle persone ed in particolare per tutelare le persone più fragili come anziani e bambini che trascorrono più tempo in casa. Il progetto è ancora in fase di sviluppo, e i nuovi dati verranno presentati al Congresso.

## Ringraziamenti

Si ringrazia il finanziamento del progetto **FRILTY** da parte del MUR, nell'ambito del PON - Programma Operativo Nazionale per la Ricerca e la Competitività 2014-2020

## O30

## Studio dei C-Dots come fotocatalizzatori di funzionalizzazioni 1,2 di olefine

<sup>1</sup>Stefano Protti, <sup>2</sup>Maurizio Selva, <sup>2</sup>Alvise Perosa, <sup>2</sup>Carlotta Campalani, <sup>1</sup>Luca Quattri, <sup>1</sup>Valentina Benazzi<sup>1</sup>PhotoGreen Lab - Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Pavia, Via Torquato Taramelli, 12, 27100 Pavia (Italia);<sup>2</sup>Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi Università Ca' Foscari Venezia, Via Torino, 155 - Edificio alfa, 30170 - Venezia Mestre (Italia)

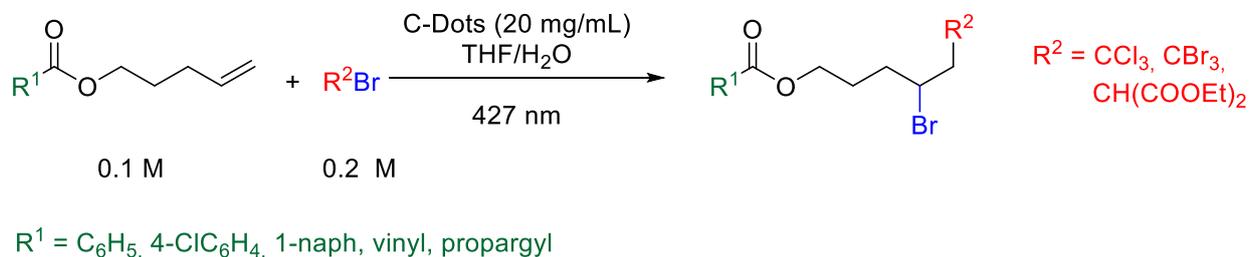
(valentina.benazzi01@universitadipavia.it)

I Carbon-dots rappresentano una classe di nanomateriali al carbonio, particolarmente degna di nota per via di caratteristiche quali fluorescenza, solubilità in acqua, stabilità e bassa tossicità. In virtù di queste proprietà e di metodi di sintesi relativamente semplici ed economici<sup>1,2</sup> vengono impiegati in diversi campi, quali il biosensing e il bioimaging, e stanno riscontrando ottimi risultati in ambito fotochimico<sup>3</sup>.

I C-Dots si differenziano in base a forma, dimensione e variazione dei dopanti incorporati. Questo progetto ha visto l'utilizzo, nello specifico, di C-Dots composti da materiali amorfi, dopati con azoto e provenienti da sintesi idrotermiche effettuate su scarti di carapace di crostacei, da cui sono state estratte precedentemente le sostanze di maggior interesse commerciale, incluse la chitina.

Il lavoro in oggetto si è focalizzato sullo studio dei C-Dots come fotocatalizzatori in reazioni di 1,2-difunzionalizzazione di doppi legami, nel quale i C-Dots sono stati utilizzati per testare *atom-transfer radical addition* (ATRA)<sup>4</sup> su differenti substrati, come riportato nello Schema 1.

Con l'introduzione dei C-Dots nell'ambito di tali reazioni, intendiamo contribuire alla loro affermazione nel settore della fotochimica, promuovendone la diffusione in ulteriori studi e applicazioni in linea coi propositi e requisiti dell'economia circolare.



Schema 21. Schema riassuntivo delle reazioni

#### Acknowledgements.

We gratefully acknowledge the support from Fondazione Cariplo (Photo- and Mechano- Chemistry for Upgrading of Agro- and Sea- food Waste to advanced polymers and nanocarbon material CUBWAM, project 2021-0751)

#### References

<sup>1</sup> Xu, C.; Nasrollahzadeh, M.; Selva, M.; Issaabadi, Z.; Luque, R. *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48*, 4791-4822.

<sup>2</sup> Wang, Y.; Hu, A. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 6921.

<sup>3</sup> Cailotto, S.; Mazzaro, R.; Enrichi, F.; Vomiero, A.; Selva, M.; Cattaruzza, E.; Cristofori, D.; Amadio, E.; Perosa A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 47, 40560–4056.

<sup>4</sup> Courant, T.; Masson, G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 40560–4056.

## O31

## Vegetable oils epoxides for stereolithographic applications

<sup>1</sup>Dhanalakshmi Vadivel, <sup>1</sup> Daniele Dondi<sup>1</sup>University of Pavia, Dipartimento di Chimica Generale, Viale Taramelli 12, 27100 Pavia (IT).  
(dhanalakshmi.vadivel@unipv.it)

Unsaturated vegetable oils are ideal candidates as monomers for polymerization reactions. In particular, linseed oil, tung oil, soybean, sunflower or corn and their mixtures could be good candidates as starting materials. Unfortunately, unsaturations present are not suitable for a direct polymerization due to their scarce reactivity. In order to avoid acrylates, in this study oils were modified as epoxides. Epoxides are monomers that are more reactive than natural oils, and they can be polymerized via a cationic mechanism exploiting the efficiency of known visible light radical photoinitiators (figure 1)<sup>1</sup>. Better printing results are obtained by mixing the epoxide with vinyl ethers in order to decrease the viscosity.

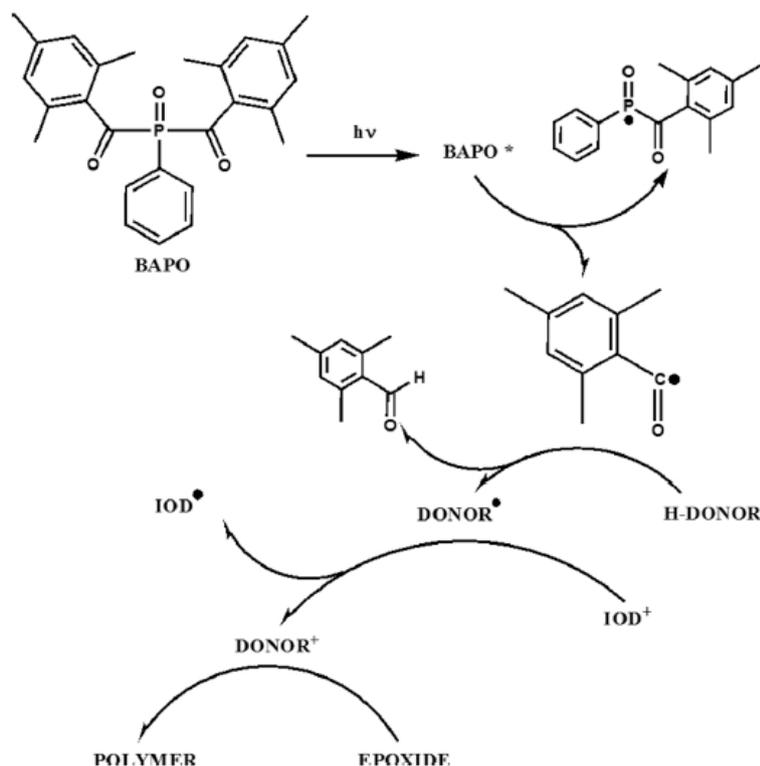


Figure 22. Photoinduced cation radical polymerization

**References:**

<sup>1</sup> D S Branciforti, S Lazzaroni, C Milanese, M Castiglioni, F Auricchio, D Pasini, D Dondi, Visible light 3D printing with epoxidized vegetable oils, Additive Manufacturing, 2019, 317-324.

O32

Funzionalizzazione fotocatalizzata di acidi carbossilici  $\alpha,\beta$ -insaturi

<sup>1</sup>Alexandra Jorea, <sup>1</sup>Maurizio Fagnoni, <sup>1</sup>Davide Ravelli, <sup>2</sup>Chiara Samorì, <sup>2</sup>Adriano Parodi, <sup>3</sup>Rodrigo M. Romarowski, <sup>3</sup>Stefania Marconi, <sup>3</sup>Ferdinando Auricchio

<sup>1</sup> PhotoGreen Lab, Dipartimento di Chimica, Università di Pavia, viale Taramelli 12, 27100 Pavia, Italia

<sup>2</sup> Dipartimento di Chimica, Università di Bologna, Via S. Alberto 163, 48123 Ravenna, Italia

<sup>3</sup> Computational Mechanics and Advanced Materials Group, DICAr, Università di Pavia, via Ferrata 3, Pavia, Italia  
(alexandra.jorea01@universitadipavia.it)

Gli acidi carbossilici sono un'importante classe di composti chimici organici, potenzialmente ottenibili in grande quantità da biomassa, attraverso percorsi sintetici competitivi rispetto a quelli che impiegano materiali di partenza di origine fossile. I derivati ottenibili da biomassa molto spesso contengono ulteriori gruppi funzionali (es. un'insaturazione), come nel caso della famiglia degli acidi alchenoici.

In questo lavoro è stata studiata la funzionalizzazione fotocatalizzata di acidi carbossilici  $\alpha,\beta$ -insaturi con diversi donatori di idrogeno (R-H), promossa da tetrabuttilammonio decatungstato (TBADT,  $(n\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ ) nel ruolo di fotocatalizzatore (PC).<sup>1</sup> Assorbendo la luce, il TBADT è in grado di scindere omoliticamente i legami C-H in una vasta gamma di composti organici, attraverso un processo di *Hydrogen Atom Transfer* (HAT) a dare radicali al carbonio in condizioni green.<sup>2</sup> E' stato quindi possibile funzionalizzare i legami C(sp<sup>2</sup>,sp<sup>3</sup>)-H di aldeidi e alcani mediante addizione dei radicali fotogenerati sul doppio legame elettron-povero degli acidi alchenoici impiegati (Figura 1). In particolare, tale approccio è stato utilizzato per la funzionalizzazione di acido fumarico e citraconico, sia in condizioni batch, sia di flusso continuo, in quest'ultimo caso lavorando con reattori stampati in 3D in polipropilene.<sup>3</sup>

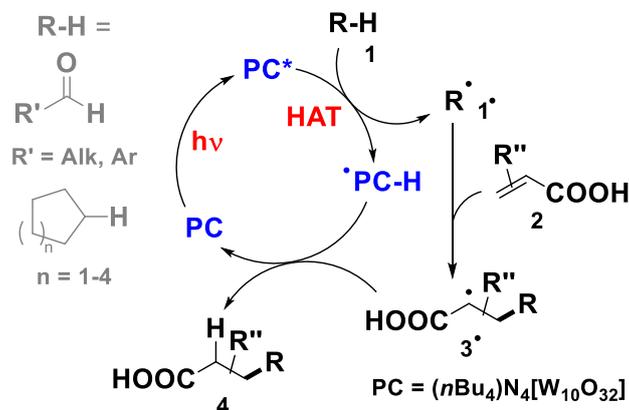


Figura 1. Funzionalizzazione fotocatalizzata di acidi carbossilici  $\alpha,\beta$ -insaturi.

Un altro acido alchenoico molto importante è l'acido crotonico, che può essere ricavato partendo da un poliidrossialcanoato (PHB, poliidrossibutirrato) mediante distillazione termolitica. L'acilazione fotocatalizzata di diversi campioni di acido (bio)-crotonico ottenuti attraverso questa metodologia è stata confrontata con quella del derivato disponibile commercialmente, offrendo ottimi risultati.<sup>4</sup>

La fotocatalisi si propone quindi come metodo di elezione per la funzionalizzazione di acidi alchenoici, anche "biobased", in condizioni blande, potenzialmente utilizzabile per favorire la transizione da materiali basati su combustibili fossili a materiali di origine rinnovabile.

## References:

<sup>1</sup> Ravelli, D.; Protti, S.; Fagnoni, M. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2232; Ravelli, D.; Fagnoni, M.; Fukuyama, T.; Nishikawa, T.; Ryu, I. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 701.

<sup>2</sup> Capaldo, L.; Ravelli, D.; Fagnoni, M. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 1875.

<sup>3</sup> Jorea, A.; Ravelli, D.; Romarowski, R. M.; Marconi, S.; Auricchio, F.; Fagnoni, M. *under revision*.

<sup>4</sup> Parodi, A.; Jorea, A.; Fagnoni, M.; Ravelli, D.; Samorì, C.; Torri, C.; Galletti, P. *Green Chem.* **2021**, *23*, 3420.

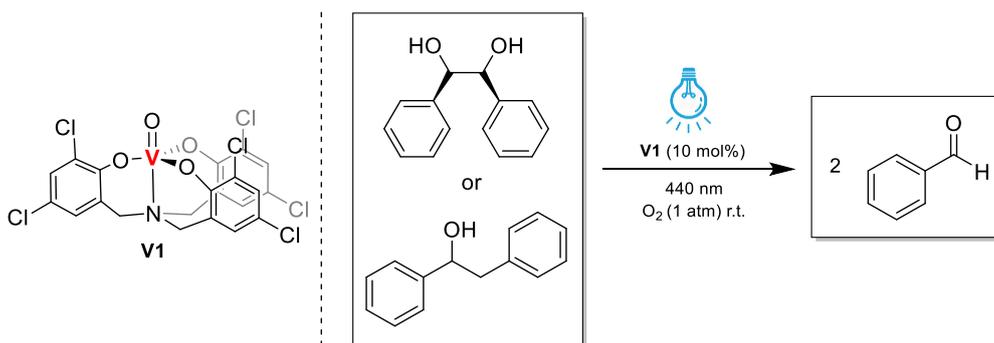
## O33

Photocatalytic oxidation of vicinal diols and Lignin models using V<sup>v</sup>-aminotriphenolate complex.<sup>1</sup>Fátima Sanz Azcona<sup>‡</sup>, Margarita Escudero-Casao<sup>‡</sup>, Laura Mucchi<sup>‡</sup>, Giulia Licini<sup>\*‡</sup><sup>‡</sup>Department of Chemical Sciences, CIRCC Padova Unit, University of Padova, via Marzolo 1, 35131 Padova.  
(fatima.sanzazcona@phd.unipd.it)

La crescente carenza di risorse fossili porta alla ricerca di una alternativa più “green” per la produzione di high-value chemicals. La valorizzazione delle biomasse di scarto, in particolare della lignina, si propone come una valida soluzione per la sostituzione delle attuali fonti non rinnovabili. Tuttavia, la complessa e irregolare struttura di questo biopolimero pone una sfida per l’ottenimento di molecole organiche aromatiche target.

Negli ultimi decenni, numerosi metodi catalitici di degradazione della lignina sono stati sviluppati, ma sempre senza arrivare ad alti livelli di selettività. Tra questi alcuni dei più rilevanti risultano essere la fotocatalisi e l’uso di complessi con metalli di transizione.<sup>1</sup>

In questa comunicazione presenteremo risultati preliminari per la scissione ossidativa aerobica di legami C-C e C-O catalizzata da complessi amminotriphenolati di vanadio<sup>2</sup> in presenza di luce visibile e a temperatura ambiente che consentono di ottenere con completa selettività i corrispondenti composti carbonilici in rese quantitative. (Schema 1)



Schema 1. Ossidazione aerobica catalitica di modelli di lignina fotocatalizzata.

**Acknowledgement:** Si ringrazia il progetto PON “Ricerca e Innovazione” 2014-2020 Azione IV.5 – Dottorati su tematiche green (FSA fellowship); Progetto Competitivo MiUR-CIRT: Catalisi innovativa nella transizione dall’economia lineare all’economia circolare del carbonio. Conversione di CO<sub>2</sub> antropogenico e valorizzazione di biomasse – 2020 (LM fellowship); Dipartimento Scienze Chimiche, Università di Padova, P-DiSC#13NExuS2020-UNIPD (MEC fellowship)

## References

<sup>1</sup> Wu, X.; Luo, N.; Xie, S.; Zhang, H.; Zhang, Q.; Wang, F.; Wang, Y *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*, 6198-6223.

<sup>2</sup> Amadio, E.; González-Fabra, J.; Carraro, D.; Denis, W.; Gjoka, B.; Zonta, C.; Bartik, K.; Cavani, F.; Solmi, S.; Bo, C.; Licini, G.; *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 3286-3296.

## **Comunicazioni Flash**

**FP01**

**Biomasse lignocellulosiche residuali per la produzione di poliidrossialcanoati**

<sup>1</sup>Silvia Tabasso, <sup>2</sup>Emanuela Calcio Gaudino, Giancarlo Cravotto, Francesco Mariatti, Alessio Cirio, <sup>3</sup>Francesca Bosco, <sup>2</sup>Federico Verdini

<sup>1</sup> *Dipartimento di Chimica, Università di Torino, Via P. Giuria 7, 10125 Torino, Italia*

<sup>2</sup> *Dipartimento di Scienza e Tecnologia del Farmaco, Università di Torino, Via P. Giuria 9, 10125 Torino, Italia*

<sup>3</sup> *Dipartimento scienza applicata e tecnologia, Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129, Torino, Italia (federico.verdini@unito.it)*

L'elevata produzione industriale di materiali polimerici avvenuta nel XX secolo, in combinazione ad un inadeguato smaltimento, ha provocato il loro accumulo nell'ambiente alterando i cicli biogeochimici e le comunità biotiche<sup>v</sup>. Inoltre, lo sfruttamento intensivo delle risorse fossili ha volto l'interesse dell'accademia e dell'industria verso la ricerca di materiali polimerici alternativi derivanti da fonti rinnovabili quali, ad esempio, i poliidrossialcanoati (PHA), poliesteri biodegradabili di origine biologica sintetizzati da più di 90 microrganismi, sotto forma di inclusioni intracellulari. Industrialmente, i PHA vengono prodotti con processi di fermentazione ad elevato costo che sfruttano glucosio come fonte di carbonio e ceppi batterici singoli. Per competere dunque con le plastiche di origine petrolchimica è necessario trovare soluzioni alternative per ridurre tali costi quali, ad esempio, l'utilizzo di biomasse lignocellulosiche residuali per l'ottenimento di zuccheri fermentabili e colture microbiche miste (MMC)<sup>1</sup>. A tale scopo, scarti derivanti dalla produzione del mais sono stati sottoposti a reazione di idrolisi acida microonde-assistita (*flash*) per l'ottenimento di monosaccaridi al termine del downstream di processo, che prevede l'utilizzo di resine a scambio ionico per la neutralizzazione e desalinizzazione del grezzo di reazione. In particolare, sono state ottimizzate le condizioni della reazione di idrolisi, riducendo la concentrazione di acido per limitare il volume di resine a scambio ionico da utilizzare per la neutralizzazione e rimozione di sali indesiderati nel processo di fermentazione. I monosaccaridi a basso tenore salino sono stati utilizzati come fonte di carbonio per un processo fermentativo in beuta (200 mL) con coltura microbica mista (MMC) derivante dagli scarti dell'industria casearia. Le prove in beuta hanno permesso di svolgere uno scale-up di processo in bioreattore (3 L). L'estrazione dei PHA dalla biomassa cellulare è stata svolta sia con protocollo convenzionale (ipoclorito di sodio e cloroformio), sia con metodi non convenzionali che prevedono l'utilizzo di ultrasuoni come mezzo meccanico per la rottura delle pareti cellulari. Le analisi FT-IR ed NMR svolte sul materiale estratto indicano che si tratta del copolimero PHBV. In conclusione, è stata dimostrata la possibilità di produrre PHA da biomasse residuali e con colture miste derivanti dagli scarti dell'industria casearia con l'ausilio di tecnologie non convenzionali.



***Premio Caviro per la Bioeconomia***

**References:**

Waters, CN. et al. The Anthropocene is functionally and stratigraphically distinct from the Holocene. *Science*. **2016**, 351, Issue 6262

<sup>2</sup> Reis, MAM. et al. Production of polyhydroxyalkanoates by mixed microbial cultures. *Bioprocess and Biosyst. Eng.* **2003**, 25, 377-385.

**FP02**

**Tecnologia ibrida cavitazione-plasma per la decontaminazione sostenibile delle acque reflue**

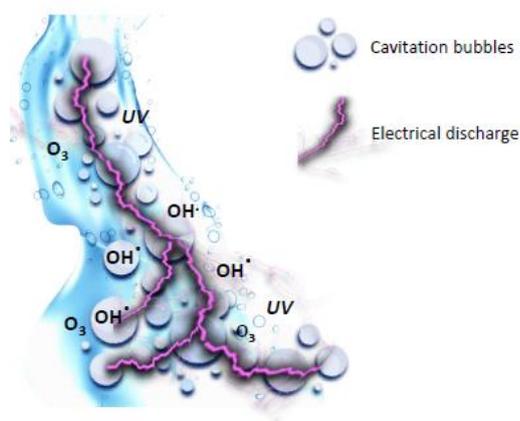
<sup>1</sup>Federico Verdini, <sup>2</sup>Erica Canova, <sup>1</sup>Giorgio Grillo, <sup>3</sup>Silvia Tabasso, <sup>1</sup>Giancarlo Cravotto  
<sup>1</sup>Emanuela Calcio Gaudino

<sup>1</sup>Dipartimento di Scienza e Tecnologia del Farmaco, Università di Torino, Via P. Giuria 9, 10125 Torino

<sup>2</sup>Huvepharma Italia Srl, Via Roberto Lepetit, 142, 12075 Garessio (CN)

<sup>3</sup>Dipartimento di Chimica, Università di Torino, Via P. Giuria 7, 10125 Torino  
([emanuela.calcio@unito.it](mailto:emanuela.calcio@unito.it))

La cavitazione è un fenomeno di formazione, accrescimento e implosione di bolle di vapore in un liquido a temperature inferiori rispetto al punto di ebollizione, che genera microambienti caratterizzati da temperature localmente elevatissime e intense onde di pressione e getti idraulici. L'utilizzo della cavitazione idrodinamica (HC) nel settore della decontaminazione delle acque reflue ha subito un incremento esponenziale nell'ultimo decennio,<sup>1</sup> in quanto, oltre ad essere facilmente scalabile, permette di incrementare le rese dei processi, con un contenimento dei consumi energetici, in linea con i principi generali della Green Chemistry. In questo contesto, la messa a punto di uno strumento ibrido, il Sonoplasma,<sup>2</sup> che accoppiasse i vantaggi dell'HC con quelli dell'*electrical discharge* (Figura 1, ED) ha consentito di affinare ulteriormente la sostenibilità dei processi di decontaminazione. Grazie all'azione sinergica delle due tecnologie combinate nel Sonoplasma (HC+ED) è stato possibile, infatti, generare direttamente in acqua specie ossidanti (quali radicali ossidrilici, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ed ozono), evitando l'aggiunta di agenti ossidanti esterni comunemente utilizzati nei processi di ossidazione avanzata (AOP). Questo processo è stato quindi utilizzato per la degradazione di molecole modello quali antibiotici (tetracicline) in soluzione acquosa (100 mg/L) e successivamente reflui aziendali ad elevata domanda chimica di ossigeno (COD >450 gO<sub>2</sub>/L). Questa tecnologia ibrida, applicabile sia su scala laboratorio che pilota (lavorando fino a 250 L/h), si è pertanto dimostrata altamente versatile ed il Sonoplasma potrebbe rappresentare quindi una valida alternativa sostenibile ai classici processi di decontaminazione ossidativa delle acque reflue.



**Figura 1:** cavitazione-plasma, schema

**References:**

Calcio Gaudino E. *et al.* Degradation of Antibiotics in Wastewater: New Advances in Cavitation Treatments, *Molecules*, **2021**, 26(3), 617;

<sup>2</sup> Abramov V. *et al.* Flow-mode water treatment under simultaneous hydrodynamic cavitation and plasma, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2021**, 70, 105323.

**FP03**  
**Towards a better understanding of the HTL process of lignin-rich feedstock**

<sup>1</sup>Benedetta Ciuffi, <sup>1</sup>Massimiliano Loppi, <sup>2</sup>Andrea Maria Rizzo, <sup>2,3</sup>David Chiaramonti, <sup>1,2</sup>Luca Rosi.

<sup>1</sup>Dipartimento di Chimica "Ugo Schiff", Università degli Studi di Firenze, Via della Lastruccia 3-13, 50019 Sesto Fiorentino, Firenze, Italia.

<sup>2</sup>RE-CORD, Viale Kennedy 182, Scarperia e San Piero, 50038 Firenze, Italia.

<sup>3</sup>Galileo Ferraris" Dipartimento Energia, Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino, Italia  
([benedetta.ciuffi@unifi.it](mailto:benedetta.ciuffi@unifi.it))

La lignina è il biopolimero aromatico amorfo più abbondante sulla terra. A livello industriale, è ottenuta sia come sottoprodotto nella produzione di carta e di polpa di cellulosa, sia come prodotto di scarto nelle bioraffinerie nella produzione di bioetanolo. Un uso attraente, ma ancora poco sfruttato della lignina è la sua valorizzazione attraverso la depolimerizzazione, per ottenere i suoi costituenti aromatici che possono essere utilizzati per la produzione di *chemicals*. A tale fine il processo termochimico denominato liquefazione idroterma (*HTL*) ha riscosso interesse crescente nella conversione di biomasse umide, grazie all'uso dell'acqua come solvente green. Nonostante i numerosi studi esistenti in merito alla depolimerizzazione della lignina con acqua sub/supercritica, manca ancora una comprensione approfondita dei meccanismi di reazione coinvolti, in relazione alle condizioni sperimentali adottate. La conoscenza dei meccanismi è di fondamentale importanza, in quanto una volta noti consentono di guidare la reazione verso l'ottenimento di prodotti specifici. In questo lavoro<sup>1</sup> si è cercato di comprendere quale fosse il meccanismo di reazione più probabilmente coinvolto nella depolimerizzazione, in condizioni subcritiche, di un residuo ricco di lignina, co-prodotto da bioetanolo. Le reazioni sono state condotte a due diverse temperature (300-350°C), in presenza di catalizzatori basici (NaOH e NH<sub>4</sub>OH) in diverse concentrazioni e in presenza/assenza dell'agente di capping BHT. I residui di lignina e i prodotti di reazione sono stati caratterizzati mediante tecniche analitiche e spettroscopiche quali CHN-S, TGA, GC-MS, EPR e <sup>1</sup>H-NMR con T.E.M.P.O. L'aggiunta di BHT non ha influito in modo significativo sulla resa di char che si forma per via radicalica. L'analisi spettroscopica EPR ed NMR ha indicato che il livello di radicali durante la reazione è trascurabile. Pertanto, i risultati ottenuti sperimentalmente suggeriscono che la reazione avvenga per via ionica, mentre le specie radicaliche giocherebbero un ruolo minore.



**Figura 1.** Lignina da legno di pioppo proveniente da bioraffineria

**Acknowledgements**

Gli autori ringraziano Lorenzo Sorace per l'acquisizione degli spettri EPR e Damiano Tanini per gli spettri <sup>1</sup>H-NMR.

**References:**

<sup>1</sup>Ciuffi, B., Loppi, M., Rizzo, A.M., Chiaramonti, D., Rosi, L. *Sci.Rep.* **2021**, 11, 15504

### FP04

#### Processi sostenibili per la sintesi dell'acido furandicarbossilico

<sup>1</sup>Marco Belluati, <sup>1</sup>Maela Manzoli, <sup>2</sup>Silvia Tabasso, <sup>1</sup>Emanuela Calcio Gaudino, <sup>2</sup>Elisabetta Daviddi  
<sup>1</sup>Giancarlo Cravotto

<sup>1</sup>Dipartimento di Scienza e Tecnologia del Farmaco, Università di Torino, Via P. Giuria 9, 10125 Torino

<sup>2</sup>Dipartimento di Chimica, Università di Torino, Via P. Giuria 7, 10125 Torino

(marco.belluati@unito.it)

Nell'ambito della transizione da un modello lineare di Economia ad uno Circolare, lo sviluppo di materiali e processi sostenibili facenti uso di risorse rinnovabili è uno step verso il quale la ricerca scientifica ha riservato particolari sforzi negli ultimi anni. La combinazione di questi obiettivi con i principi della Green Chemistry e l'uso di tecnologie non convenzionali rappresenta inoltre un approccio atto a garantire una riduzione dell'input energetico, dei tempi di reazione e dei sottoprodotti delle reazioni sfruttate.

Attualmente, la sostenibilità dei materiali plastici in ogni fase del loro ciclo vitale è intensamente dibattuta, portando a un forte aumento dell'interesse nei confronti delle bioplastiche. Nello specifico, la sostituzione di un materiale di origine fossile largamente utilizzato come il PoliEtilenTereftalato (PET) con uno bio-based come il PoliEtilenFuranoato (PEF) ottenuto a partire da etilenglicole e acido furandicarbossilico (FDCA), è spesso indicata come uno degli esempi più virtuosi, date le migliori proprietà di barriera del PEF nei confronti di CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> rispetto al PET.

Questo studio ha l'obiettivo di mettere a punto un processo per la produzione di FDCA a partire da una biomassa residuale ricca in pectine, quale il pastazzo di agrumi. L'acido galatturonico ottenuto dalla conversione delle pectine<sup>1</sup> è stato sottoposto a ossidazione in presenza di catalizzatori eterogenei a base di Au supportato (Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/TiO<sub>2</sub>) oppure con diversi agenti ossidanti (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COOOH, ozono)<sup>2,3</sup> osservando un effetto positivo dell'uso del riscaldamento a microonde sulla conversione. La ciclizzazione a FDCA dell'acido galattarico così ottenuto, è stata preceduta da uno step di esterificazione con n-BuOH in ambiente acido (acido paratoluensolfonico, acido canforsolfonico)<sup>4</sup>. Sono state osservate buone rese in estere butilico dell'FDCA, un intermedio che a seguito di idrolisi può essere utilizzato nella produzione del PEF.

---

#### References:

<sup>1</sup> Zimin, Y. S. et al. Oxidation and destruction of arabinogalactan and pectins under the action of hydrogen peroxide and ozone-oxygen mixture. *React. Kinet. Mech. Catal.* 120, 673–690 (2017).

<sup>2</sup> Kumar, R. et al. Base-free selective oxidation of pectin derived galacturonic acid to galactaric acid using. 2763–2774 (2018). doi:10.1039/c8gc00103k

<sup>3</sup> Li, J. *Biobased Chemistry and Technology: Derivatives of Aldaric acids as Key Intermediates for Sustainable Products and Materials.* (2018).

<sup>4</sup> Rautiainen, S. et al. A unique pathway to platform chemicals: aldaric acids as stable intermediates for the synthesis of furandicarboxylic acid esters. *Green Chem.* 22, 8271–8277 (2020).

## FP05

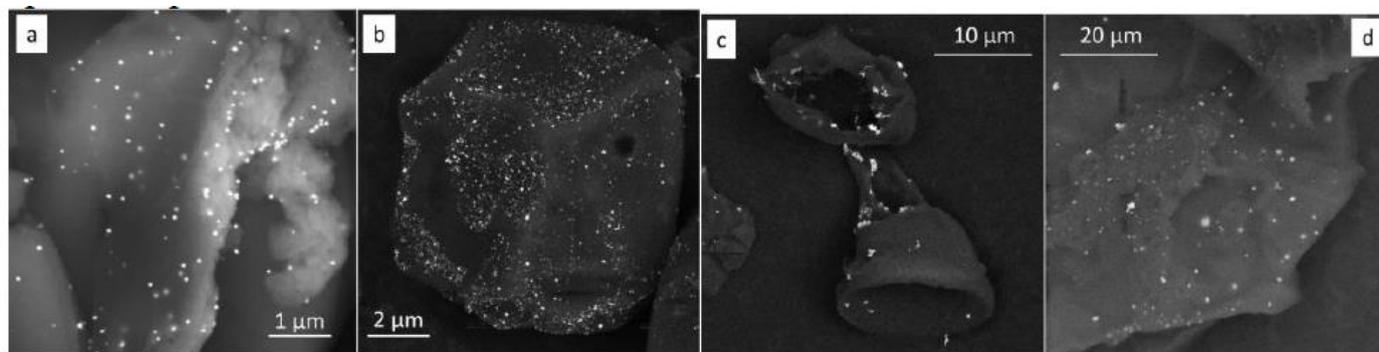
## Deposizione di nanoparticelle di Au e Ag su pectina e funzionalizzazione con ossitettraciclina

<sup>1</sup>Fabio Buccioli, <sup>1</sup>Emanuela Calcio Gaudino, <sup>2</sup>Giovanna Di Nardo, <sup>2</sup>Chao Zang, Maela Manzoli<sup>1</sup>, <sup>2</sup>Gianfranco Gilardi, <sup>1</sup>Giancarlo Cravotto

<sup>1</sup>Dip. di Scienza e Tecnologia del Farmaco, Università degli Studi di Torino, V. P. Giuria 9, 10125, Torino.

<sup>2</sup>Dip. di Scienze della Vita e Biologia dei Sistemi, Università degli Studi di Torino, V. Accademia Albertina 13, 10123, Torino.  
(fabio.buccioli@unito.it)

La pectina è un polimero naturale abbondante, non tossico e di basso costo, composto principalmente da monomeri di acido galatturonico a diversi gradi di esterificazione<sup>1</sup>. L'abbondanza di gruppi polari la rende adatta a complessare e supportare nanoparticelle (NPs) metalliche<sup>2,3</sup>. Lo scopo del lavoro è valorizzare questo substrato per ottenere un materiale antibatterico nanocomposito. Le NPs (Au o Ag) sono state depositate mediante impregnazione in acqua con agitazione meccanica o assistita da ultrasuoni (US, 21 kHz, 50 W). È stato valutato l'effetto dell'eventuale presenza di riducenti chimici (NaBH<sub>4</sub>, acido ascorbico) su dispersione e morfologia. La caratterizzazione mediante microscopia elettronica a scansione con sorgente ad emissione di campo (FESEM, **Figura 1**) ha evidenziato che l'uso di US durante l'impregnazione migliora la dispersione e diminuisce la taglia delle NPs (Au: 35.3 ± 17.7 nm, Ag: 106.6 ± 44.7 nm). L'agitazione meccanica forma strutture micrometriche di Ag simili a fili intrecciati mentre nel caso di Au sfruttare le proprietà riducenti endogene della pectina ha permesso di ottenere NPs più piccole e omogenee, risultato ulteriormente migliorato in combinazione con l'uso degli US. Le NPs sono state caratterizzate anche mediante spettroscopia UV-Vis in riflettanza diffusa.



**Figura 1:** NPs di Au depositate senza riducenti esterni con agitazione meccanica (a) e ultrasuoni (b). Nanostrutture di Ag ottenute con agitazione meccanica (c) e NPs sferiche ottenute con ultrasuoni (d).

La funzionalizzazione con ossitettraciclina è stata eseguita in acqua con EDC<sup>4</sup>. I materiali così ottenuti sono stati testati della zona di inibizione su *E. coli* (gram negativo) e *S. epidermidis* (gram positivo). I risultati mostrano una migliore attività antibatterica delle nanoparticelle funzionalizzate rispetto al quelle prive di antibiotico e all'ossitettraciclina pura, suggerendo un ruolo dei materiali come *drug carrier*.

## References:

<sup>1</sup> Mohnen D. *Curr Opin Plant Biol*, **2008**, *11*, 266–277.

<sup>2</sup> Aleeva S V., Lepilova O V., Koksharov SA. *Prot Met Phys Chem Surfaces*, **2021**, *57*, 37–44.

<sup>3</sup> Balachandran YL, Panarin AY, Khodasevich IA, et al. *J Appl Spectrosc*, **2015**, *81*, 962–968.

<sup>4</sup> Haddada M Ben, Jeannot K, Spadavecchia J. *Part Part Syst Charact*, **2019**, *36*, 1–11.

### FP06

#### Hydrothermal liquefaction of a real end-of-life plastic mix

<sup>1</sup>Ilaria Agostini, <sup>2</sup>Benedetta Ciuffi, <sup>1</sup>Andrea Maria Rizzo, <sup>2</sup>Riccardo Gallorini, <sup>1,3</sup>David Chiaramonti, <sup>1,2</sup>Luca Rosi.

<sup>1</sup>Renewable Energy Consortium for R&D (RE-CORD) Viale J. F. Kennedy, 182, 50038 Scarperia e San Piero, Italia.

<sup>2</sup>Dipartimento di Chimica "Ugo Schiff", Università di Firenze, Via della Lastruccia, 3-13, I-50019 Sesto Fiorentino, Firenze, Italia

<sup>3</sup>Galileo Ferraris" dipartimento ENERGIA, Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, I-10129, Torino, Italia (riccardo.gallorini@unifi.it)

La liquefazione idroterma (HTL) è un promettente processo di riciclo per il trattamento di miscele di rifiuti plastici, che consente la loro valorizzazione tramite la produzione sostenibile di prodotti chimici ad alto valore aggiunto<sup>1</sup>. Con essa si possono trattare alimentazioni eterogenee (in termini di natura chimica, colore, dimensioni e proprietà fisiche) nello stesso reattore e nello stesso momento<sup>2</sup>, utilizzando l'acqua, in fase sub- o super-critica, come reagente e solvente per reazioni di depolimerizzazione. Questo studio analizza la liquefazione idroterma di una miscela reale contenente plastiche a fine vita provenienti da un impianto industriale di raccolta e riciclo di rifiuti. Dopo una separazione preliminare per densità in acqua, sono eseguiti due esperimenti in batch sulla frazione a maggiore densità (composta principalmente da PET) in un'autoclave di acciaio inossidabile a 345°C e 150 bar per 30 e 20 minuti. Entrambi gli esperimenti hanno dato luogo a rese simili delle tre fasi. In particolare, la resa della frazione solida è di circa il 77% in peso. Le analisi FTIR e CHN di questa fase hanno dimostrato che è costituita da acido tereftalico, un prodotto di notevole interesse industriale. L'analisi GC-MS dell'olio ha rivelato la presenza di prodotti di degradazione del PET e di additivi specifici per polimeri come coloranti, lubrificanti e agenti nucleanti. Lo studio ha mostrato come il processo di liquefazione idroterma accoppiato ad una separazione per densità in acqua possa essere efficace per il trattamento di miscele di rifiuti plastici.



**Figura 1.** Rifiuto plastico trattato

#### Acknowledgements.

Benedetta Ciuffi, Riccardo Gallorini e Luca Rosi desiderano ringraziare la Fondazione Cassa di Risparmio di Firenze per il supporto finanziario (Progetto ENFORCE)

---

#### References:

<sup>1</sup> Ciuffi, B., Rosi, L., Miliotti, E., Lotti, G., Rizzo, A. M., Chiaramonti, D. *E3S Web of Conferences* (Vol. 238). EDP Sciences. **2021**. 238, 08004

<sup>2</sup> Pedersen, T.H., Conti, F., *J. Waste Manag.* **2017**, 68, 24-31.

### FP07

#### Nuove metodologie green per la fotocatalisi

<sup>1</sup>Dario Marchionni, <sup>1</sup>Luigi Vaccaro.

<sup>1</sup>Laboratory of Green S.O.C. - Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie - Università degli Studi di Perugia - Via Elce di Sotto, 8, 06123 - Perugia - Italia  
Web: [greensoc.chm.unipg.it](http://greensoc.chm.unipg.it)  
([dario.marchionni@gmail.com](mailto:dario.marchionni@gmail.com))

Negli ultimi decenni le reazioni fotocatalizzate sono state ampiamente studiate come alternative ed estensioni alle più tradizionali reazioni organiche. Queste trasformazioni sono spesso molto utili perché procedono a basse temperature e in condizioni blande grazie alla generazione efficace e selettiva di intermedi reattivi ad alta energia.

Inoltre, per quanto riguarda i fotocatalizzatori, si è osservato un notevole sviluppo che ha portato a specie sempre più performanti e capaci di meccanismi di reazione molto particolari, spesso unendo alla fotocatalisi anche la catalisi tradizionale.<sup>1</sup>

Anche se l'uso della luce come reagente può essere considerato di per sé un approccio sostenibile, ci sono ancora molte problematiche che meritano di essere studiate e considerate: i fotocatalizzatori più utilizzati sono molto costosi e a base di metalli di transizione rari, alte diluizioni sono spesso necessarie e la scelta del solvente è limitata dalla stabilità verso gli intermedi reattivi.

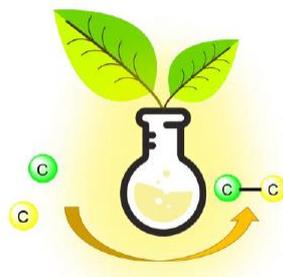


Figura 1

Molti sforzi sono stati recentemente dedicati allo sviluppo di fotocatalizzatori organici alternativi e a metodologie per la sintesi di intere serie di analoghi, in modo da adattare efficacemente le caratteristiche del catalizzatore a un maggiore numero di trasformazioni.<sup>2</sup>

Persino i fotocatalizzatori a base metallica possono essere resi più sostenibili tramite l'utilizzo di valide alternative. Come parte della nostra ricerca nel campo della green chemistry per lo studio di protocolli sintetici sostenibili,<sup>3</sup> in questo contributo riportiamo i nostri studi sulla fotocatalisi come metodo sostenibile per la formazione del legame C-C.

#### References:

1. Skubi, K.L., Blum, T.R., Yoon, T.P., Chem. Rev. **2016**, *116*, 10035–10074.
2. Romero, N.A., Nicewicz, D.A., Chem. Rev. **2016**, *116*, 10075–10166.
3. Vaccaro, L., Lanari, D., Marrocchi, A., Strappaveccia, G., Green Chem. **2014**, *16*, 3680–3704.

## FP08

## Sintesi di carbonati organici ciclici catalizzata da liquidi ionici contenenti anioni molibdato $[\text{MoO}_4]^{2-}$

<sup>1</sup>Calmanti Roberto, <sup>1</sup>Alvise Perosa, <sup>1</sup>Fiorani Giulia, <sup>1</sup>Bragato Nicola

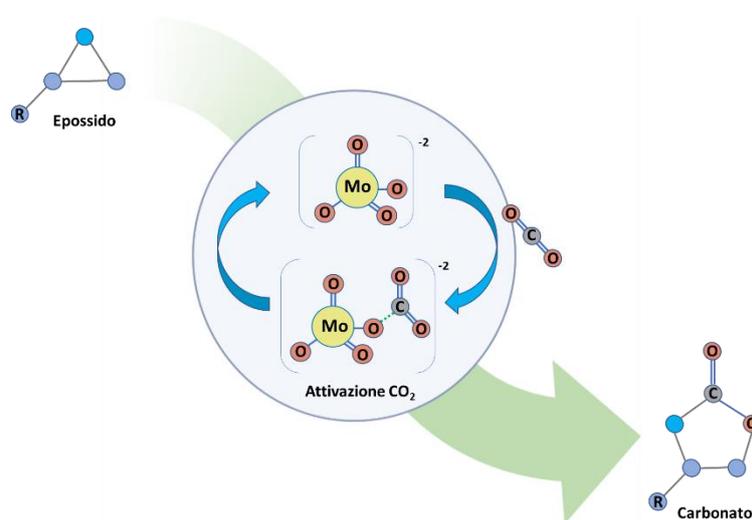
<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, Via Torino 155, 30172 Mestre-Venezia, Italia.

(nicola.bragato@unive.it)

La sintesi dei carbonati organici ciclici (COCs) è una delle trasformazioni non riduttive della  $\text{CO}_2$  attualmente più studiate, grazie anche alle loro numerose applicazioni commerciali ed industriali.<sup>1</sup> I COCs possono essere sintetizzati mediante reazione di inserzione di  $\text{CO}_2$  su epossidi in presenza di sistemi catalitici a base di ioni metallici,<sup>2</sup> e/o organo-catalizzatori.<sup>3</sup>

I catalizzatori a base di molibdeno sono ben noti per le loro capacità ossidanti ma in letteratura i casi riportati per l'attivazione catalitica della  $\text{CO}_2$  risultano limitati.<sup>4</sup> Nella sintesi dei COCs risultano spesso impiegati come co-catalizzatori acidi per l'attivazione dell'eossido mentre l'attività nucleofila è dovuta dal corrispondente sale di alogenuro.

In questo lavoro (*Figura 1*) viene descritta la preparazione di una serie di liquidi ionici iso poliossomolibdati (Mo-ILs), la loro completa caratterizzazione (FT-IR,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ - e  $^{95}\text{Mo}$ -NMR) e un confronto delle loro possibili applicazioni in catalisi. La procedura sintetica dei Mo-ILs si basa su una reazione acido-base, includendo un'innovativa metodologia "halide-free" a partire da liquidi ionici metilcarbonati. I Mo-ILs sono stati testati come catalizzatori per reazioni di inserzione di  $\text{CO}_2$  utilizzando 1,2-epossiesano come eossido terminale modello. In condizioni ottimizzate, si ottiene il corrispondente esene carbonato con una resa fino all'82% a  $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{CO}_2) = 30\text{ bar}$  e  $t = 9\text{ h}$  utilizzando come catalizzato il tetrabuttilammonio molibdato senza solventi e senza co-catalizzatori.



**Figura 23.** Attivazione catalitica della  $\text{CO}_2$  mediata dalla specie molibdato per la formazione del corrispondente carbonato organico ciclico.

### References:

- <sup>1</sup> J. Artz, T. E. Mu, K. Thenert, J. Kleinekorte, R. Meys, A. Sternberg and A. Bardow, *Chem. Rev.*, **2018**, 118, 434–504.
- <sup>2</sup> D. Yu, S. P. Teong and Y. Zhang, *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 293, 279–291.
- <sup>3</sup> Arjan W. Kleij, *Curr. Opin. Green Sustainable Chem.*, **2020**, 24, 72–81.
- <sup>4</sup> F. Chen, S. Tao, N. Liu and B. Dai, *Polyhedron*, **2021**, 196, 114990

**Comunicazioni Poster**

P01

## 5,5'-(Oxy-bis(methylene))bis-2-furfural (OBMF) da 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF): studio sistematico per la sintesi di una nuova molecola piattaforma da sostanze rinnovabili

Mattia Annatelli, Giovanni Mazzi, Fabio Aricò

Department of Environmental Sciences, Informatics and Statistics Ca' Foscari university of Venice, Via Torino 155, 30172 Venezia Mestre, Italy  
E-mail: mattia.annatelli@unive.it

Il continuo sfruttamento e il progressivo esaurimento dei combustibili fossili, ha spinto la comunità scientifica a ricercare alternative più sostenibili e rispettose dell'ambiente. Negli ultimi dieci anni, la sintesi di prodotti chimici derivati dalla biomassa è diventata una priorità per incentivare la transizione da raffineria a bioraffineria.<sup>1</sup> Gli zuccheri sono una bio-risorsa estremamente abbondante in natura; ancora oggi, una delle reazioni più studiate è la sintesi del 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF). Questo composto è considerato estremamente importante per la bioraffineria per la sua vasta gamma di possibili applicazioni (farmaceutiche, biocarburanti, precursori polimerici, tensioattivi).<sup>2</sup> Tuttavia è stata osservata, durante il processo spontaneo degenerativo del HMF, la formazione di un composto che potrebbe avere altrettanta rilevanza importante il 5,5'-[oxybis(methylene)]bis-2-furfural (OBMF).

La sintesi del OBMF è scarsamente riportata in letteratura, soltanto negli ultimi anni l'interesse verso questo dimero del HMF è emerso per le sue possibili applicazioni in ambito industriale.<sup>3</sup> Buoni valori di resa del OBMF vengono riportati in letteratura a partire dal HMF (Figura 1) in presenza di un catalizzatore acido; tuttavia, i solventi utilizzati sono i più comuni solventi alogenati e/o aromatici, noti per essere tossici. Obiettivo di questo lavoro è stato quello di trovare una valida via sintetica per poter accedere al OBMF senza dover ricorrere all'utilizzo di tali solventi e, in aggiunta, utilizzare catalizzatori acidi già disponibili commercialmente ed economici. Tramite le ottimizzazioni in piccola scala, il miglior solvente è risultato essere il dimetil carbonato;<sup>4</sup> inoltre, due catalizzatori acidi eterogenei - Purolite 269 e solfato ferrico (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) - hanno mostrato una ottima efficienza nel promuovere la reazione di eterificazione del HMF con rese quantitative (> 90%). Successivamente è stato effettuato uno *scale-up* della reazione, ottenendo l'OBMF con una resa isolata del 73%. Visti gli ottimi risultati ottenuti, questo lavoro può essere di spunto per intraprendere lo studio di nuove metodologie sintetiche per questa molecola come ad esempio reazioni in flusso continuo di cui la letteratura risulta essere assente.

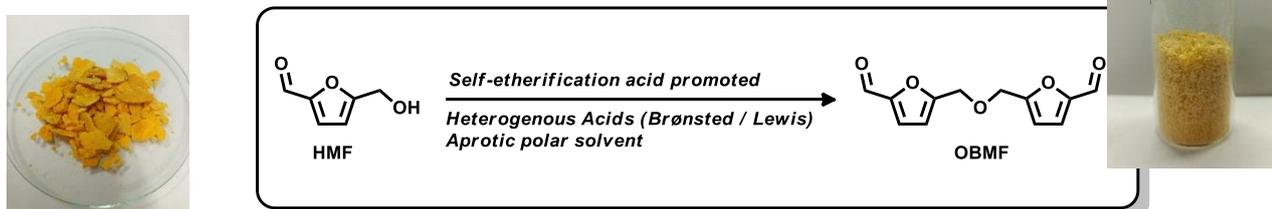


Figura 1. Sintesi OBMF a partire da HMF

### References:

- <sup>1</sup> a) Y. Zhao *et al.*, *Bioresour. Technol.*, **2012**, *114*, 740–744; b) D.B. Bevilacqua *et al.*, *J. Clean. Prod.*, **2013**, *47*, 96–101.
- <sup>2</sup> a) J.J. Bozell *et al.*, *Green. Chem.*, **2010**, *12*, 539–554; b) L.V. Romashov *et al.*, *Chem. Asian J.*, **2017**, *12*, 2652–2655; c) A. Bohre *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2015**, *3*, 1263–1277 d) Z. Xu *et al.*, *ChemSusChem*, **2016**, *9*, 1255–1258.
- <sup>3</sup> a) J.M. Timko *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 7159–7160.
- <sup>4</sup> P. Tundo *et al.*, *Green Chem.*, **2018**, *20*, 28–85

## P02

**Sintesi a basso impatto ambientale di 1,2,3-triazoli 1,4-disostituiti partendo da  $\beta$ -azido carbonili**<sup>1</sup>Giulia Brufani, <sup>1</sup>Federica Valentini, <sup>1</sup>Luigi Vaccaro <sup>1</sup>Gabriele Rossini<sup>1</sup>Laboratory of Green Synthetic Organic Chemistry, Università degli Studi di Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia (PG) (gabriele.rossini@studenti.unipg.it)

Di seguito è riportato un protocollo a bassa produzione di rifiuti per l'ottenimento di una nuova classe di  $\beta$ -cheto-1,2,3-triazoli 1,4-disostituiti utilizzando l'azeotropo  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  e rame metallico (0) come catalizzatore eterogeneo, in batch e la sua applicazione in flusso con un Copper Tube Flow Reactor. Nel campo della chimica degli eterocicli, i triazoli sono emersi come una delle strutture più studiate, grazie anche alla loro biodisponibilità e attività biologica (attività anti-HIV, antibiotica, antivirale e antibatterica).<sup>1,2</sup> Le azidi rappresentano un substrato versatile per ottenere 1,2,3-triazoli tramite click reactions.<sup>1,2</sup> Molti sforzi sono stati fatti per trovare nuovi processi sostenibili dal punto di vista economico e ambientale per l'ottenimento di questa classe di composti.<sup>3</sup> L'obiettivo di questo lavoro è di ottimizzare l'impronta ambientale del processo di Copper Catalyzed Azide-Alkyne Cycleaddition (CuAAC). Recentemente, il nostro gruppo di ricerca ha sviluppato un nuovo protocollo per ottenere  $\beta$ -azidocarbonili da composti carbonilici  $\alpha,\beta$ -insaturi tramite la reazione di  $\beta$ -azidazione, catalizzata da un nuovo organocatalizzatore eterogeneo, chiamato POLITAG-F,<sup>4</sup> (Polymeric Ionic-Tag con fluoruro come controione), in azeotropo  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  come mezzo di reazione recuperabile. Qui è riportato un protocollo efficiente per la sintesi di una nuova classe di 1,2,3-triazoli-1,4-disostituiti, partendo da composti  $\beta$ -azidocarbonilici precedentemente sintetizzati con POLITAG-F e vari alchini terminali funzionalizzati utilizzando Cu(0) metallico come catalizzatore eterogeneo in azeotropo  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  come mezzo di reazione recuperabile. L'utilizzo dell'azeotropo permette di ridurre drasticamente i valori dell'E-factor per la sintesi dei triazoli. L'applicazione in flusso utilizzando un reattore completamente in rame permette di aumentare l'efficienza del protocollo ottenendo i triazoli interessati con buone rese e un impatto ambientale ridotto. Inoltre, l'applicazione in flusso permette di ridurre drasticamente il contenuto di rame sul prodotto finale. Infine, lo studio è stato completato con una valutazione completa delle prestazioni ambientali del protocollo sviluppato considerando le principali metriche green: E-factor, process mass intensity (PMI), atom economy (AE), reaction mass efficiency (RME).

**References:**

- <sup>1</sup> (a) Rani, A.; Singh, G.; Singh, A.; Maqbool, U.; Kaur, G.; Singh, J. *RSC Advances*, **2002**, *10*, 10, 5610–5635.  
<sup>2</sup> (a) Malah, T.; Nour, H. F.; Satti, A. A. E.; Hemdan, B. A.; El-Sayed, W. A. *Molecules*, **2020**, *25*(4), 790. Gao, F.; Ye, L.; Kong, F.; Huang, G.; Xiao, J. *Bioorganic Chemistry*, **2019**, *91*. (c) B. Li China, CN109503694 A 2019-03-22; (d) Tian, Y.; Liu, Z.; Liu, J.; Huang, B.; Kang, D.; Zhang, H.; de Clercq, E.; Daelemans, D.; Pannecouque, C.; Lee, K. H.; Chen, C. H.; Zhan, P.; Liu, X. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2018**, *151*, 339–350. (e) Fu, N.; Wang, S.; Zhang, Y.; Zhang, C.; Yang, D.; Weng, L.; Zhao, B.; Wang, L. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2017**, *136*, 596–602.  
<sup>3</sup> (a) Rasina, D.; Lombi, A.; Santoro, S.; Ferlin, F.; Vaccaro, L. *Green Chemistry*, **2016**, *18*(23), 6380–6386. (b) Luciani, L.; Goff, E.; Lanari, D.; Santoro, S.; Vaccaro, L. *Green Chemistry*, **2018**, *20*(1), 183–187.  
<sup>4</sup> Ferlin, F.; Valentini, F.; Brufani, G.; Lanari, D.; Vaccaro, L. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 16, 5740–5749

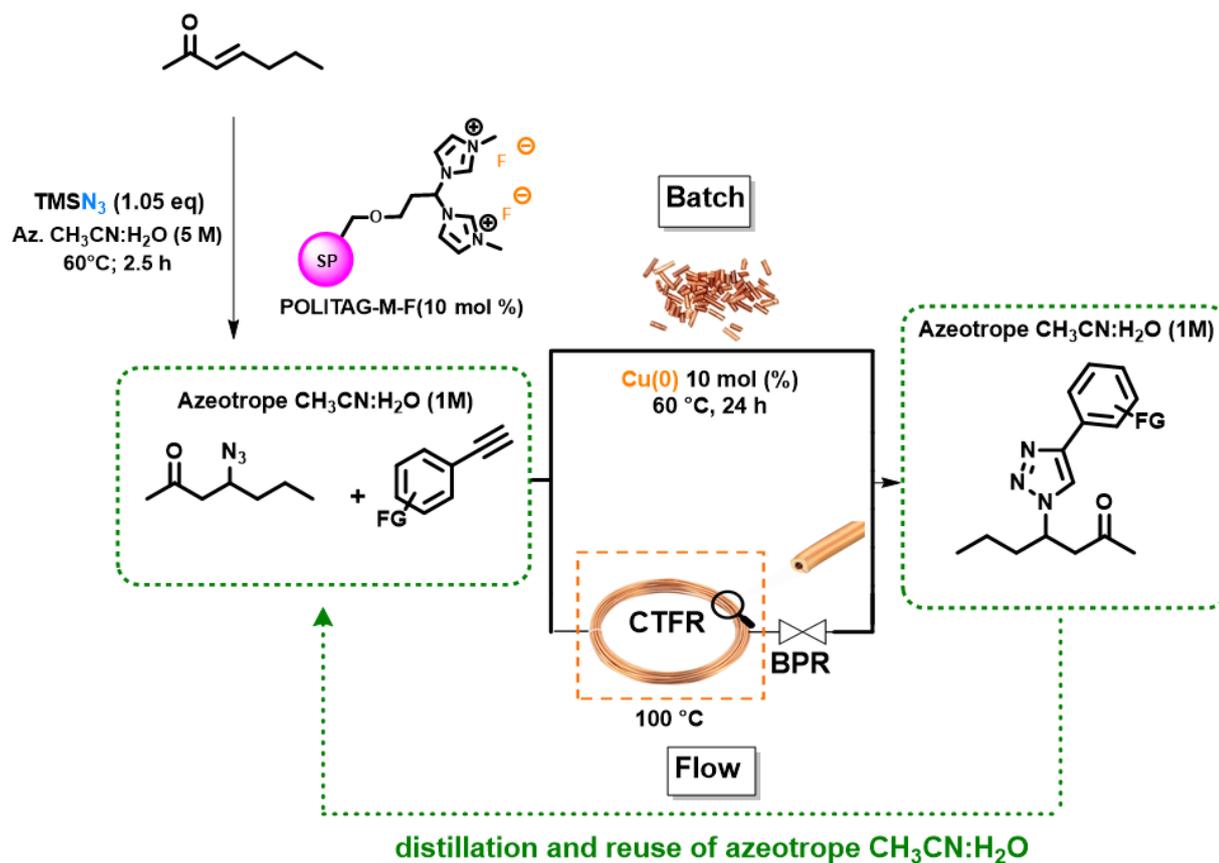


Figura 24. CuAAC con rame metallico e azeotrope  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  di  $\beta$ -azido carbonili precedentemente sintetizzati utilizzando POLITAG-M-F in batch e condizione di flusso continuo

**Acknowledgements.**

Si ringrazia l'Università degli Studi di Perugia e il MIUR per il supporto finanziario al progetto AMIS attraverso il programma "Dipartimenti di Eccellenza 2018-2022".

## FP03

**C(sp<sup>3</sup>)-H  $\alpha$ -arilazione intramolecolare catalizzata da palladio eterogeneo per la sintesi green degli ossindoli.**

<sup>1</sup>Nihad Salameh, <sup>1</sup>Ioannis Anastasiou, <sup>1</sup>Francesco Ferlin, <sup>1</sup>Francesco Minio, <sup>2</sup>Shaomin Chen, <sup>1</sup>Stefano Santoro, <sup>2,3</sup>Ping Liu, <sup>2,3</sup>Yanglong Gu, <sup>1</sup>Luigi Vaccaro

<sup>1</sup>Laboratory of Green S.O.C. – Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie, Università degli Studi di Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123 – Perugia – Italy

<sup>2</sup>Hubei Key Laboratory of Materials Chemistry and Service Failure, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, China

<sup>3</sup>School of Chemistry and Chemical Engineering, The Key Laboratory for Green Processing of Chemical Engineering of Xinjiang Bingtuan, Shihezi University, Shihezi 832004, China

web: [greensoc.chm.unipg.it](http://greensoc.chm.unipg.it)

([francesco.minio@studenti.unipg.it](mailto:francesco.minio@studenti.unipg.it))

A partire dalle prime ricerche condotte alla fine degli anni '90<sup>1</sup>, la  $\alpha$ -arilazione di composti carbonilici catalizzata da palladio ha subito un crescente interesse negli ultimi anni.<sup>2</sup> Nello specifico la  $\alpha$ -arilazione intramolecolare di ammidi fornisce un metodo diretto per la sintesi di strutture ossindoliche che sono largamente presenti in composti naturali e in principi attivi farmaceutici.<sup>3</sup>

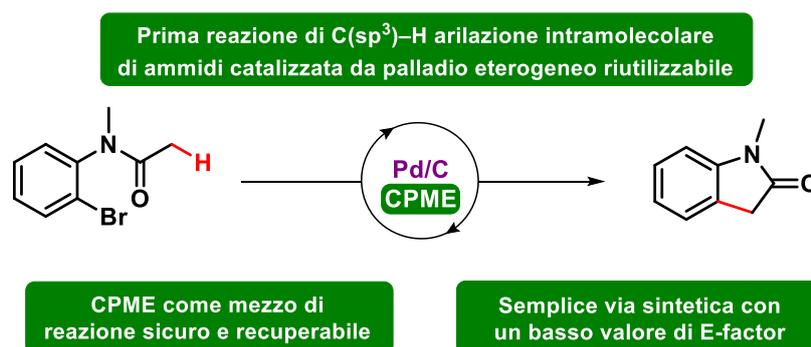


Figura 25. Reazione di C(sp<sup>3</sup>)-H  $\alpha$ -arilazione intramolecolare

I metodi convenzionali per la sintesi di ossindoli prevedono l'uso di catalizzatori metallici in fase omogenea, la presenza di ligandi, basi e l'impiego di solventi derivati da fonti fossili. In questo contributo verranno presentati i nostri risultati riguardo ad un approccio sostenibile alla sintesi di ossindoli mediante una reazione di C(sp<sup>3</sup>)-H arilazione, utilizzando un catalizzatore eterogeneo a base di palladio ed un mezzo di reazione sicuro derivante da scarti industriali. Mediante il recupero, il riutilizzo del sistema catalizzatore/mezzo di reazione e l'ottimizzazione della procedura di purificazione, la metodologia sviluppata ha permesso una consistente minimizzazione dei rifiuti con ottimi valori di E-factor per la sintesi di ossindoli.<sup>4</sup>

## References:

<sup>1</sup> Hamann, B.C.; Hartwig, J.F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119* (50), 12382-12383;

<sup>2</sup> Culkin, D.A.; Hartwig, J.F. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36* (4), 234-245;

<sup>3</sup> Galliford, C.V.; Scheidt, K.A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46* (46) 8748-8758;

<sup>4</sup> Salameh, N.; Anastasiou, I.; Ferlin, F.; Minio, F.; Chen, S.; Santoro, S.; Yanglong Gu, P.L.; Vaccaro, L. *Molecular Catalysis* **2022**, *522*, 112211;

## FP04

## Sintesi selettiva di oligoesteri macrociclici (MCOs) in condizioni ossidative catalizzata da carbeni N-eterociclici

<sup>1</sup>Marco Bottin, <sup>1</sup>Daniele Ragno, <sup>1</sup>Graziano di Carmine, <sup>1</sup>Costanza Leonardi, <sup>1</sup>Alessandro Massi, <sup>1</sup>Monica Bertoldo, <sup>2</sup>Olga Bortolini

<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze Chimiche, Farmaceutiche ed Agrarie, Università degli Studi di Ferrara, Italia

<sup>2</sup>Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e della Prevenzione, Università degli Studi di Ferrara, Italia  
(btmrc@unife.it)

Nel corso degli ultimi anni la ricerca scientifica nel campo dei polimeri si è particolarmente interessata allo studio di metodologie alternative, in grado di sostituire parzialmente o totalmente i classici approcci sintetici impiegati per la produzione di polimeri ad alto valore commerciale, attraverso processi più sostenibili. Ad oggi, una valida alternativa alla classica polimerizzazione a stadi è rappresentata dalla ED-ROP (Entropy-Driven Ring Opening Polymerization),<sup>1</sup> una strategia sintetica impiegata nella sintesi di differenti polimeri quali: poliammidi, policarbonati, poliesteri fossili e bio-based, partendo dai corrispettivi oligoesteri macrociclici (MCOs). In particolare, mentre la ROP degli oligoesteri ciclici di piccole e medie dimensioni viene favorita entalpicamente grazie alla tensione dell'anello, la ROP degli MCOs è favorita principalmente da fattori entropici. Ad oggi le strategie principalmente impiegate per la sintesi degli MCOs sono la ciclodepolimerizzazione (CDPs) e la sintesi ad elevata diluizione (HDC), entrambe in grado di spostare l'equilibrio della reazione verso la ciclizzazione piuttosto che la polimerizzazione, in accordo con il principio di Ziegler-Rulli.<sup>2</sup> Dato l'elevato interesse nel campo scientifico dovuto all'assenza di un processo organocatalizzato per la sintesi degli MCOs e ai nostri recenti contributi nel campo,<sup>3,4</sup> l'obiettivo del seguente lavoro mira allo sviluppo di una strategia promossa da carbeni N-eterociclici (NHC) in condizioni ossidative per la sintesi selettiva degli MCOs. La catalisi NHC consente di lavorare in condizioni blande senza l'ausilio di metalli, permette inoltre l'utilizzo di substrati aldeidici, ovviando in tal modo all'impiego di substrati maggiormente attivati come esteri o cloruri acilici, migliorando allo stesso tempo la sostenibilità del processo.

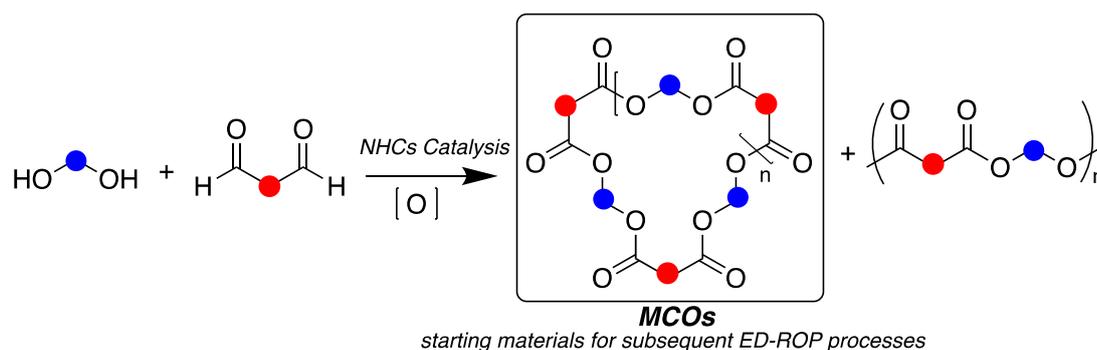


Figura 1: Reaction Scheme

### References:

<sup>1</sup> Hodge, P., *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 2278-2312.

<sup>2</sup> Ruggli, P., *Liebigs Ann. Chem.*, **1912**, 392.

<sup>3</sup> Ragno, D.; Di Carmine, G.; Brandolese, A.; Bortolini, O.; Giovannini, P.P.; Fantin, G.; Bertoldo, M.; Massi, A., *Chem.Eur.J.*, **2019**, *25*, 14701-14710.

<sup>4</sup> Ragno, D.; Brandolese, A.; Di Carmine, G.; Buoso, S.; Belletti, G.; Leonardi, C.; Bortolini, O.; Bertoldo, M.; Massi, A., *Chem.Eur.J.*, **2021**, *27*, 1839-1848.

**FP05**

**Carbon dots da scarti brassicoli come sistema fotocatalitico per il trattamento di acque reflue**

Daniele Massari, Matteo Gigli, Claudia Crestini

*Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, Via Torino 155, Venezia (VE)  
([daniele.massari@unive.it](mailto:daniele.massari@unive.it))*

L'industria brassicola produce ogni anno un vasto quantitativo di sottoprodotti di scarto. Nonostante la vasta disponibilità ed il basso costo, il loro riutilizzo è tuttora limitato.<sup>1</sup>

In questo lavoro, i due più abbondanti scarti, ovvero i grani esausti e lo spurgo di lieviti, sono stati utilizzati per la produzione di carbon dots (CDs) attraverso un metodo idrotermale semplice, scalabile, economico che ha permesso di evitare l'aggiunta di agenti ossidanti, passivanti di superficie o l'utilizzo di molecole dopanti. Inizialmente sono stati studiati i contributi delle singole biomasse per la produzione di CDs, ed in seguito, in un'ottica di *scale-up*, è stato proposto un processo che prevede il trattamento simultaneo delle diverse biomasse.<sup>2</sup>

I CDs così prodotti, intrinsecamente dopati con azoto dato l'elevato contenuto di proteine nelle biomasse di partenza, sono stati caratterizzati da un punto di vista chimico, ottico e morfologico mediante spettrofotometria UV-visibile e spettroscopia di fluorescenza, microscopia elettronica a scansione (SEM) e a trasmissione (TEM), diffusione dinamica della luce (DLS) e risonanza magnetica nucleare (NMR). La presenza di gruppi funzionali azotati è stata confermata attraverso analisi elementare. I CDs presentano un'intensa fluorescenza blu centrata a 420 nm con un tempo di vita che cade nel range tra i 5.5 e i 7.5 ns.

Al fine di testarne l'applicabilità come sistema fotocatalitico riutilizzabile per l'adsorbimento e la degradazione di coloranti in acque reflue, i CDs sono stati intrappolati efficacemente all'interno di una matrice di alcol polivinilico. I risultati hanno dimostrato che gli idrogeli così prodotti sono in grado di adsorbire il blu di metilene in soluzione acquosa e successivamente fotodegradarlo tramite irradiazione UV in 24 ore.<sup>2</sup>

---

**References:**

<sup>1</sup> Mussatto, S. I.; Dragone, G.; Roberto, I. C. *J. Cereal Sci.* **2006**, 43, 1–14.

<sup>2</sup> Simone, C.; Massari, D.; Gigli, M.; Campalani, C.; Bonini, M.; You, S.; Vomiero, A.; Selva, M.; Perosa, A.; Crestini, C. *ACS Omega.* **2022**, 7, 5, 4052–4061.

**FP06**

**Estrazione e caratterizzazione di composti polifenolici da corteccia di angiosperma**

<sup>1</sup>Valeria Gagliardi, <sup>2</sup>Nicolò Pajer, <sup>2</sup>Massimo Sgarzi, <sup>2</sup>Matteo Gigli, <sup>2</sup>Claudia Crestini

<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali, Università degli Studi di Roma Tor Vergata, Via della Ricerca Scientifica 1, 00133, Roma (RM)

<sup>2</sup>Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, Via Torino 155, Venezia (VE)  
([valeria.gagliardi@alumni.uniroma2.eu](mailto:valeria.gagliardi@alumni.uniroma2.eu))

L'utilizzo di materie prime da fonti rinnovabili è il cardine dello sviluppo sostenibile. Tra queste spicca la biomassa lignocellulosica che rappresenta una risorsa fondamentale il cui potenziale non è stato ancora sufficientemente sfruttato<sup>1,2</sup>.

Questo lavoro si concentra sull'isolamento e la caratterizzazione dei principali composti polifenolici della corteccia di due angiosperme: betulla e quercia. Sono stati sviluppati e ottimizzati diversi protocolli di estrazione, ottenendo in sequenza estrattivi cerosi (composti alifatici a catena lunga), tannini (composti polifenolici a basso peso molecolare), lignina (polimero polifenolico ad alto peso molecolare) e suberina (poliestere composto da una parte polifenolica ramificata e da una parte alifatica a catena lunga). In particolare, la separazione degli estrattivi cerosi e dei tannini è avvenuta attraverso estrazioni in continuo con solventi di diversa polarità (diclorometano, etanolo e acqua); l'estrazione della lignina è stata effettuata utilizzando il metodo sviluppato da Björkman<sup>3</sup> e infine, per la suberina, si è proceduto attraverso un processo di metanolisi. I prodotti ottenuti sono stati caratterizzati mediante NMR, FT-IR, cromatografia a permeazione su gel e GC-MS<sup>4</sup>.

Le due cortecce presentano due differenti andamenti di resa degli estrattivi. Considerando la corteccia di betulla, si ottiene una resa maggiore di suberina senza alcuna pre-estrazione di altri composti polifenolici, e nello stesso tempo è presente anche una bassissima quantità di residuo inestratto (4%). Nel caso della corteccia di quercia, la resa della suberina aumenta in seguito ai processi di pre-estrazione, ma rimane una elevata quantità di residuo (30%). Considerando i restanti estrattivi, si può evidenziare una maggior estrazione di tannini dal campione di betulla rispetto a quello di quercia e, al contrario, un miglior isolamento di lignina dal campione di quercia rispetto a quello di betulla.

---

**Referenze:**

<sup>1</sup> Nilsson T, Rowell R. *Journal of Cultural Heritage*. **2012**;13, S5-S9.

<sup>2</sup> Adler E. *Wood Sci Technol*. **1977**;11(3),169-218.

<sup>3</sup> Björkman A. *Nature*. **1954**;174(4440),1057-1058.

<sup>4</sup> Argyropoulos DS, Pajer N, Crestini C. *J. Vis. Exp.* **2021**; 174.

**FP07**

**Idrogeli a base di lignina per il rilascio controllato di attivi**

<sup>1</sup>Valeria Gagliardi, <sup>2</sup>Matteo Gigli, <sup>1</sup>Pierluca Galloni, <sup>2</sup>Claudia Crestini.

<sup>1</sup>*Dipartimento di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali, Università degli Studi di Roma Tor Vergata, Via della Ricerca Scientifica 1, 00133, Roma (RM)*

<sup>2</sup>*Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, Via Torino 155, Venezia (VE)  
(valeria.gagliardi@alumni.uniroma2.eu)*

La lignina rappresenta un materiale di partenza con elevate potenzialità per lo sviluppo di nuovi materiali biocompatibili ad elevate prestazioni. È infatti disponibile in grandi quantità e basso costo e possiede peculiari proprietà tra cui attività antiossidante e di schermo nei confronti dei raggi UV<sup>1,2,3</sup>. Tra le diverse lignine tecniche, ovvero ottenute come sottoprodotto delle industrie *pulp and paper* o di bioraffinerie moderne, quelle isolate mediante il processo Kraft e mediate il processo al solfito sono prodotte in maggior quantità<sup>4</sup>. La lignina Kraft presenta una struttura maggiormente condensata, ricca in gruppi fenolici, mentre i lignosolfonati possiedono una struttura più lineare caratterizzata dalla presenza di gruppi solfonici che rendono questo materiale solubile in acqua<sup>4</sup>. L'elevata concentrazione di gruppi idrossilici (e solfonici nel caso dei lignosolfonati) può essere sfruttata per la realizzazione di idrogeli da impiegarsi in applicazioni biomedicali o ambientali.

In questo contesto, il presente lavoro si focalizza sulla preparazione di nuovi idrogeli a base di lignina Kraft e lignosolfonati in grado intrappolare composti attivi e di rilasciarli nel tempo in maniera controllata. L'idrogelo si forma per reticolazione della lignina con un polimero lineare con funzionalità terminali epossidiche: l'attivazione dei gruppi idrossilici della lignina avviene mediante ultrasonicazione per 5 minuti, al termine dei quali la soluzione omogenea ottenuta è colata in uno stampo e lasciata reagire a temperatura ambiente. All'interno del reticolo è possibile intrappolare composti attivi di diversa natura (idrofilica e idrofobica, volatili e non), e in particolare composti con attività antimicrobiche, i quali agiscono specificatamente in funzione del rilascio graduale.

---

**Referenze:**

<sup>1</sup> Nichols, J.A., Katiyar, S.K. *Arch Dermatol Res.*; **2010**, 302, 71–83.

<sup>2</sup> Sadeghifar, H.; Venditti, R.; Jur, J.; Gorga, R.E.; Pawlak, J.J. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, 5, 625–631

<sup>3</sup> Parit, M.; Saha, P.; Davis, V.A.; Jiang, Z. *ACS Omega* **2018**, 3, 10679–10691.

<sup>4</sup> Gigli, M.; Crestini, C.; *Green Chem.*, **2020**,

## FP08

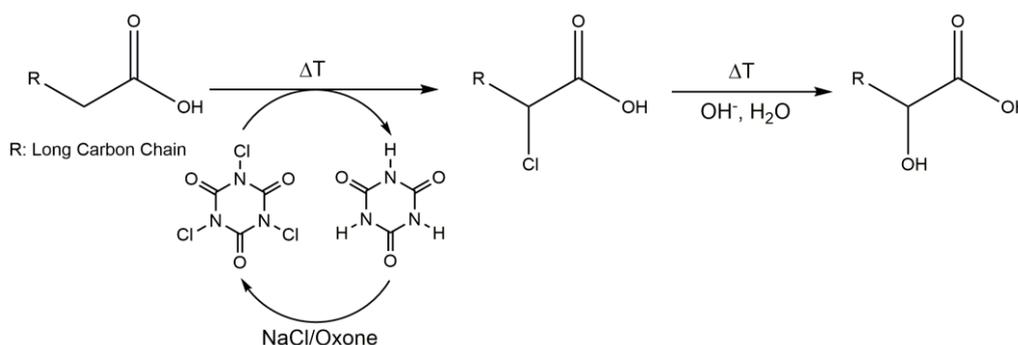
## Sintesi ecosostenibile di acidi grassi $\alpha$ -idrossilati: un'opportunità per la valorizzazione di biomasse di scarto

<sup>1</sup>Camillo Morano, Rebecca Appiani, Alessandro Girauo, Cristiano Bolchi, Marco Pallavicini

<sup>1</sup>Università degli Studi di Milano, Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, via Mangiagalli 25, Milano (MI), 20133  
(camillo.morano@unimi.it)

Le biomasse grasse rappresentano una rilevante porzione degli scarti alimentari, spesso non valorizzata e smaltita con sistemi dannosi per l'ambiente. Tra le biomasse grasse si possono annoverare bucce e semi di alcuni frutti, olii alimentari di scarto e grassi animali, i quali possono contenere fino al 70% di acidi grassi (% p/p) <sup>1</sup>. Una possibile valorizzazione di questi ultimi è rappresentata dalla loro conversione in  $\alpha$ -idrossiacidi, sostanze che per le loro proprietà chimico-fisiche e biologiche possono essere utilizzate in diversi ambiti produttivi (cosmetico, farmaceutico, alimentare), il cui impiego è tuttavia ad oggi limitato dalla scarsa disponibilità e dal costo elevato.

Secondo letteratura, la sintesi di acidi grassi  $\alpha$ -idrossilati si effettua in due step:  $\alpha$ -alogenazione e sostituzione dell'alogeno con un gruppo idrossilico. L'alogenazione è condotta utilizzando organoalogenati o l'alogeno stesso biatomico, entrambi tossici e pericolosi, e solventi non ecosostenibili <sup>2</sup>. Il nostro gruppo propone, come alternativa, l'impiego dell'acido tricloroisocianurico (TCCA), economico ed innocuo, quale agente alogenante in una reazione senza solvente. Il TCCA si trasforma, nella reazione, in acido cianurico, che può essere facilmente recuperato tramite filtrazione e riconvertito in TCCA per trattamento con oxone e NaCl <sup>3</sup>. Con l'utilizzo di TCCA (2 eq.) e una quantità catalitica di PCl<sub>3</sub> (3%) si è riusciti ad ottenere una completa conversione di tre singoli acidi grassi a catena medio-lunga (miristico, palmitico e stearico) ed anche della loro miscela nei rispettivi derivati  $\alpha$ -clorurati in 24 h a 80 °C, temperatura alla quale i substrati sono allo stato fuso. Gli acidi  $\alpha$ -clorurati sono poi stati convertiti in  $\alpha$ -idrossiacidi grassi mediante trattamento con KOH 0.7 M per 24 h a riflusso (resa 65%).



**Figura 26.** Schema della reazione in due step di conversione di acidi grassi ad  $\alpha$ -idrossiacidi grassi.

### References:

<sup>1</sup> Sawangkeaw, R.; Ngamprasertsith, S. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2013**, 25, 97–108.

<sup>2</sup> Mendonça, G. F.; de Mattos, M. C. S. *Curr. Org. Synth.* **2013**, 10, 820–836.

<sup>3</sup> Tozetti, S. D. F.; de Almeida, L. S.; Esteves, P. M.; de Mattos, M. C. S. *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, 18, 675–677.

**FP09**

**Gel chimici dalla valorizzazione di biomasse**

<sup>1,2,3</sup>Antonella Salvini, <sup>1,3</sup>Donatella Giomi, <sup>1</sup>Sara Baracani, <sup>1</sup>Samuele Visi, <sup>1</sup>Silvia Giorgi\*, <sup>1,2</sup>Rodorigo Giorgi\*,

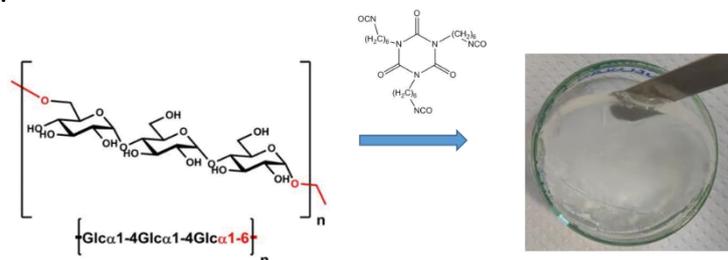
<sup>1</sup>Dipartimento di Chimica “Ugo Schiff”, Università degli Studi di Firenze, via della Lastruccia 3-13, 50019 Sesto Fiorentino (FI), Italia).

<sup>2</sup>CSGI, via della Lastruccia 3, 50019 Sesto Fiorentino (FI), Italia

<sup>3</sup>Laboratorio congiunto VALORE”, via della Lastruccia 3-13, 50019 Sesto Fiorentino (FI), Italia).  
(antonella.salvini@unifi.it)

La ricerca di nuovi metodi di sintesi sostenibili da fonti rinnovabili ha incentivato lo sviluppo anche nel campo della scienza della conservazione e del restauro dei beni culturali di nuovi sistemi a basso impatto ambientale. In questo ambito è apparso interessante utilizzare, come materia prima per la sintesi di gel chimici, polisaccaridi come il pullulan, un materiale oligosaccaridico proveniente dalla trasformazione enzimatica dell'amido<sup>1</sup>, e la cellulosa. Il pullulan è solubile in acqua e in alcuni solventi organici come il DMSO mentre la cellulosa può essere solubilizzata nel sistema solvente DMA/LiCl. Quest'ultima miscela si è dimostrata efficace nell'estrazione di cellulosa da scarti lignocellulosici di diversa natura come dalla frazione insolubile della microalga *Nannochloropsis oceanica* e dalla *Posidonia* anche se nel processo di bioraffineria sono indispensabili anche step meccanici e di pretrattamento chimico e fisico per favorirne il processo di estrazione e per ottenere lo sbiancamento della cellulosa.

Partendo da soluzioni di pullulan in DMSO e di cellulosa in DMA/LiCl e utilizzando poliisocianati a ridotto impatto ambientale sono stati sviluppati nuovi gel chimici da utilizzare per la pulitura dei beni culturali. La preparazione di gel è stata realizzata a temperatura ambiente in diverse condizioni di umidità relativa per favorire l'attivazione del poliisocianato cercando di limitare la concomitante formazione di poliuree e favorire la sintesi di poliuretani. Le caratteristiche e le prestazioni di questi materiali sono state confrontate con quelle di analoghi gel ottenuti dal PVOH e dal suo copolimero con etilene analizzando proprietà come G% (*gel fraction*, per calcolare la resa del processo di gelificazione), EWC% (*equilibrium water content*, per conoscere quanto il gel sia idrofilico) e l'assorbimento di diverse tipologie di solventi organici. Questi sistemi svolgono un ruolo importante nella pulitura di opere d'arte in quanto consentono di rilasciare il solvente in modo graduale, controllato e limitato negli strati più superficiali riducendo la penetrazione all'interno dell'opera; inoltre viene diminuita l'evaporazione del solvente caricato nel gel limitandone così l'esposizione dei lavoratori e dell'ambiente.



**Figura 27.** Gel chimico da pullulan

\* nessun legame di parentela unisce i coautori

**Acknowledgements.**

Ente Cassa di Risparmio di Firenze, REGIONE TOSCANA (PAR FAS 2007 - 2013 projects)

**References:**

<sup>1</sup> Singh, R. S.; Saini, G. K.; Kennedy, J. F. *Carbohydrate Polymers* **2008**, 73, 515–531.

## P10

## Utilizzo di arilazo solfoni come PAGs (photoacid generators) non-ionici attivabili mediante la luce visibile

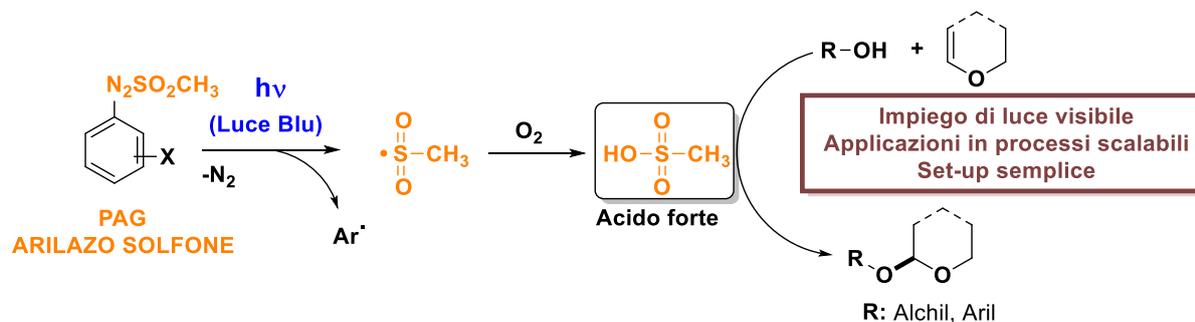
<sup>1</sup>Angelo Martinelli, <sup>2</sup>Daniele Merli, <sup>1</sup>Stefano Protti, <sup>1</sup>Maurizio Fagnoni <sup>1</sup>Lorenzo Di Terlizzi.

<sup>1</sup>Photogreen Lab, Dipartimento di Chimica, Università di Pavia, Viale Taramelli 12, Pavia, 27010.

<sup>2</sup> Dipartimento di Chimica, Università di Pavia, Viale Taramelli 12, Pavia, 27010.

(lorenzo.diterlizzi01@universitadipavia.it)

I PAGs (photoacids generators) sono composti in grado di rilasciare specie acide una volta esposti alla luce. Essi possono trovare differenti applicazioni, nel settore della litografia, delle polimerizzazioni cationiche e in processi di stampa. I PAGs possono essere divisi in due categorie: ionici e non-ionici. I primi sono sali che presentano un catione "onio", come sali di diazonio<sup>1</sup>, di diaril alonio<sup>2</sup>, di triaril solfonio<sup>3</sup> e di triaril fosfonio aventi come anioni  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  o  $\text{RSO}_3^-$ . Questi sali godono di particolare stabilità termica, ma una limitata finestra di assorbimento della luce e scarsa solubilità in solventi organici. Per quanto riguarda i PAG non-ionici, invece, sono solubili in solventi organici e matrici polimeriche. Come PAGs promettenti si sono studiati gli arilazo solfoni, composti contenenti un *dyedauxiliary group*<sup>4</sup>, cioè un gruppo funzionale che li rende colorati e fotoreattivi se esposti a luce visibile. L'irraggiamento degli arilazo solfoni causa la rottura omolitica del legame N-S<sup>5</sup>, con la concomitante liberazione di un radicale metansolfonico, che è il responsabile dell'acidità liberata nel mezzo. In base alle condizioni in cui l'irraggiamento è stato condotto si possono ottenere selettivamente due specie acide: in condizioni degasate si forma acido metansolfonico, mentre, in condizioni ossigenate si forma acido metansolfonico (Figura 1). Questi composti in quantità catalitica (0.5% in moli) sono stati utilizzati per la protezione fotoiniziata di alcoli con DHP o etilvinil etere per formare i rispettivi acetali, seguendo un semplice approccio, sfruttando luce visibile, tempi brevi di reazione (30 minuti) e rese quasi sempre quantitative.



**Figura 1:** Arilazo solfoni come PAGs non-ionici e loro applicazione nella protezione fotoiniziata di alcoli indotta da luce visibile.

### References:

<sup>1</sup> Smets, G.; Aerts, A.; Erum, J. *Polym. J.* **1980**, 12, 539–547.

<sup>2</sup> Crivello, J. V.; Lam, J. H. W. *Macromolecules* **1977**, 10, 1307–1315.

<sup>3</sup> Crivello, J. V.; Lam, J. H. W. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1979**, 17, 3845–3858.

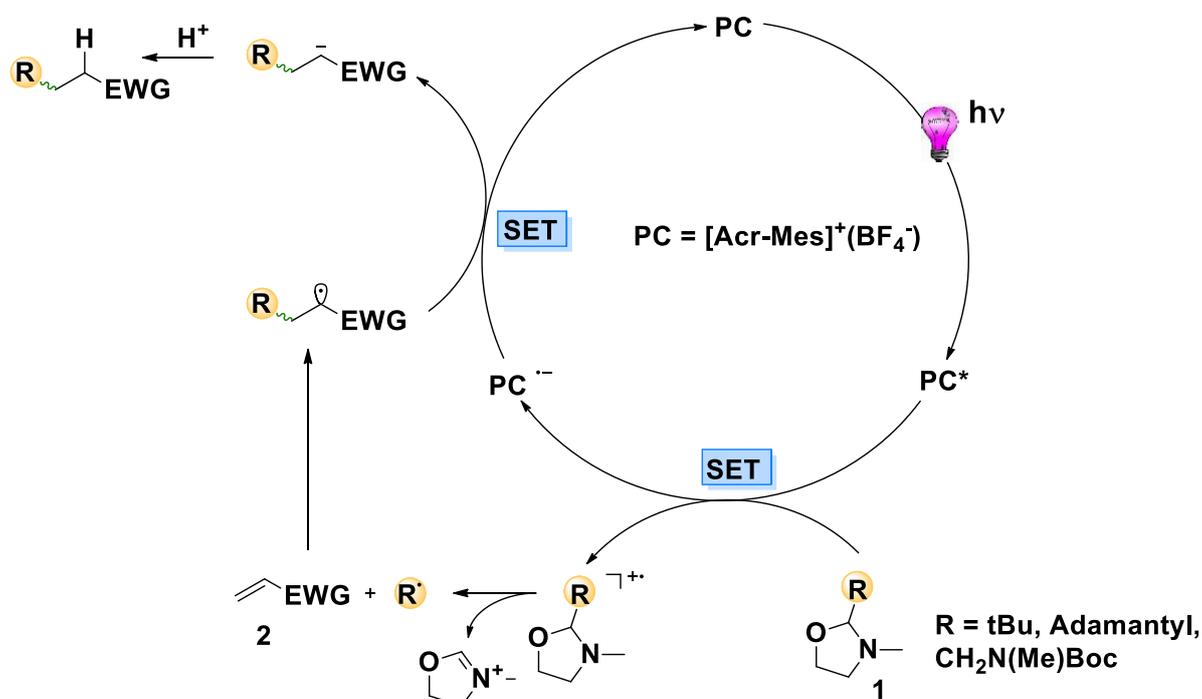
<sup>4</sup> Qiu, D.; Lian, C.; Mao, J.; Fagnoni, M.; Protti, S. *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 12813–12822.

<sup>5</sup> Abdulla, H. O.; Scaringi, S.; Amin, A. A.; Mella, M.; Protti, S.; Fagnoni, M. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 2150–2154.

## P11

2-Substituted *N*-methyl oxazolidines as new uncharged alkyl radical precursors in photomediated redox processes<sup>1</sup>Stefano Protti, <sup>1</sup>Maurizio Fagnoni, <sup>1</sup>Adrián Luguera Ruiz.<sup>1</sup>PhotoGreen Lab, University of Pavia, Via Taramelli 12, 27100, Pavia, Italy  
(adrian.lugueraruiz@unipv.it)

In the last decade, a wide range of visible light driven processes have been successfully exploited as key strategies for the generation of radical intermediates.<sup>1-3</sup> These include single electron transfer reactions (SET) or halogen or hydrogen atom transfer processes (XAT, HAT). However, the discovery of redox active substrates able to generate carbon-centered radicals is still a challenge. We propose herein a simple protocol for the generation of carbon open-shell species under photoredox catalyzed conditions from 2-substituted *N*-methyl oxazolidines **1** (Scheme 1).<sup>4</sup> Such class of uncharged substrates has been employed with success for the alkylation of electron-poor olefins **2** via conjugate radical addition processes.

**Acknowledgements.**

“This project has received funding from the European Union’s Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 956324.

**References:**

- <sup>1</sup> Crespi S, Fagnoni M. *Chem Rev.* **120**, 9790-9833 (2020).
- <sup>2</sup> Capaldo L, Ravelli D, Fagnoni M. *Chem Rev.* **122**, 1875-1924 (2022).
- <sup>3</sup> Shaw, M. H., Twilton, J. & MacMillan, D. W. C. *J. Org. Chem.* **81**, 6898–6926 (2016).
- <sup>4</sup> Fagnoni, M., Protti, S., Ravelli, D., Albini, A. *Beilstein J. Org. Chem.* **9**, 800-80

## FP12

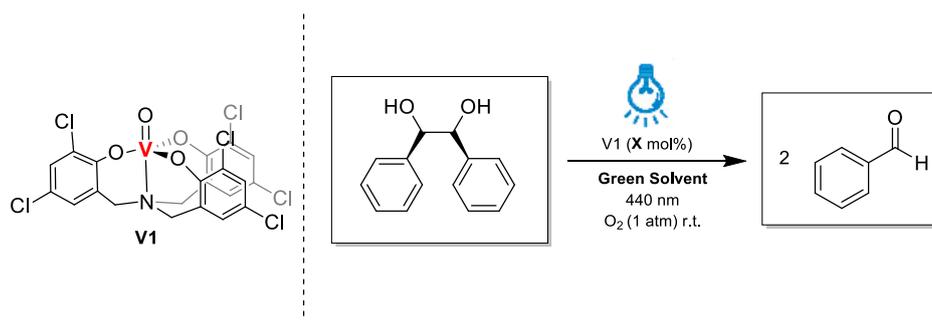
Photocatalytic oxidation of meso-hydrobenzoin using V<sup>v</sup>-aminotriphenolate complex

Laura Mucchi, Fátima Sanz Azcona, Margarita Escudero-Casao, Giulia Licini\*

Department of Chemical Sciences, CIRCC Padova Unit, University of Padova, via Marzolo 1, 35131 Padova.  
(laura.mucchi@gmail.com)

L'esaurimento delle riserve di combustibili fossili e i loro effetti negativi sull'ambiente hanno generato la più grande sfida del nostro secolo. E' necessario quindi trovare alternative sostenibili, come ad esempio le biomasse di scarto. La lignina, una delle componenti principale della biomassa ligno-cellulosica, rappresenta una risorsa di carbonio rinnovabile molto abbondante sulla Terra. Tra le differenti tecniche studiate per la sua valorizzazione la fotocatalisi con complessi con metalli di transizione sta emergendo come possibile alternativa.<sup>1</sup>

In questo poster, presenteremo i risultati preliminari della scissione ossidativa aerobica del legame C-C di un modello della lignina, il meso-idrobenzoino, catalizzata da complessi amminotriphenolici di vanadio<sup>2</sup> e in presenza di luce visibile (*Schema 1*). In queste condizioni si riesce ad ottenere, con elevata selettività, i corrispondenti composti carbonilici con rese quantitative a temperatura ambiente. Verranno anche riportati i risultati relativi allo studio dei parametri di reazione, catalyst loading, solventi e solventi green e la valutazione della componente termo-catalitica della reazione.



**Schema 1.** Scissione ossidativa aerobica de meso-idrobenzoino fotocatalizzata.

**Acknowledgement:** Si ringrazia il progetto PON “Ricerca e Innovazione” 2014-2020 Azione IV.5 – Dottorati su tematiche green (FSA fellowship); Progetto Competitivo MiUR-CIRT: Catalisi innovativa nella transizione dall’economia lineare all’economia circolare del carbonio. Conversione di CO<sub>2</sub> antropogenico e valorizzazione di biomasse – 2020 (LM fellowship); Dipartimento Scienze Chimiche, Università di Padova, P-DiSC#13NExuS2020-UNIPD (MEC fellowship) e

---

**References:**

<sup>1</sup> Wu, X.; Luo, N.; Xie, S.; Zhang, H.; Zhang, Q.; Wang, F.; Wang, Y *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*, 6198-6223.

<sup>2</sup> Amadio, E.; González-Fabra, J.; Carraro, D.; Denis, W.; Gjoka, B.; Zonta, C.; Bartik, K.; Cavani, F.; Solmi, S.; Bo, C.; Licini, G.; *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 3286-3296.

## Lista dei Partecipanti

<b>Annatelli</b>	Mattia	Università Ca' Foscari, Venezia
<b>Arico'</b>	Fabio	Università Ca' Foscari, Venezia
<b>Belluati</b>	Marco	Università degli Studi di Torino
<b>Benazzi</b>	Valentina	Università degli Studi di Pavia
<b>Bottin</b>	Marco	Università Degli Studi di Ferrara
<b>Bragato</b>	Nicola	Università Ca' Foscari, Venezia
<b>Brunelli</b>	Francesca	Università del Piemonte Orientale
<b>Bucciol</b>	Fabio	Università degli Studi di Torino
<b>Calcio Gaudino</b>	Emanuela	Università degli Studi di Torino
<b>Calmanti</b>	Roberto	Università Ca' Foscari, Venezia
<b>Capacchione</b>	Carmine	Università degli Studi di Salerno
<b>cappitti</b>	alice	Università degli Studi di Firenze
<b>Capucciati</b>	Andrea	Università degli Studi di Pavia
<b>Cavuoto</b>	Denise	Università degli Studi di Milano
<b>Cerra</b>	Marco	VINAVIL SpA
<b>Ciuffi</b>	Benedetta	Università degli Studi di Firenze
<b>Coccia</b>	Roberta	Università degli Studi di Pavia
<b>Collina</b>	Simona	Università degli Studi di Pavia
<b>Crestini</b>	Claudia	Università Ca' Foscari, Venezia
<b>Crispi</b>	Simona	Università degli Studi di Messina
<b>Del signore</b>	Monica	Università di Milano Bicocca
<b>Del Tito</b>	Alessandra	Università di Pavia
<b>Delvecchio</b>	Biagio	Università degli Studi di Bari "Aldo Moro"
<b>Di Erasmo</b>	Benedetta	Università degli Studi di Perugia
<b>Di Rosa</b>	Paola	Università degli Studi di Pavia
<b>Di Terlizzi</b>	Lorenzo	Università di Pavia
<b>Dondi</b>	Daniele	Università degli Studi di Pavia
<b>Fagnoni</b>	Maurizio	Università degli Studi di Pavia
<b>Ferrazzano</b>	Lucia	Università degli Studi di Bologna
<b>Fiorani</b>	Giulia	Università Ca' Foscari, Venezia
<b>Gagliardi</b>	Valeria	Università degli Studi di Roma Tor Vergata
<b>Galletti</b>	Gabriele	Università degli Studi di Bologna
<b>Gallorini</b>	Riccardo	Università degli Studi di Firenze
<b>Gazzurelli</b>	Cristina	Università di Parma
<b>Gervasoni</b>	Klaus	Università degli Studi di Pavia
<b>Ghizzani</b>	Virginia	Università degli Studi di Pavia
<b>Giomi</b>	Donatella	Università degli Studi di Firenze

## *Lista dei Partecipanti*

<b>Grillo</b>	Giorgio	Università di Torino
<b>Guazzelli</b>	Lorenzo	Università di Pisa, INSTM
<b>Guercio</b>	Giuseppe	Lundbeck Pharmaceuticals Italy
<b>Jorea</b>	Alexandra	Università degli Studi di Pavia
<b>Lamparelli</b>	David Hermann	Università degli Studi di Salerno
<b>Lavenia</b>	Salvatore	Accompagnatore
<b>Licini</b>	Giulia	Università degli Studi di Padova
<b>Listro</b>	Roberta	Università degli Studi di Pavia
<b>Lonardi</b>	Giovanni	Università degli Studi di Padova
<b>Luguera Ruiz</b>	Adrian	Università degli Studi di Pavia
<b>Marchionni</b>	Dario	Università degli Studi di Perugia
<b>Massari</b>	Daniele	Università Ca' Foscari Venezia
<b>Mastroddi</b>	Roberta	Università di Bologna
<b>Mero</b>	Angelica	Università degli Studi di Pisa
<b>Minio</b>	Francesco	Università degli Studi di Perugia
<b>Moccia</b>	Federica	Università degli Studi di Napoli Federico II
<b>Morano</b>	Camillo	Università degli Studi di Milano
<b>Mucchi</b>	Laura	Università degli Studi di Padova
<b>Nazari Khodadadi</b>	Alireza	Università degli Studi di Perugia
<b>Nicchio</b>	Luca	Università degli Studi di Pavia
<b>Panzella</b>	Lucia	Università degli Studi di Napoli Federico II
<b>Piccolo</b>	Oreste	Studio di Consulenza scientifica
<b>Pisano</b>	Luisa	Università degli Studi di Sassari
<b>Pitacco</b>	Walter	Università degli Studi di Bologna
<b>Protti</b>	Stefano	Università degli Studi di Pavia
<b>Quattrocchi</b>	Giuseppe	Università degli Studi di Pavia
<b>Ragno</b>	Daniele	Università degli Studi di Ferrara
<b>Ravelli</b>	Davide	Università degli Studi di Pavia
<b>Robescu</b>	Marina Simona	Università degli Studi di Pavia
<b>Rossini</b>	Gabriele	Università degli Studi di Perugia
<b>Rossino</b>	Giacomo	Università degli Studi di Pavia
<b>Salvini</b>	Antonella	Università degli Studi di Firenze
<b>Samorì</b>	Chiara	Università degli Studi di Bologna
<b>Sanz</b>	Fátima	Università degli Studi di Pavia
<b>Satta</b>	Giuseppe	Università degli Studi di Sassari
<b>Sgarzi</b>	Massimo	Università Ca' Foscari Venezia
<b>Stivanello</b>	Mariano	Lundbeck Pharmaceuticals Italy
<b>Tabanelli</b>	Tommaso	Università degli Studi di Bologna
<b>Tabasso</b>	Silvia	Università degli Studi di Torino
<b>Trapasso</b>	Giacomo	Università Ca' Foscari, Venezia
<b>Tron</b>	Gian Cesare	Università del Piemonte Orientale
<b>Vaccaro</b>	Luigi	Università degli Studi di Perugia
<b>Vadivel</b>	Dhanalakshmi	Università degli Studi di Pavia

## ***Lista dei Partecipanti***

<b>Vagnoni</b>	Martina	Università degli Studi di Bologna
<b>Verdini</b>	Federico	Università degli Studi di Torino
<b>Zaccheria</b>	Federica	CNR – ISTM, Milano

## Sponsors



HELPING  
CHEMISTS