



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PALERMO

Convegno Congiunto delle Sezioni

Sicilia e Calabria

Steri
Sala delle Capriate
1-2 / 12 / 2014
Palermo

Comitato organizzatore e scientifico:
M. Gruttadauria, P. Barraja, A. Montalbano

<http://www.soc.chim.it/it/congressi/convegnocongiuntosiciliacalabria2014>

Programma

Lunedì 1	ore 10:00	Apertura Convegno
		Comunicazioni
	13:00	Pausa pranzo
	15:00	Sessione poster
	15:45	Comunicazioni
	18:30	Assemblea Soci
Martedì 2	ore 9:30	Comunicazioni
	13:00	Chiusura Convegno



LUNEDI' 1 DICEMBRE 2014		
09:30 – Registrazione dei partecipanti		09:55 - Apertura Convegno
		Sessione mattutina – Presiede: Prof. Leonardo Palmisano
10:00 – 10:15	O1	Nanoparticelle di Ag-poli(ammino)CD come catalizzatori per la riduzione di nitrocomposti aromatici Marco Russo – UniPa
10:15 – 10:30	O2	Ossidazione fotocatalitica del glucosio in presenza di TiO₂ Marianna Bellardita – UniPa
10:30 – 10:45	O3	Bi- and tri-metallic Ni-based catalysts for methane dry reforming: investigation of the metals effect Leonarda Liotta – ISMN CNR
10:45 – 11:00	O4	Il progetto DELIAS: sviluppo e applicazioni di materiali e processi innovativi per la diagnostica e il restauro di beni culturali Eugenio Caponetti – UniPa
11:00 – 11:15	O5	Sali organici: “tectoni” per lo studio di processi di self-assembly in solventi organici Paola Vitale – UniPa
11:15 – 11:40		Pausa caffè
		Presiede: Prof. Franz Kohnke
11:45 – 12:00	O6	Progettazione e sintesi di un folato-calixarene fluorescente: potenziale agente per l'imaging tumorale Giuseppe Granata - Istituto di Chimica Biomolecolare CNR
12:00 – 12:15	O7	Au-Ag/CeO₂ and Au-Cu/CeO₂ catalysts for CO preferential oxidation and VOC combustion Roberto Fiorenza – UniCt
12:15 – 12:45	PL1	Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids Giuseppe Compagnini – UniCt
13:00 – 15:00		Pausa pranzo – Palazzo Fatta
15:00 – 15:45		Sessione poster
		Presiede: Prof. Giuseppe Musumarra
15:45 – 16:00	O8	5-Metossi-flavone: un nuovo inibitore della DNA polimerasi beta ad azione anti β-amiloide Livia Basile – UniCt
16:00 – 16:15	O9	Nuova sintesi riciclabile di uree, ossammidi, 2-ossazolidinoni e benzossazoloni in liquido ionico Raffaella Mancuso – UniCal
16:15 – 16:30	O10	Nuovi derivati 2-acetamidobenzammidici: attività antiproliferativa e possibile meccanismo di azione Stella Cascioferro – UniPa
16:30 – 16:45	O11	Un approccio multivariato per lo studio della tossicità dei liquidi ionici Alessio Paternò – UniCt
16:45 – 17:00	O12	Organocatalizzatore imidazolidinonico in liquido ionico e acqua come sistema riciclabile per reazioni di Diels-Alder asimmetriche Vincenzo Algieri – UniCal
17:00 – 17:15		Pausa caffè

		Presiede: Prof. Girolamo Cirrincione
17:15 – 17:45	PL2	Unimolecular G-quadruplex nucleic acids as innovative targets for the rational drug discovery of anticancer agents Stefano Alcaro – UniCz
17:45 – 18:00	O13	Indagini sulle tavolette fuori posto del soffitto ligneo dell'aula magna dello Steri Maria Luisa Saladino – UniPa
18:00 – 18:15	O14	Screening virtuale di nuovi derivati alcaloidi come potenziali stabilizzanti del DNA G-quadruplex Roberta Rocca - UniCz
18:15 – 18:30	O15	Verso un apprendimento autentico della chimica di base: un percorso didattico sul legame chimico Roberta Maniaci – UniPa
18:30 – 19:15		Assemblea soci
MARTEDI' 2 DICEMBRE 2014		
		Sessione mattutina – Presiede: Prof. Bartolo Gabriele
9:30 – 10:00	PL3	Photoinduced energy/electron dynamics in multi-chromophoric supramolecular systems Fausto Puntoriero - UniMe
10:00 – 10:15	O16	Premiazione medaglia “Bernardino Telesio” per giovani ricercatori – Sez. Calabria
10:15 – 10:30	O17	Premiazione medaglia “Pietro Bucci” per la miglior tesi di dottorato – Sez. Calabria
10:30 – 10:45	O18	Chemical composition of salvia argentea l. (lamiaceae) Luana Riccobono – UniPa
10:45 – 11:00	O19	Azalactone-functionalized graphene as reactive nanoplatfoms for the design of advanced materials Giulia Neri – UniMe
11:00 – 11:15	O20	Heme oxygenase-1 imidazole-based inhibitors: insights combining crystal structure and molecular modelling Andrea Carletta - UniCt
11:15 – 11:30		Pausa caffè
		Presiede: Prof. Michelangelo Gruttadauria
11:30 – 12:00	PL4	Film organici elettroattivi: teoria ed applicazioni Giuseppe Chidichimo – UniCal
12:00 – 12:15	O21	Studio del processo di aggregazione di AOT3 Yb e AOT3 Er e valutazione della stabilità degli aggregati tramite ESI/MS e ER/MS Serena Indelicato – UniPa
12:15 – 12:30	O22	Nitrile idratasi-ammidasi: una possibile soluzione green per la sintesi di molecole ad elevato valore aggiunto Nicola D'Antona - Istituto di Chimica Biomolecolare - CNR
12:30 – 12:45	O23	Glicocluster a base di nanotubi di allosite come drug delivery system Marina Massaro - UniPa
12:45 – 13:00	O24	Design and optimization of isoquinoline-sulfonamides as potent and selective inhibitors of human carbonic anhydrase VII Elvira Bruno – UniMe
		Chiusura e saluti

ADVANCED NANOPARTICLE GENERATION AND EXCITATION BY LASERS IN LIQUIDS

Giuseppe Compagnini

*Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania, Viale A. Doria 6, Catania
95125*

gcompagnini@unict.it

In the last decade, laser ablation and nanoparticle generation in liquids has proven to be a unique and efficient technique to generate, excite, fragment, and conjugate a large variety of nanostructures in a scalable and clean manner. Applications can be found in the fields of plasmonics, sensors, catalysis, bioconjugation and many others.

This talk briefly highlights selected recent advancements and critical aspects in the field of pulsed laser-based nanoparticle generation and manipulation, including exemplary strategies to harvest the unique properties of the laser-generated nanomaterials in many fields. The presented critical aspects address future assignments such as size control and scale-up. Moreover I intend to correlate some observed phenomena with similar plasma processes (like the ignition of arc discharges) and give perspectives in the field of particles joining at the nanoscale. Either noble metal and carbon based nanostructures will be considered through the presentation of a number of different case studies.

Bibliografia

- 1) S.Barcikowski, G.Compagnini, Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Lasers in Liquids, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2013**, *15*, 3022
- 2) G.Compagnini, P.Russo, F.Tomarchio, O.Puglisi, L.D'Urso, S.Scalese, Laser assisted green synthesis of free standing reduced graphene oxides at the water-air interface, *Nanotechnology*, **2012**, *23*, 505601
- 3) Z.Yan, G.Compagnini, D.B.Chrisey, Generation of AgCl nanocubes by excimer laser ablation of bulk Ag in aqueous NaCl solution, *J. Phys.Chem.C*, **2011**, *115*, 5058

UNIMOLECULAR G-QUADRUPLEX NUCLEIC ACIDS AS INNOVATIVE TARGETS FOR THE RATIONAL DRUG DISCOVERY OF ANTICANCER AGENTS

Alcaro Stefano, Artese Anna, Costa Giosuè, Moraca Federica, Ortuso Francesco,
Parrotta Lucia, Rocca Roberta

*Dipartimento di Scienze della Salute, Università degli Studi “Magna Græcia” di
Catanzaro, Campus “Salvatore Venuta”, Viale Europa, 88100 Catanzaro*

alcaro@unicz.it

G-quadruplexes (G4s), which form in G-rich sequences, are currently of great interest because of their roles in crucial biological processes, such as aging and cancer. These biologically relevant conformations, characterized by high degree of polymorphism (Figure 1), were first discovered in eukaryotic chromosomal telomeric DNA, but have been also found at the proximal location of promoters in a number of human genes.

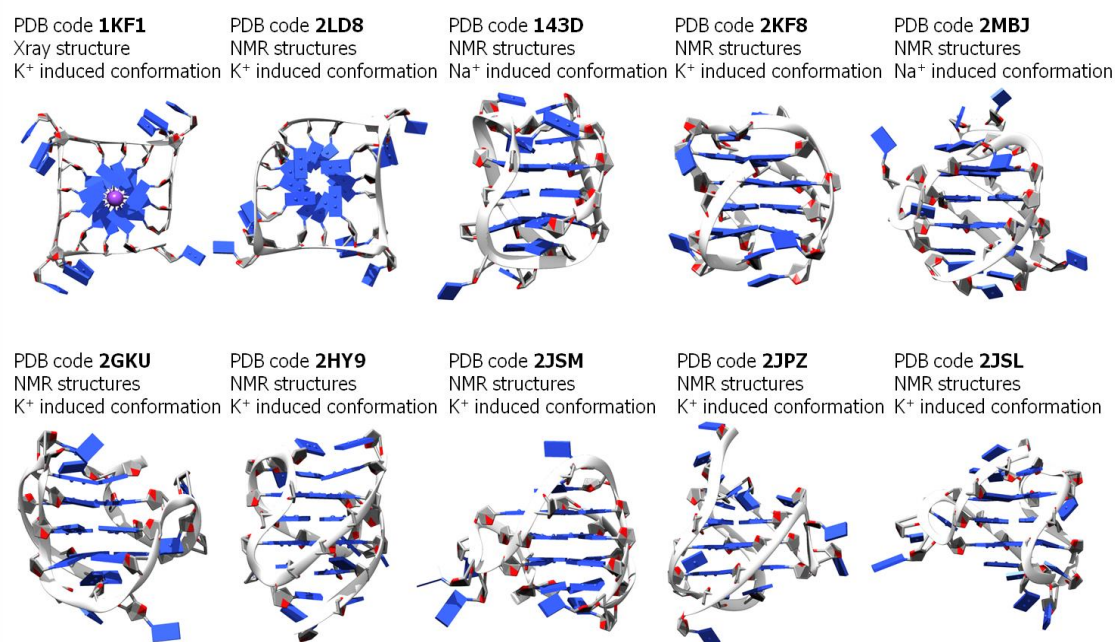


Figure 1: NMR and X-ray models of unimolecular G4 sequences available at the Protein Data Bank.

In this communication we show some *in silico* experiences carried out in our laboratory, highlighting the successful identification of new G4 stabilizers.¹ This research work is supported by MIUR grants FIRB_IDEAS (RBID082ATK) and PRIN (2009MFRKZ8).

Bibliografia

¹ Parrotta, L.; Ortuso, F.; Moraca, F.; Rocca, R.; Costa, G.; Alcaro, S.; Artese, A. Targeting unimolecular G-quadruplex nucleic acids: a new paradigm for the drug discovery? *Expert Opin Drug Discov.* **2014**, *9*, 1167-1187.

PHOTOINDUCED ENERGY/ELECTRON DYNAMICS IN MULTI-CHROMOPHORIC SUPRAMOLECULAR SYSTEMS

F. Puntoriero,^a T. Papalia,^b A. Barattucci,^a S. Campagna,^a P. Bonaccorsi,^a E. Trovato,^a
M. L. Di Pietro,^a F. M. Toma^c

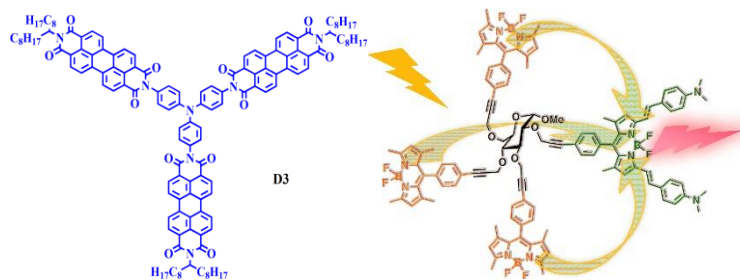
^a*Dipartimento di Scienze Chimiche, and Centro Interuniversitario per la Conversione Chimica dell'Energia Solare (SOLARCHEM) - Università di Messina, Messina*

^b*Dip. di Scienze del Farmaco e dei Prodotti per la Salute, Università di Messina*

^c*Department of Chemistry and Biochemistry, Department of Materials, Center for Polymers and Organic Solids University of California*

fpuntoriero@unime.it

Artificial light-harvesting antenna systems, that is multichromophoric (supramolecular) species featuring efficient photoinduced electronic energy or electron transfer, have found important applications in many fields, such as organic light-emitting diodes,¹ chemical sensors,² photochromic devices,³ and sensitized solar cells.



We report a facile, high-yielding synthesis of a series of supramolecular systems (see Figure). The photophysical properties of all the species have been studied by steady-state and time-resolved absorption, emission spectroscopy, and pump-probe transient absorption spectroscopy. Some of these light-harvesting antenna systems (see Figure) have been combined with a sugar *core*. Because of the affinity of carbohydrate species for living systems, part of this study represents a first step towards the preparation of artificial light-harvesting antenna systems based on carbohydrates, to be used as luminophores for imaging purposes.

Bibliografia

¹ Y. Zhao, Y. Zhang, X. Lv, Y. Liu, M. Chen, P. Wang, J. Liu and W. Guo, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 13168.

² R. T. F. Jukes, B. Bozic, P. Belser, L. De Cola and F. Hartl, *Inorg. Chem.*, 2009, 48.

³ C. Y. Lin, C. F. Lo, L. Luo, H. P. Lu, C. S. Hung and E. W. G. Diau, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 755.

⁴ P. Bonaccorsi, M. C. Aversa, A. Barattucci, T. Papalia, S. Campagna, F. Puntoriero, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 10550-10552.

FILM ORGANICI ELETTROATTIVI: TEORIA ED APPLICAZIONI

G. Chidichimo

Dipartimento di Chimica e Tecnologie Chimiche, Università della Calabria.

gchidichi@virgilio.it

chidichi@unical.it

Lo sviluppo di materiali utili per il controllo della radiazione nel visibile e nell'infrarosso ha assunto una notevole importanza tecnologica negli ultimi anni. Saranno trattati due diversi sistemi che consentono il controllo della trasmissione ottica della radiazione elettromagnetica, nei campi di frequenza sopra menzionati.

Uno dei sistemi è noto come Polymer Dispersed Liquid Crystals (PDLC), e consente di variare la trasparenza ottica di grandi superfici, attraverso la ri-orientazione, indotta da campi elettrici di opportuna grandezza, di molecole di cristalli liquidi dispersi sotto forma di micro-gocce all'interno di film polimerici. Un secondo tipo sistema consente di modulare la trasmissione ottica, attraverso la variazione del cromismo di film polimerici contenenti molecole elettrocromiche e/o fluorescenti, per mezzo di deboli iniezioni di carica elettrica.

La lecture illustrerà i fondamenti chimico-fisici e le applicazioni tecnologiche di questi due diversi sistemi.

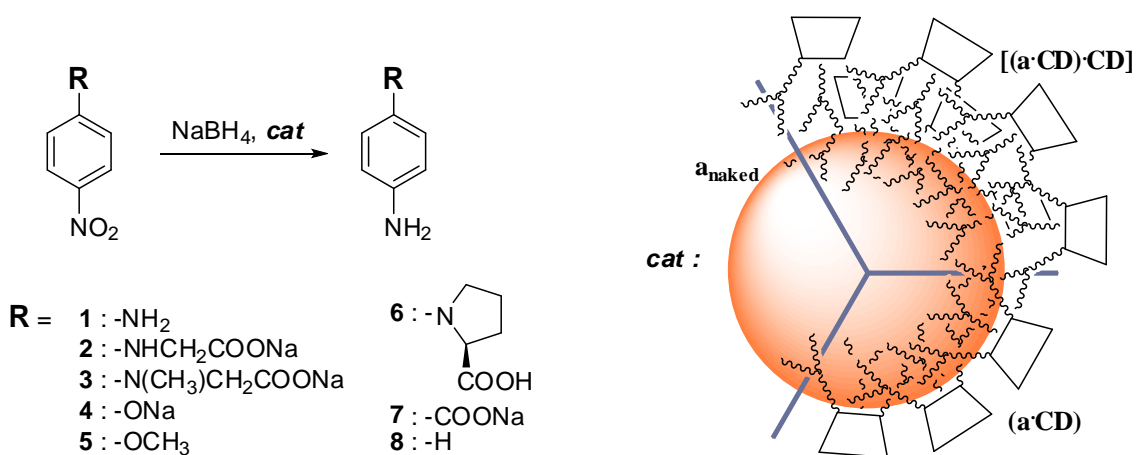
NANOPARTICELLE DI AG-POLIAMMINOCD COME CATALIZZATORI PER LA RIDUZIONE DI NITROCOMPOSTI AROMATICI

Marco Russo, Paolo Lo Meo, Michelangelo Gruttadauria, Renato Noto.

Dipartimento STEBICEF, Università di Palermo, V.le delle Scienze pad. 17,90128 - Palermo

marco.russo@unipa.it

Sistemi nanoparticellari di Argento protetti con poliammino- β -ciclodestrine¹ sono stati preparati, caratterizzati, e impiegati come catalizzatori per la riduzione con boridruro di sodio di una serie di nitrocomposti aromatici modello **1-8**. Tale reazione costituisce una interessante alternativa rispetto ai metodi di riduzione più comuni (LiAlH₄, Zn/HCl), che prevedono l'uso di condizioni di reazione piuttosto drastiche. La cinetica della reazione considerata è stata approfonditamente studiata al fine di chiarire il ruolo meccanicistico del catalizzatore. E' stato trovato, infatti, che il processo risulta di ordine misto rispetto al substrato, e che le costanti cinetiche apparenti di reazione presentano andamenti non lineari rispetto alla concentrazione del catalizzatore stesso. I dati sperimentali ottenuti sono stati spiegati ammettendo che la superficie del catalizzatore nanoparticellare possa essere suddivisa in "elementi efficaci d'area", aventi un diverso grado di ricopertura da parte dell'agente stabilizzante, e conseguentemente una diversa efficacia catalitica.



Bibliografia

¹ Lo Meo, P.; D'Anna, F.; Gruttadauria, M.; Riela, S.; Noto, R. *Carb. Res.* **2012**, *347*, 32-39.

OSSIDAZIONE FOTOCATALITICA DEL GLUCOSIO IN PRESENZA DI TiO_2

Marianna Bellardita, Elisa García-López, Giuseppe Marcì, Leonardo Palmisano

"Schiavello-Grillone" Photocatalysis Group, Dipartimento di Energia, Ingegneria dell'informazione, e modelli Matematici (DEIM), Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze Ed. 6, 90128, Palermo

marianna.bellardita@unipa.it

La ricerca di risorse alternative per la sintesi di prodotti chimici attualmente ottenuti da fonti non rinnovabili ha indirizzato l'attività dei ricercatori verso l'impiego di materie prime alternative quali le biomasse. Il glucosio, che è uno dei principali componenti delle biomasse, può essere utilizzato come composto modello per la produzione sostenibile di prodotti chimici ad alto valore¹. A questo fine sono stati sviluppati diversi processi quali catalisi a pressione e temperature elevate, pirolisi, gassificazione, conversione in condizioni supercritiche, che richiedono grosse quantità di energia. La fotocatalisi eterogenea può essere considerata una valida alternativa poiché il processo può essere condotto in condizioni blande di temperatura e pressione.

In questo lavoro è stata studiata la conversione del glucosio in fase acquosa in presenza di vari catalizzatori a base di TiO_2 in regime liquido-solido.

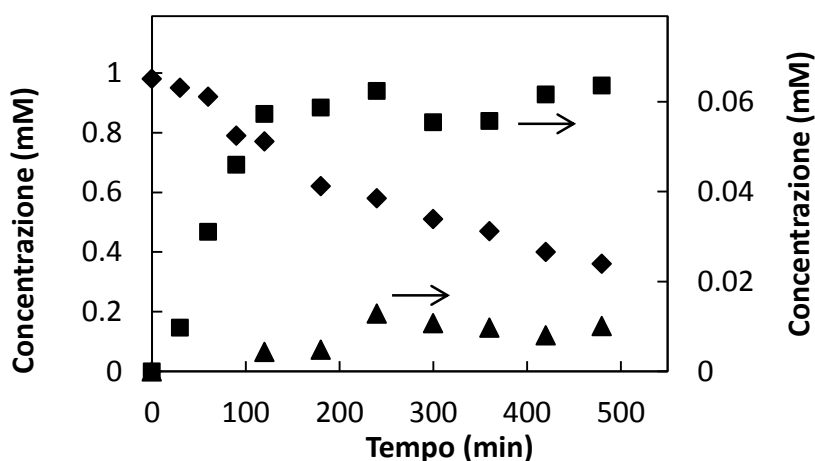


Figura 1: concentrazione di: (◆) glucosio, (■) acido gluconico, (▲) acido glucarico in funzione del tempo di irradiazione.

Al variare del fotocatalizzatore usato è stata osservata una diversa distribuzione dei prodotti di ossidazione e diversa velocità di degradazione. La Figura 1 è relativa alla prova condotta in presenza di TiO_2 Merck a partire da una concentrazione iniziale di glucosio 1 mM, i principali prodotti di ossidazione sono gli acidi gluconico e glucarico.

Bibliografia

¹ Colmenares J.C., Luque R.; *Chemical Society Reviews*, **2014**, 43, 765.

BI- AND TRI-METALLIC Ni-BASED CATALYSTS FOR METHANE DRY REFORMING: INVESTIGATION OF THE METALS EFFECT

L.F. Liotta^a, F. Puleo^a, G. Pantaleo^a, V. La Parola^a, Xavier Collard^b, Carmela Aprile^b

^a*Institute for Study of Nanostructured Materials (ISMN)-CNR, Palermo, Via Ugo La Malfa, 90146, Palermo, Italy.*

^b*Department of Chemistry, University of Namur (UNAMUR), 61 rue de Bruxelles, B-5000 Namur, Belgium.*

liotta@pa.ismn.cnr.it

Nickel catalysts are the most frequently used in the reforming of CH₄ with CO₂, known also as dry reforming (DRM), because of good catalytic activity and cost-effectiveness as compared with Pt, Ru or Rh-based systems¹. However, the poisoning by carbon, formed by side reactions, and the sintering of metallic Ni at the high temperatures limit its applications. To overcome these problems, the addition of second noble metals, such as Au, Pt, have been investigated^{2,3}. We have recently demonstrated that the presence of a small amount of Au and Pt in bi-/trimetallic Ni/Al₂O₃ catalysts strongly influenced the structural and reduction properties and enhanced catalytic activity³. Moreover, a direct relation between catalytic activity and typology of carbon was found. The best performing catalyst, Ni-Au-Pt/Al₂O₃, formed a nice bamboo-like structure not detected for other bimetallic systems of the same series. In the present work, in order to get more insight into the structural and electronic effects of the addition of Au/Pt/Pd to monometallic Ni catalysts, deep characterizations by XRD, XPS, TPR, TGA and TEM have been carried out over freshly reduced catalysts and after catalytic tests. Over a selected catalyst, Ni-Au-Pt/Al₂O₃, long-runs and regeneration tests have been also performed.

References

¹C. Raab, J. A. Lercher, J. G. Goodwin, J. Z. Shyu, *J. Catal.* **1990**, *122*, 406.

²A. Horváth, L. Gucci, A. Kocsonya, G. Sáfrán, V. La Parola, L. F. Liotta, G. Pantaleo, A. M. Venezia, *Appl. Catal. A* **2013**, *468*, 250.

³H. Wu, G. Pantaleo, V. La Parola, A. M. Venezia, X. Collard, C. Aprile, L. F. Liotta, *Appl. Catal. B* **2014**, *156–157*, 350.

**IL PROGETTO DELIAS: SVILUPPO E APPLICAZIONI DI MATERIALI E
PROCESSI INNOVATIVI PER LA DIAGNOSTICA E IL RESTAURO DI BENI
CULTURALI**

Eugenio Caponetti

*Dipartimento Scienze e Tecnologie Biologiche, Chimiche e Farmaceutiche -
STEBICEF, Università di Palermo, Parco d'Orleans II, Viale delle Scienze pad.17,
Palermo I-90128, Italia.*

eugenio.caponetti@unipa.it

L'obiettivo del progetto DELIAS, nell'ambito del Distretto di Alta Tecnologia per l'innovazione nel settore dei Beni Culturali della Regione Sicilia (DTBC), è la messa a sistema delle competenze diversificate e delle strutture dei soggetti attuatori al fine di:

- Mettere a punto materiali e processi innovativi per interventi conservativi e/o di restauro su manufatti di varia natura.
- Mettere a punto nuova strumentazione e nuove metodiche diagnostiche per ricavare informazioni chimico-fisiche e strutturali sui materiali costituenti il bene storico-artistico al fine di un'opportuna scelta dei materiali usati nelle successive fasi di restauro.
- Sviluppare competenze ai fini della certificazione dei materiali e delle metodiche analitiche.
- Sviluppare strumentazioni integrate per l'individuazione e il monitoraggio dei siti archeologici subacquei.

Le attività del progetto sono articolate in quattro obiettivi realizzativi e permetteranno un grande passo in avanti rispetto allo stato dell'arte nel settore dei Beni Culturali.

La piattaforma costituirà un punto di riferimento nel campo della diagnostica e della conservazione. Infine, la possibilità di spin-off e la fornitura dei servizi potranno contribuire alla formazione di professionalità altamente qualificate.

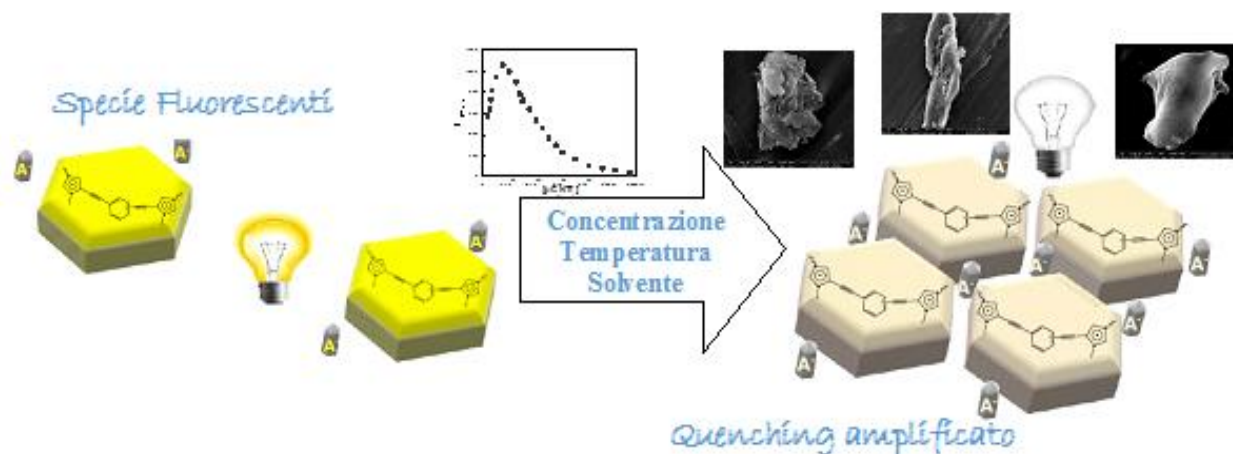
SALI ORGANICI: “TECTONI” PER LO STUDIO DI PROCESSI DI SELF-ASSEMBLY IN SOLVENTI ORGANICI

Paola Vitale,^a Francesca D’Anna,^a Salvatore Marullo,^a Carla Rizzo,^a Renato Noto^a

^a Dipartimento STEBICEF, Università di Palermo, Parco d’Orleans II, 90128, Palermo
paola.vitale@unipa.it

Negli ultimi anni la comunità scientifica, si è interessata a sistemi molecolari in grado di auto-organizzarsi. Questi sono capaci di dar vita a materiali aventi nuove proprietà che ne permettono, tramite la possibilità di modularne finemente la struttura a livello nano- e microscopico, l’utilizzo in svariati ambiti.¹ Sistemi- π altamente coniugati sono in grado di aggregare per dar vita a materiali che presentano caratteristiche spettroscopiche ed elettriche sorprendenti. Queste ultime, inoltre, risultano di maggiore rilevanza quando la specie che porta al processo di aggregazione è un sale con un’estesa superficie π .²

Alla luce dell’attività di ricerca svolta negli ultimi anni, relativamente allo studio di processi di gelazione a partire da sali organici dicationici,³ abbiamo sintetizzato alcuni sali di bis-imidazolio caratterizzati da cationi aventi una struttura π rigida e altamente coniugata. Tra questi abbiamo scelto l’1,3- e l’1,4-bis-(3-alcil-5-etinil-1-metilimidazolio)-benzene, con catena alchilica a 8 o 12 atomi di carbonio. Per quanto riguarda gli anioni, invece, abbiamo scelto monoanioni che differiscono per dimensione, simmetria e abilità coordinante, quali $[\text{Br}^-]$ e $[\text{NTf}_2^-]$.



In particolar modo, abbiamo studiato l’effetto che parametri quali la natura del solvente, la temperatura e la concentrazione hanno sul fenomeno di aggregazione di ciascuno dei sali sintetizzati. Le variazioni, in funzione della concentrazione di sale, del coefficiente di estinzione molare (ϵ) e la diminuzione dell’intensità di fluorescenza e di *Resonance Light Scattering*, hanno permesso di identificare un processo di aggregazione cooperativa che porta ad un fenomeno di *quenching* amplificato di fluorescenza. Infine, la morfologia degli aggregati è stata analizzata mediante indagini SEM, depositando su alluminio le soluzioni concentrate nei solventi di aggregazione.

Bibliografia

¹Yamamoto, Y., *Sci. Technol. Adv.*, **2012**, *13*, 033001.

²D’Anna, F.; Noto, R., *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 4201.

³Rizzo, C.; D’Anna, F.; Marullo, S.; Vitale, P.; Noto, R., *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 1013;
D’Anna, F., Vitale, P.; Ferrante, F.; Marullo, S.; Noto, R., *ChemPlusChem*, **2013**, *78*, 331.

PROGETTAZIONE E SINTESI DI UN FOLATO-CALIXARENE

FLUORESCENTE: POTENZIALE AGENTE PER L'IMAGING TUMORALE

Giuseppe Granata,^a Grazia Maria Letizia Consoli,^a Giorgia Fragassi,^b Mauro Grossi,^b Michele Sallese,^b Corrada Geraci^a

^a Istituto di Chimica Biomolecolare, C.N.R., Via Paolo Gaifami 18, I-95126, Catania

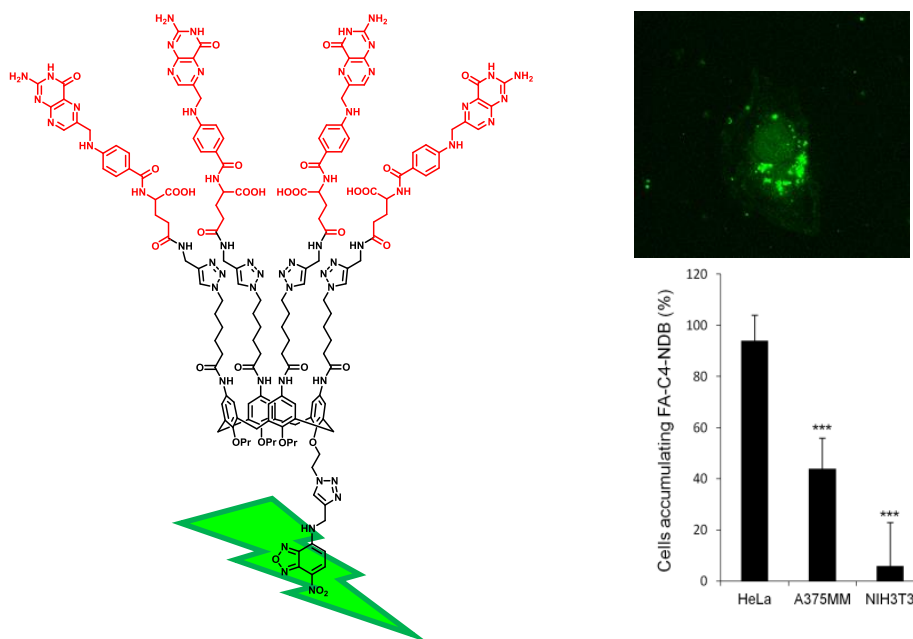
^b Unit of Genomic Approaches to Membrane Traffic, Fondazione Mario Negri Sud, Via Nazionale 8/A, 66030, S. Maria Imbaro, Chieti

giuseppe.granata@icb.cnr.it

L'imaging ottico è una tecnica emergente per la visualizzazione di siti tumorali, utile per la diagnosi ma anche per monitorare l'efficacia di un trattamento terapeutico. Esiste una intensa attività di ricerca volta allo sviluppo di nuovi prodotti contenenti un gruppo fluoroforo e unità *homing* che riconoscendo recettori complementari *over*-espressi sulla superficie di cellule tumorali svolgono il ruolo di *targeted imaging agent*.

L'acido folico, i cui recettori sono *over*-espressi sulla superficie delle cellule dei tumori epiteliali, è una importante molecola *homing*.¹ Il raggruppamento di multiple unità di acido folico mediante una piattaforma molecolare, che per effetto multivalenza può incrementare l'avidità del riconoscimento ligando-recettore, appare una promettente strategia per l'ottenimento di nuovi e più efficienti agenti per l'*imaging* tumorale.²

Figura 1. Coniugato folato-calixarene e suo accumulo (%) in cellule tumorali e sane.



La progettazione e sintesi di un costrutto multivalente (Figura 1) in cui quattro unità di acido folico sono coniugate ad un fluoroforo mediante una piattaforma calix[4]arenica, la penetrazione selettiva di cellule tumorali mediante un meccanismo di endocitosi mediata dal recettore per l'acido folico saranno oggetto di questa comunicazione.

Bibliografia

¹ Van Dam, G. M., Themelis, G., Crane, L. M. A., Harlaar, N. J., Pleijhuis, R. G., Kelder, W., Sarantopoulos, A., de Jong, J. S., Arts, H. J. G., van der Zee, A. G. J., Bart, J., Low, P. S., Ntziachristos, V., *Nature Medicine* **2011**, *17*, 1315.

² Van Dongen, M. A., Silpe, J. E., Dougherty, C. A., Kanduluru, A. K., Choi, S. K., Orr, B. G., Low, P. S., Banaszak Holl, M. M., *Mol. Pharmaceutics*, **2014**, *11*, 1696.

Au-Ag/CeO₂ AND Au-Cu/CeO₂ CATALYSTS FOR CO PREFERENTIAL OXIDATION AND VOC COMBUSTION

Roberto Fiorenza,^a Salvatore Scirè,^a Carmelo Crisafulli.^a

^a Dip. Scienze Chimiche, Univ. Catania, Viale A. Doria 6, 9125 Catania (Italy).

robfiorenza89@gmail.com

Preferential oxidation of CO in the excess of H₂ (PROX) and combustion of volatile organic compounds (VOC) were investigated over mono and bimetallic Au-Ag/CeO₂ and Au-Cu/CeO₂ catalysts prepared by deposition–precipitation. In the PROX reaction (Fig. 1) bimetallic samples exhibited better performance than monometallic ones, with higher CO₂ yields at T<100°C, pointing to their possible use for H₂ purification in PEM fuel cells. For the oxidation of VOC (2-propanol, ethanol and toluene) Au/CeO₂ catalyst was the most active for the combustion to CO₂ whereas Au-Ag/CeO₂ and Au-Cu/CeO₂ showed a higher selectivity to intermediates (acetone from 2-propanol and acetaldehyde from ethanol), making these bimetallic systems good candidates for selective oxidation reactions. On the basis of characterization data (XPS, H₂-TPR, TG-DTA) it was proposed that the addition of Ag or Cu to Au/CeO₂ causes an enhancement of surface ceria oxygens mobility, involved in both reactions through a Mars–van Krevelen mechanism¹. Bimetallic samples showed, in fact, an increased low-temperature reducibility (Fig. 2), leading to their higher CO and VOC oxidation activity². This effect was more evident on Au-Ag/CeO₂ where a Au-Ag alloy was formed³.

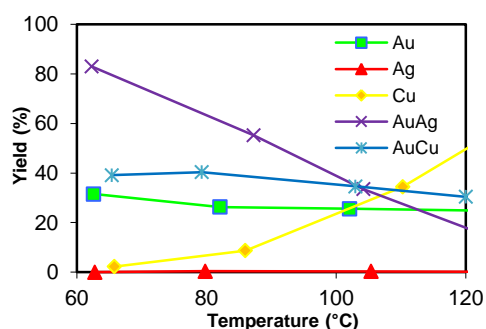


Fig. 1 CO₂ yield in the PROX reaction

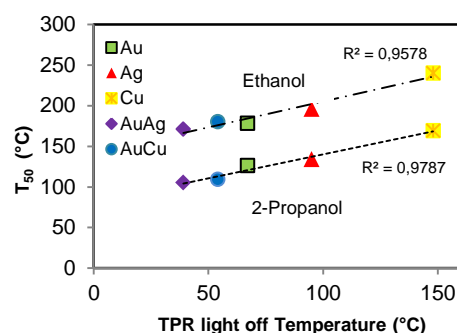


Fig. 2 T₅₀ ethanol and 2-propanol conversions vs. TPR light off temperatures

References

- ¹ Scirè, S. et al., *Appl. Catal. B*, **2010**, *110*, 109-117.
- ² Liu, B. C. et al., *Appl. Catal. B*, **2012**, *127*, 47-58.
- ³ Dèronzier, T. et al., *J.Catal.* **2014**, *311*, 221-229.

5-METOSSI-FLAVONE: UN NUOVO INIBITORE DELLA DNA POLIMERASI BETA AD AZIONE ANTI β -AMILOIDE[§]

Livia Basile

*Dipartimento di Scienze del Farmaco, Università degli Studi di Catania, V.le A. Doria
6, I-95125 Catania.*

basilelivia@gmail.com

La replicazione del DNA è un passaggio obbligato nel percorso apoptotico innescato dalla β -amiloide (A β) nei neuroni. Questo processo di replicazione, insolito a livello neuronale e probabilmente prolungato nel tempo, è svolto dalla DNA polimerasi- β (DNA pol- β) con funzione riparatrice.¹ La dideossicitidina, un farmaco in grado di prevenire la replicazione del DNA A β indotta e l'apoptosi,² è un inibitore preferenziale della DNA pol- β rispetto alle DNA polimerasi- α e - δ .

La DNA pol- β può quindi rappresentare un importante target nella cura dell'Alzheimer. Il dominio C terminale della DNA pol- β (31 kDa) svolge attività polimerasica. Molecole in grado di legarsi a questo sito sono poco selettive verso la DNA primasi ed altre polimerasi.¹

Allo scopo di trovare inibitori selettivi della DNA pol- β in grado di agire sull'estremità liasica (dominio 8-kDa) è stato condotto uno *screening* virtuale dal database ZINC mediante un metodo "*Field Points Based*" (software Forge 10.0.1; <http://www.cresset-group.com>).³

Le conformazioni bioattive, ottenute dal docking (Molegro Virtual Docker, versione 6)⁴ di tre inibitori noti della DNA pol- β nel dominio 8-kDa, sono state usate come *template*. ZINC è un database *non profit* contenente più di 35 milioni di molecole, molte delle quali *drug-like*^{5,6}, con indicazioni sui fornitori commerciali. Nove dei composti selezionati sono stati testati sul topo *wild type* e su fibroblasti di topo privi di DNA pol- β , che sono ipersensibili al metil-metano-sulfonato (MMS), un agente metilante il DNA. Tra i composti testati, solo il 5-metossi-flavone ha causato un aumento della sensibilità cellulare verso il MMS in topi *wild types*, ma non nelle culture prive di DNA pol- β . Inoltre, la sensibilità misurata nel *wild type* mima quella osservata nelle cellule prive di DNA-pol β . E' possibile perciò assumere che il 5 metossi-flavone sia in grado di inibire l'attività riparatrice della DNA pol- β in caso di resistenza a MMS. Similmente, il composto è in grado di inibire la DNA pol- β umana.

In colture pure di neuroni corticali di ratto che rappresentano un valido modello per studiare potenziali inibitori della replicazione del DNA A β indotta e l'apoptosi, il 5-metossi-flavone è privo di tossicità intrinseca quando applicato per 48 ore e fino ad una concentrazione di 10 mM^{2,7}. Coerentemente con l'inibizione della DNA pol- β , il 5-metossi-flavone (5-10 μ M) è stato in grado di ridurre sia il numero di neuroni in fase S che l'apoptosi innescata da A β .

La conformazione del 5-metossi-flavone estratta dalla migliore (*best score*) *pose* del docking a livello del dominio 8-kDa della DNA pol- β , compreso tra l'elica C e D, è stata confrontata con quella degli acidi litocolico ed oleanolico, noti per legare la stessa

Convegno Congiunto delle Sezioni Calabria e Sicilia 2014

porzione liasica della DNA pol- β e di inibire indirettamente la polimerizzazione del DNA nel sito catalitico 31-kDa.

I risultati dimostrano che il 5-metossi-flavone è in grado di formare un complesso stabile (-68,25) con il dominio liasico della DNA pol- β , per quanto meno stabile (*score* minore) rispetto a quello dei complessi con acido litocolico (-86,48) ed oleanico (-82,77).

[§]*Manoscritto in preparazione.*

Bibliografia

¹Copani, A.; Guccione, S.; Giurato, L.; Caraci, F.; Calafiore, M.; Sortino, M. A.; Nicoletti, F., *Curr. Med. Chem.*, **2008**, *15*, 2420-2432.

²Copani, A.; Sortino, M. A.; Caricasole, A.; Chiechio, S.; Chisari, M.; Battaglia, G.; Giuffrida-Stella A. M.; Vancheri, C.; Nicoletti, F., *J. Faseb.*, **2002**, *16*, 2006-2008.

³Cheeseright, T.; Mackey, M.; Rose, S.; Vinter, A., *J. Chem. Inf. Model.*, **2006**, *46*, 665-676.

⁴Thomsen, R.; Christensen, M. H., *J. Med. Chem.*, **2006**, *49*, 3315-3321.

⁵Irwin, J. J.; Sterling, T.; Mysinger, M. M.; Bolstad, E. S.; Coleman, R. G., *Chem. Inf. Model.*, **2012**, *52*, 1757-1768.

⁶Irwin, J. J.; Shoichet, B. K., *J. Chem. Inf. Model.*, **2005**, *45*, 177-182.

⁷Copani, A.; Hoozemans, J. J.; Caraci, F.; Calafiore, M.; Van Haastert, E. S.; Veerhuis R.; Rozemuller, A. J.; Aronica, E.; Sortino, M. A.; Nicoletti, F., *J. Neurosci.*, **2006**, *26*, 10949-10957.

NUOVA SINTESI RICICLABILE DI UREE, OSSAMMIDI, 2-OSSAZOLIDINONI E BENZOSSAZOLONI IN LIQUIDO IONICO

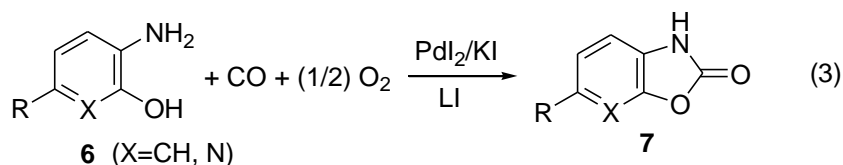
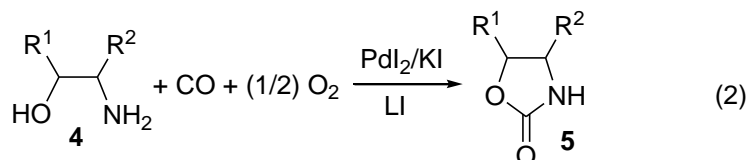
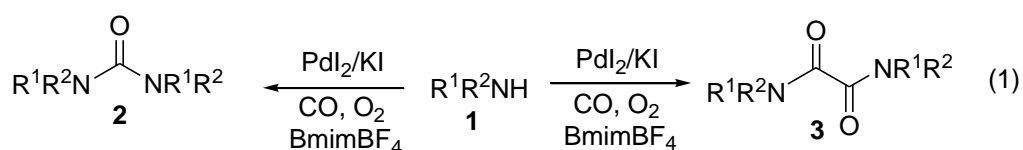
Raffaella Mancuso, Dnyaneshwar Raut, Bartolo Gabriele

Dipartimento di Chimica e Tecnologie Chimiche, Via P. Bucci 12/C, Università della Calabria, 87036 Arcavacata di Rende (CS)

raffaella.mancuso@unical.it

La sintesi diretta di uree **2**, ossammidi **3**, 2-ossazolidinoni **5** e benzossazoloni **7** per reazione di carbonilazione ossidativa di ammine **1**, β -amminoalcoli **4** e di 2-amminofenoli **6** permette di ottenere, partendo da semplici “building blocks”, molecole ad alto valore aggiunto, che presentano svariate applicazioni in diversi campi.

In questa comunicazione riportiamo una nuova sintesi riciclabile di uree **2**, ossammidi **3**, 2-ossazolidinoni **4** e benzossazoloni **7** mediante carbonilazione ossidativa PdI₂/KI-catalizzata di ammine **1**, β -amminoalcoli **4** e 2-amminofenoli **6** nel liquido ionico BmimBF₄. Il sistema LI-catalizzatore può essere riciclato diverse volte, senza apprezzabile diminuzione di attività, mentre i prodotti sono recuperati per semplice cristallizzazione.



Le reazioni sono condotte a 100°C per 24 h alla pressione totale di 20 atm di una miscela 4:1 di CO/aria. I prodotti sono ottenuti con ottime rese, dal 75% al 90%.

**NUOVI DERIVATI 2-ACETAMMIDOBENZAMMIDICI:
ATTIVITÀ ANTIPROLIFERATIVA E POSSIBILE MECCANISMO DI
AZIONE**

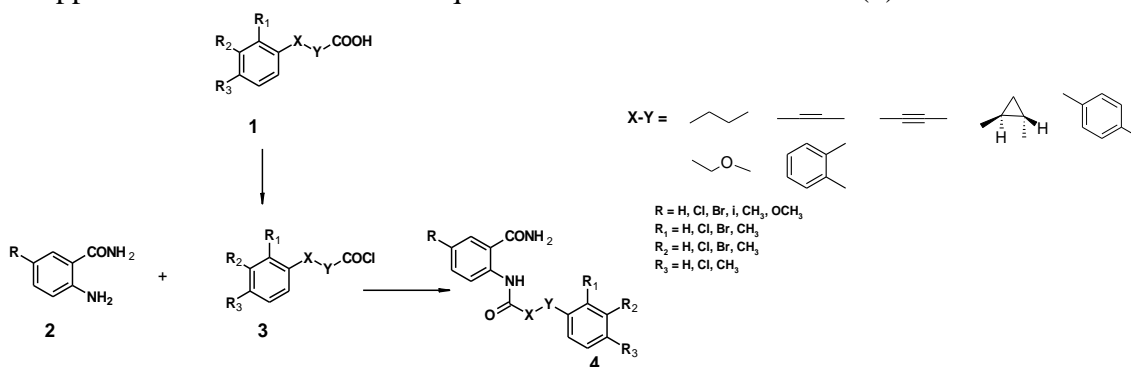
Stella Cascioferro^a, Demetrio Raffa^a, Benedetta Maggio^a, Fabiana Plescia^a, Maria Valeria Raimondi^a, Ruoli Bai^b, Ernest Hamel^b, Giuseppe Daidone^a.

^a Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche Chimiche e Farmaceutiche, Università degli Studi di Palermo, Via Archirafi, 32, Cap 90123, Palermo.

^b Division of Cancer Treatment and Diagnosis, National Cancer Institute at Frederick, Frederick, MD 21702, USA.

stellamaria.cascioferro@unipa.it

Le cinnammido benzammidi rappresentano una classe di sostanze biologicamente attive di grande interesse farmaceutico (1). Nonostante siano state descritte per svariate attività biologiche, nessun dato è stato riportato sulla loro attività antitumorale. Inizialmente una serie di 2-cinammidobenzammidi variamente sostituite sono state sintetizzate e valutate per la loro attività antiproliferativa. Partendo dal derivato risultato più attivo, il 2-cinammido-5-iodobenzamide, che ha mostrato una percentuale di inibizione della crescita sulle K562 del 74% a 10 μ M, sono stati sintetizzati una serie di derivati al fine di approfondirne la SAR secondo quanto descritto nello schema 1 (2).



Schema 1

I composti **4** così ottenuti sono risultati attivi nei confronti di numerose linee cellulari tumorali a concentrazioni micromolari e submicromolari inducendo un blocco del ciclo cellulare delle K562 in fase G2M. Inoltre alcuni derivati sintetizzati sono in grado di indurre apoptosi nelle cellule HEP G2 con un indice apoptotico ≤ 2 .

Bibliografia

¹ Gray, N.S., Wodicka, L., Thunnisen A.M.W.H., Norman, T.C., Known, S., Espinoza, F.H., Morgan, D.O., Barnes G., LeClerc, S., Meijer L.M., *Science*, **1998**, 281, 533.

² Raffa, D., Maggio, B., Plescia, F., Cascioferro, S., Plescia, S., Raimondi M.V., Daidone, G., Tolomeo, M., Grimaudo, S., Di Cristina A., Pipitone, R.M., Bai, R., Hamel,E.; *Eur. J. Med. Chem.*, **2011**, 46, 2786.

UN APPROCCIO MULTIVARIATO PER LO STUDIO DELLA TOSSICITÀ DEI LIQUIDI IONICI

Alessio Paternò, Giuseppe Musumarra

Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania, Viale A. Doria 6, 95128

Catania.

paternoallessio@unict.it

I Liquidi Ionici hanno suscitato un notevole interesse per le loro proprietà e la loro versatilità, con numerose applicazioni anche su scala industriale. Tuttavia, nonostante siano spesso considerati solventi *green*, possono presentare una notevole tossicità o una bassa eco-sostenibilità in relazione alla loro struttura. Ciò rende sempre più necessario un attento studio della loro tossicità.¹ Il termine “tossicità” è molto ampio e la sua valutazione dipende fortemente dalla complessità degli organismi scelti come “sensori”. I dati disponibili in letteratura riguardano piante ed organismi acquatici, funghi, batteri, linee cellulari animali e umane, oltre che inibizione di specifici *target* biologici.² In un contesto così ampio un approccio multivariato ha permesso di riassumere i numerosi dati presenti in letteratura in poche scale di tossicità e di correlare fra loro *scores* di tossicità a differenti livelli di complessità biologica.³ Da un’analisi qualitativa di relazioni struttura-attività, è apparso evidente come il maggiore effetto strutturale sull’attività sia principalmente imputabile al catione, e in particolare alla lunghezza delle catene laterali legate al *core* centrale, ed alla presenza di atomi di ossigeno nelle stesse. Approfondire anche da un punto di vista quantitativo tali studi di correlazione richiede la conoscenza di descrittori chimico-fisici sperimentali per un gran numero di liquidi ionici. Data la scarsità di dati sperimentali, l’unico approccio possibile è la derivazione di descrittori *in silico* tramite metodi computazionali. In un tale contesto risultati preliminari confermano la validità di questo approccio per l’ottenimento di modelli chemioinformatici affidabili nello studio quantitativo di relazioni struttura-proprietà.

Bibliografia

¹ R. F. M. Frade and C. A. M. Afonso, *Hum. Exp. Toxicol.*, **2010**, 29, 1038-1054.

² K. S. Egorova and V. P. Ananikov, *ChemSusChem*, **2014**, 7, 336-360.

³ A. Paternò, F. D’Anna, G. Musumarra, R. Noto and S. Sciré, *RSC Advances*, **2014**, 4, 23985–24000.

ORGANOCATALIZZATORE IMIDAZOLIDINONICO IN LIQUIDO IONICO E ACQUA COME SISTEMA RICICLABILE PER REAZIONI DI DIELS-ALDER ASIMMETRICHE

Vincenzo Algieri,^a Antonio De Nino,^a Loredana Maiuolo,^a Monica Nardi,^a Antonio Procopio,^b Beatrice Russo.^a

^a Dipartimento di Chimica, Università della Calabria, Ponte Bucci cubo 12/c, I-87030, Arcavacata di Rende (CS).

^b Dipartimento di Scienze della Salute, Università "Magna Græcia" di Catanzaro, Viale Europa Campus – Universitario "S. Venuta" - Loc., 88100, Catanzaro.

vincenzo.algieri@hotmail.it

L'organocatalisi¹ sfrutta delle piccole molecole organiche per aumentare la velocità di reazione. Si suddivide in catalisi non covalente e catalisi covalente; nell'ambito di quest'ultima rilevante è la catalisi mediata dallo ione imminio. La decarbossilazione di Pollak² fu il primo processo catalizzato da ione imminio; particolarmente rilevante è il primo esempio di catalisi asimmetrica fatto utilizzando la L-Prolina³. Su questo modello sono stati sviluppati in seguito sistemi catalitici enantioselettivi di tipo imidazolidinonico⁴. In questo contesto abbiamo progettato e realizzato un nuovo organocatalizzatore asimmetrico di tipo imidazolidinonico, il (5*S*)-2,2,3-trimetil-5-tiobenzilmetil-4-imidazolidinone. Quest'ultimo, una volta caratterizzato, è stato testato su reazioni di Diels-Alder all'interno di un sistema polare riciclabile (IL/H₂O/H⁺/cat) ed è stata osservata una spiccata efficienza catalitica anche con basse percentuali di carico.

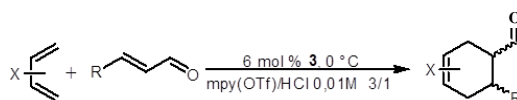


Figura 1

Le reazioni di Diels-Alder di diversi dieni e dienofili (Figura 1) effettuate con un sistema IL/HCl 0.01M/Catalizzatore forniscono i prodotti desiderati con rese ottime ed enantioselettività eccellente. Tale sistema può essere recuperato e riutilizzato fino a sei volte senza perdita apprezzabile di attività catalitica.

Bibliografia

- ¹ P. I. Dalko, *Enantioselective Organocatalysis*, 2007, Ed. WILEY-VCH.
- ² K. J. Pedersen, *J. Phys. Chem.* **1934**, 38, 599.
- ³ Woodward et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3210.
- ⁴ R. Naef, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta*, **1985**, 68, 135.

INDAGINI SULLE TAVOLETTE FUORI POSTO DEL SOFFITTO LIGNEO DELL'AULA MAGNA DELLO STERI

Maria Luisa Saladino,^a Stefano Ridolfi,^b Ilaria Carocci,^b Gabriella Chirco, Stefania Caramanna, Eugenio Caponetti,^{a,c}

^aDipartimento Scienze e Tecnologie Biologiche, Chimiche e Farmaceutiche - STEBICEF, Università di Palermo, Parco d'Orleans II, Viale delle Scienze pad.17, Palermo I-90128, Italia.

^bArsmensurae, Via Comparini 101, 00188, Rome, Italy

^cCentro Grandi Apparecchiature- UniNetLab, Università degli Studi di Palermo, Via F. Marini 14, I-90128 Palermo, Italia.

marialuisa.saladino@unipa.it

Per *Tavolette fuori posto* si intendono quattro dipinti su tavola che si trovano nella Galleria Interdisciplinare Regionale di Palazzo Abatellis e che presumibilmente appartenevano alla decorazione del soffitto istoriato dell'Aula Magna di Palazzo Chiaromonte, detto Steri, di Palermo¹.

Grazie all'utilizzo di apparecchiature portatili è stato possibile eseguire indagini diagnostiche in situ che, oltre ad essere non invasive e non distruttive per l'opera, presentano il vantaggio di evitarne il trasporto. Laddove si è ritenuta necessaria l'analisi di microcampioni, si è scelto di utilizzare frammenti erratici non ricollocabili o/e di effettuare dei microprelievi in prossimità di aree di lacuna.

Le indagini diagnostiche effettuate hanno consentito di individuare i materiali costitutivi, come i pigmenti e i leganti, ed il loro degrado, la tecnica esecutiva e gli eventuali interventi di restauro. I risultati hanno fornito informazioni complementari alla ricerca storica e sono state di supporto all'intervento di restauro.



Figura. Misure di fluorescenza X in situ.

Bibliografia

¹ Gabrici, E.; Levi, E.; (a cura di), *Lo Steri di Palermo e le sue pitture*, Bassetti e Tumminelli Editore, Milano-Roma 1933.

SCREENING VIRTUALE DI NUOVI DERIVATI ALCALOIDI COME POTENZIALI STABILIZZANTI DEL DNA G-QUADRUPLEX.

Roberta Rocca¹, Federica Moraca¹, Giosuè Costa¹, Stefano Alcaro¹, Simona Distinto², Elias Maccioni², Francesco Ortuso¹, Anna Artese¹ and Lucia Parrotta¹

¹ Dipartimento di Scienze della Salute, Università degli Studi "Magna Græcia" di Catanzaro, Campus "S. Venuta", Viale Europa, Germaneto, 88100, Catanzaro, Italy.

² Dipartimento di Scienze della Vita e dell'Ambiente, Università degli Studi di Cagliari, Via Ospedale 72, 09124, Cagliari, Italy.

rocca@unicz.it

Le sequenze di acidi nucleici ricche di basi guaniniche, caratteristiche soprattutto dei telomeri e dei promotori di geni oncogeni,¹ sono in grado di formare strutture secondarie note come G-quadruplex (**Figura 1a**). Tali strutture sono considerate target antitumorali di grande interesse.² Infatti, è ampiamente riportato in letteratura che composti in grado di stabilizzare tali strutture sopprimano l'allungamento dei telomeri e la trascrizione di oncogeni, con notevoli effetti antitumorali particolarmente selettivi.³ Recentemente è stato riportato come alcaloidi naturali a struttura isoquinolinica possano essere promettenti stabilizzatori delle strutture a quadrupla elica. Tra di essi un ruolo di primo piano è occupato dai derivati della Berberina (**Figura 1b**).⁴ Nel presente studio, mediante un approccio *structure-based* di ricognizione molecolare, è stato effettuato uno screening virtuale di un database di alcaloidi naturali e analoghi della Berberina, su modelli strutturali della sequenza telomerica umana (*h-telo*) e del promotore oncogene *c-myc*. Il protocollo ha identificato 5 migliori *hits*, che verranno sottoposti a saggi biologici.

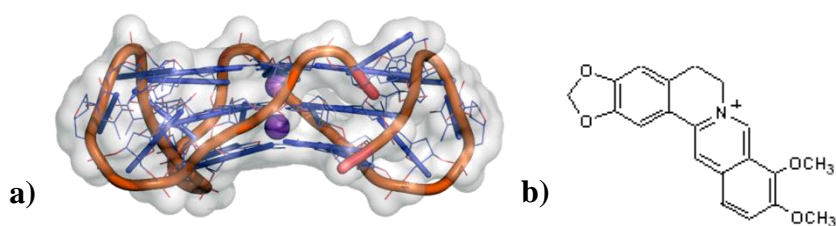


Figura 1: a) Esempio di struttura G-quadruplex; b) Struttura molecolare della Berberina.

Bibliografia

¹ Onyshchenko, M.I.; Gaynutdinov, T.I. et al. *Nucleic Acids Res.*, **2011**, 39, 7114-7123.

² Parrotta, L.; Ortuso, F. et al. *Expert Opin Drug Discov.*, **2014**, 11, 1-21.

³ Döchler, M. *J. Drug Target*, **2012**, 20(5), 389-400.

⁴ Tan, W.; Zhou, J.; Yuan, G. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2014**, 28, 143-147.

VERSO UN APPRENDIMENTO AUTENTICO DELLA CHIMICA DI BASE: UN PERCORSO DIDATTICO SUL LEGAME CHIMICO

Roberta Maniaci^{a,b}, Delia Chillura Martino^b, Michele Floriano^b.

^a Liceo Artistico Damiani Almeyda, via Vivaldi 58, Palermo, Italia

^b Dipt. SteBiCef, Università di Palermo, Viale delle Scienze, ed. 17, Palermo, Italia

roberta.maniaci@unipa.it

Il percorso didattico sul legame chimico e le interazioni intermolecolari, è stato progettato congiuntamente con i docenti curricolari di due classi prime di due Istituti Tecnici e di due classi quarte di un Liceo Scientifico ed è stato ispirato da esempi tratti dai risultati nel campo dell'elettronica molecolare e delle nanomacchine. La durata della sperimentazione è stata di 12 ore in ciascuna delle classi, coinvolgendo circa 80 studenti. Inizialmente, è stato somministrato un questionario, con l'obiettivo di verificare l'esistenza di conoscenze pregresse e/o misconcezioni, che è stato ripetuto a chiusura. Dopo una introduzione sulla rilevanza scientifica delle ricerche nel settore, il concetto di legame chimico è stato introdotto rivolgendo agli studenti opportune domande stimolo, con l'ausilio di apposite schede; dopo una breve riflessione individuale, il docente curricolare ha guidato la conseguente discussione verso conclusioni condivise e corrette. Il progresso del lavoro è stato osservato e registrato mediante la compilazione di un diario di bordo. Per quanto riguarda la valutazione dei risultati di apprendimento, è stato deciso di confrontare i risultati ottenuti con i dati di letteratura riguardanti la frequenza e il tipo di misconcezioni sul concetto di legame^{1,2}. Un'analisi preliminare di questi risultati e un confronto tra i risultati ottenuti dal questionario somministrato prima e dopo il percorso, dimostrano complessivamente che l'approccio didattico proposto ha condotto al miglioramento dell'apprendimento. Sono comunque necessari ulteriori approfondimenti e, dopo avere messo a punto alcuni aspetti risultati critici, una sperimentazione su scala più ampia.

Bibliografia

¹ H. Ozmen, Some student misconceptions in chemistry: a literature review of chemical bonding, *J. of Science Education and Technology*, **2004** vol 13, No. 2

² C. J. Luxford and S. Lowery Bretz, Development of the bonding representations inventory to identify student misconceptions about covalent and ionic bonding representations, *J. of Chem. Educ.*, **2014**, 91, 312-320.

THEORETICAL INSIGHTS INTO AMINE-BORANES DEHYDROCOUPLING MECHANISMS AND PROTON TRANSFER IN PEMFCS

Valeria Butera^a, Nino Russo^b, Ida Ritacco^b, Emilia Sicilia^b

^a *Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio e di Scienze della Terra, Piazza della Scienza 1, 20126, Milano, Italy.*

^b *Dipartimento di Chimica e Tecnologie Chimiche, Università della Calabria, Via P. Bucci 87036 Arcavacata di Rende (CS), Italy.*

valeria.butera@unimib.it

A future hydrogen based society, i.e. a society in which hydrogen is the primary energy carrier, is widely viewed as a solution to many of the energy related problems of the world. Widespread adoption of hydrogen as a vehicular fuel depends critically upon the ability to store hydrogen on-board at high volumetric and gravimetric densities, as well as on the ability to extract/insert it at sufficiently rapid rates. Among the known materials that would enable high-volume automotive applications, ammonia–borane is a leading candidate as a potential hydrogen source and storage material owing to its high hydrogen storage capacity. Homogeneous transition-metal-catalyzed dehydrogenation of ammonia–borane and its amine-borane derivatives is attracting considerable attention. Among the numerous proposed metal complexes, Density Functional Theory has been used to investigate the activity of Rh¹, Ir, Pd² and Fe³ catalysts, providing reliable insight into the overall mechanism of dehydrocoupling. Our detailed investigations have contributed to shed light on the manifold dehydrogenation/dehydrocoupling scenario. In the same perspective of an hydrogen based society an intense research has to be devoted to the development of powerful and efficient Fuel Cells. These systems, in fact, are regarded as key components for exploitation of the energy stored in hydrogen molecules. Among the various types of proton conducting electrolytes, that are the most essential parts of a fuel cell unit, polymer electrolyte membranes (PEMs) are considered as viable candidates since they enable operation of the cells at desirably low temperatures. A DFT investigation has been performed with the aim to disentangle the proton conductivity mechanism in P4VI membranes, both neutral and doped with phosphoric acid.

Bibliografia

¹ H. C. Johnson, A. P. M. Robrtson, A. B. Chaplin, L. J. Sewell, A. L. Thompson, M. F. Haddow, I. Manners, A. S.Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 11076-11079.

² A. Rossin, G. Bottari, A. M. Lozano-Vila, M. Paneque, M. Peruzzini, A. Rossi, F. Zanobini, *Dalton Trans.*, 2013, 42, 3533-3541.

³ T. Baker, J. C. Gordon, C. W. Hamilton, N. J. Henson, P. Lin, S. Maguire, M. Murugesu, B. L. Scott, and N. C. Smythe, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 5598-5609.

4Bozkurt A., Meyer W.H., Gutmann J., Wegner G., *Solid State Ionics*, 2003, 164, 169-176.

CHEMICAL COMPOSITION OF *SALVIA ARGENTEA* L. (LAMIACEAE)

Luana Riccobono^a, Giorgia Catinella^a, Antonella Maggio^a, Gianfranco Fontana^a, Sergio Rosselli^a, Maurizio Bruno^a

^a *Dipartimento STEBICEF, Università di Palermo, Viale delle Scienze, 90128, Palermo, Italy*

luana.riccobono@unipa.it

Salvia argentea L. belongs to Lamiaceae family is widespread in southern Europe and north Africa. *S. argentea* was studied for the presence of terpenoids^{1,2,3} in fact its roots are rich in abietanic diterpenes⁴ while from the aerial parts were isolated triterpenoids compounds, two already known⁵, ursolic and oleanolic acids and six new. Only the essential oils of *S. argentea* collected in Serbia⁶, Morocco⁷ and Tunisia⁸ were investigated.



In the present study, the chemical composition of the essential oil of the aerial parts and of the extracts in ether, dichloromethane and acetone of *Salvia argentea*, collected in Sicily, were investigated by GC and GC-MS.

Furthermore, the cytotoxic activity of the ursolic acid and its derivatives were investigated.

Bibliografia

¹García-Alvarez M. C., Savona G., Rodríguez B., *Phytochemistry*, **1981**, 20, 481.

²Rodríguez B., Fernández-Gadea F., Savona G., *Phytochemistry*, **1984**, 23, 1805

³Bruno M.; Savona G., Fernández-Gadea F., Rodríguez B., *Phytochemistry*, **1986**, 25, 475.

⁴Michavila A., de la Torre M.C., Rodríguez B., 1986, *Phytochemistry* 25, 1935.

⁵Bruno M., Savona G., Huseo-Rodríguez J. A., Pascual C., Rodríguez B., 1987, *Phytochemistry* 26, 497-501.

⁶M. Couladis, O. Tzakou, D. Stojanovic, N. Mimica-Dukic, R. Jancic, **2001**, *Flavour Fragr. J.*, 16: 227–229.

⁷Holeman MA, Berrada M, Bellakhdar J, Ildrissi A, Pinel R., *Fitoterapia*, **1984**; LV: 143.

⁸M. Ben Farhat, A. Landoulsi, R. Chaouch-Hamada, J. A. Sotomayor, M. J. Jordanc, *Industrial Crops and Products*, **2013**, 47,106– 112

AZALACTONE-FUNCTIONALIZED GRAPHENE AS REACTIVE NANOPLATFORMS FOR THE DESIGN OF ADVANCED MATERIALS

Giulia Neri^a, Anna Piperno^a, Angela Scala^a, Francesco Barreca^b, Enza Fazio^b, Placido G. Mineo^c, Antonino Mazzaglia^d, Giovanni Grassi^a

a Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Messina, V.le F. Stagno d'Alcontres 31, 98166, Messina, Italy

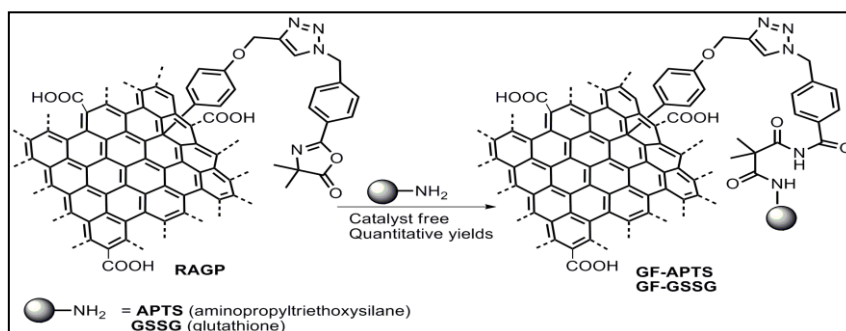
b Dipartimento di Fisica e di Scienze della Terra, Università di Messina, V.le F. Stagno d'Alcontres 31, 98166, Messina, Italy

c Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania, Viale A. Doria 6, 95125, Catania, Italy.

d Consiglio Nazionale delle Ricerche CNR-ISMN c/o Dip. di Scienze Chimiche Università di Messina, Viale Ferdinando Stagno D'Alcontres 31, 98166 Messina, Italy.

nerig@unime.it

In recent years graphene and its multifunctional derivatives have attracted intensive research interest for their unique properties and wide variety of promising applications.¹ However, the existence of high π - π stacking and van der Waals forces due to attraction between adjacent layers facilitates graphene irreversible aggregation or even restacking to graphite which greatly limits the applications of graphene in several areas. A proper chemical functionalization of graphene is one of the many approaches to address the above mentioned challenges. In this way it is possible to modulate the structural, physical, chemical and electronic properties of graphene to suit specific applications.²⁻⁴ Azlactones are multifunctional compounds⁵ widely used for the synthesis of pyrroles, pyrrolynes, imidazoles and imidazolines and for the functionalization of carbon nanomaterials such as fullerenes⁶ and carbon nanotubes⁷. Here we describe an efficient and versatile approach to introduce a pendant oxazolone functionality on reduced graphene surfaces. The reactive azlactone rings, grafted on the surfaces of graphene sheets were subjected to highly efficient ring-opening reactions with functionalized primary amine derivatives incorporating an aminosilane coupling agent (APTS) or a biological fragment (glutathione).



The functionalized graphene nanomaterials have been characterized by electron microscopy (TEM), photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA) to achieve insights on structure, chemical composition and morphology. The reactive nanoplatform will be employed for the covalent conjugation of compounds of pharmaceutical and biological interest.

Bibliografia

- 1) X. Zhang, BRajaraman, H. Liu, S. Ramakrishna, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 28987.
- 2) S. Shi, F. Chen, E.B. Ehlerding, W. Ca, *Bioconjugate Chem.*, 2014, **25**, 1609.
- 3) P. A. Russo, M. M. Antunes, P. Neves, P. V. Wiper, E. Fazio, F. Neri, F. Barreca, L. Mafra, M. Pillinger, N. Pinna, A. A. Valente, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 11813.
- 4) S.Santangelo, E. Piperopoulos, E. Fazio, G. Faggio, S. Ansari, M. Lanza, F. Neri, G. Messina, C. Milone, *Appl. Surf. Sci.*, **303**, 2014, 446.
- 5) A. Piperno, A. Scala, F. Risitano, and G. Grassi. *Curr. Org. Chem.* 2014, **18**.
- 6) J. Marco-Martínez, S. Reboledo, M. Izquierdo, V. Marcos, J.L. López, S. Filippon, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 2897-2904
- 7) G. Grassi, A. Scala, A. Piperno, D. Iannazzo, M. Lanza, C. Milone, A. Pistone, S. Galvagno, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 6836.

HEME OXYGENASE-1 IMIDAZOLE-BASED INHIBITORS: INSIGHTS COMBINING CRYSTAL STRUCTURE AND MOLECULAR MODELLING

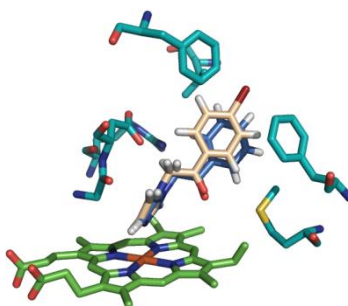
Andrea Carletta¹, Anaelle Tilborg², Livia Basile¹

¹*Dipartimento di Scienze del Farmaco, Università degli Studi di Catania, Viale A.Doria 6 Ed. 2, Città Universitaria, I-95125 Catania, Italy.*

²*Chemistry Department, University of Namur, 61 rue de Bruxelles, B5000 Namur, Belgique.*

andrea.carletta89@gmail.com

Heme Oxygenase (HO) inhibition is associated with antitumor activity as well as enhancement of the effects of contemporary anticancer drugs. A variety of metalloporphyrins have been reported to inhibit HO isozymes. However, given their close structural similarity with the heme cofactor, metalloporphyrins show no selectivity. Moreover, they affect the activity of some other hemoproteins, such as nitric oxide synthase (NOS), soluble guanylyl cyclase (sGC) or cytochrome P450. Based on this, there is a need to design non-porphyrin-based compounds in order to minimize the above mentioned cross-reactivity and to increase the HO-1 selectivity^{1,2}. Discovery of Azalanstat[®], the first non-porphyrin inhibitor of HO, led to the development of a series of imidazole-dioxolane compounds, 2-oxy-substituted-1-azol-4-phenylbutanes and other imidazole based analogues. Some of them show enhanced inhibitory potency and HO-1 selectivity¹.



The present work focuses on an crystallographic investigation of four selected imidazole-based analogues.²⁻⁴ The structural parameters are then combined with *ab initio* geometry calculations (Gaussian),⁵ and docking simulations (GOLD),⁶ in order to further understand structure-activity relationships with respect to HO inhibition.

References

¹ Rahman, M.N.; Vlahakis, J.Z.; Szarek, W.A.; Nakatsu, K.; Jia, Z. *J. Med. Chem.* **2008**, 51, 5943-5952.

² Sorrenti V., Guccione S., Di Giacomo C., Modica M.N., Pittalà V., Acquaviva R., Basile L., Pappalardo M., Salerno L. *Chem. Bio. Drug. Des.* **2012**, 80, 876-886.

³ Altomare A, Burla M.C., Camalli M., Cascarano G.L., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A. G. G., Polidori G, Spagna R. *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115-119.

⁴ Sheldrick G.M. *Acta Crystallogr.*, **2008**, Sect. A 64, 112-122.

⁵ Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).

⁶ Cole J.C., Nissink J.W.M., Taylor R. in *Virtual Screening in Drug Discovery* (Eds. B. Shoichet, J. Alvarez), Taylor & Francis CRC Press, Boca Raton, Florida, USA (2005).

**STUDIO DEL PROCESSO DI AGGREGAZIONE DI AOT₃ Yb E AOT₃ Er E
VALUTAZIONE DELLA STABILITÀ DEGLI AGGREGATI TRAMITE
ESI/MS E ER/MS**

Serena Indelicato^{a,b}, David Bongiorno^{a,b}, Leopoldo Ceraulo^{a,b}, Vincenzo Turco Liveri^a

^aDipartimento STEBICEF, Università degli Studi di Palermo, Via Archirafi 32, Cap 90123, Palermo, Italia

^bCGA, Università degli Studi di Palermo, Via Marini 14, Cap 90128, Palermo, Italia

serena.indelicato@unipa.it

Le caratteristiche strutturali, la stabilità e le frammentazioni di aggregati del tensioattivo AOTNa funzionalizzato con lantanidi (AOT)₃Yb e (AOT)₃Er sono stati studiati mediante spettrometria di massa ESI/MS, ESI/MS/MS e spettrometria di massa risolta in energia (ER/MS). I dati sperimentali indicano che il self assembling di (AOT)₃Yb e (AOT)₃Er in fase gassosa porta alla formazione di aggregati differenti per numero di aggregazione, abbondanza relativa e stabilità. La presenza di ioni lantanidi comporta, oltre a effetti specifici sulla organizzazione dell'aggregato, peculiari reazioni di frammentazione che implicano reazioni di migrazione intra-cluster delle catene alchiliche.

I risultati sperimentali suggeriscono che le trasformazioni strutturali osservate si verificano all'interno di una struttura supramolecolare organizzata piuttosto che in una aggregazione aspecifica di monomeri di tensioattivi¹.

Bibliografia

¹ Indelicato, S.; Bongiorno, D.; Turco Liveri, V.; Mele, A.; Panzeri, W.; Castiglione, F.; Ceraulo, L., *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2014**, *28*, 2523.

NITRILE IDRATASI-AMMIDASI: UNA POSSIBILE SOLUZIONE GREEN PER LA SINTESI DI MOLECOLE AD ELEVATO VALORE AGGIUNTO

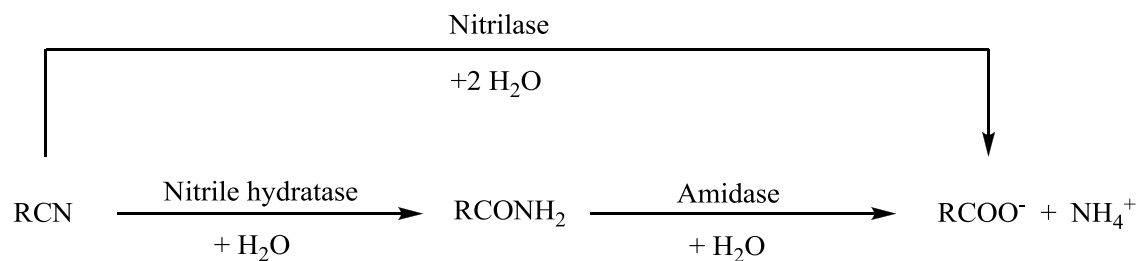
Nicola D'Antona,^a Raffaele Morrone,^a Giovanni Nicolosi,^a Sonia Pedotti^a

^a *Istituto di Chimica Biomolecolare del CNR, UOS di CT, Via P.Gaifami 18, 95126, Catania*

nicola.dantona@icb.cnr.it

La biocatalisi rappresenta oggi un campo di ricerca ben affermato che miscelando competenze di chimica organica, biotecnologia, ingegneria chimica e biologia molecolare, applica sistemi biologici quali i microorganismi, gli enzimi o gli anticorpi catalitici alla sintesi di molecole organiche.

Tra le svariate classi enzimatiche note, gli enzimi in grado di idrolizzare la funzione nitrile risultano largamente inutilizzati in sintesi nonostante il loro grande potenziale, ed in particolare lo studio del sistema bienzimatico nitrile idratasi-ammidasi mostra ancora ambiti inesplorati.



In questa comunicazione saranno illustrati esempi di applicazioni del sopracitato sistema bienzimatico ed in particolare l'interesse sarà focalizzato sul riconoscimento di molecole a chiralità complessa che grazie a biotrasformazioni enantio- o regio- selettive possono offrire interessanti soluzioni per la sintesi green di composti utilizzati in svariati ambiti quali la chimica farmaceutica, la medicinal chemistry o le nanobiotecnologie.

Bibliografia

D'Antona, N.; Nicolosi, G.; Morrone, R.; Kubáč, D.; Kaplan, O.; Martínková, L. *Tetrahedron: Asymmetry* (2010), 21, 695-702.

D'Antona, N.; Morrone, R.; Bovicelli, P.; Gambera G.; Kubáč, D.; Martínková, L. *Tetrahedron: Asymmetry* (2010), 21, 2448-2454.

D'Antona, N.; Morrone, R.; Nicolosi, G.; Pedotti, S. *RSC Adv* (2013), 3, 11456-11458.

Martínková, L; Stolz, A.; Van Rantwijk, F.; D'Antona, N.; Brady, D.; Otten, L.G. In *Cascade Biocatalysis Integrating Stereoselective and Environmentally Friendly Reactions*. Riva, S.; Fessner, W.F; Wiley, 2014.

GLICOCLUSTER A BASE DI NANOTUBI DI ALLOSITE COME DRUG DELIVERY SYSTEM

Marina Massaro,^a Serena Riela,^a, Paolo Lo Meo,^a Renato Noto,^a Giuseppe Cavallaro,^b
Stefana Milioto,^b Giuseppe Lazzara.^b

^a Dipartimento STEBICEF, Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze, Parco d'Orleans II, Ed. 17, 90180, Palermo.

^b Dipartimento di Fisica e Chimica, Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze, Parco d'Orleans II, Ed. 17, 90128, Palermo.

marina.massaro@unipa.it

Le interazioni carboidrati–lectine giocano un ruolo fondamentale in diversi processi biologici come ad esempio nelle infiammazioni, embriogenesi, sviluppo cellulare, etc..¹ Sebbene l'interazione tra lectine e carboidrati sia un'interazione debole, la possibilità di instaurare contemporaneamente interazioni multiple tra differenti unità di lectine e differenti unità di carboidrati ne aumenta l'efficienza e la selettività.²

Nella presente comunicazione si riporta la sintesi di nuovi *glicocluster* basati su nanotubi di allosite, a cui sono state chimicamente legate unità ciclodestriniche che presentano sul bordo largo unità zuccherine quali galattosio, mannosio e lattosio. I materiali ottenuti sono stati caratterizzati mediante spettroscopia FT-IR, analisi termogravimetrica, indagini SEM, DLS e analisi turbidimetrica. Inoltre, è stata studiata l'interazione di tali materiali con la curcumina, al fine di poterli impiegare nel campo del *drug delivery*.³ Infine, indagini preliminari hanno mostrato che i *glicocluster* sono capaci di riconoscere e legarsi alla ConA.

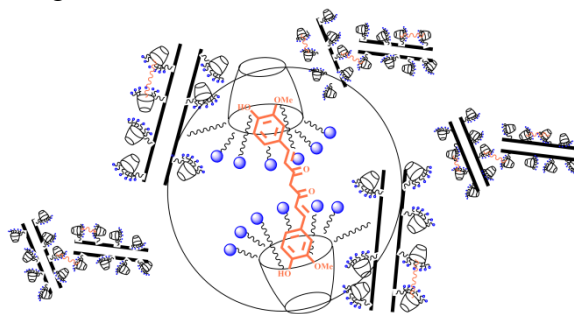


Figura 1. *Glicocluster* sintetizzato.

Bibliografia

¹ Lis, H.; Sharon, N., *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 637.

² a) Mammem, M.; Choi, S-K; Whitesides, G. M., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, 37, 2754; b) Lee, R. T.; Lee, Y. C., *Glyconiugate J.*, **2000**, 17, 543; c) Lundovist, J. J.; Toonn, E. J., *Chem. Rev.* **2002**, 102, 555; d) Badjic, J. D.; Nelson, A.; Cantrill, S. J.; Turnbull, W. B.; Stoddart, J. F., *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 723.

³ Massaro, M.; Riela, S.; Lo Meo, P.; Noto, R.; Cavallato, G.; Milioto, S.; Lazzara, G. *J. Mater. Chem. B*, **2014**, 2, 7732.

**DESIGN AND OPTIMIZATION OF ISOQUINOLINE-SULFONAMIDES AS
POTENT AND SELECTIVE INHIBITORS OF HUMAN CARBONIC
ANHYDRASE VII**

Elvira Bruno^a, Laura De Luca^a, Stefania Ferro^a, Maria Rosa Buemi^a, Mariangela Ceruso^b, Claudiu T. Supuran^b, Rosaria Gitto^a

^a *Dipartimento di Scienze del Farmaco e Prodotti per la Salute, Università di Messina, Viale Annunziata, I- 98128, Messina*

^b *Laboratorio di Chimica Bioinorganica, Università degli Studi di Firenze, Via U. Schiff, I-50019, Sesto Fiorentino (Firenze)*

brunoe@unime.it

The family of carbonic anhydrases (CAs, EC 4.2.1.1) includes several metalloenzymes highly abundant in prokaryotes and eukaryotes. There are 16 human CA (hCA) isoforms having different tissue and cellular localizations. Their catalytic domain is formed by zinc(II) ion reacting with carbon dioxide to give bicarbonate that is an essential physiological reaction, which controls many physiological processes. Among the different hCA isoforms, hCA VII, hCA IX, and hCA XIV have recently been shown to be druggable targets. In particular, the hCA VII is expressed in the mammalian brain, where is involved in generating neuronal excitation and seizures. On this basis, we focused our research on the development of CA inhibitors (CAIs) showing high potency and selectivity against the hCA VII isoform thus avoiding unwanted off target effects.¹⁻³ Thus we planned the synthesis of a small series of 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline which showed a high capacity to efficiently inhibit hCA VII isozyme (K_i values between 2.8 nM and 4 nM). In order to obtain an improved selectivity towards the hCA VII isoform, we modified the chemical structure and added a bulky aromatic portion. Using computational approaches, we also explored the inhibitory mechanism of action of the designed compounds. We herein report the main research findings about this new class of CAIs considering both structure-activity relationships (SAR) and enzyme/inhibitor interactions within the catalytic pocket.

Bibliografia

¹ Gitto, R.; Agnello, S.; Ferro, S.; De Luca, L.; Vullo, D.; Brynda, J.; Mader, P.; Supuran, C.T.; Chimirri, A. *J. Med. Chem.*, **2010**, *53*, 2401-2408.

² Gitto, R.; Damiano, F.M.; Mader, P.; De Luca, L.; Ferro, S.; Supuran, C.T.; Vullo, D.; Brynda, J.; Rezáčová, P.; Chimirri, A. *J. Med. Chem.*, **2012**, *8*, 3891-3899.

³ De Luca, L.; Ferro, S.; Damiano, F.M.; Supuran, C.T.; Vullo, D.; Chimirri, A.; Gitto, R. *Eur. J. Med. Chem.*, **2014**, *71*, 105-111.

PLGA-PEG-Au MULTIBLOCK COPOLYMER NANOPARTICLES: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

S. Grimato^b, A. Scala^a, E. Fazio^b, G. Grassi^a, F. Neri^b

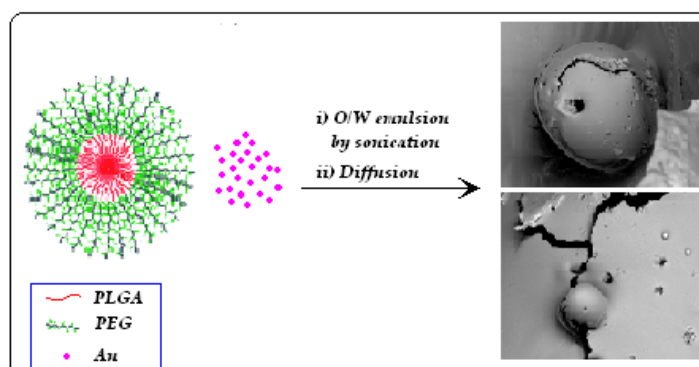
a Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Messina, V.le F. Stagno d'Alcontres 31, 98166, Messina, Italia

b Dipartimento di Fisica e di Scienze della Terra, Università di Messina, V.le F. Stagno d'Alcontres 31, 98166, Messina, Italia

simonagrimato@libero.it

Nanoparticles (NPs) are an essential component in the emerging field of nanomedical imaging and therapy. In particular, NPs bearing a hydrophobic inner core and hydrophilic outer shell have received great attention due to their excellent properties in drug delivery. They are considered ideal vehicles for antitumor drug delivery because their hydrophobic inner core is an appropriate reservoir for hydrophobic anticancer drugs and their hydrophilic outer shell facilitates avoidance of the reticuloendothelial system, long blood circulation, and the improvement of enhanced permeation and retention (EPR) effect in tumor tissue. Various aliphatic polyesters such as poly(L-lactic acid) (PLA), poly(DL-lactic-co-glycolic acid) (PLGA), and poly(ϵ -caprolactone) (PCL) have been combined with a hydrophilic PEG segment to produce an amphiphilic copolymer structure¹. Among them, PEGylated poly(lactic-co-glycolic acid) (PEG-PLGA) NPs are considered interesting hybrid systems due to their hydrophobic and hydrophilic properties, forming core-shell type NPs. In addition, they are biodegradable, non-toxic, and non-immunogenic.

In this contribution, the synthesis and characterization of PLGA-PEG-Au multiblock copolymer NPs, as potential drug carrier, are presented. The Au nanoparticles were synthesized by laser ablation and subsequently the PEG-PLGA block copolymer was successfully grafted to their surface via a modified emulsion-diffusion method². A combination of analytical



techniques including Nuclear Magnetic Resonance (NMR), X-Ray photoelectron (XPS) and infrared (FTIR) spectroscopies and Scanning Electron Microscopy (SEM) has been used to study the structural and morphological properties of the ternary nanocomposite, at each preparation step.

¹ Hyuk Sang Yoo, Tae Gwan Park, *Journal of Controlled Release*, **2001**, *70*, 63-70.

² Zhang JY, He B, Qu W, Cui Z, Wang YB, Zhang H, Wang JC, Zhang Q; *J Microencapsul*, **2011**, *28*, 528-536.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was funded by the European Community through the Programma Operativo Nazionale Ricerca e Competitivita` 2007 – 2013 (PON02_00355_2964193 Hippocrates Project).

**CARATTERIZZAZIONE E VALUTAZIONE DELL'ATTIVITÀ ANTI
PROLIFERATIVA DI NUOVI SISTEMI PER IL *DRUG CARRIER* ALLOSITE-
SALI TRIAZOLICI/CARDANOLO.**

Carmelo G. Colletti,^a Serena Riela,^a Marina Massaro,^a Renato Noto,^a Paola Poma,^c
Susanna Guernelli,^d Filippo Parisi,^b Stefana Milioto^b and Giuseppe Lazzara.^b

^aDipartimento STEBICEF, sez. Chimica, Università di Palermo, V.le delle Scienze, Ed. 17, 90128 Palermo, Italia; ^bDipartimento di Fisica e Chimica, Università di Palermo, V.le delle Scienze, Ed. 17, 90128 Palermo, Italia; ^cDipartimento di Scienze per la Promozione della Salute e Materno Infantile "G. D'Alessandro", Area Funzionale di Farmacologia, Università di Palermo, Via del Vespro 129, 90127 Palermo, Italia; ^dDipartimento di Chimica "G. Ciamician", Università di Bologna, via San Giacomo 11, 40126, Bologna, Italia.

carmelogiuseppe.colletti@unipa.it

Da precedenti studi è stato valutato che i nanotubi di allosite modificati con sali triazolici (*f-HNT*), sono dei promettenti sistemi *carrier* per molecole biologiche¹.

In questo lavoro si riportano i risultati ottenuti studiando gli *f-HNT* come *carrier* per il cardanolo, molecola con interessanti attività biologiche².

L'interazione fra il cardanolo e gli *f-HNT* è stata valutata tramite HPLC, spettroscopia FTIR, analisi termogravimetrica, misure di angolo di contatto e microscopia a scansione elettronica.

Infine sono stati studiati sia il rilascio del cardanolo dal sistema che gli effetti citotossici del complesso *f-HNT/Cardanolo* verso linee cellulari di epatocarcinoma.

I dati sperimentali ottenuti mostrano che l'allosite risulta un promettente sistema atto al *drug carrier*.

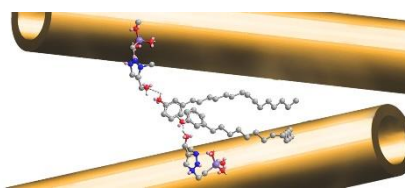


Figura 1: Rappresentazione pittorica dell'interazione fra gli *f-HNT* e il Cardanolo.

Bibliografia

¹ Riela, S.; Massaro, M.; Colletti, C.G.; Bommarito, A.; Giordano, C.; Milioto, S.; Noto, R.; Poma, P.; Lazzara, G., *Int. J. Pharm.*, **2014**, 475, 613–623.

² Teerasripreecha, D.; Phuwapraisirisan, P.; Puthong, S.; Kimura, K.; Okuyama, M.; Mori, H.; Kimura, A.; Chanchao, C., *Compl. Altern. Med.*, **2012**, 12, 27-44.

**DETERMINAZIONE DI MATRINE ED OXYMATRINE IN FERTILIZZANTI:
SVILUPPO DEL METODO E VALIDAZIONE STATISTICA**

Leonardo Sabatino, Michele Scarangella, Francesco Lazzaro, Monica Scordino, Giavanna Picariello, Claudia Leotta, Pasqualino Traulo, Giacomo Gagliano.

Ministero delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali, Dipartimento dell'Ispezzato centrale della tutela della qualità e della repressione frodi dei prodotti agro-alimentari (ICQRF), Laboratorio di Catania, Via A. Volta, 19, 95122 - Catania

l.sabatino@politicheagricole.it

Nell'ambito del controllo ufficiale della categoria merceologica "fertilizzanti" è stato necessario disporre di un metodo di analisi validato che consentisse l'individuazione e la quantificazione di sostanze ad azione "pesticide-like" non dichiarate in etichetta. Il presente lavoro propone una metodica analitica HPLC/PDA/MS/MS semplice, affidabile, robusta ed adatta ad analisi di routine per la determinazione simultanea di due pesticidi di origine naturale (*matrine* e *oxymatrine*) estratti dalla radice della *sophora flavescens*¹⁻² in fertilizzanti con dichiarata attività "fitoiatrica". Il metodo analitico è stato validato sperimentalmente, valutando i seguenti parametri statistici: linearità, precisione e accuratezza al livello di concentrazione dello 0,01% m/m per due diverse matrici, limite di rivelazione (LOD) e quantificazione (LOQ). I risultati hanno mostrato un ampio range di linearità (1-90 mg/L), $r^2 > 0,994$, precisione $< 2,9\%$ e $< 7,6\%$ per *matrine* e *oxymatrine* rispettivamente e recuperi prossimi al 100%. I valori di LOD e LOQ, inferiori a 0,0001% e 0,0004% m/m, risultano più che adeguati ai livelli di concentrazione $> 0,01\%$, tipici dei prodotti fitosanitari del commercio. I risultati hanno mostrato un forte effetto matrice portando alla conclusione che per la quantificazione è necessario utilizzare il metodo delle aggiunte. L'incertezza di misura (U), così come suggerito dalle linee guida CIPAC³ per i formulati agrochimici, è stata calcolata con l'equazione di Horwitz non modificata, che per il livello di concentrazione 0,01% m/m, è pari al 16%, inferiore alla tolleranza (25% m/m) impiegata per i titoli dei principi attivi nei prodotti fitosanitari⁴⁻⁵.

Bibliografia

¹ Minglei Tian, Junyu Liu and Kyung Ho Row, *Molecules*, **2009**, *14*, 2127-2134.

² Yong An Jung, Xiaolong Wan, Hongyuan Yan, and Kyung Ho Row, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, **2008**, *31*, 2752-2761.

³ <http://www.cipac.org/howprepa.htm>

⁴ Regolamento CE 1107/2009 del Parlamento europeo del Consiglio del 21 ottobre 2009

⁵ Decreto del Presidente della Repubblica (D.P.R.) del 23 aprile 2001, n. 290

DETERMINAZIONE SIMULTANEA DI COLORANTI ARTIFICIALI IN PRODOTTI DI CONFETTERIA

Monica Scordino, Francesco Lazzaro, Leonardo Sabatino, Marco Antonio Borzì, Maria Gargano, Pasqualino Traulo, Giacomo Gagliano.

Ministero delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali, Dipartimento dell'Ispezzato centrale della tutela della qualità e della repressione frodi dei prodotti agro-alimentari (ICQRF), Laboratorio di Catania, Via A. Volta, 19, 95122 - Catania

m.scordino@politicheagricole.it

Il presente lavoro propone una metodica analitica HPLC/PDA adatta ad analisi di routine per la determinazione simultanea di 21 coloranti artificiali (consentiti e non) in prodotti di confetteria previa purificazione del campione tramite estrazione in fase solida degli analiti. Sono state testate differenti fasi stazionarie e differenti miscele solventi allo scopo di ottenere i migliori risultati in termini di purificazione del campione e recupero degli analiti. Il metodo proposto utilizza estrazione acquosa, fissaggio dei coloranti su cartuccia SPE amminopropilica, purificazione della matrice zuccherina mediante lavaggio con acqua e successiva eluzione degli analiti con NaOH 0,25N. Il campione viene quindi analizzato in HPLC/PDA previo aggiustamento del pH con HCl 0,25N. Per la separazione cromatografica viene utilizzato un gradiente di una soluzione acquosa di ammonio acetato a pH 6,7 ed una miscela di metanolo/acetonitrile (50:50, v/v), che permettono la separazione dei 21 analiti in circa 20 minuti, senza problemi di sovrappressione del sistema HPLC dovuti alla precipitazione del tampone eluente. Tale metodica analitica è correntemente utilizzata per la determinazione dei coloranti artificiali in prodotti di confetteria (caramelle, gomme, confetti, paste di zucchero, ecc.) nell'ambito dell'attività di controllo qualità svolta dal Laboratorio di Catania dell'ICQRF.

Bibliografia

¹ M. Kucharskaa, J. Grabkab. A review of chromatographic methods for determination of synthetic food dyes. *Talanta*, **2010**, *80*, 1045–1051.

² Regolamento (CE) n. 1333/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 16 dicembre 2008, relativo agli additivi alimentari.

³ Regolamento (CE) n. 1129/2011 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 14 novembre 2011, che modifica l'allegato II del regolamento (CE) n. 1333/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio istituendo un elenco dell'Unione di additivi alimentari.

EFFETTO MATRICE SULLA DETERMINAZIONE QUANTITATIVA DI PESTICIDI IN PRODOTTI DA AGRICOLTURA BIOLOGICA

Pantò Valentina, Elena Chiappara, Giovanni Morabito, Gabriella Angela Maria Romano,
Pietro Pagano, Pasqualino Traulo, Giacomo Gagliano.

*Ministero delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali, Dipartimento dell'Ispettorato
centrale della tutela della qualità e della repressione frodi dei prodotti agro-alimentari
(ICQRF), Laboratorio di Catania, Via A. Volta, 19, 95122 - Catania*

v.panto@politicheagricole.it

Il presente lavoro riporta lo studio comparativo dei risultati ottenuti quantificando^{1,2} 297 residui di pesticidi in 11 campioni afferenti ai Circuiti Interlaboratorio BIPEA, mediante diversi approcci: retta esterna in solvente, retta esterna in matrice e metodo delle aggiunte standard.

Tale valutazione è stata effettuata sia per la tecnica GC-MS/MS che per la tecnica LC-MS/MS, relativamente ad un arco temporale di otto mesi (febbraio-settembre 2014). Le matrici indagate sono state frutta, cereali, vegetali, vino e miele (rispettivamente circuito Bipea 19a, 19b, 19c, 19g e 19f).

I risultati ottenuti sono stati comparati in termini di andamento di Z-score. Per i principi attivi analizzati in GC-MS/MS, sono stati evidenziati valori di maggiore precisione con l'approccio quantitativo del metodo delle aggiunte. Diversamente per i principi attivi analizzati con la tecnica LC-MS/MS i differenti approcci quantitativi hanno andamenti variabili in funzione del principio attivo considerato.

Bibliografia

¹UNI EN 15662:2009. Alimenti di origine vegetale - Determinazione dei residui di pesticidi utilizzando GC-MS e/o LC-MS/MS dopo estrazione/separazione con acetonitrile e purificazione mediante SPE dispersiva - Metodo QuEChERS

²SANCO/12571/2013. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed.

STANDARD DI RIFERIMENTO NELLE ANALISI DI ISOTOPI STABILI APPLICATE AI PRODOTTI VINICOLI, VALUTAZIONE DELLA STABILITÀ

Rosario Caruso, Mirella Fiorillo, Grazia Laura Gambino, Pasqualino Traulo, Giacomo Gagliano.

Ministero delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali, Dipartimento dell'Ispezzione centrale della tutela della qualità e della repressione frodi dei prodotti agro-alimentari (ICQRF), Laboratorio di Catania, Via A. Volta, 19, 95122 - Catania

r.caruso@politicheagricole.it

Le prime applicazioni ufficiali delle analisi isotopiche alle matrici alimentari, in modo particolare ai prodotti vinicoli, risalgono agli inizi degli anni '90 [1]. A due decenni di distanza, i metodi attualmente in vigore non forniscono prescrizioni sulla stabilità degli standard di riferimento impiegati. In particolar modo, la determinazione dei rapporti isotopici dell'idrogeno (D/H)_I, (D/H)_{II} e (D/H)_{Q_w}, del carbonio $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e dell'ossigeno $\delta^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, è influenzata dalla deriva strumentale durante i processi di acquisizione del dato [2]. Secondo la norma ISO 17025, per controllare lo stato in taratura degli strumenti di un laboratorio accreditato risulta essenziale, tra l'altro, l'utilizzo di materiali di confronto la cui riferibilità sia garantita istante per istante durante tutte le determinazioni analitiche. Sfortunatamente, la maggior parte degli standard forniscono indicazioni sulla scadenza del materiale solamente se essi si trovano in confezione integra. E ne garantiscono le caratteristiche chimico-fisiche per un intervallo di tempo piuttosto limitato dall'apertura. È possibile, con opportuni raffronti con standard indipendenti incrociati, caratterizzare nuovamente il materiale di riferimento isotopico ed aumentarne il periodo di validità. Pertanto, il presente lavoro ha come oggetto lo studio della stabilità degli standard isotopici in relazione ai parametri δ e (D/H), determinandone le modalità di conservazione e l'influenza che le condizioni ambientali, umidità e temperatura in primis, hanno sul loro rapporto isotopico. Per i materiali di riferimento, lo studio è finalizzato ad aumentarne la shelf life, senza alterarne il rapporto isotopico, in modo tale da ottenere un nuovo standard di riferimento "riqualificato" utilizzabile anche a distanza di intervalli di tempo più o meno lunghi.

Bibliografia

¹ Regolamento CEE 2676/90 della Commissione del 17 settembre 1990 che determina i metodi d'analisi comunitari da utilizzare nel settore vino.

² Meijer, H.A.J.; *Isotopes in Environmental and Health Studies*, **2009**, 45 (2), 150-163.

ATTIVITÀ ANTIPROLIFERATIVA DI UN DERIVATO POLICICLICO CON STRUTTURA COMPLESSA

B. Maggio^a, M.V. Raimondi^a, S. Cascioferro^a, M.C. Scherrmann^b, N. Prosa^b, M. Lauricella^c, A. D'Anneò^d, and G. Daidone^{a*}

^a Dip. STEBICEF, Università di Palermo, Via Archirafi 32, 90123, Palermo, Italy

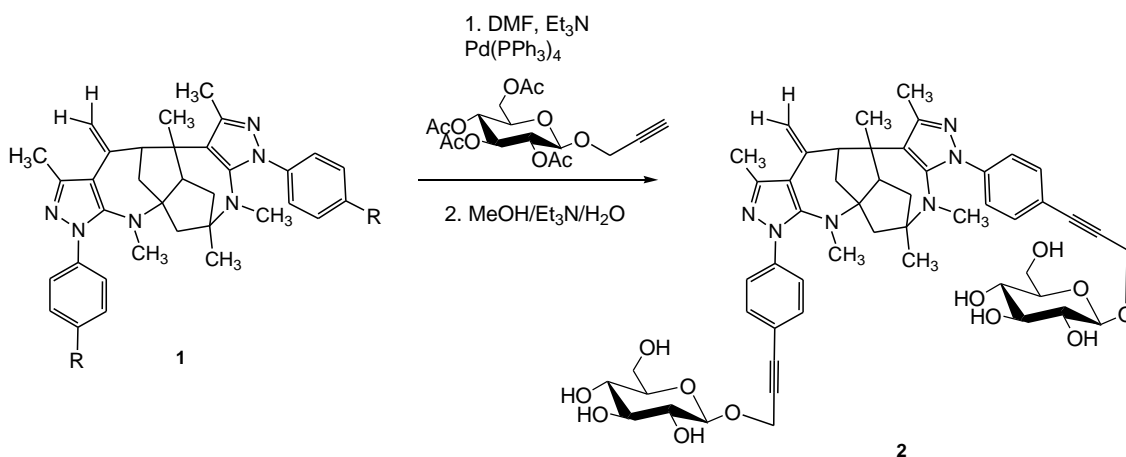
^b Université Paris-Sud, ICMMO Bât 420, 91405 Orsay Cedex, France

^c Dip. Di Biomedicina Sperimentale e Neuroscienze, Università di Palermo, Via del Vespro 129, 90127, Palermo, Italy

^d Dip. STEBICEF, Laboratorio di Biochimica, Policlinico, Via del Vespro 129, 90127, Università di Palermo, Italy

benedetta.maggio@unipa.it

Precedentemente abbiamo riportato la sintesi di derivati del tipo **1** (R= H, Cl, CH₃, OCH₃) che hanno mostrato attività antiproliferativa nei confronti di molte linee cellulari umane tumorali comprese nel panel di linee tumorali dell'NCI (Bethesda, USA)¹. Questi prodotti mostrano una solubilità in acqua molto ridotta, specialmente quando R= Cl, CH₃, e pertanto è stato preparato un derivato glicosilato **2** che è risultato essere molto più solubile dei composti prima citati. Il composto è stato ottenuto partendo dal derivato policiclico iodurato **1** (R=iodio), preparato in analogia agli altri derivati **1**, utilizzando la reazione di Sonogashira.



Schema 1

Il composto glicosilato **2** saggiato presso l'NCI è risultato attivo su tutte le 60 linee cellulari tumorali del panel, risultando più attivo degli altri composti policiclici precedentemente saggiati. Il composto induce l'arresto del ciclo cellulare in fase G2/M nella linea cellulare MDA-MB231, fa diminuire i livelli di ciclina B1e Cdc-2 mentre produce un aumento dell'inibitore p21WAF1, una chinasi ciclino-dipendente.

Bibliografia

¹ Maggio, B.; Raffa, D.; Raimondi, M.V.; et al., *Eur. J. Med. Chem.*, **2014**, 72, 1-9.

STUDIO DEL MECCANISMO DI TRASDUZIONE GS MEDIATO DEL RECETTORE 5-HT7 MEDIANTE DINAMICA MOLECOLARE

Gisella Alfonsino^a, Livia Basile^a, Matteo Pappalardo^b

^aDipartimento di Scienze Del Farmaco, Università degli Studi di Catania, V.la A. Doria 6, I-95125 Catania

^bDipartimento di Scienze Chimiche, Università degli Studi di Catania, V.le A. Doria 6, I-95125, Catania

gisella.alfonsino@gmail.com

I recettori trans-membrana accoppiati a proteine G (GPCR) costituiscono un'ampia famiglia la cui caratteristica è quella di attivare un meccanismo di trasduzione del segnale mediato da proteine G. Tutti i recettori accoppiati alle proteine G sono costituiti da una singola catena polipeptidica che attraversa la membrana sette volte con l'estremità aminoterminale extracellulare e quella carbossiterminale intracellulare. Le proteine G sono eterotrimeri costituiti da tre subunità (α , β e γ), associate alla superficie citoplasmatica della membrana. Allo stato inattivo le tre subunità formano un complesso eterotrimerico in cui la subunità α lega il GDP (guanosindifosfato). In seguito all'attivazione del recettore, il GDP viene scambiato con GTP (guanosintrifosfato), cui fa seguito la dissociazione della subunità α dalle subunità β e γ che restano associate tra loro. Sia la subunità α sia il complesso $\beta\gamma$ interagiscono quindi con gli effettori. Il sistema viene inattivato quando l'attività GTPasica della subunità α idrolizza il GTP a GDP e l' α -GDP si riassocia al complesso $\beta\gamma$ ¹.

La serotonina (o 5-idrossitriptamina; 5-HT) è un neurotrasmettitore ed ormone, sintetizzato a partire dall'aminoacido L-triptofano per azione degli enzimi triptofano-ossidrilasi e decarbossilasi.

Ad oggi, si è giunti all'identificazione di sette sottotipi recettoriali per la serotonina (5-HT1-7) tutti accoppiati a proteine G ad eccezione del 5-HT3 associato ad un canale ionico. Il recettore 5-HT7 è coinvolto in numerosi processi tra cui termoregolazione, apprendimento e memoria, rilassamento della muscolatura liscia, regolazione del ciclo sonno-veglia, regolazione del tono dell'umore e della funzione endocrina. Diversi studi suggeriscono il recettore 5-HT7 come target terapeutico per il trattamento di disturbi quali depressione, ansia, insonnia, emicrania e schizofrenia.^{2,3}

Quando viene attivato, il recettore 5-HT7 innesca la proteina Gs la quale a sua volta induce un aumento, adenilato ciclasi mediato, dei livelli intracellulari di cAMP (adenosina monofosfato ciclico). Il cAMP svolge la sua funzione di secondo messaggero regolando l'attività di diverse proteine cellulari.

Modelli di membrana sono stati costruiti a partire dalla struttura cristallografica della proteina Gs (PDB: 3SN6) ancorata ad un bilayer di POPC (1-palmitoil-2-oleoilfosfatidilcolina), in solvente implicito ed esplicito.

Risultati di dinamica molecolare sul meccanismo di attivazione della proteina Gs saranno oggetto della presente comunicazione.

Bibliografia

1 Theresa M. Cabrera-Vera et al., *Endocrine Reviews*, **2003**, 24(6), 765–781.

2 Peter B. Hedlund ; J. Gregor Sutcliffe, *Humana Press*, **2006**, 517-535.

3 Marek Pytliak et al., *Physiological Research*, **2011**, 60, 15-25.

THE IR SPECTRUM OF ADSORBATES FROM AB INITIO MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS

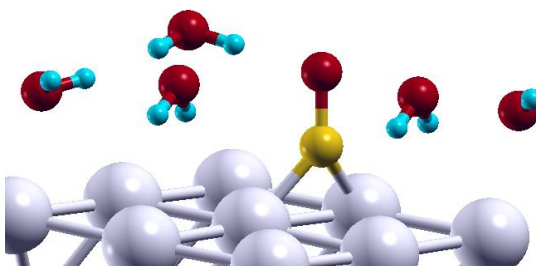
Remedios Cortese,^a Francesco Ferrante,^a Dario Duca,^a Leon Lefferts^b

^a *Dipartimento di Fisica e Chimica, Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze ed. 17, 90128 Palermo*

^b *Catalytic Processes and Materials (CPM), MESA+ Institute, University of Twente, Enschede, Netherlands*

remedios.cortese@unipa.it

The Fourier transform of the dipole moment autocorrelation function, which can be obtained by the execution and analysis of ab initio molecular dynamics simulations, gives the IR spectrum of condensed systems.¹ The interpretation of the results can be supported by the analysis of the velocity autocorrelation function, which also points out information about all the transition frequencies in the system, and by the static standard calculation of phonons. We report here the preliminary investigations and calibrations necessary to assess a computational protocol capable of simulate the IR spectrum of small molecules adsorbed on metal surfaces.



One application of such approach is, as an example, the accurate description of the CO spectrum adsorbed on Pd surface at different coverage taking explicitly into accounts the effects of coadsorbed water molecules.

It is indeed known, from attenuated total reflectance IR experiments, that CO adsorbed on Pd surface in aqueous environment shows a red shift in its stretching frequency.² Moreover, the adsorption geometry of CO, hence the frequency of the C≡O stretching, on palladium depends on the surface coverage.

References

¹ Thomas, M.; Brehm, M.; Fligg, R.; Vohringer, P.; Kirchner, B.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 6608.

² Ebbesen, S. D.; Mojet, B. L.; Lefferts L.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 641.

DNA-BINDING OF Ni^{II}, Cu^{II} AND Zn^{II} SCHIFF BASE COMPLEXES

Giampaolo Barone, Alessio Terenzi, Riccardo Bonsignore, Angelo Spinello,
Anna Maria Almerico, Antonino Lauria

*Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche, Chimiche e Farmaceutiche,
Università di Palermo, Viale delle Scienze, Edificio 17, 90128 Palermo*

giampaolo.barone@unipa.it

Nickel(II), copper(II) and zinc(II) complexes of N₂O₂ tetradentate Schiff base ligands strongly interact with B-DNA, usually by groove-binding and/or by intercalation.¹ It has been also shown that the presence of aromatic substituents on the N,N' bridge make them suitable G-quadruplex binders. In this context, we have recently investigated the binding toward duplex and G-quadruplex DNA of the Ni^{II}, Cu^{II} and Zn^{II} complexes shown in Figure 1, through spectroscopic titrations and rationalized by computational investigations, consisting of molecular dynamics simulations and density functional theory/molecular mechanics (DFT/MM) calculations.^{2,3} The experimental DNA binding studies clearly highlight the selectivity of the compounds, in particular the nickel(II) complex, toward G-quadruplex DNA from both *h-Telo* and *c-myc*.

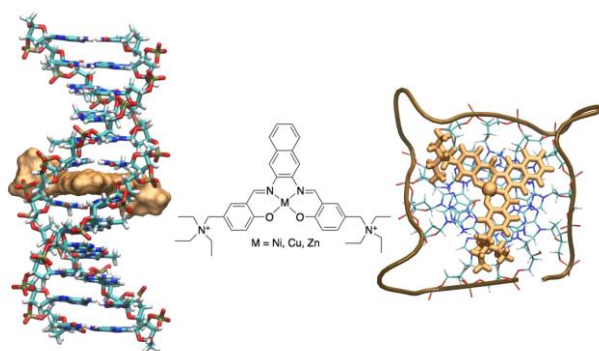


Figure 1

Bibliografia

¹ Barone, G.; Terenzi, A.; Lauria, A.; Almerico, A.M.; Leal, J.M.; Busto, N.; García, B., *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2848-2862

² Lauria, A.; Bonsignore, R.; Terenzi, A.; Spinello, A.; Giannici, F.; Longo, A.; Almerico, A. M.; Barone, G. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 6108-6119

³ Terenzi, A.; Bonsignore, R.; Spinello, A.; Gentile, C.; Martorana, A.; Ducani, C.; Hogberg, B.; Almerico, A. M.; Lauria, A.; Barone, G. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 33245-33256

IDENTIFICAZIONE DI NUOVI LIGANDI NATURALI SELETTIVI PER LA PROTEASI DI HIV-1 TRAMITE TECNICHE DI SCREENING VIRTUALE

Isabella Romeo, Giosuè Costa, Anna Artese, Francesco Ortuso, Lucia Parrotta and Stefano Alcaro.

Dipartimento di Scienze della Salute, Università degli Studi “Magna Græcia” di Catanzaro, Campus “S. Venuta”, Viale Europa, Germaneto, 88100, Catanzaro, Italy.

isarea89@libero.it

Lo studio computazionale è stato incentrato sulla proteasi di HIV-1 allo scopo di identificare ligandi di origine naturale selettivi per il target in modo da limitare la rapida induzione di farmaco-resistenza¹ e contrastare i numerosi effetti collaterali difficili da tollerare per alcuni pazienti. Il lavoro si è svolto in due fasi tra esse complementari. La prima ha avuto come obiettivo quello di sviluppare modelli farmacoforici a partire da complessi sperimentali della proteasi di HIV-1, depositati nella Protein Data Bank (PDB)². Ventisette modelli sono stati usati per generare nove ipotesi farmacoforiche, una delle quali è riportata in **Figura 1a**, utilizzando il software LigandScout ver 3.1³. Il successivo studio di docking, condotto tramite l’approccio Glide SP⁴, ha permesso di analizzare il meccanismo di ricognizione molecolare dei nove inibitori noti della proteasi e dei ligandi di origine naturale. Dai 107.521 composti che costituivano il database dei prodotti naturali, sono state identificate 13 migliori *hits*, una delle quali è mostrata in **Figura 1b**, che verranno sottoposte a saggi biologici.

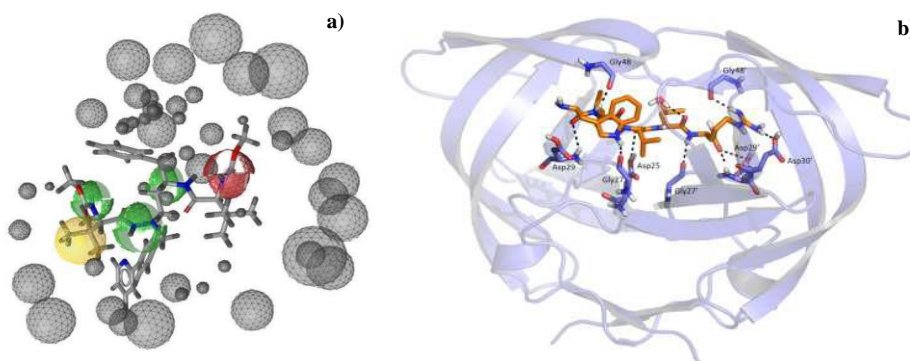


Figura 1: a) ipotesi farmacoforica generata con LigandScout; b) *hit* identificata con il metodo Glide SP.

Bibliografia

¹ Shen, C.H.; Wang, Y.F. et al. *Febs J.*, **2010**, 277, 3699-3714.

² <http://www.rcsb.org/pdb>.

³ Wolber, G.; Langer, T. et al. *J. Chem. Inf. Model.*, **2005**, 45, 160-169.

⁴ Glide, version 6.2, Schrödinger, LLC, New York, NY, **2014**.

HYDROXYPROPYL CELLULOSE (HPC) AND HALLOYSITE NANOTUBES (HNTS) AS CONSOLIDANT FOR DEGRADED PAPER

Giuseppe Cavallaro, Giuseppe Lazzara, Stefana Milioto, Filippo Parisi

Dipartimento di Fisica e Chimica, Università di Palermo, Via delle Scienze Ed.17, 90128, Palermo

filippo.parisi@unipa.it

We investigated the effect of Halloysite nanotubes (HNTs) addition to cellulose based paper and their mixtures with hydroxypropyl cellulose (HPC) that is commonly used as glue and consolidant for degraded paper.

The HNT is a naturally occurring two-layered aluminosilicate with empirical formula $(Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O)$ and has a polydispersed hollow tubular structure. The HNTs external surface is composed of Si–O–Si groups conferring the negative charge while the internal surface consists of a gibbsite-like array of Al–OH groups conferring the positive charge^{1,2}; such a situation is present in a wide pH range.

A comprehensive characterization of the materials was carried out through morphology, wettability, thermal degradation and tensile properties. The treatment with halloysite nanotubes generated a decrease of the paper mechanical performance and did not alter the thermal properties. The co-presence of hydroxypropyl cellulose and nanoparticles generated a more uniform nanotubes distribution in the paper fibrous structure and a significant enhancement of both the mechanical properties and the surface hydrophobicity with respect to the HPC treatment.

This work proposes the use of halloysite/HPC mixture in a new protocol for paper consolidation and represents a starting point to develop, with a biocompatible approach, smart composite material in which the nanotube cavity is filled with active species for paper protection or active response to external stimuli.

We investigated the treated paper by TGA, SEM, DMA and Contact angle measurements.

The work was financially supported by the University of Palermo, PRIN 2010-2011 (prot. 2010329WPF), FIRB 2012 (prot. RBFR12ETL5) and PON 2007-2013 STI-TAM.

Bibliografia

¹Cavallaro, G., Lazzara, G., Milioto, S., Palmisano, G., Parisi, F. *J. Colloid Int. Sci.* **2014**, *417*, 66-71.

²Cavallaro, G., Lazzara, G., Milioto, S., *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 21932–21938.

CHITOSAN/HALLOYSITE NANOCOMPOSITE: A BIOCOMPATIBLE SPONGE FOR THE CLEANING OF SOLID SURFACE

Giuseppe Cavallaro, Giuseppe Lazzara, Stefana Milioto, Filippo Parisi

*Dipartimento di Fisica e Chimica, Università di Palermo, Viale delle Scienze Ed. 17,
90128, Palermo*

giuseppe.cavallaro@unipa.it

Halloysite nanotubes are inexpensive and abundant clay material available from the deposits in New Zealand and in Utah (USA). Halloysite has a chemical formula of $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ which is similar to kaolinite except for the presence of an additional water monolayer between the adjacent clay layers and the hollow tubular morphology in the submicrometer range formed by the rolling of 15-20 aluminosilicate layers. Halloysite tube's length is in the 0.5-1.5 μm range while the inner and outer diameters are 15 and 60 nm, respectively.

In this work we exploited the potential application of halloysite as a filler for biopolymers. To this aim, composite of chitosan or cellulose with halloysite were prepared by aqueous polymer/nanoclay casting as well as controlled assembly of their sandwich-like multilayers using layer-by-layer self-assembly approach. Chitosan, is a biopolymer obtained by deacetylation of chitin. It consists of a linear chain formed from β -(1-4)-linked units of N-acetyl-D-glucosamine and D-glucosamine and it is produced from crustacean shells. The casting method endowed an efficient dispersion of the nanoparticles into the polymeric matrix. Thermogravimetric analysis was carried out to investigate the thermal degradation of the materials. Mechanical experiments under controlled humidity conditions were carried out on bionanocomposites. Relative humidity (RH) is a key parameter for such a kind of material. Controlling the mechanical performances of biomaterials under different environmental conditions (temperature and RH) is a challenging task. Dynamic mechanical experiments, showed a strong increase of the $\tan\delta$ value at high humidity (RH %). The presence of halloysite generates nanocomposites with a mechanical response more sensitive to humidity than the pristine polymer.

COMPLESSAZIONE SIMULTANEA DI CLORURO E DI-IDROGENOFOSFATO IN RECETTORI BIS-CALIXPIRROLICI[†]

Franz H. Kohnke,^a Grazia Cafeo,^a Giuseppe Gattuso,^a Antonino Villari,^b Aldo Profumo,^c
Camillo Rosano.^c

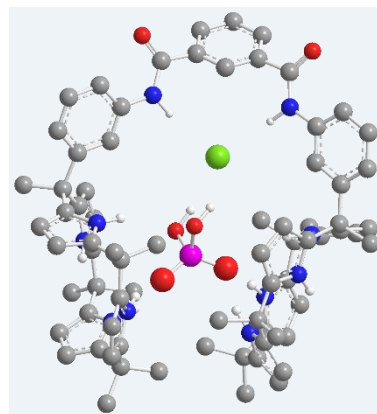
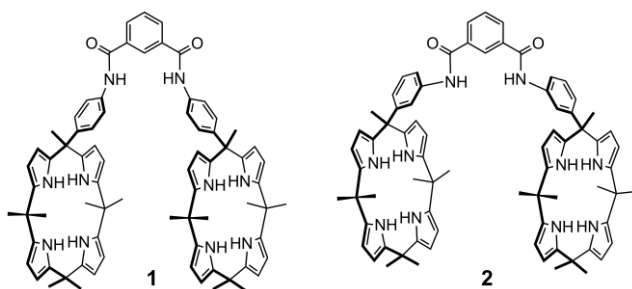
^a Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Messina, viale F. Stagno d'Alcontres 31, 98166 Messina, Italy.

^b Dipartimento di Scienze del Farmaco e Prodotti per la Salute, Università di Messina, Polo Universitario Viale SS. Annunziata SNC, 98168 Messina, Italy.

^c IRCCS A.O.U. San Martino-IST, Istituto Nazionale per la Ricerca sul Cancro, Largo R. Benzi 10, 16132 Genova, Italy.

franz@unime.it

I calixpirroli sono composti macrociclici che da oltre un decennio sono oggetto di studi per le loro capacità di recettori molecolari in grado di complessare non solo anioni, ma anche coppie ioniche (di opposta carica, comportandosi da sistemi eteroditopici), e molecole neutre.¹ Recentemente abbiamo riportato² le capacità recettoriali di composti bis-calixpirrolici, quali ad esempio **1** e **2**, verso svariati bis-carbossilati. In una estensione di questi studi abbiamo osservato che **2** è in grado di 'saturare meglio la sua sete di anioni' complessando simultaneamente cloruro e di-idrogeno fosfato, piuttosto che due anioni cloruro o due di-idrogeno fosfato. Il nostro contributo illustra le evidenze (ESI MS, NMR, DFT) per questo comportamento che non ha precedenti nella storia dei recettori molecolari calixpirrolici.



Complesso del Recettore **2** con cloruro e di-idrogenofosfato
Geometria ottimizzata al livello DFT, B3LYP/6-31G(d)

Bibliografia

¹ a) Gale, P. A.; Anzenbacher, P.; Sessler, J. L. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 222, 57. b) Kim, S. K.; Sessler, J. L. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 2525, e riferimenti citati.

² Cafeo, G.; Gattuso, G.; Kohnke, F. H.; Papanikolaou, G.; Profumo, A.; Rosano, C. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 1658.

[†] Si ringraziano: Fondazione San Paolo di Torino and the MIUR (PRIN: project no. 20109Z2XRJ 010)

BINDING OF EPOLACTAENE TO HSP60: A COMPUTATIONAL STUDY.[†]

Antonio Palumbo Piccionello,^{a,b} Angelo Spinello,^{a,b} Giampaolo Barone,^{a,b} Andrea Pace,^{a,b} Francesco Cappello^{b,c} Silvestre Buscemi.^a

^a Dipartimento STEBICEF, Università di Palermo, Viale delle Scienze, Edificio 17, 90128 Palermo, Italy.

^b Istituto EuroMediterraneo di Scienza e Tecnologia, Via Emerico Amari 123, 90139 Palermo, Italy

^c Dipartimento BIONEC, Università di Palermo, Via del Vespro 129, 90127, Palermo, Italy

antonio.palumbopiccionello@unipa.it

60 KDa Heat Shock Protein (Hsp60) is a mitochondrial protein, normally expressed under physiological conditions and induced by various types of stress signals such as heat shock, oxidative stress, and DNA damage.¹ The only well characterized Hsp60-interacting molecules is epolactaene, which covalently binds to the Cys442 residue and thus inhibits the chaperoning activity of human Hsp60.² Nevertheless, the mode of action at a molecular level, it's still unknown. Molecular dynamics (MD) simulations and density functional theory/molecular mechanics (DFT/MM) calculations were performed to rationalize available experimental results on the binding mechanism of epolactaene to Hsp60 and to provide structural details in agreement with the experimental data.

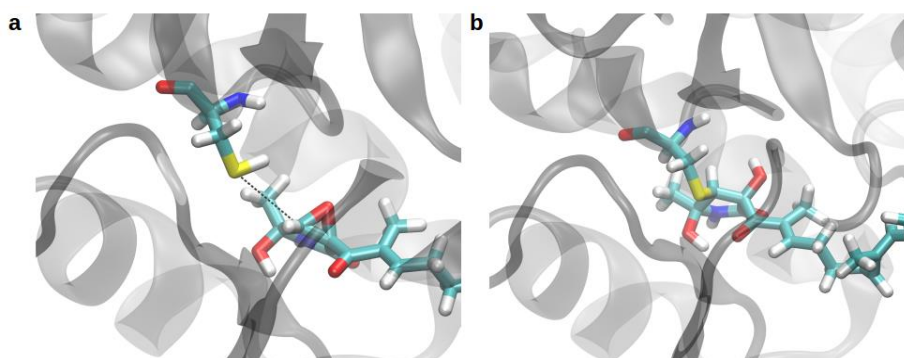


Figure 1

Bibliografia

[†] Financial support from the Italian MIUR within the “FIRB-Futuro in Ricerca 2012” Program - Project RBFR12SIPT.

¹ Cappello, F.; Marino Gammazza, A.; Palumbo Piccionello, A.; et al. *Expert Opin. Ther. Targets* **2014**, *18*, 185.

² Nagumo, Y.; Kakeya, H.; Shoji, M.; Hayashi, Y.; Dohmae, N. and Osada, H. *Biochem J.* **2004**, *387*, 835.

BINDING STUDIES OF NEW CHROMOSOME REGION MAINTENANCE 1(CRM1) BLOCKING TRANSPORT INHIBITORS COMBINING BIOPHYSICAL METHODS AND DOCKING

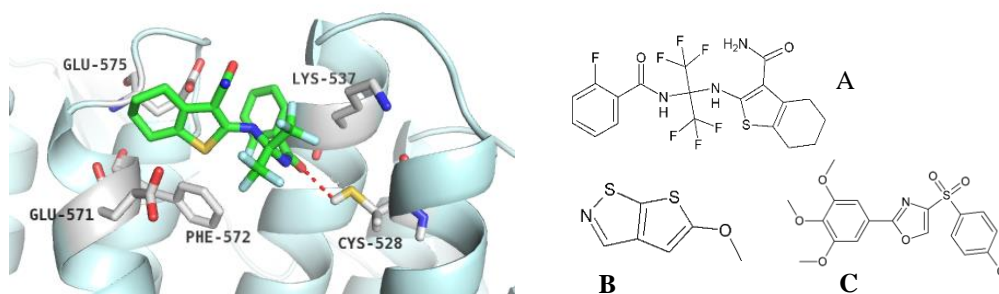
Marco Belfiore^a, Livia Basile^a, Ralf Ficner^b, Thomas Monecke^b.

^a Dipartimento di Scienze del Farmaco, Università di Catania, V.le Andrea Doria Ed.2, 95125, Catania.

^b Department of Molecular Structural Biology, Georg-August-University Gottingen, Justus-von-Liebig Weg, 37077, Gottingen.

mrbelfiore@gmail.com

In order to develop new antitumor drugs, over the last few years there has been a growing interest in investigating CRM1 (Chromosome Region Maintenance 1) inhibitors. Several studies provided evidences that reactivation or restoration of TSPs (Tumor Suppressor Proteins), due to CRM1 inhibition, selectively kill cancer cells. Since irreversible interaction of inhibitor to CRM1 might cause high “*in vivo*” toxicity (e.g. Leptomycin B), new reversible nuclear export inhibitors that should reduce toxic side effects might allow improvement of cancer treatment.



In vitro protein binding assays including analytical gel filtration and biophysical methods such as isothermal titration calorimetry and microscale thermophoresis were performed to investigate protein-ligand interactions. The characterization of CRM1-inhibitors binding was integrated by *in silico* studies. Among the tested inhibitors, the 2-({1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propan-2-yl}amino)-4,5,6,7-tetrahydro-1-benzothiofene-3-carboxamide (**A**) has been shown to bind CRM1 with a K_d in the micromolar range. *In vitro* data for other two studied inhibitors (**B,C**) suggested a NES (Nuclear Export Signal) cargo proteins based inhibition instead of the CRM1 one.

Bibliografia

¹ Fetz V. “Translocation Biosensors – Cellular System Integrators to Dissect CRM1 Dependent Nuclear Export by Chemicogenomics”. *Sensors* **2009**. 9 (7). 5423-5445.

CARATTERIZZAZIONE E TRATTAMENTO DELLA CARTA DI UN VOLUME A STAMPA DEL 1591

Stella Bastone,^a Francesco Armetta,^a Delia Chillura Martino,^a Eugenio Caponetti,^{a,b}

^a*Dipartimento Scienze e Tecnologie Biologiche, Chimiche e Farmaceutiche - STEBICEF, Università di Palermo, Parco d'Orleans II, Viale delle Scienze pad.17, Palermo I-90128, Italy.*

^b*Centro Grandi Apparecchiature- UniNetLab, Università degli Studi di Palermo, Via F. Marini 14, I-90128 Palermo, Italy.*

stella.bastone@unipa.it

In questo lavoro si riporta l'applicazione di un trattamento innovativo per la deacidificazione e contemporanea riduzione della carta messo a punto per un volume a stampa del XVI sec., contenente i quattro vangeli in arabo e latino, di proprietà della Soprintendenza di Siracusa.

È stato studiato lo stato di conservazione della carta mediante tecniche non invasive o microinvasive quali pHmetria, colorimetria, spettroscopia di risonanza magnetica nucleare e spettroscopia infrarossa. Inoltre, l'inchiostro usato per la stampa del testo e delle incisioni è stato identificato mediante la spettroscopia Raman. La carta mostra un degrado di tipo ossidativo e acido. Gli inchiostri presenti contengono carbon black.

La carta è stata deacidificata e ridotta con una metodica proposta in letteratura¹ e utilizzata dall'Istituto Centrale per il Restauro e la Conservazione del Patrimonio Archivistico e Librario. Tale metodica non ha dato buoni risultati.

È stato proposto un trattamento innovativo che consiste nell'immersione della carta in una soluzione di *terz* butil ammino borano in isopropanolo contenente nanoparticelle di idrossido di calcio².

Il trattamento ha fornito buoni risultati e dal confronto con la metodica di letteratura, è emerso che la metodica proposta è in grado di fornire risultati migliori in termini di riduzione dei prodotti del degrado ossidativo.

Bibliografia

¹Bicchieri M., Brusa P., *The bleaching of paper by reduction with the borane *terz*-butylamine complex*, Restaurator, n. 18, pp. 1-11, 1997.

²Giorgi, R., Dei, L., Ceccato, M., Schettino, C. & Baglioni, P. *Nanotechnologies for conservation of cultural heritage: paper and canvas deacidification*. Langmuir, 18, pp. 8198 - 8203, 2002.

APPLICAZIONE DI SCREENING VIRTUALE IN STRUCTURE-BASED PER L'IDENTIFICAZIONE DI NUOVI AGENTI STABILIZZANTI IL DNA G-QUADRUPLEX

Federica Moraca,^a Simona Distinto,^b Anna Artese,^a Giosuè Costa,^a Lucia Parrotta,^a Roberta Rocca,^a Francesco Ortuso,^a Stefano Alcaro^a.

^a Dipartimento di Scienze della Salute, Università "Magna Græcia" di Catanzaro, Viale Europa, 88100, Catanzaro.

^b Dipartimento di Scienze della Vita e dell'Ambiente, Università di Cagliari, Via Ospedale, 09124, Cagliari.

fmoraca@unicz.it

Oltre alla ben nota classica struttura a doppia elica¹, il DNA può ripiegarsi in altre strutture secondarie a quadrupla elica inter- e intramolecolari chiamate G-quadruplex². La stabilizzazione di tali strutture, ad esempio di quelle presenti a livello telomerico, è in grado di inibire l'azione dell'enzima Telomerasi, sovraespresso nell'85/90% dei tumori umani³. Da qui emerge l'importanza nell'individuare nuovi ligandi, oltre a quelli già noti, in grado di stabilizzare queste strutture. A tal fine è stato condotto uno studio di Screening Virtuale con la metodologia Structure-based schematizzato nel workflow in Figura 1. Quattro complessi sperimentali di DNA G-quadruplex (codici pdb: 1nzm, 3ce5, 2jwq, 3cdm) sono stati considerati. Le migliori ipotesi farmacofore generate e validate per ognuno dei complessi sono state sottoposte a screening virtuale su una libreria di ~3 milioni di composti. In seguito a deduplicazione e successivi filtri (drug-like e ADME)⁴, le hits migliori (50 composti) sono stati poi ordinati e sottoposti a saggi biofisici e biologici.

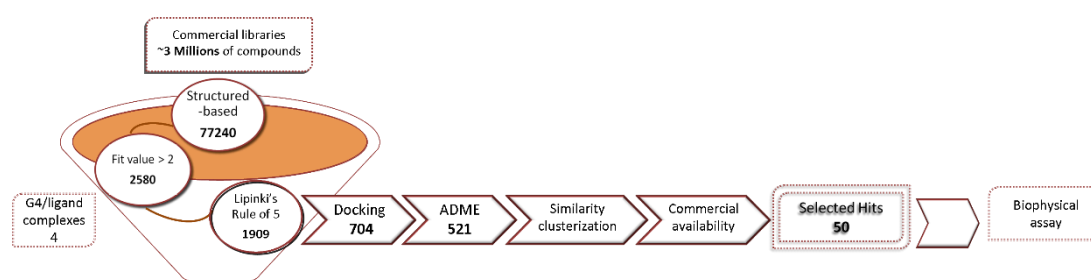


Figura 1. Workflow dell'approccio di Virtual Screening utilizzato.

Bibliografia

¹ Watson, J.D.; Crick, F.H. *Nature*, **1953**, *171*, 737-738.

² Gellert, M., *et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1962**, *48*, 213-218.

³ Bochman, M.L.; Paescheke, K.; Zakian, V.A. *Nature Rev.*, **2012**, *13*, 770-780.

⁴ Alcaro, S.; Musetti, C.; Distinto, S. *et al. J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 843-55.

SYNTHESIS OF A POLYMERISABLE SURFACTANT FOR THE PRODUCTION OF MICROEMULSION-BASED MEMBRANES

Raffaella Mancuso,^a Francesco Galiano,^b Stefan Schmidt,^c Alberto Figoli,^b Giorgio De Luca,^b Jan Hoinkis,^c Bartolo Gabriele^a.

^a *Dipartimento di Chimica e Tecnologie Chimiche, Via P. Bucci 12/C, Università della Calabria, 87036 Arcavacata di Rende (CS), Italy*

^b *ITM-CNR, Via P. Bucci 17/C, 87036 Arcavacata di Rende (CS), Italy*

^c *Karlsruhe University of Applied Sciences, Institute of Applied Research, Moltkestr.30, 76133 Karlsruhe, Germany .*

raffaella.mancuso@unical.it

Innovative membranes obtained by coating commercial membranes with a polymerized bicontinuous microemulsion were prepared for application in wastewater treatment¹.

The synthesis of the quaternary ammonium surfactant acryloyloxyundecyltriethylammonium bromide (AUTEAB) was carried out in a two-steps procedure with a lower cost and easier production in comparison to other polymerizable surfactants usually reported in literature. AUTEAB was used as a surfactant for the preparation of polymerizable bicontinuous microemulsions (PBMs), which were applied as coating material for polyether sulfone (PES) commercial membranes¹. The covalent anchorage of AUTEAB on the membrane surface ensured the impossibility for the coated membranes to undergo the leaching of the surfactant, allowing for the possibility to incorporate nano-fillers with enhanced catalytic properties². The anchored surfactant also induced significant antimicrobial activity of the overall membrane, making it very attractive in all such processes where membranes can be affected by biofouling. Furthermore, from characterization tests, the newly prepared PBM membranes exhibited a smoother surface, a hydrophilic moiety and a channel-like nanostructured that made them highly resistant to fouling phenomenon (as also proved by antifouling tests) in comparison to uncoated commercial membranes. For all these aspects, the novel material developed in this work can be an ideal candidate for application in all membrane processes based on the treatment and purification of wastewater.

¹ A. Figoli, J. Hoinkis, B. Gabriele, G. De Luca, F. Galiano, S. A. Deowan, PCT/EP2014/070603 = WO2014/EP070603, Patent **2014**

² G. De Luca, F. Bisignano, A. Figoli, F. Galiano, E. Furia, R. Mancuso, O. Saoncella, M. Carraro, M. Bonchio, B. Gabriele, *J. Phys. Chem. B*, **2014**, 118, 2396-2404

VIRTUAL SCREENING DI PRODOTTI NATURALI COME POTENZIALI NUOVI INIBITORI DI SgK1

Maria Concetta Gidaro, Giosuè Costa, Anna Artese, Francesco Ortuso and Stefano Alcaro

Dipartimento di Scienze della Salute, Università “Magna Græcia”, viale Europa, 88100 Catanzaro, (Italy).

mgidaro@unicz.it

Il Virtual Screening (VS) rappresenta una delle tecniche più innovative e moderne che attualmente può essere utilizzata, *in silico*, per l'identificazione di nuovi principi attivi. In questo ambito, l'approccio Structure-Based (SBVS) si basa sulla conoscenza delle caratteristiche strutturali dei targets, forniti da dati NMR o X-ray, reperibili dal sito della Protein Data Bank¹ (PDB) e sul rationale che le proprietà biologiche di un composto attivo siano strettamente correlate alle proprietà chimiche². In questo studio, un database di polifenoli naturali³ è stato utilizzato per identificare nuovi inibitori della chinasi SgK1 (serum/glucocorticoid-inducible kinase1), implicata in alcune forme tumorali della prostata e del colon⁴. Grazie agli studi di ricognizione molecolare utilizzando il software Glide⁵, è stato identificato un componente, presente nel Bergamotto, come un nuovo “hit compound” su un numero complessivo di 734 composti (Figura 1).

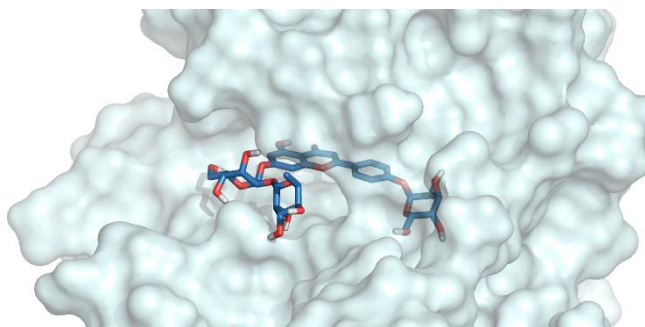


Figura 1: Modello di interazione del migliore hit potenzialmente bioattivo all'interno del sito attivo di SgK1.

Bibliografia

- ¹ Berman, HM. et al. The Protein Data Bank. *Nucleic Acids Res*, **2000**, 28, 235-242.
- ² Artese, A. et al. *Future Med Chem*, **2013**, 5, 907-927.
- ³ www.phenol-explorer.eu
- ⁴ Ortuso, F. et al. *J Chem Inf Model*, **2014**, 54, 1828-1832
- ⁵ Glide, version 6.2, Schrödinger, LLC, New York, NY, **2014**.

**PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI SISTEMI A RILASCIO
CONTROLLATO PER APPLICAZIONI SU MANUFATTI DI INTERESSE
STORICO-ARTISTICO**

Maria Luisa Saladino^{a,b}, Simona Rubino^a, Rosa Alduina^a, Rosalia Busà,^a Paola Colomba^a, Eugenio Caponetti^{a,b}

^a*Dipartimento Scienze e Tecnologie Biologiche, Chimiche e Farmaceutiche - STEBICEF, Università di Palermo, Parco d'Orleans II, Viale delle Scienze pad.17, Palermo I-90128, Italia.*

^b*Centro Grandi Apparecchiature- UniNetLab, Università degli Studi di Palermo, Via F. Marini 14, I-90128 Palermo, Italia.*

marialuisa.saladino@unipa.it

Lo scopo di questo studio è la realizzazione e lo studio di sistemi a rilascio controllato costituiti da silice mesoporosa MCM-41 e biocidi commerciali e di nuova generazione. Tali materiali possono essere utilizzati in ambito conservativo per risolvere alcuni problemi di biodeterioramento che interessano i manufatti di interesse storico-artistico e a scopo preventivo per ridurre il numero e la frequenza di interventi conservativi.

La MCM-41 è stata preparata in ambiente alcalino mediante il metodo sol-gel utilizzando dei tensioattivi come templanti¹. Al fine di creare un'interazione favorevole biocida-superficie, sulla superficie dei pori sono stati ancorati gruppi amminici. L'incapsulamento del biocida è stato effettuato mediante immersione ed è stato studiato il suo rilascio in acqua o in altri solventi utilizzati in ambito conservativo.

La caratterizzazione dei materiali è stata effettuata mediante diffrazione a raggi X e spettroscopia NMR. Il rilascio del biocida è stato seguito mediante spettroscopia Uv-vis.

Bibliografia

¹M.L. Saladino, M.L.; Kraveva, E.; Todorova, S.; Spinella, A.; Nasillo, Caponetti, E. *Journal of Alloy and Compounds* **2011**, 509, 8798- 8803.

THE SIESTA METHOD APPLIED TO THE STUDY OF RENEWABLE FUEL SYNTHESIS

R. Schimmenti,^a R. Cortese,^a D. Duca^a

^a Dipartimento di Fisica e Chimica, Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze Ed. 17, 90139, Palermo

roberto@cccp.unipa.it

SIESTA¹ is both a code and a DFT based method for the *ab initio* calculations of a wide range of properties; computational details such as basis sets (BS) and pseudopotentials (PP) for the treatment of core electrons can be generated in order to reproduce accurately specific systems without losing efficiency; these features can be exploited to investigate complex systems of high catalytic interest such as second generation lignocellulosic biomasses. Due to their nontoxicity and high availability these could be efficiently used as feedstocks for the *Aqueous Phase Reforming*² (APR) reaction for the production of hydrogen or valuable chemicals.

In the framework of the recently developed VdW-DF³ exchange and correlation functional (F_{xc}) we optimized both BSs and highly transferable PPs for the reproduction of metal-polyalcohol interaction. An extensive study of the F_{xc} effect on the adsorption properties of C₁-C₄ oxigenates on Pd, Re and Ru is reported; results from the co-adsorption of water and polyalcohols are also reported. First results from the adsorption of D-Erythritol onto (111) palladium surface show that treating long chain polyalcohols can be a unique way to acquire a realistic image of the catalytic system.

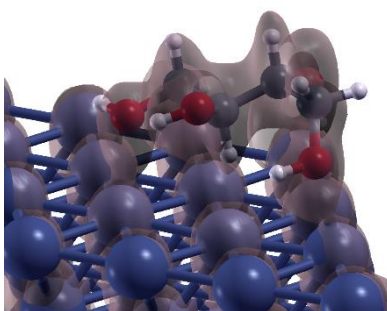


Figure 1: Electronic density map of D-Erythritol on a (111) palladium surface

Bibliografia

¹ Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., Garcia A., Junquera J., Ordejon P., Sanchez-Portal D.; *J. Phys.: Condens. Matter*, **2002**, *14*, 2745.

² Cortright R. D., Davda R. R., Dumesic J.A.; *Nature*, **2002**, *418*, 964-967.

³ Cooper V. R., Kong L., Langreth D.C.; *Phys.; Procedia*, **2010**, *3*, 1417-1430.

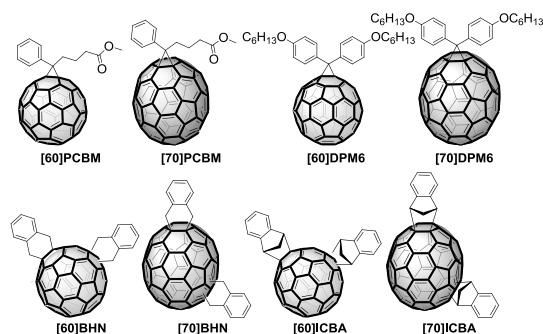
SINTESI EFFICIENTE MEDIATA DA MICROONDE DI DERIVATI DI FULLERENE PER DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI ORGANICI

Vincenzo Campisciano,^a Serena Riela,^a Renato Noto,^a Michelangelo Gruttadauria,^{a*} Francesco Giacalone^{a*}

^a Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche, Chimiche e Farmaceutiche (STEBICEF) - Sezione di Chimica, Università degli Studi di Palermo, Viale delle Scienze s/n - Edificio 17, 90128, Palermo

vincenzo.campisciano@unipa.it

Negli ultimi vent'anni il campo del fotovoltaico organico (OPV) ha conosciuto un notevole sviluppo. I continui sforzi compiuti per aumentare le efficienze di conversione di potenza (PCE) delle celle solari organiche, in unione alle peculiari caratteristiche strutturali di tali dispositivi fotovoltaici, quali la leggerezza e la flessibilità, fanno sì che il mercato sia sempre più rivolto verso l'OPV. Sin dalla prima evidenza del trasferimento elettronico fotoindotto da un polimero coniugato al fullerene,¹ sono stati sviluppati una serie di derivati del fullerene C₆₀ e C₇₀ utilizzati come semiconduttori



organici di tipo *n* nelle celle solari organiche.² La reazione di Bamford-Stevens e la reazione di cicloaddizione [4+2] di Diels Alder costituiscono i processi d'elezione per la produzione dei diversi derivati del fullerene impiegati nelle celle solari organiche. Queste procedure sintetiche sono state ottimizzate sotto irradiazione con microonde ottenendo i

principali derivati dei fullereni C₆₀ e C₇₀ (**Figura 1**) con alte rese e con tempi di reazione più brevi rispetto ai dati riportati. Gli ottimi risultati ottenuti consentono quindi un notevole abbattimento del costo di produzione di tali derivati e possono contribuire notevolmente alla produzione su larga scala di celle solari organiche sempre più economiche.

Bibliografia

¹Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F.; *Science* **1992**, 258, 1474.

²Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J.; *Science* **1995**, 270, 1789.

SINTESI E ATTIVITÀ PROAPOPTOTICA SU LINEE CELLULARI TUMORALI UMANE DI COMPLESSI DI Pt (II) CON LEGANTI AZOLICI FLUORURATI

S. Rubino^a, C. Costantino^a, M. A. Girasolo^a, A. Attanzio^a, L. Tesoriere^a, I. Pibiri^a.

^aDipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche, Chimiche e Farmaceutiche (STEBICEF), Università di Palermo, Viale delle Scienze Ed. 17, 91028, Palermo

simona.rubino@unipa.it

I sistemi azolici hanno svariati usi e hanno suscitato particolare interesse per la loro applicazione come molecole farmacologicamente attive; le loro proprietà possono essere modulate attraverso l'introduzione di appropriati sostituenti sull'eterociclo. In particolare modo i leganti 1,2,4-ossadiazolici e 1,2,4-triazolici possono essere complessati da ioni metallici sia per la presenza di un eteroatomo dell'anello sia per la presenza di catene laterali sostituenti al carbonio 3 o al carbonio 5.^{1,2} Nasce così l'idea di sintetizzare nuovi leganti 1,2,4-ossadiazolici e 1,2,4-triazolici fluorurati e ottenerne i rispettivi complessi di Pt(II), con attività anti-proliferativa utili come antitumorali. Nel nostro lavoro abbiamo effettuato la caratterizzazione sia dei leganti che dei complessi sintetizzati e uno studio spettroscopico di tutti i prodotti ottenuti.

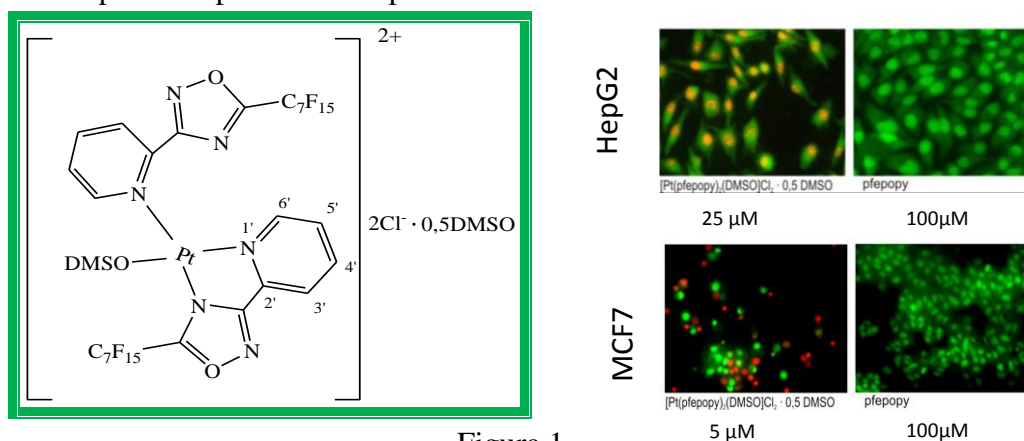


Figura 1

Studi biologici preliminari su uno dei complessi sintetizzati $[Pt(pfepopy)_2(DMSO)]Cl_2 \cdot 0,5 DMSO$, ha evidenziato inibizione della proliferazione in coltura di cellule umane di epatocarcinoma HepG2 e di carcinoma del seno MCF7, con valori di IC_{50} pari alla metà di quelli misurati nelle stesse condizioni per il cis-platino parente. I rispettivi leganti sono inattivi. Analisi citofluorimetrica delle cellule dopo doppia colorazione con annessinaV-FITC/PI ed ispezione al microscopio a fluorescenza dopo doppia colorazione con AO/EB dava chiara evidenza di morte apoptotica.

Bibliografia

¹ S. Rubino, P. Portanova, A. Albanese, G. Calvaruso, S. Orecchio, G. Fontana, G.C. Stocco, *J. Inorg. Biochem.*, **2007**, *101*, 1473-1482.

² I. Pibiri, S. Buscemi, *Current Bioactive Compound*, **2010**, *6*, 208-242.

DETECTION OF POLYPHENOLS, FLAVONOIDS AND ANTHOCYANINS IN GRAPES AND WINES OF TWO SICILIAN CULTIVARS (NERO D'AVOLA AND PERRICONE)

Valentina Gottuso¹; Nicola Cicero²; Teresa Gervasi²; Alessia Tropea²; Andrea Salvo²; Gloria Pumilia¹; Dugo G.mo.^{1,2}

¹ *Consorzio di Ricerca sul Rischio Biologico in Agricoltura (Co.Ri.Bi.A.), via G. Marinuzzi, 3 Palermo, Italy.*

² *Università degli Studi di Messina, Dipartimento di Scienze dell'Ambiente, della Sicurezza, del Territorio, degli Alimenti e della Salute (S.A.S.T.A.S), Viale F. Stagno d'Alcontres, 31, Messina, Italy*

ncicero@unime.it

Introduction

Research regarding the effects dietary polyphenols have on human health has developed considerably in the last decade. The antioxidant properties of polyphenols have been widely studied, but it has become clear that the mechanisms of action of polyphenols go beyond the modulation of oxidative stress (Vinson, et. al., 1998). More recent interest has focused on the bioactive phenolic compounds in grapes. Anthocyanins, flavanols, flavonols and resveratrol are the most important grape polyphenols because they possess many biological activities, such as antioxidant, cardioprotective, anticancer, anti-inflammation, anti-aging and antimicrobial properties. The total phenolic content of grape skins varied with cultivar soil composition, climate, geographic origin, cultivation practices and level of maturation (Bruno. et. al., 2007). In this study, the total phenolic and anthocyanin contents were detected in Sicilian local grapes and wines Nero d'Avola and Perricone.

Methods

Nero d'Avola and Perricone grape samples were detected in 4 different periods of maturation. After fermentation, we also analysed the Nero d'Avola and Perricone wines. (+)-Catechin, malvidin-3-O-glucoside were used as standards. Total Phenolic Content (TPC) was analyzed by a colorimetric assay using Folin-Ciocalteau's phenol reagent. TPC, flavonoids, and anthocyanins were detected using a UV-Spectrophotometer at 750, 280 and 540 nm respectively (Di Stefano, et al. 1995). The results were expressed as mg/kg (fresh weight) for grapes and mg/l for wines. Furthermore the anthocyanin profile was analyzed using HPLC-DAD (Squadrito, et al. 2007).

Results and discussion

The TPC in grape samples increased during the maturation period with the highest concentrations of 2062,16±7,83 mg/kg for Nero d'Avola and 2266,1±59,39 mg/kg for Perricone varieties. Also the TPC in Perricone was higher than the Nero d'Avola wine. The results of the flavonoid content expressed as TPC showed a major concentration for

Perricone grapes ($3233,29 \pm 347,32$ mg/kg) and wine ($3193 \pm 145,66$ mg/L) with respect to the Nero d'Avola variety. Furthermore the same trend was shown for the anthocyanin content in grape samples, but with lower values than flavonoids ($792,09 \pm 36,25$ mg/kg for Perricone and $633,59 \pm 15,55$ mg/kg for Nero d'Avola). Results concerning the anthocyanin profile are expressed individually as a percentage. The most representative anthocyanins for Perricone grapes were malvidin and peonidin, whereas Nero d'Avola grapes indicated malvidin, petunidin and delphinidin. From these results the anthocyanin profile can be considered specific for the varieties analyzed. This study confirms that wines produced from Perricone and Nero d'Avola varieties contain high levels of polyphenols, flavonoids and anthocyanins and, therefore, validates their antioxidant and health properties.

References

Bruno G. et al., 2007. Effects of three esca-associated fungi on *Vitis Vinifera* L. : V. Changes in the chemical and biological profile of xylem sap from diseased cv. Sangiovese vines. *Physiol. Mol. Plant. Pathol.* 71, 210-229.

Di Stefano R. et al. 1995. Antociani, acidi idrossicinnamici e flavonoli del frutto, delle foglie, dei raspi e dei tralci della vite. *Riv. Vit. Enol.*, 48, 2, 51-65.

Squadrito M. et al. 2007. Relazioni fra i percorsi biosintetici degli HCTA, dei flavonoli e degli antociani nell'acino d'uva. *Riv. Vit. Enol.*, 60 (3), 59-70.

Vinson J.A. et al., 1998. Phenol Antioxidant Quantity and Quality in Foods: Vegetables. *J. Agric. Food Chem.*, 46 (9), 3630–3634.

CHARACTERIZATION OF GARLIC RED NUBIA BY MEANS OF HR-MAS NMRNicola Cicero,^a Domenico Mallamace,^a Sebastiano Vasi^b, Carmelo Corsaro^b, Giacomo Dugo^a^a*Dipartimento di Scienze dell'Ambiente, della Sicurezza, del Territorio, degli Alimenti e della Salute (S.A.S.T.A.S.), Università di Messina, Viale Ferdinando Stagno d'Alcontres, 98166, Messina (Italy)*^b*Dipartimento di Fisica e Scienze della Terra, Università di Messina, Viale Ferdinando Stagno d'Alcontres, 98166, Messina (Italy)*

ncicero@unime.it

We have studied by means of High Resolution Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (HR-MAS NMR) the metabolic profile of the famous Sicilian Garlic. This one is cultivated in Nubia, in the municipality of Paceco (Trapani), where most of the production takes place within the Integral Natural Reserve of Saline of Trapani and, to a lesser extent, it is also cultivated in the neighboring province of Trapani, Erice, Buseto Palizzolo, Valderice, Marsala and Salemi. We performed the experiment using the configuration known as "Magic Angle Spinning" that allows to obtain NMR spectra at very high resolution even on very few amounts of sample (in the order of 50 ml) in semi-liquid phase. The preparative is to cut a thin strip of about 20 mg of garlic Nubia and diluted directly into the rotor with 30 ml of D₂O + 1 mM DSS. This allows us to: A) have an internal reference (DSS) for the calibration of the spectrum; B) optimize the homogeneity of the magnetic field; C) perform a quantitative analysis of the relative concentration of metabolites identified. In our case, in particular, we highlight the molecule S-allylcysteine (SAC) that has a strong antifungal action. The rotation speed of the rotor was set at 7000 Hz; a pulse sequence that provides the reduction of the score residual water to increase the signal/noise ratio of the spectrum was performed; 128 scans were performed for a total time of about 10 min to experiment. The instrument used for this experiment is a Bruker Avance 700 MHz (resonant frequency of the hydrogen nucleus) within the "NMR Center for Soft Matter CNR-UNIME" - Department of Physics and Earth Sciences, University of Messina. In addition to the mere knowledge of the different metabolites that constitute the different foods and nutritional factors that characterize, there is also the goal of uniquely determine any fraud and traceability of the product under consideration. For the complete and unambiguous assignment of all compounds will be carried out studies through the application of both homonuclear two-dimensional NMR techniques and heteronuclear ones^{1,2,3}. The ultimate goal is to ensure and safeguard the PGI foodstuff, protecting both producers and consumers.

Bibliografia¹ Mallamace D.; Corsaro C.; Salvo A.; Cicero N.; Macaluso A.; Giangrosso G.; Ferrantelli V.; Dugo G.; *Physica A*, **2014**, 401, 112-117,.² Mannina L.; Sobolev AP.; Viel S.; *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **2012**, 66, 1-39.³ Ritota M.; Casciani L.; Bei-Zhong Han; Cozzolino S.; Leita L.; Sequi P.; Valentini M.; *Food Chemistry*, **2012**, 135, 2, 684-693.

In collaborazione con:

SIGMA-ALDRICH[®]

