

7° Workshop Nazionale GRUPPO INTERDIVISIONALE GREEN CHEMISTRY- CHIMICA SOSTENIBILE

Padova, 5 luglio 2019

Università degli studi di Padova
Archivio Antico, Palazzo del Bo



BOOK OF ABSTRACTS

Indice

Programma	2
Key Notes	4
Premi Tesi di Dottorato	6
Oral Communications	8
Poster Communications	29
Lista dei Partecipanti	63

7° Workshop Nazionale Gruppo Interdivisionale Green Chemistry – Chimica Sostenibile

Padova, 5 luglio 2019

- 9.00 – 9.30 **Arrivo e Registrazione**
- 9.30 – 10.00 **Apertura workshop.**
Chairperson: Valeria Conte:
Premiazione delle due migliori tesi di Dottorato in Green Chemistry – Chimica Sostenibile in ricordo della prof.ssa Cinzia Chiappe
- I sessione Chairperson: Giulia Licini**
- 10.00 – 10.10 **PD1 Premio tesi di dottorato, Carla Calabrese**, Univ. di Palermo – Univ. De Namur
Design of Novel Imidazolium Based Nanostructures for Sustainable Catalytic Applications
- 10.10 – 10.20 **O1 Elisa Acciardo**, Univ. Torino
Microwave-assisted C-H Activation in γ -valerolactone with a reusable Pd/ β -cyclodextrin crosslinked catalyst
- 10.20 – 10.30 **O2 Jiaying Yu**, Univ. Padova
Functionalization of Halloysite nanotubes for catalytic applications
- 10.30 – 10.40 **O3 Rebecca Appiani**, Univ. Milano
Amminazione riduttiva one-pot di composti carbonilici con catalizzatore riciclabile e sodio boroidruro
- II Sessione Chairperson: Alessandro Massi**
- 10.40 – 10.50 **PD2 Premio tesi di dottorato, Francesco Della Monica**, Univ. Salerno
Development of Iron-Based Catalysts for the Coupling of Carbon Dioxide with Epoxides
- 10.50 – 11.00 **O4 Sara Fulignati**, Univ. Pisa
Sintesi del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) da risorse rinnovabili e sua idrogenazione a monomeri di interesse industriale
- 11.00 – 11.10 **O5 Luca Capaldo**, Univ. Pavia
Novel Photocatalytic Approaches For Eco-Sustainable Synthesis
- 11.10 – 11.20 **O6 Nicola Scotti**, Milano, ISTM-CNR
On demand production of ethers or alcohols form furfural and HMF by selecting the composition of a Zr/Si catalyst
- III Sessione: Chairperson: Carmine Capacchione**
- 11.20 – 11.35 **KN1 Andrea Biffis**, Univ. Padova,
The “Green” Side of Italian Organometallic Chemistry
- 11.35 – 11.45 **O7 Daniela Lanari**, Univ. Perugia
Heterogeneous Manganese-Catalyzed C–H Oxidation to Access Pharmaceutically Relevant Phenoxazinones
- 11.45 – 11.55 **O8 Daniele Ragno**, Univ. Ferrara
Oxidative NHC-Catalysis: an alternative platform for polyester synthesis by step growth polymerization
- 11.55 – 12.05 **O9 Daniele Zuccaccia**, Univ. Udine
Development of sustainable and green methodologies for homogeneous gold(I) catalysis
- IV Sessione Chairpersons: Antonella Salvini e Chiara Samorì**
- 12.05 – 12.20 **KN2 Roderico Giorgi**, Univ. Firenze
Soft Matter chemistry for artworks conservation

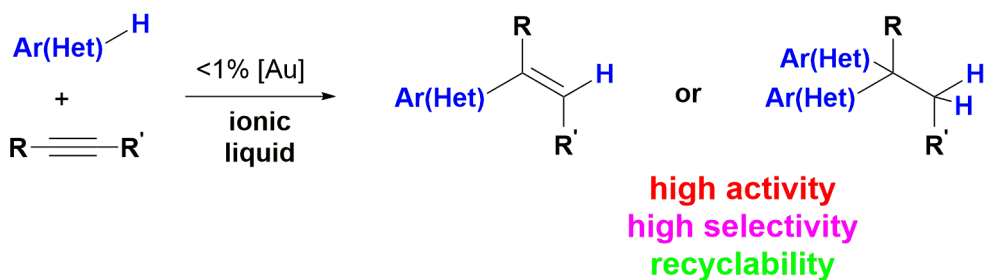
- 12.20 – 12.30 **O10 Aldo Romani**, Univ. Perugia
Metodi e materiali sostenibili nella scienza dei Beni Culturali
- 12.30 – 12.40 **O11 Giorgia Sciutto**, Univ. Bologna
PHB green gels coupled with electrospun polymers for the cleaning of paintings: new advances towards sustainable solutions
- 12.40 – 14.15 **Lunch and poster session**
- V sessione Chairpersons: Federica Zaccheria e Luigi Vaccaro**
- 14.15 – 14.25 **O12 Eleonora Torricelli**, Univ. Bologna
Poliidrossialcanoati da fanghi di depurazione: il processo B-PLAS
- 14.25 – 14.35 **O13 Marina Simona Robescu**, Univ. Pavia
Sintesi multienzimatica di vidarabina 5'-monofosfato catalizzata da enzimi immobilizzati
- 14.35 – 14.45 **O14 Annalisa Sacchetti**, Univ. Bologna
Polysaccharides as renewable resources for the selective catalytic production of methyl lactate with mesoporous zeolites
- 14:45 – 14.55 **O15 Vincenzina Barbera**, Politecnico Milano
Funzionalizzazione di allotropi del carbonio sp² a partire da building block C-3 e C-6
- 14.55 – 15.05 **O16 Luisa Barbieri**, Univ. Modena e Reggio Emilia
Monitoraggio di nutrienti e microinquinanti da aggregati ceramici leggeri di scarti agroindustriali, post-consumo e ceneri di biomasse
- 15.05 – 15.15 **O17 Stefano Diodati**, Univ. Padova
Cristallizzazione rapida di spinelli MFe₂O₄ (M=Co, Mg, Mn, Ni, Zn) a bassa temperatura: sintesi green di ferriti
- 15.15 – 15.30 **Coffee break**
- VI Sessione: Chairpersons: Isabella Lancellotti e Giorgio Grillo**
- 15.30 – 15.40 **O18 Floriana Billeci**, Univ. Palermo
Sweet Ionic Liquid based materials for Environmental Applications
- 15.40 – 15.50 **O19 Mina Mazzeo**, Univ. Salerno
Synthesis of polyesters by alternating copolymerization of epoxides and cyclic anhydrides
- 15.50 – 16.00 **O20 Lucia Ferrazzano**, Univ. Bologna
Green Solvents Mixtures for Solid Phase Peptide Synthesis (GM-SPPS): replacing DMF for the synthesis of APIs
- 16.00 – 17.00 **Premiazione poster e Assemblea Gruppo Interdivisionale GC-CS**
- 17.00 **Chiusura workshop**

The “Green” Side of Italian Organometallic Chemistry

Andrea Biffis

Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Padova, via Marzolo 1, 35131 Padova.
e-mail: andrea.biffis@unipd.it

In the frame of this contribution, the Interdivisional Group of Organometallic Chemistry (G.I.C.O.) of the Italian Chemical Society will be presented, from the point of view of its composition, organization and institutional and scientific activities. Particular attention will be put into the general illustration of the research activities of the groups taking part in G.I.C.O., in particular for what it concerns the topics which present contact points with those of interest for the Interdivisional Group of Green Chemistry – Sustainable Chemistry, as in the example reported below.¹ The aim is to stimulate the search for synergies and interaction modes between the two Interdivisional Groups.



Riferimenti

1. M. Baron, A. Biffis, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 3687-3693.

Soft Matter chemistry for artworks conservation

Rodorigo Giorgi

*Dipartimento di Chimica 'Ugo Schiff', Università degli Studi di Firenze, via della Lastruccia, 3, Sesto Fiorentino
e-mail: rodorigo.giorgi@unifi.it*

Works of art and artifacts that constitute our cultural heritage are subject to deterioration. Their surfaces interacting with the environment are the most prone to aging and decay. Accordingly, soiling is a prime factor in the degradation of surfaces, chemical and mechanical degradation are often associated to soiling and lead to the disfigurement of a piece of art. The effects of these processes are usually strongly amplified in the presence of protective coatings (mainly acrylic and vinyl polymers), applied in previous restoration treatments.

We pioneered the synthesis and the application of several advanced systems for the consolidation and the cleaning of works of art, as hydroxides nanoparticles, microemulsions and chemical/physical gels. All these systems constitute a new platform for Conservation of Cultural Heritage and are characterized by scale lengths below 100 nm in one or more dimensions.

In this contribution, self-assembled systems for the cleaning of pictorial surfaces will be described more in detail. Micellar solutions and microemulsions constitute very efficient systems for the removal of acrylic, vinyl and alkyd polymers or grime/soil. Moreover, these systems (as well as neat solvents used in "traditional" conservation) can be confined into chemical and physical gels having proper nano-domains for the upload or the delivery of compounds from/to the work of art. For example, a fine control of the cleaning procedure can be obtained even for challenging cleanings as water sensitive works of art (issue particularly relevant in contemporary art), where the cleaning can be achieved by using aqueous solutions confined into gels, leaving no residues on the works of art. A recent achievement was the cleaning of Pollock's painting "Two" and Picasso's painting "The Studio" from the Peggy Guggenheim collection in Venice. New chemical hydrogels were specifically developed for this task. These are based on two mutually interpenetrative polymers, which do not leave any residue on the artwork, and allow a fast, controlled, and safe cleaning process, being entirely nontoxic and respectful of the environment.

Design of novel imidazolium based nanostructures for sustainable catalytic applications

Carla Calabrese,^{a,b} Michelangelo Gruttadauria,^a Carmela Aprile^b

^a Department of Biological Chemical and Pharmaceutical Sciences and Technologies University of Palermo, Viale delle Scienze, Ed. 17, Palermo 90128 (Italy), ^b Unit of Nanomaterials Chemistry, Department of Chemistry, University of Namur 61 rue de Bruxelles Namur 5000 (Belgium) e-mail: carla.calabrese@unipa.it

In a growing quest for greener processes able to reduce chemical wastes, the design of recoverable and recyclable catalysts represents a topic of paramount importance for the industry, the environment preservation and the societal progress. In this scenario, the PhD project has been focused on the development of novel hybrid materials endowed with imidazolium based organic salts as heterogeneous catalytic systems for sustainable applications: the conversion of carbon dioxide¹ and the formation of C–C bond². Several imidazolium salts have been covalently grafted onto emerging nanostructures such as carbon nanohorns (CNHs), multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS).

All the proposed materials were easily recoverable and recyclable as well as highly active toward the formation of the desired products, showing high thermal stability and outstanding performances in terms of turnover number, productivity and selectivity. The adopted synthetic routes for the design of these hybrids pave the way to a huge spectrum of novel materials for additional catalytic applications.

Acknowledgements

C.C. acknowledges all of the co-workers who contributed to this research. Special thanks go to Prof. F. Giacalone, Dr. L.F. Liotta and Dr. Luca Fusaro for their precious collaboration.

References

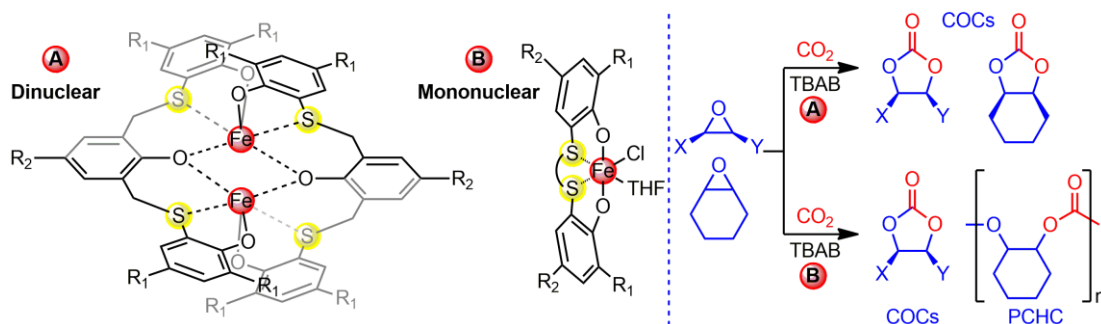
1. C. Calabrese, L. F. Liotta, F. Giacalone, M. Gruttadauria, C. Aprile, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 560-567.C; C. Calabrese, F. Giacalone, C. Aprile, *Catalysts* **2019**, *9* (4), 325; C. Calabrese, L. F. Liotta, E. Carbonell, F. Giacalone, M. Gruttadauria, C. Aprile, *ChemSusChem* **2017**,*10*, 1202-1209.
2. C. Calabrese, V. Campisciano, F. Siragusa, L. F. Liotta, C. Aprile, M. Gruttadauria, F. Giacalone, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, doi: 10.1002/adsc.201900350; V. Campisciano, C. Calabrese, L.F. Liotta, V. La Parola, A. Spinella, C. Aprile, M. Gruttadauria, F. Giacalone, *Appl Organometal Chem.* **2019**; 33:e4848.

Development of Iron-Based Catalysts for the Coupling of Carbon Dioxide with Epoxides

Francesco Della Monica^a

^aDipartimento di Chimica e Biologia "Adolfo Zambelli", Università degli Studi di Salerno, Via Giovanni Paolo II, 84084 Fisciano, SA, Italy, e-mail: fdellamonica@unisa.it

Beside the environmental and energetic issues, carbon dioxide (CO₂) can be considered as a resource. Indeed, numerous transformations based on CO₂ as C-1 building block have been developed, in the attempts to consolidate the so called circular economy.¹ The coupling reaction of epoxides with CO₂ for the production of cyclic organic carbonates (COCs) and aliphatic polycarbonates (APCs) is one of the most attractive.² A large number of homogeneous catalysts has been reported for this reaction, mainly based on Al, Mg, Cr, Co and Zn complexes. On the contrary, only few examples of Fe-based catalysts have been reported, despite the large abundance and low toxicity of this metal.³ The development of new and effective catalytic systems, based on thioether-phenolate Fe-complexes, is described in this contribution. In particular, the behaviour of both binuclear, and mononuclear complexes have been investigated,^{4,5} leading to very efficient catalysts operating at low temperature and pressure. In parallel, mechanistic investigations have been conducted, offering a starting point for future catalytic performance improvement.



Scheme 1. Thioether-phenolate Fe(III) complexes for the reaction of CO₂ with epoxides.

Riferimenti

1. *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, ed. Aresta M., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2010**.
2. C. Martín, G. Fiorani, A. W. Kleij, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1353–1370.
3. F. Della Monica, A. Buonerba, C. Capacchione, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 265–282.
4. F. Della Monica, S.V.C. Vummaleti, A. Buonerba, A. De Nisi, M. Monari, S. Milione, A. Grassi, L. Cavallo, C. Capacchione, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3231–3243.
5. F. Della Monica, B. Maity, T. Pell, A. Buonerba, A. De Nisi, M. Monari, S. Milione, A. Grassi, B. Rieger, L. Cavallo, C. Capacchione, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6882–6893.

Oral Communications

Microwave-assisted C-H Activation in γ -valerolactone with a reusable Pd/ β -cyclodextrin crosslinked catalyst

Acciardo Elisa,^a Tabasso Silvia,^b Grillo Giorgio,^a Calcio Gaudino Emanuela,^a Manzoli Maela,^a Cravotto Giancarlo^a

^aDepartment of Drug Science and Technology and NIS-Centre for Nanostructured Infrared and Surfaces,
University of Turin, Via P. Giuria 7, 10125 Turin

^bDepartment of Chemistry, University of Turin, Via P. Giuria 7, 10125 Turin

E-mail: elisa.acciardo@unito.it

The development of new sustainable and environmentally benign synthetic protocols as alternative to traditional chemical process is the purpose of Green Chemistry.

In particular, it is important to find new methodologies that maximize the incorporation of all the reagents in the product (Atom Economy), that avoid the use of hazardous substances and that minimize the production of waste while being more energy efficient.

As unconventional technology, Microwaves (MW) allow reaching operating temperatures quickly and uniformly, reducing reaction times and increasing selectivity and yields in products.

Aiming to adhere to the Green Chemistry guidelines, we developed valid alternative procedures for traditional cross-coupling reactions, using a non-toxic biodegradable solvent and a heterogeneous reusable catalyst in a closed microwave (MW) reactor¹.

In particular, we studied oxidative C–H/C–H coupling reactions between two heteroarenes which is one of the most straightforward and powerful tools in organic synthesis for avoiding the pre-activation steps of reagents.

Therefore, we developed Pd-loaded cross-linked β -cyclodextrins as catalytic system, which has proven, due to its polar structure, to be particularly efficient in the absorption of MW irradiation². Furthermore, its cross-linked framework avoid metal leaching making this catalyst reusable and recyclable.

Aiming to further increase the sustainability of this process we used bio-derived solvents such as γ -valerolactone (GVL), ethyl lactate, ethyl levulinate which may well replace hazardous organic solvents³.

Furthermore, it has been reported that GVL provided more benefits than traditional solvents, such as limited metal leaching, when combined with heterogeneous palladium catalysts.⁴

Finally, we perform a one-pot synthesis in MW of a fluorescent quinazolinone derivative.

This synthesis was carried out in 3 steps, using GVL as the solvent, β -CD/Pd as the solid catalyst and three different gases in sequence (N₂, H₂ and CO), without any work-up between every steps.

Riferimenti

1. Tabasso S., Calcio Gaudino E., Acciardo E., Manzoli M., Giacomino A., Cravotto G. *Molecules*, **2019**; *24* (2), 288-302
2. Calcio Gaudino E., Carnaroglio D., Martina K., Palmisano G., Penoni A., Cravotto G. *Org. Process Res. Dev.* **2015**; *19*, 499–505
3. Santoro S., Marrocchi A., Lanari D., Ackermann L., Vaccaro L. *Chem. Eur. J.* **2018**; *24*, 13383–13390
4. Tabasso S., Calcio Gaudino E., Rinaldi L., Ledoux A., Larini P., Cravotto G. *New J. Chem.* **2017**; *41*, 9210–9215.

Functionalization of Halloysite nanotubes for catalytic applications

* Jiaying Yu,^a Woldemar Niedenthal,^b Thomas Poggesi,^a Mauro Carraro^a

^a Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Padova e ITM-CNR, UOS di Padova, via Marzolo 1, 35131 Padova, Italy; ^b Justus-Liebig-Universität Gießen, Physikalisches Institut Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Gießen, Germany

Halloysite nanotubes (HNTs) are aluminosilicates with a chemical composition similar to kaolinite, $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, consisting of two connected layers rolled up into hollow tubular structures. Their length distribution varies from 200 nm to 2 μm , the internal diameter between 15 and 25 nm and the external one from 30 to 100 nm. In this naturally occurring form, the silica part is externally exposed, while the alumina layer faces at the lumen wall.

In this work, we have explored the possibility to use HNTs as support for different metals, to be used as heterogeneous catalysts.¹ To this aim, the HNTs external surface has been treated with a piranha solution, in order to increase the number of available silanol groups. Then, the activated surface has been functionalized with aminopropyl triethoxysilane, to provide reactive amino groups. The last ones have been used for a post-functionalization step to grow different nanoparticles (NPs, Figure 1).²

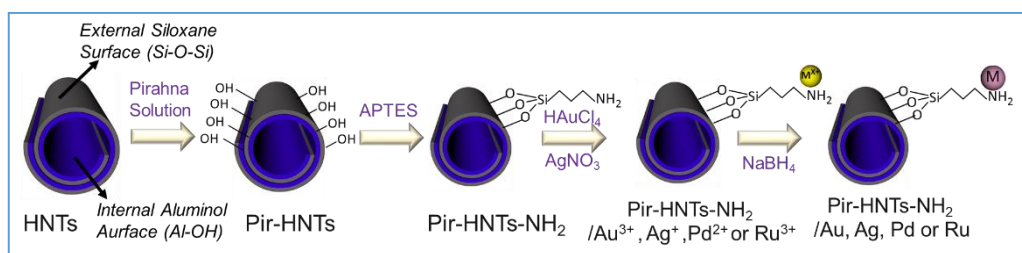


Figure 1: Synthesis of the metal NPs immobilized on HNTs

In particular, the functionalized HNTs with Au NPs (1–6 nm) perform the oxidation of furfural to furoic acid under O_2 atmosphere, with 95% conversion in 6 h at 80 °C. Moreover, the functionalized HNTs can be used as efficient catalyst for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol, using NaBH_4 as reductant, with 100% conversion and selectivity in 120 s.

In a second example, the HNT were used to support Ru NPs onto Layered Double Hydroxides (LDH). The resulting bifunctional catalyst was used to dismutate hydrogen peroxide in into water and dioxygen with high efficiency (90% yield in 30 minute).

Aknowledgments

The Chinese Scholarship Council is gratefully acknowledged for a PhD grant.

References

1. Y. Zhang et al., *Applied Clay Science*, **2016**, 119, 8-17
2. P. Sun et al., *RSC Adv.*, **2015**, 5, 52916–52925

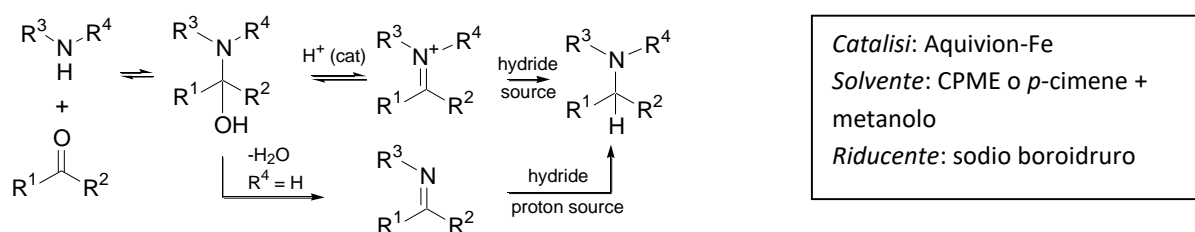
Amminazione riduttiva one-pot di composti carbonilici con catalizzatore riciclabile e sodio boroidruro

Cristiano Bolchi,^a Veronica Airoidi,^a Oreste Piccolo,^a Gabriella Roda,^a
 Rebecca Appiani,^a Francesco Bavo,^a Riccardo Tassini,^c Stefano Paganelli,^c
 Sebastiano Arnoldi,^a Marco Pallavicini^a

^aDipartimento di Scienze Farmaceutiche, Univeristà degli Studi di Milano, via Mangiagalli 25, 20133-Milno, Italia; ^bSCSOP, via Bornò 5, 23896-Sirtori (LC), Italia; ^cDipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, via Torino 155, 30170-Venezia Mestre, Italia.

e-mail: rebecca.appiani@studenti.unimi.it

È stata sviluppata una metodica di amminazione riduttiva one-pot per convertire aldeidi e chetoni in ammine primarie e secondarie in condizioni di migliore ecosostenibilità e sicurezza.



Si sono utilizzati solventi con proprietà EHS (Environment, Health & Safety) accettabili, quali TAME, CPME, Me-THF e *p*-cimene e un agente riducente conveniente e non tossico (NaBH₄), la cui azione è stata resa possibile dall'aggiunta di metanolo dopo la formazione del legame C=N. Si è potuto così attuare una procedura one-pot senza dover utilizzare idruri con potere riducente più selettivo, ma meno convenienti e sostenibili (NaBH₃CN, Na(OAc)₃BH). A questo scopo è risultato determinante l'utilizzo di un nuovo catalizzatore, il sale ferrico di Aquivion-H, uno ionomero perfluorosolfonico, del quale è stato recentemente riportato l'impiego come catalizzatore di Lewis, efficiente e riciclabile, in acilazioni di Friedel-Crafts.¹ Aquivion-Fe promuove dapprima la formazione del legame C=N e, ragionevolmente, ne facilita poi la riduzione. Rimosso per semplice filtrazione, Aquivion-Fe è riutilizzabile per più cicli. Il protocollo di reazione è stato utilizzato per quarantatré diverse amminazioni riduttive con gradi di conversione generalmente eccellenti e, infine, applicato all'amminazione della 3(3-trifluorometilfenil)propionaldeide, preparata secondo una nuova metodica, con (R)-1-(α -naftil)etilamina per ottenere il principio attivo Cinacalcet.²

R. Tassini, V. D. Rathod, S. Paganelli, E. Balliana, O. Piccolo, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2016, **411**, 257.

Z. Pan, L. Shen, D. Song, Z. Xie, F. Ling, W. Zhong, *J. Org. Chem.*, 2018, **83**, 11502.

Sintesi del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) da risorse rinnovabili e sua idrogenazione a monomeri di interesse industriale

Sara Fulignati,^a Claudia Antonetti,^a Hero Jan Heeres,^b Anna Maria Raspolli Galletti^a

^aDipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa, Via G. Moruzzi 13, 56124, Pisa, Italia,

^bGreen Chemical Reaction Engineering, ENTEG, University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747, AG Groningen, the Netherlands

e-mail: sara.fulignati@for.unipi.it

La sostituzione delle risorse fossili con quelle rinnovabili è diventato un tema di grande importanza negli ultimi decenni non solo per la generazione di energia, ma anche per la produzione di biocarburanti e prodotti chimici. A tale riguardo, il 5-idrossimetilfurfurale (HMF), ottenuto dalla frazione C6 della biomassa lignocellulosica, è considerato uno dei più importanti *platform-chemicals*, rappresentando un promettente precursore per la sintesi di plastificanti, solventi e monomeri di origine rinnovabile.¹ In questo contesto, il presente lavoro propone lo sviluppo di un processo sostenibile per la sintesi dell'HMF a partire da soluzioni concentrate di mono e polisaccaridi, come fruttosio ed inulina, e la sua idrogenazione a due importanti monomeri quali il 2,5-bis(idrossimetil)furano (BHMF) e il 2,5-bis(idrossimetil)tetraidrofurano (BHMTFH). In accordo con i principi della *Green Chemistry*, la sintesi dell'HMF è stata condotta in acqua impiegando l'irraggiamento a microonde come metodo di riscaldamento. Per questa reazione sono stati impiegati catalizzatori sia eterogenei (NbPO, ZrPO, Amberlyst-70)^{2,3} sia omogenei (Cu(NO₃)₂)⁴. Per ciascun catalizzatore sono state ottimizzate le condizioni di reazione per massimizzare la resa in HMF anche con il supporto di un modello statistico, raggiungendo rese fino a 54 mol%. Dall'altro lato, l'idrogenazione dell'HMF a BHMF e BHMTFH è stata condotta sia in reattore batch sia continuo e si sono raggiunte rese in ciascun prodotto superiori a 90 mol%, modulando opportunamente le condizioni sperimentali. Inoltre sono state effettuate prove di idrogenazione partendo da idrolizzati reali ottenuti dalla deidratazione del fruttosio che hanno dimostrato la fattibilità di un approccio in cascata permettendo di raggiungere rese in BHMF e BHMTFH pari a 73 e 81 mol% nelle rispettive condizioni ottimizzate.⁵

Riferimenti

1. H. Xia, S. Xu, H. Hu, J. An, C. Li, RSC Adv. 2018, 8, 30875-30886.
2. C. Antonetti, M. Melloni, D. Licursi, S. Fulignati, E. Ribechini, S. Rivas, J.C. Parajó, F. Cavani, A.M. Raspolli Galletti, Appl. Catal. B: Env. 2017, 206, 364-377.
3. C. Antonetti, A.M. Raspolli Galletti, S. Fulignati, D. Licursi, Catal. Commun. 2017, 97, 146-150.
4. C. Antonetti, S. Fulignati, D. Licursi, A.M. Raspolli Galletti, ACS Sustainable Chem. Eng. 2019, 7, 7, 6830-6838.
5. S. Fulignati, C. Antonetti, D. Licursi, M. Pieraccioni, E. Wilbers, H.J. Heeres, A.M. Raspolli Galletti, Appl. Catal. A: Gen. 2019, 578, 122-133.

Novel Photocatalytic Approaches for Ecosustainable Synthesis

L. Capaldo, M. Fagnoni, D. Ravelli

Department of Chemistry, University of Pavia, viale Taramelli 12, Pavia e-mail: luca.capaldo@unipv.it

Over the past decades, photochemical synthesis, i.e. organic synthesis that uses light as source of energy to break and forge bonds, has re-emerged as an ecosustainable methodology in organic chemistry. A step forward is represented by the emergence of photocatalysis, where a purposely added molecule (photocatalyst, PC) is responsible for the conversion of light energy into chemical energy for the catalytic activation of a substrate in a highly predictable way. This activation can occur via three different mechanisms: Single-Electron Transfer (SET), Hydrogen-Atom Transfer (HAT) or Energy Transfer (EnT), as shown in Figure 1. In my Ph.D. thesis I explored the potentialities of these approaches to generate highly reactive intermediates under mild conditions and the ensuing development of novel ecosustainable synthetic protocols.

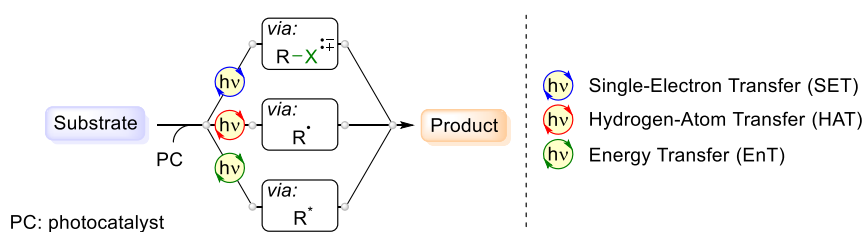


Figure 1: Different activation manifolds in organic photocatalysis.

Generally speaking, an important goal achieved was the generation of fleeting intermediates such as benzyl¹ and acyl radicals² via SET and aliphatic radicals via HAT.³ Moreover, detailed investigations on novel classes of PCs able to promote the C-H to C-C bond conversion under cheap visible-light irradiation sources have been reported.⁴ Finally, results on the use of metal complexes for EnT in the synthesis of cyclobutanes via [2+2] cycloadditions are included.

Ringraziamenti

L.C. and D.R. thank the MIUR for financial support (SIR Project “Organic Synthesis via Visible Light Photocatalytic Hydrogen Transfer”; Code: RBSI145Y9R)

Riferimenti

1. L. Capaldo, L. Buzzetti, D. Merli, M. Fagnoni, D. Ravelli, *J. Org. Chem.* 2016, 81, 7102 – 7109.
2. L. Capaldo, R. Riccardi, D. Ravelli, M. Fagnoni, *ACS Catal.* 2018, 8, 304 – 309.
3. L. Capaldo, M. Fagnoni, D. Ravelli, *Chem. Eur. J.* 2017, 23, 6527 – 6530.
4. L. Capaldo, D. Merli, M. Fagnoni, D. Ravelli, *ACS Catal.* 2019, 9, 3054 – 3058.

On demand production of ethers or alcohols from furfural and HMF by selecting the composition of a Zr/Si catalyst

Nicola Scotti,^a Filippo Bossola,^a Federica Zaccheria,^a Vladimiro Dal Santo,^a Nicoletta Ravasio^a

^aISTM-CNR, via Golgi 19, 20133, Milano; e-mail: nicola.scotti@istm.cnr.it

In the search for a renewable source able to significantly reduce the anthropogenic carbon footprint on a global scale, lignocellulose (made of cellulose, hemicellulose and lignin) is the most promising feedstock due to its abundance and non-food character.¹ Thus, from the transformation of cellulose and hemicellulose, HMF and furfural can be obtained as main versatile platform molecules

with their derivatives being promising as fuels, polymers and chemicals. Selectivity is one of the main issues in chemical transformations, therefore the design of a catalyst which combines both high activity and selectivity is always a difficult task. In our previous work² we demonstrated the dramatic impact of the acid-base properties of the solids on the product formation. Here we wish to show the possibility to selectively produce from furfural and HMF the corresponding ethers or alcohols by modifying the relative composition of a Zr/Si oxide catalyst. To this purpose, a series of ZrO₂ catalysts with a different content of SiO₂ (0, 3, 10, 30 wt.% - Zr, ZrSi3, ZrSi10 and ZrSi30) was prepared by a simple sol-gel method. The reactions were carried out at 120 °C in a glass reactor using furfural or HMF as reactant, 2-butanol as solvent and H₂-donor, and the catalyst. While the conversion is usually $\geq 90\%$, the selectivity changes with SiO₂ content (Fig. 1): pure ZrO₂ has a total selectivity towards the alcohols, whereas ZrSi30 leads to the exclusive formation of the ethers. The reason behind such an “accurate” production of either compounds is currently under investigation by means of different characterization techniques, including extensive FTIR studies using pyridine, CO₂, and 2-propanol as probes.

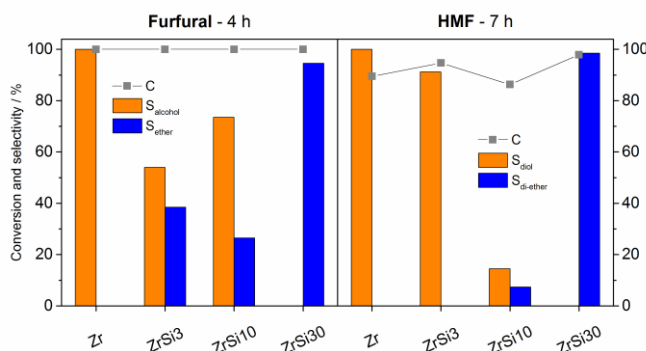


Figure 1. Reaction of furfural and HMF over different catalysts.

Reference

1. X. Li, P. Jia, T. Wang, *ACS Catal.*, **2016**, 6, 7621
2. N. Scotti, F. Zaccheria, C. Bisio, C. Vittoni, N. Ravasio, *ChemistrySelect*, **2018**, 3, 8344

Heterogeneous Manganese-Catalyzed C–H Oxidation to Access Pharmaceutically Relevant Phenoxazinones

Daniela Lanari, Pilar María Navarro Luque

*Dipartimento di Scienze Farmaceutiche,
Università degli Studi di Perugia, via del Liceo, 1 Perugia
e-mail: daniela.lanari@unipg.it*

The development of innovative metal catalytic systems able to directly functionalize carbon–hydrogen (C–H) bonds continues to progress at a rapid pace due to the significant chemical and environmental advantages offered by these transformations over traditional synthetic methods based on pre-functionalization methodologies.¹ A strategic challenge is to develop metal catalytic systems able to promote key oxidative C–H functionalizations mimicking the selectivity of enzymes while offering higher chemical stability and versatility.

In this contribution, we demonstrate that manganese-nanoframes featuring octahedral pore shape and cavity morphology containing manganese centers, possess peroxidase-like properties. In particular, we have focused our study on potassium-containing Octahedral-Molecular-Sieves (K-OMS).²



Results on the use of K-OMS as enzyme-mimetic for the C–H oxidation/dimerization reaction of *o*-aminophenols, which is a process typically promoted by peroxidases will be illustrated.

Ringraziamenti

Riferimenti

1. a) W. Wang, M. M. Lorion, J. Shah, A. R. Kapdi, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14700-14717; b) M. M. Lorion, K. Maingan, A. R. Kapdi, L. Ackermann, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 7399-7420.
2. a) P. Ling, Q. Zhang, T. Cao, F. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6819-682; b) J. C. Rose, D. B. Gehlen, T. Haraszti, J. Köhler, C. J. Licht, L. De Laporte, *Biomaterials* **2018**, *163*, 128-141.

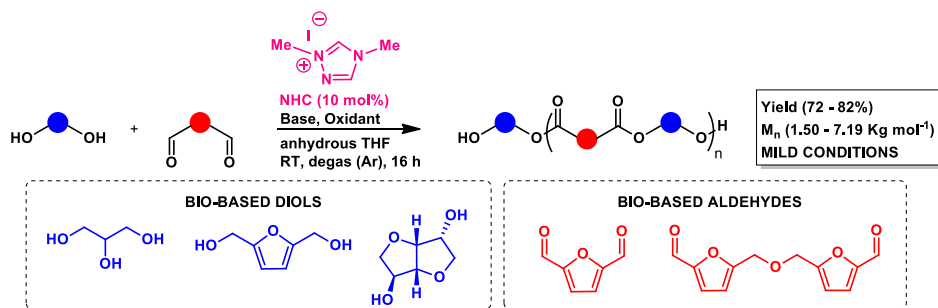
Oxidative NHC-Catalysis: an alternative platform for polyester synthesis by step growth polymerization.

Daniele Ragno,^a Arianna Brandolese,^a Graziano Di Carmine,^a Costanza Leonardi,^a Olga Bortolini,^a
Alessandro Massi^a

^aDepartment of Chemical and Pharmaceutical Sciences, University of Ferrara, Italy

e-mail: daniele.ragno@unife.it

Organocatalysis has emerged as an efficient tool for polymer synthesis, exhibiting versatility for replacing organometallic catalysts in different polymerization reactions.¹ The growing interest in the preparation of new chemicals and materials based on renewable resources has naturally led to the development of a correspondingly original realm of polymers. In this context, we investigated an alternative route to polyesters, promoted by N-heterocyclic carbene under oxidative conditions.² Polyesters were synthesized starting from dialdehydes and diols, under mild conditions with satisfactory values of yield (72-82%) and M_n (1.50-7.19 Kg mol⁻¹). After a model optimization study on PET synthesis, the design of the synthesized polyesters was driven by their bio-based nature. Indeed, HMF derivatives, isosorbide and glycerol were employed as monomers for the production of different bio-based polyesters. The synthesized polymers are interesting building blocks for polyurethanes production. Interestingly, catalyst tuning resulted to be crucial for linear vs cross-linked polymer selectivity in glycerol-based products. In the future, this protocol will be extended to polyamides synthesis, representing a mild, green and versatile synthetic tool for macromolecules production.



References

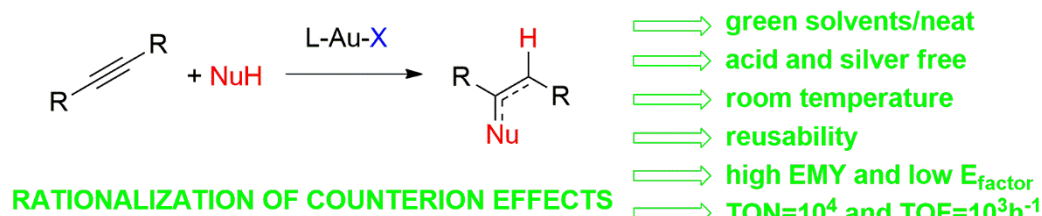
- Bossion, A.; V. Heifferon, K.; Meabe, L.; Zivic, N.; Taton, D.; Hedrick, J. L.; Long, T. E.; Sardon, H., *Progress in Polymer Science*, **2019**, *90*, 164-210.
- Boswas, A.; Samanta, R. C.; Studer, A., *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 4664-4678; Brandolese, A.; Ragno, D.; Di Carmine, G.; Bernardi, T.; Bortolini, O.; Giovannini, P. P.; Pandoli, O. G.; Altomare, A.; Massi, A., *Org. Biomol. Chem.*, **2018**, *16*, 8955.

Development of sustainable and green methodologies for homogeneous gold(I) catalysis

Mattia Gatto and Daniele Zuccaccia

Dipartimento di Scienze Agroalimentari, Ambientali e Animali, Università di Udine, Via Cotonificio 108, I-33100 Udine, Italy e-mail: daniele.zuccaccia@uniud.it

Gold(I) complexes of general formula [L-Au⁺...X⁻] are successfully employed as catalysts in the activation of triple carbon-carbon bonds towards nucleophilic attack. A key role in such reactions is played by the counterion (X⁻). In literature, there are very few examples of gold homogeneous catalysis that works in green and sustainable conditions (without using silver and acid additives, low catalyst loading, room T, recovery of the catalytic system, neat or in neoteric solvents).¹ In this contribution, we report systematic experimental and theoretical² data about the role of the anion in gold(I) catalysis obtained by combining multinuclear NMR spectroscopy and Density Functional Theory calculations. The overall experimental evidence, supported by computational results, confirms that the anion plays a crucial role in all steps of the reaction mechanism: pre-equilibrium, nucleophilic attack, and protodeauration.³ This complete rationalization of the counterion effect enabled us to: 1) develop a highly efficient methodology under solvent-, silver-, and acid-free conditions⁴ and 2) replace traditional volatile organic solvents with more eco-friendly ones.⁵



Riferimenti

1. I. Anastas, P. T. *Handbook of Green Chemistry*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2010**, Vol. 1.
2. Ciancaleoni, G.; Belpassi, L.; Zuccaccia, D.; Tarantelli, F.; Belanzoni, P. *ACS Catal.* **2015**, 5, 803.
3. Biasiolo, L.; Trinchillo, M.; Belanzoni, P.; Belpassi, L.; Busico, V.; Ciancaleoni, G.; D'Amora, A.; Macchioni, A.; Tarantelli, F.; Zuccaccia, D., *Chem. Eu. J.*, **2014**, 20, 14594
4. Gatto, M.; Belanzoni, P.; Belpassi, L.; Biasiolo, L.; Del Zotto, A.; Tarantelli, F.; Zuccaccia, D., *ACS Catal.*, **2016**, 6, 7363
5. Gatto, M.; Baratta, W.; Belanzoni, P.; Belpassi, L.; Del Zotto, A.; Tarantelli, F.; Zuccaccia, D. *Green Chem.*, **2018**, 20, 2125

Metodi e materiali sostenibili nella scienza dei Beni Culturali

Aldo Romani^{a,b}, Costanza Miliani^b, Morena Nocchetti^c, Laura Cartechini^b, Francesca Rosi^b, Elisa Boccalon^a, Monica Pica^c, Mario Casciola^a

^a*Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie, Università di Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia*

^b*Istituto CNR di Scienze e Tecnologie Molecolari (CNR-ISTM), Via Elce di Sotto 8, 06123, Perugia*

^c*Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, Università di Perugia, Via del Liceo 1, 06123, Perugia*

Nell'ambito della diagnostica dei beni culturali, il significato più rilevante che assume il termine "sostenibilità" riguarda principalmente l'integrità dell'oggetto, generalmente di valore inestimabile, che deve essere sottoposto all'indagine scientifica. Quest'ultima è ormai universalmente riconosciuta come il primo passo indispensabile, volto alla conoscenza materica dell'oggetto d'arte, da compiere prima di ogni intervento di conservazione o restauro. Sotto questo punto di vista le tecniche d'indagine spettroscopiche, utilizzabili in maniera non invasiva, possibilmente in situ dove l'opera è conservata, rappresentano il migliore approccio possibile ed in questa direzione da più di vent'anni si è mosso il gruppo di ricerca in chimica dei beni culturali di Perugia dove il Centro di Eccellenza universitario SMAArt e l'istituto CNR-ISTM rappresentano un riferimento a livello europeo che, attraverso la partecipazione ed il coordinamento di una serie di progetti[1-4], ha condotto all'idea della nascente infrastruttura europea E-RIHS (European Research Infrastructure for Heritage Science)[5]. Se la diagnostica è il primo ponte tra il mondo tecnico-scientifico e quello della conservazione, la messa a punto e l'utilizzo di materiali idonei per i delicati interventi sulle opere, rappresenta indubbiamente un'altra importante connessione nella quale la "sostenibilità" che fa da motore alla chimica verde entra con il suo significato più canonico: ogni prodotto utilizzato per scopi conservativi deve essere non solo sicuro per l'oggetto prezioso e per l'operatore, ma anche realizzato ed impiegato in modo complessivamente sostenibile. Sotto questo aspetto, il nostro gruppo di ricerca ha messo la propria esperienza nella valutazione dell'efficacia di nuovi materiali, due consolidanti (a base di carbonato e silicati) e un materiale protettivo fotocatalitico, come soluzione sostenibile per la conservazione dello stato fisico e la resistenza al degrado dei monumenti.[6]

Negli ultimi tempi è stata sviluppata una nuova metodologia per la rimozione di efflorescenze ed incrostazioni saline da superfici lapidee[7] e dipinti murali[8] tramite l'utilizzo di materiali caratterizzati da buona efficienza e sostenibilità. Grazie alla loro elevata capacità di intercalazione, questi nuovi materiali sono in fase di studio anche come veicolanti di agenti antimicrobici naturali, principalmente oli essenziali naturali, e i primi risultati sono molto incoraggianti.

Nell'ottica di un mondo più attento alle problematiche connesse con l'utilizzo dei materiali in ogni campo della scienza e della tecnologia, anche la conservazione dei beni culturali richiede tali attenzioni ed una simbiosi tra chi sa progettare e realizzare questi materiali e chi sa valutarne la corretta efficacia è certamente auspicabile.

1. FP5 Labs Tech, 2001-2004, Grant agreement: HPRI-CT-2000-40018
2. FP6 EuArtech, 2004-2009, Grant agreement: 506171
3. FP7 Charisma, 2009-2014, Grant agreement: Grant agreement ID: 228330
4. HORIZON2020 2015-2019, Grant Agreement 654028
5. <http://www.e-rihs.eu/>
6. FP7 Heromat, 2011-2015, Grant agreement: 282992
7. "Layered double hydroxide and zirconium phosphate as ion exchangers for the removal of 'black crusts' from the surface of ancient monuments", E. Boccalon, M. Nocchetti, M. Pica, A. Romani, M. Casciola, Dalton Transactions, 47 (2018) 2976-2985
8. "Composite Sodium Alginate-ion exchangers as cleaning systems for the removal of gypsum efflorescences", M. Nocchetti, E. Boccalon, M. Pica, A. Romani, M. Casciola, Applied Clay Science, submitted

PHB green gels coupled with electrospun polymers for the cleaning of paintings: new advances towards sustainable solutions

G. Sciutto^a, S. Prati^a, J. Yiming^a, M.L. Focarete^b, P. Galletti^b, C. Gualandi^b L., C. Samorì^b, E. Tagliavini^b, R. Mazzeo^a

^a Department of Chemistry “G. Ciamician” University of Bologna, Ravenna Campus– Via Guaccimanni 42, 48123 Ravenna (Italy)

^b Department of Chemistry “G. Ciamician” University of Bologna – Via Selmi 2, 40126 Bologna (Italy)

* Giorgia Sciutto: giorgia.sciutto@unibo.it

Sustainable and green restoration is mainly driven by the demand for safe products for the health of the restorers and the environment.

We have recently introduced [1-3] innovative green gels for cleaning paintings that are not only safe and biodegradable but performs better than traditional systems based on swabs.

Different formulations have been developed for removing terpenic, acrylic, proteinaceous and wax based coatings [1-3].

The gels have been recently coupled with electrospun polymers in order to further reduce the solvent uptake from the painting layer. First tests have shown that the coupled materials are even more effective than the gels alone. Preliminary data related to the characterization of the materials and the solvent uptake in the painting layers after the treatment will be presented.

REFERENCES

1. Samorì, C.; Galletti, P.; Giorgini, L.; Mazzeo, R.; Mazzocchetti, L.; Prati, S.; Tagliavini E., *Chem. Sel.* The Green Attitude in Art Conservation: Polyhydroxybutyrate-based Gels for the Cleaning of Oil Paintings **2016**, *1*(15), 4502–4508.
2. Prati, S.; Volpi, F.; Fontana, R.; Galletti, P.; Giorgini, L.; Mazzeo, R.; Mazzocchetti, L.; Samorì, C.; Sciutto, G.; Tagliavini, E. Sustainability in art conservation: A novel bio-based organogel for the cleaning of water sensitive works of art *Pure Appl. Chem.* **2018**, *90* (2), pp. 239-251.
3. Prati, S.; Sciutto, G.; Volpi, Rehorn, C.; Vurro, R.; Blümich, B.; Mazzocchetti, Giorgini, L.; Samorì, C.; Galletti, P.; Tagliavini, E.; Mazzeo, R., Cleaning Oil Paintings: NMR Relaxometry and SPME to Evaluate the Effects of Green Solvents and Innovative Green Gels, submitted

Poliidrossialcanoati da fanghi di depurazione: il processo B-PLAS

Eleonora Torricelli^a, Alisar Kiwan^a, Daniele Pirini^a, Paola Galletti^{a,b}, Chiara Samori^{a,b}, Cristian Torri^{a,b}

^a Dipartimento di Chimica “Giacomo Ciamician”, Università di Bologna, via Selmi 2, Bologna, Italia; ^b CIRI-FRAME, Università di Bologna, via S’Alberto 163, Ravenna, Italia; eleonora.torricelli2@unibo.it

Circa il 40% dell'energia chimica del cibo finisce nei rifiuti o nelle acque reflue. Il trattamento delle acque reflue (WWT) è associato alla produzione di una grande quantità di fanghi di depurazione, che richiedono una gestione ambientale adeguata prima dello smaltimento finale. La quantità di fanghi di depurazione prodotta nel 2017 dai 27 Stati membri dell'UE ammonta a circa 20 Mton (di sostanza secca)¹. I fanghi di depurazione possono essere smaltiti in discarica (17%), inviati a incenerimento (27%) o sparsi su terreni (56%). I costi di smaltimento dei fanghi tal quali sono compresi tra 5-120 €/t. Ogni soluzione comporta emissioni di gas serra e potenziali rischi biologici. Attualmente le strategie sopra citate trascurano il potenziale impiego dei fanghi come materia prima per la realizzazione di prodotti a valore aggiunto. Il progetto B-PLAS DEMO (finanziato da EIT-Climate KIC) mira a sfruttare il potenziale chimico dei fanghi di depurazione per la produzione di poliidrossialcanoati (PHA). I PHA sono poliesteri lineari biodegradabili/biocompatibili, che oggi ricoprono una nicchia nel campo del mercato della bioplastica (circa il 2,5% dei biopolimeri prodotti globalmente), a causa dei costi di processo non competitivi (5-6 €/kg) con altre plastiche biobased/biodegradabili². L'obiettivo del progetto B-PLAS è risolvere queste limitazioni economiche applicando un approccio integrato in cui ad un pretrattamento iniziale di carbonatazione idrotermale del fango (HTC), segue una sequenza di processi biologici/chimici: i) fermentazione acidogenica del prodotto HTC in acidi grassi volatili (VFA), ii) pertrazione di VFA e iii) conversione aerobica di VFA in PHA attraverso colture miste microbiche (MMC).

Tra le condizioni HTC testate (150, 200 e 250°C per 60 min), si osserva un incremento di 10 volte della domanda chimica di ossigeno (COD), permettendo di trasferire il 44-54% del COD del fango in una fase acquosa (HTCap) arricchita di molecole organiche fermentabili. La fermentazione acidogenica dello slurry ottenuto a 200°C, permette di ottenere una resa del 20% in VFA. Questi vengono trasferiti in un reattore aerobico attraverso una membrana liquida di triottilammina-biodiesel in un sistema di pertrazione progettato *ad-hoc*. Successivamente le MMC convertono i VFA in PHA (resa 20-30% su COD_{VFA}). Infine l'estrazione con dimetilcarbonato (DMC), pressurizzato, ha permesso di produrre PHA di alta qualità, con un peso molecolare elevato (0,9 MDa) e una percentuale di monomeri a catena media (idrossivalerato e idroesanoato) vicino al 12%.

Riferimenti

1. Eurostat 2017
2. Kourmentza, C; Plácido, J; Venetsaneas, N.; Burniol-Figols, A.; Varrone, C.; Gavala, H. N.; Reis, M.A.M. *Bioengineering*. 2017, 4, 55.

Sintesi multienzimatica di vidarabina 5'-monofosfato catalizzata da enzimi immobilizzati

Marina Simona Robescu,^a Immacolata Serra,^{a,b} Teodora Bavaro,^a Marco Terreni,^a Daniela Ubiali^a

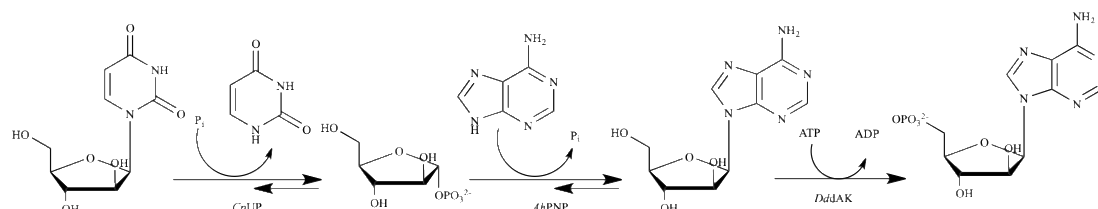
^a Università degli Studi di Pavia; viale Taramelli 12, Pavia 27100, Italia,

^b Università degli Studi di Milano; via Mangiagalli 25, Milano 20133, Italia

(marinasimona.robescu@unipv.it)

Le reazioni multienzimatiche rappresentano la nuova frontiera della biocatalisi per la sintesi di molecole ad alto valore aggiunto.¹ Le reazioni multienzimatiche possono essere progettate secondo una strategia sintetica definita e coordinata, in cui il prodotto di una reazione enzimatica diventa, *in situ*, il substrato per il biocatalizzatore successivo, consentendo di spostare l'equilibrio di reazioni reversibili verso il prodotto desiderato, di controllare la formazione di intermedi tossici o instabili e di ridurre i passaggi di isolamento/purificazione.

Una nuova sintesi del farmaco antivirale vidarabina 5'-monofosfato (arabinosiladenina monofosfato, 5'-araA-MP) è stata messa a punto mediante una reazione multienzimatica lineare *one-pot* utilizzando arabinosiluracile (araU), adenina (Ade) e adenosintrifosfato (ATP) come precursori. Tre enzimi coinvolti *in vivo* nella biosintesi dei nucleosidi e nucleotidi sono stati utilizzati come biocatalizzatori: uridina fosforilasi da *Clostridium perfringens* (CpUP),² una purina nucleoside fosforilasi da *Aeromonas hydrophila* (AhPNP)³ e desossiadenosina chinasi da *Dictyostelium discoideum* (DddAK)⁴ (Schema).



Schema. Sintesi multienzimatica *one-pot* di vidarabina 5'-monofosfato.

Dopo aver immobilizzato gli enzimi su supporto solido (CpUP e AhPNP su gliossil-agarosio; DddAK su SepabeadsTM derivatizzato con polietilenimmina e *cross-linkato* con una polialdeide) e aver ottimizzato le condizioni di reazione (10 mM tampone fosfato, 25 °C), 5'-araA-MP è stato ottenuto con una conversione del 95.5% dopo 81 ore.

L'*E-factor* (*Environmental factor*), calcolato per la reazione catalizzata dai primi due enzimi della cascata (CpUP e AhPNP), ha evidenziato la superiorità della reazione enzimatica in termini di impatto ambientale rispetto al processo chimico convenzionale.⁵

Riferimenti

1. Hwang E.T. and Lee S., **2019**, *ACS Catal.*, 9, (5), 4402-4425

Polysaccherides as renewable resources for the selective catalytic production of methyl lactate with mesoporous zeolites.

Annalisa Sacchetti^a, Irene Tosi^b, Tommaso Tabanelli^a, Fabrizio Cavani^a, Andres Riisager^b

^a*Università di Bologna Alma Mater Studiorum, dipartimento di Chimica Industriale Toso Montanari, Viale Risorgimento 4, 40136, Bologna, Italy.*

^b*Technical University of Denmark, Department of Chemistry, Kemitorvet, 2800-Kgs. Lyngby, Denmark*
e-mail: Annalisa.sacchetti3@unibo.it

The depletion of fossil fuels and the need to find eco-friendly alternative resources has pushed the academic and industrial research to find renewable and more sustainable alternatives for every-day use goods like plastics. A well-known example is given by polylactic acid (PLA), a biodegradable thermoplastic polyester; with an industrial production of 206 Ktons per year it finds a wide range of applications, ranging from plastic bottles, textiles and food packages. It is obtained from lactic acid (LA) and its esters Methyl lactate (ML). This latter can be obtained from glucose and had already shown great efficiency when using a Sn-beta zeolite as catalyst due to the synergistic effect of Lewis acid sites and crystalline structure¹. However, the microcrystalline structure present in the zeolite can lead to some limitations when dealing with bulky substrates, inducing to a limited choice of substrate. Considering that biomasses are often a mixture of biopolymers, finding a catalyst able to deal efficiently with complex molecules is convenient both in terms of valorization of the starting material and from an energetic point of view, avoiding different step of preparation of the substrate. Therefore, after their synthesis, mesoporous BEA and USY zeolites were tested with inulin and sucrose as model bulky substrates since they are oligomers made up of glucose and fructose units. This allowed the investigation of the effect of mesopores on the reaction pathway when using more complex starting material. In particular, an HF free synthesis of a BEA mesoporous zeolite was achieved with success, in a prospective of eco-friendly and green process without the involvement of pollutant and hazardous reagents. The full substrate conversion and unaffected yield into methyl lactate obtained with the new mesoporous zeolite pointed out the possibility to use different resources from glucose as starting material. Even more, a faster formation of the intermediate methyl-fructosides and the product ML showed that the presence of mesopores aid the entrance of bulky molecules into the active site, due to lower diffusional limitations, speeding up the reaction rate².

Riferimenti

1. Holm, M.S., S. Saravanamurugan, and E. Taarning, *Science*, 2010. **328**(5978): p. 602-605.
2. I. Tosi, A. Sacchetti, J. S. Martinez-Espin, S. Meier and A. Riisager, *Topics in catalysis*, **2019**, doi.org/10.1007/s11244-019-01135-8

Funzionalizzazione di allotropi del carbonio sp^2 a partire da *building block* C-3 e C-6

Vincenzina Barbera, Jiemeng Li, Attilio Citterio, Maurizio Galimberti

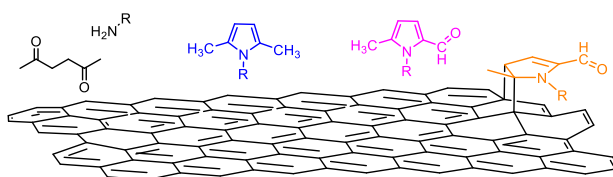
Politecnico di Milano, via Mancinelli 7, Milano – 20131- Italia

vincenzina.barbera@polimi.it

La funzionalizzazione degli allotropi del carbonio ad ibridizzazione sp^2 è uno degli *hot research topics* nella ricerca avanzata sui materiali. Il grafene, i nanotubi di carbonio e la grafite sono oggi grandemente studiati a causa delle loro eccezionali proprietà meccaniche ed elettriche. Essi sono in grado di migliorare sostanzialmente le proprietà dei materiali polimerici, a condizione che possano essere dispersi in modo uniforme. Alla luce di questo obiettivo, la funzionalizzazione degli allotropi di carbonio è un passo cruciale. In particolare, le reazioni chimiche sulla grafite sono adottate come mezzo per promuovere l'esfoliazione e preparare il grafene. Tuttavia, molte di tali reazioni chimiche implicano reagenti pericolosi o tossici e condizioni sperimentali problematiche.

Questo lavoro ha avuto l'obiettivo di limitare l'impatto sintetico nelle nanotecnologie fornendo un protocollo di funzionalizzazione che preveda l'utilizzo di molecole innovative ottenute a partire da derivati del glicerolo. I derivati utilizzati per le funzionalizzazioni sono stati ottenuti attraverso sintesi *green* e ad alta resa.^{1,2}

Il metodo di funzionalizzazione riportato in questo lavoro è adatto a tutte le famiglie di allotropi di carbonio sp^2 . Le molecole funzionalizzanti sono composti pirrolici (PyC). La sintesi dei pirroli è stata effettuata utilizzando come ammine dei derivati dal glicerolo, quali il serinolo e come composti α, δ dicarbonilici anche derivati dall'acido galattarico (noto anche come acido mucico). Le reazioni sono state condotte in assenza di solventi e catalizzatori. La funzionalizzazione è stata ottenuta semplicemente miscelando gli allotropi di carbonio e il composto pirrolico e fornendo energia termica. Le reazioni sono caratterizzate da una resa fino al 96%. La struttura dei substrati grafitici è rimasta sostanzialmente inalterata dopo la reazione.¹⁻²



Lo studio del meccanismo ha portato a ipotizzare un processo domino, coinvolgente l'ossidazione del composto pirrolico seguita da una cicloadizione di Diels-Alder.²

Riferimenti

1. Barbera, V., Bernardi, A., Palazzolo, A., Rosengart, A., Brambilla, L., & Galimberti, M. (2018). Pure and Applied Chemistry, 90(2), 253-270.
2. Barbera, V., Brambilla, L., Milani, A., Palazzolo, A., Castiglioni, C., Vitale, A., & Galimberti, M. (2019). Nanomaterials, 9(1), 44.

Monitoraggio di nutrienti e microinquinanti da aggregati ceramici leggeri di scarti agroindustriali, post-consumo e ceneri di biomasse

Luisa Barbieri^a, Roberto Donnini^b, Ivan Fagiolino^b, Isabella Lancellotti^a, Cristina Leonelli^a,
Alessandra Mondaini^a

^aDipartimento di Ingegneria “Enzo Ferrari”, Università di Modena e Reggio Emilia, Modena

^bGRUPPO C.S.A. S.p.A., Rimini

luisa.barbieri@unimore.it

La valorizzazione di materie prime locali e di prodotti di scarto, nell’ambito di un modello economico circolare e di un sistema giuridico sempre più dettagliato, sta diventando una priorità. Nel settore agroindustriale gli scarti di processo possono sostituire materie prime naturali minerali, alcune delle quali rischiano di diventare “critical raw materials”: ad esempio, Si, P e K, minerali che non hanno un ciclo naturale/biologico in grado di ricondurli allo stato originale. Da tale presupposto partono studi condotti dagli autori mirati alla produzione di materiali a matrice argillosa contenenti residui del comparto agro e post consumo atti a funzionalizzare il prodotto finito fornendo i componenti o alleggerenti (frazione organica che produce porosità in fase di cottura) o nutrienti (frazione inorganica a base PK). Fanghi delle acque di depurazione dei birrifici, fondi di caffè e biochar da pirolisi/gassificazione di biomasse vegetali, sono stati utilizzati con un’argilla locale quali agenti porizzanti. Gli aggregati leggeri ottenuti a 1000°C sono stati additivati di ceneri di farina di ossa animali e di biomassa vegetale, tal quali o vetrificate con rottame di vetro. Particolare attenzione è stata posta al monitoraggio di rilascio di nutrienti e microinquinanti in diversi ambienti di reazione e con diversi tempi. Tutti i prototipi realizzati rispettano i requisiti normativi per pH (UNI EN 13037:2012) e conducibilità (UNI EN 13038: 2012). Il test in acido citrico al 2%, condotto a 30 min, 7, 14, 21, 42 e 90 gg, ha evidenziato un rilascio graduale dei nutrienti PK in particolare per le composizioni contenenti vetro fertilizzante, che si protrae a 90 gg e fino a un 80-90% per P e oltre il 25% per K. In acqua demineralizzata i rilasci sono insignificanti, mentre in acido acetico il P viene rilasciato in quantità maggiore rispetto al K, ma meno dalle composizioni contenenti vetro fertilizzante che comunque rilasciano a un tempo più lungo (14 giorni). Irrilevanti i contenuti di metalli pesanti negli aggregati di partenza e negli eluati. L’indice di germinazione su *Lepidium Sativum*, determinato per valutare la fitotossicità delle sostanze, è migliore nel terreno in cui sono presenti gli aggregati e soprattutto se con vetro. L’indice di accrescimento su mais, invece, è superiore rispetto al terreno vergine solo per una composizione a base vetro, essendo comunque più performanti le ceneri vetrificate.

Ringraziamenti

Si ringrazia il progetto UNIMORE FAR 2017 “La valorizzazione degli scarti agroindustriali tra diritto e scienza: processi innovativi dalla sperimentazione all’industrializzazione nel contesto legale.”

Cristallizzazione rapida di spinelli MFe_2O_4 (M=Co, Mg, Mn, Ni, Zn) a bassa temperatura: sintesi *green* di ferriti

Stefano Diodati,^a Marina Franca,^a Paolo Dolcet,^{a,b} Mario Zscherp,^c Silvia Gross^a

^aDipartimento di Scienze Chimiche, Università degli Studi di Padova, via Marzolo, 1, 35131, Padova, Italy.

^bInstitute of Chemical Technology and Polymer Chemistry, Karlsruhe Institute of Technology, Engesserstr. 20, 76131 Karlsruhe, Germany, ^cInstitute of Physical Chemistry, Justus-Liebig-University Giessen, Heinrich-Buff-

Ring 17, D-35392 Giessen, Germany

e-mail: stefano.diodati.it@gmail.com

Le ferriti aventi struttura di spinello (MFe_2O_4 , dove M è un metallo bivalente),¹ sono una classe ampiamente nota di ossidi impiegati in una vasta gamma di applicazioni.² Nel nostro gruppo è stato ottimizzato un protocollo per la sintesi di diverse ferriti ternarie MFe_2O_4 (M=Co, Mg, Mn, Ni, Zn) oltre che per due ferriti quaternarie $M_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (M=Co, Ni) attraverso un metodo acquoso a bassa temperatura che combina la co-precipitazione di ossalati ed il trattamento idrotermale a 135 °C.² Per conseguire una migliore comprensione dell'evoluzione strutturale dei composti a materiali cristallini durante il processo sintetico, i campioni sono stati preparati con tempi di reazione diversi (1, 3, 6, 9, 12, 18 e 24 ore), mostrando, nella maggior parte dei casi, una struttura completamente cristallina già dopo brevi tempi di trattamento (1-3 ore). I materiali risultanti sono stati analizzati con una vasta gamma di tecniche analitiche complementari, per studiarne l'evoluzione sia su scala atomica (XAS, XPS) che mesoscopica (XRD, SAXS, TEM).³ Questo approccio di sintesi si configura come particolarmente vantaggioso in quanto non solo risulta semplice ed economico, ma contempla anche una serie di caratteristiche aderenti ai principi della *Green Chemistry*:⁴ temperature basse, tempistiche contenute, l'uso di acqua come solvente oltre a precursori comuni e non tossici.

Abbiamo inoltre sintetizzato $ZnFe_2O_4$ in forma nanocristallina attraverso tre differenti approcci sintetici a temperatura relativamente bassa (<300 °C): sintesi sol-gel non-acquosa accoppiata a microonde, sintesi idrotermale e un approccio combinato miniemulsione/idrotermale (le sintesi idrotermali sono entrambe state condotte in condizioni subcritiche).⁵ Particolare attenzione durante questo secondo studio è stata posta sull'evoluzione strutturale delle ferriti nel tempo, in relazione ai diversi approcci sintetici impiegati, nonché sulla correlazione tra diversi parametri / metodi sintetici e il grado di inversione degli spinelli risultanti.

Riferimenti

1. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Pergamon Press, Oxford, 1985
2. S. Diodati, L. Pandolfo, S. Gialanella, A. Caneschi and S. Gross, *Nano Res.*, 2014, **7**, 1027-1042
3. P. Dolcet, S. Diodati, F. Zorzi, *et al.*, *Green Chem.*, 2018, **20**, 2257-2268
4. P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry Theory and Practice*, **2000**, O.U. Press, New York
5. P. Dolcet, K. Kirchberg, A. Antonello *et al.* *Inorg. Chem. Front.*, 2019 DOI: 10.1039/C9QI00241C

Sweet Ionic Liquid based Materials for Environmental Applications

F. Billeci,^a H. Q. N. Gunaratne,^b N. V. Plechkova,^c K. R. Seddon,^d F. D'Anna.^a

^aUniversità degli Studi di Palermo, Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche, Chimiche e Farmaceutiche, Viale delle Scienze, Ed. 17, 90128 Palermo, Italy

^bSchool of Chemistry and Chemical Engineering, Queen's University of Belfast, Stranmillis Road, Belfast, UK

^cSchool of Medicine, Dentistry and Biomedical Sciences, Queen's University of Belfast, Stranmillis Road, Belfast, UK

^dThe QUILL Research Centre, School of Chemistry and Chemical Engineering Queen's University of Belfast, Stranmillis Road, Belfast, UK

floriana.billeci@unipa.it

Ionic liquids (ILs) thanks to their well-known properties were employed in several fields. For a long time, ILs were considered the “green” alternative to conventional organic solvents. However, attention to environmental health led to consider alternative synthetic pathways, which use natural sources as starting materials. ILs drawn in Figure 1 were synthesised using gluconic acid, a natural organic acid. The structures carry gluconic moiety on the cation or as the anion. These eco-friendly ILs have been studied to obtain new materials for the desulfurisation of fuels and to perform new systems for energy storage devices. Gluconate ILs have been applied as a constituent of supramolecular gels able to adsorb aromatic sulfur compounds,¹ contained in fossil fuels. These damage both human and environmental health. The results highlighted the possibility to consider this process as an alternative to the currently common processes. Differently, ILs with gluconic moiety on the cation, like $[N_{1,1}nGA_8]Br$, have been employed to perform systems able to store energy from sunlight. In details, the interaction between these ILs and the salt $Co(NTf_2)_2$ gave rise to thermochromic solutions able to switch the colour in the temperature range 25-60 °C, which is well suited to project new energy devices. These reversible systems have been incorporated in polymers, obtaining polymeric films with the same chemical properties of the solutions. These are retained for a long time from the preparation and after several charging cycles.²

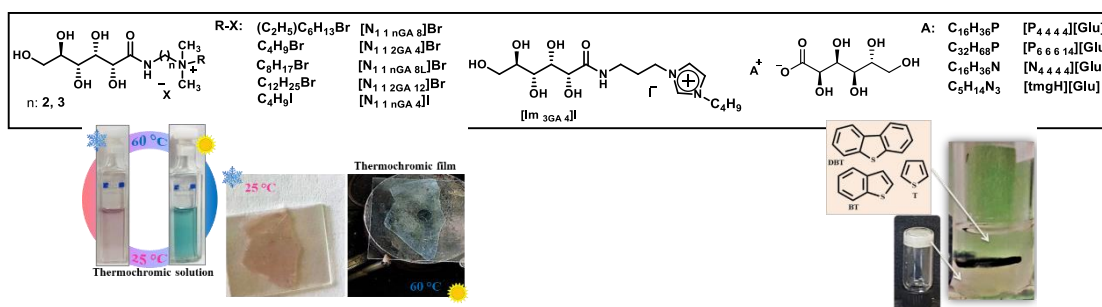


Figure 1 – IL structures synthesised and their applications.

Acknowledgement

We thank QUILL, MIUR ed SFI (FIRB 2010RBFR10BF5 V, PJ_RIC_FFABR_2017_160575, GGM Investigator Project Award 12/IP/1703).

References

1. F. Billeci, F. D'Anna, H. Q. N. Gunaratne, N. V. Plechkova and K. R. Seddon, *Green Chem.* **2018**, *20*, 4260-4276.
2. F. Billeci, H. Q. N. Gunaratne, F. D'Anna, G. G. Morgan, K. R. Seddon and N. V. Plechkova, *Green Chem.* **2019**, *21*, 1412-1416.

Synthesis of polyesters by alternating copolymerization of epoxides and cyclic anhydrides

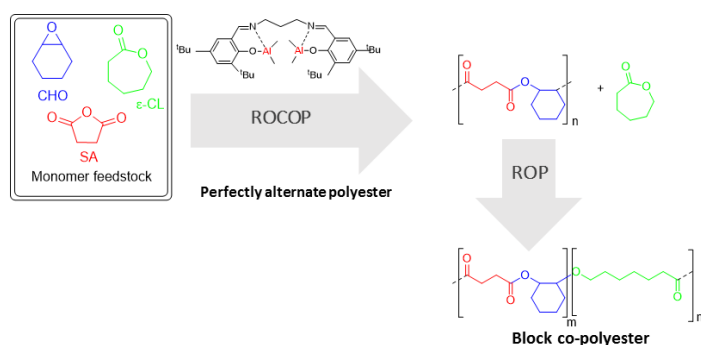
Florence Isnard, Marina Lamberti, Claudio Pellecchia and Mina Mazzeo^a

^a *Dipartimento di Chimica e Biologia "A. Zambelli", Università di Salerno,
Via Giovanni Paolo II, 132, 84084 Fisciano (SA) Italia. e-mail: mmazzeo@unisa.it*

With current concerns about the environmental impact of the plastics industry, in terms of both resource utilization and plastics' disposal, sustainable polymers such as aliphatic polyesters emerged as a promising alternative to traditional polymers obtained by fossil resources.¹

Aliphatic polyesters with tailored architectures are generally produced by ring-opening polymerization of cyclic esters.² However, this method lacks adequate affinity toward functionalized substrates that may limit the properties of the final material. An alternative synthetic route is the alternating ring opening co-polymerization (ROCOP) of epoxides and anhydrides.^{3,4} This revealed to be the very promising and versatile thanks to the availability of large libraries of monomers, some of those obtained from renewable resources.

Bimetallic and monometallic phenoxy-imine aluminum complexes are described as efficient catalysts for these catalytic processes. Additionally, these systems revealed to be able to promote chemoselective copolymerization for the synthesis of copolymers of defined composition from a mixture of these monomers.⁵



Ringraziamenti

The authors acknowledge the Cariplo Foundation (Apollo project 2016-0643) for financial support

Riferimenti

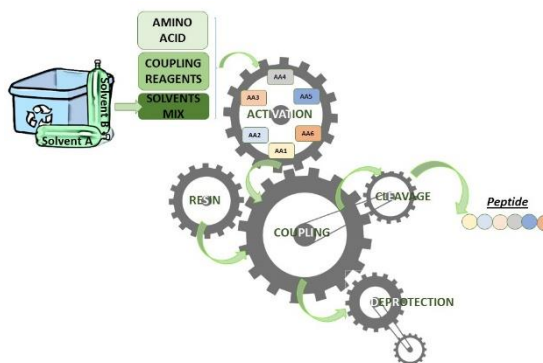
- Schneiderman, D.K.; Hillmyer, M. A.; *Macromolecules* 2017, 50, 3733–3749.
- Tiziana, F.; Pappalardo, D.; *Catalysts* 2017, 7, 1-17.
- Paul, S.; Zhu, Y.; Romain, C.; Brooks, R.; Saini, P. K.; Williams, C. K.; *Chem. Commun.*, 2015, 51, 6459-6479.
- Longo, J. M.; Sanford, M. J.; Coates, G. W.; *Chem. Rev.*, 2016, 116, 15167-15197.
- Isnard, F.; Carratù, M.; Lamberti, M.; Venditto, V.; Mazzeo, M.; *Catal. Sci. Technol.*, 2018, 8, 5034–5043

Green Solvents Mixtures for Solid Phase Peptide Synthesis (GM-SPPS): replacing DMF for the synthesis of APIs.

Lucia Ferrazzano,^a Dario Corbisiero,^a Giulia Martelli,^a Alessandra Tolomelli,^a Angelo Viola,^b
Antonio Ricci,^b Walter Cabri^b

(a) Department of Chemistry “G. Ciamician”, Alma Mater Studiorum – University of Bologna, Via Selmi 2, 40146 Bologna, Italy; (b) Fresenius Kabi iPSUM, Via San Leonardo 23, 45010 Villadose (RO), Italy. e-mail: lucia.ferrazzano4@unibo.it

In pharmaceutical industry, the solvents represent the main waste of a synthetic chemical manufacturing, playing a key role in the toxicity of the overall process.¹ Due to the increasing demand from the chemical and pharmaceutical markets for chemically synthesized peptide therapeutics, great attention has been paid to the use of greener solvents for their synthesis. Usually, the solid-phase peptide synthesis (SPPS) is the most employed approach² for the scope, requiring a huge amount of solvent for reactions and washings. In order to substitute the most employed solvents, like DMF (classified as high reprotoxic solvents), several attempts have been set during the last years.³ Anyway, since the role of the solvent in SPPS is to efficiently assist the swelling of the resins,⁴ couplings, deprotections and washings, it is difficult to find new single green solvents able to simultaneously do well in all these different steps. To expand the array of suitable solvents, we tested binary mixtures of them showing efficient properties as swelling agents and solubilization media. We reported a study on the replacement of DMF in solid phase peptide synthesis with binary mixtures (GM-SPPS) of CyreneTM, sulfolane or anisole with dimethyl or diethyl carbonate, evaluating their efficiency in terms of swelling of the resins, coupling, deprotection and washings processes and applying the best performing protocols to the synthesis of model peptides (Aib-enkephalin and Aib-ACP) and of a pharmaceutical grade peptide (Octreotide).⁵



Ringraziamenti

Fresenius Kabi iPSUM for financial support.

Riferimenti

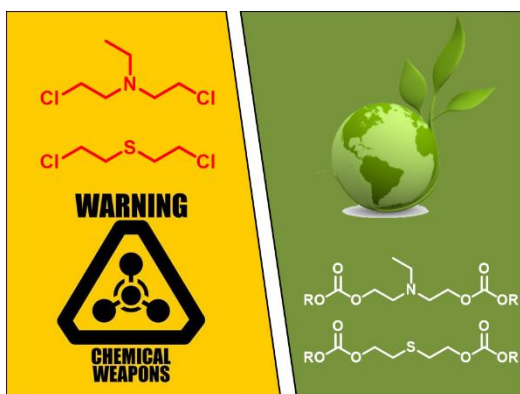
1. D.J. Constable et al., *Org. Process Res. Dev.*, 2007, 11, 133.
2. R.B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 2149.
3. D.S. MacMillan et al. *Green Chem.*, 2013, 15, 596.
4. S. Lawrenson et al. *Green Chem.*, 2017, 19, 952.
5. L. Ferrazzano et al. *ACS Sust. Chem. Eng.*, 2019, submitted

Poster Communications

Analoghi carbonati delle ipriti

Mattia Annatelli,^a Fabio Aricò^a

^a Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica, Università Ca' Foscari, Venezia e-mail Mattia Annatelli: 843199@stud.unive.it



I gas mostarda o ipriti, bis(2-cloroetil)solfuro e la bis(2-cloroetil)etilammina, sono tristemente conosciuti per il loro impiego come armi chimiche durante la Prima Guerra Mondiale.¹ La tossicità delle ipriti è strettamente correlata alla loro elevata reattività. Infatti, questi composti sono in grado di eliminare lo ione cloruro attraverso una sostituzione nucleofila intramolecolare grazie all'effetto anchimerico dello zolfo o dell'azoto vicinale, generando uno ione episolfonico o aziridinico ciclico che è – a sua volta - estremamente reattivo.² Nonostante la loro ben nota

tossicità, questi composti trovano largo impiego nella preparazione di farmaci, nonché come reagenti per la sintesi di intermedi di reazione.³

Nello studio qui presentato, i dialchil carbonati (DAC)⁴ – noti reagenti e solventi Green – sono stati fatti reagire con alcoli/dioli precursori dei gas mostarda portando ad una nuova classe di composti: le mostarde carbonate. La reattività degli analoghi carbonati delle ipriti è stata successivamente investigata dimostrando che questi composti preservano l'effetto anchimerico dei gas mostarda, ma non presentano alcuna tossicità, nè pericolo per l'operatore o l'ambiente.⁵ Le reazioni di alchilazione favorite dall'effetto anchimerico delle mostarde carbonato sono state condotte impiegando diversi nucleofili e operando sia in autoclave ad alta temperatura (180 °C) che in neat a temperature inferiori (150 °C) e a pressione atmosferica. Inoltre, recentemente sono state studiate reazioni di alchilazione in *one-pot* dove la mostarda carbonata è sintetizzata *in situ* e reagisce immediatamente con il nucleofilo scelto.

Riferimenti

1. a) J. C. Dacre, M. Goldman, *Pharmacol. Rev.* **1996**, 48, 289–326; b) J. Liu, K. L. Powell, H. D. Thames, M. C. MacLeod, *Chem. Res. Toxicol.* **2010**, 23, 488–496.
2. E. Block in *Reactions of Organosulfur Compounds*, Academic Press, New York, **1978**, pp. 141–145.
3. M. C. S. Barnes, H. J. Dennison, S. S. Flack, J. A. Lumley, P. S. Pang, K. C. Spencer, WO2011/27156, 2011.
4. a) P. Tundo, M. Selva, *Acc. Chem. Res.* 2002, 35, 9, 706; b) Fabio Aricò, A. S. Aldoshin, and P. Tundo, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, 4, 2843–2851
5. F. Aricò, M. Chiurato, J. Peltier, P. Tundo. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 3223–3228

Pd/C-Catalyzed Aerobic Oxidative *ortho*-C-H olefination of anilides in biomass derived γ -valerolactone

I. Anastasiou F. Ferlin, S. Santoro, L. Vaccaro,

Laboratory of Green Synthetic Organic Chemistry, Dipartimento di Chimica,
Biologia e Biotecnologie, di Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia, Italy.

Web: www.dccb.unipg.it/greensoc

E-mail: ioannis.anastasiou@studenti.unipg.it

The heterogeneous palladium-catalyzed cross-dehydrogenative-coupling of anilides with alkenes is under investigation. The approach is characterized by using molecular oxygen as the terminal oxidant, and provides a straightforward and environmentally benign route to functionalized anilides (figure 1).

In an attempt to develop increasingly sustainable protocols we have recently reported the C-H alkenylation of acetanilides with various electron-poor alkenes.¹ In this process, but also in earlier works published by our group,² it has been successfully used a heterogeneous catalytic system, consisting of commercially available catalysts such as Pd/C and Pd/Al₂O₃ in a biomass derived reaction medium such as GVL. In the aforementioned work, as in the most Pd-catalyzed C-H activation coupling reactions, the use of stoichiometric organic and inorganic oxidants such as benzoquinone, PhI(OAc)₂, AgOAc, Ag₂CO₃ and Cu(OAc)₂ can lead to waste production, reducing the sustainability of the process. Alternatively, the use of oxygen turns out to be advantageous both from the point of view of the “greenness” of the process, as water is the only by-product that is formed, and from the viewpoint of economical efficiency.

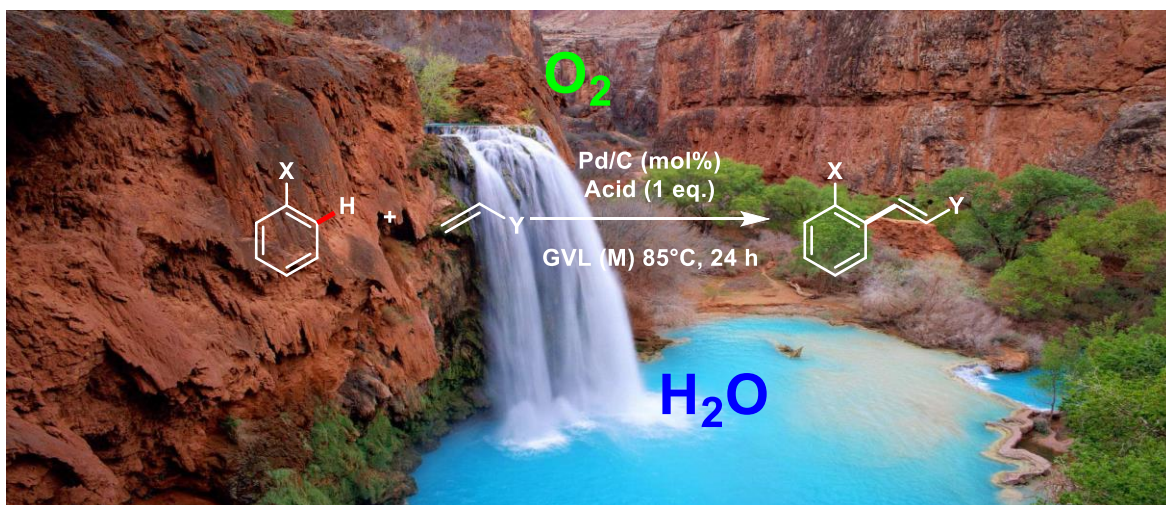


Figure 1: Aerobic Oxidative *ortho*-C-H olefination of anilides in GVL

References:

1. F. Ferlin, S. Santoro, L. Ackermann, L. Vaccaro, *Green Chem* **2017**, *19*, 2510-2514.
2. (a) D. Rasina, A. Kahler-Quesada, S. Ziarelli, S. Warratz, H. Cao, S. Santoro, L. Ackermann and L. Vaccaro, *Green Chem.* **2016**, *18*, 5025. (b) X. Tian, F. Yang, D. Rasina, M. Bauer, S. Warratz, F. Ferlin, L. Vaccaro and L. Ackermann, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9777. (c) G. Strappaveccia, E. Ismalaj, C. Petrucci, D. Lanari, A. Marrocchi, M. Drees, A. Facchetti and L. Vaccaro, *Green Chem.* **2015**, *17*, 365. (d) G. Strappaveccia, L. Luciani, E. Bartollini, A. Marrocchi, F. Pizzo and L. Vaccaro, *Green Chem.* **2015**, *17*, 1071. (e) E. Ismalaj, G. Strappaveccia, E. Ballerini, F. Elisei, O. Piermatti, D. Gelman and L. Vaccaro, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 2461;

Sintesi e funzionalizzazione di molecole piattaforma da risorse rinnovabili impiegando carbonati organici

Manuele Musolino,^a Fabio Aricò^a

^a *Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica, Università Ca' Foscari, Venezia.* e-mail: fabio.arico@unive.it

Il termine bioraffineria abbraccia tutti i processi basati sulla biomassa che sono studiati come alternativi ai relativi processi/prodotti legati alla raffineria.¹ La biomassa è una risorsa molto attraente in quanto fonte di carbonio ampiamente diffusa e a basso costo che include proteine, acidi grassi, lipidi e carboidrati. Tra i componenti della biomassa, i carboidrati ne costituiscono il 75% e rappresentano i composti più promettenti e di maggiore interesse. Le molecole provenienti dalla digestione e frammentazione della biomassa possono essere – a loro volta –

funzionalizzate al fine di ottenere una vasta gamma di prodotti e sono per questo definite molecole piattaforma. Nel 2004, il Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti (DOE) ha pubblicato un elenco di molecole piattaforma derivate da risorse rinnovabili considerate di particolare interesse per lo sviluppo della bioraffineria.² Il D-sorbitolo, l'isosorbitolo e 2,5-idrossimetilfurfurale (HMF) occupano una posizione di rilievo in questa lista dal momento che incorporano tutte le caratteristiche

desiderate di una molecola piattaforma. Negli ultimi anni lo studio della reattività del sorbitolo con i dialchil carbonati ha permesso di mettere a punto una strategia sintetica green dell'isosorbide e della sua funzionalizzazione.³ Il dimetil carbonato si è inoltre dimostrato un ottimo solvente per la sintesi dell'HMF. Studi recenti sull'alchilazione del relativo composto ridotto 2,5-diidrossimetilfurano (BHMF) in condizioni blande hanno permesso la sintesi di una libreria di bis(alcoossi)furani (Figura 1).⁴ I derivati dell'isosorbitolo (dimetil isosorbitolo e bis(metossicarbonil)isosorbitolo) e dell'HMF (Bis(idrossimetil)furano, bis(alcoossimetil)furano) hanno numerose potenziali applicazioni come solventi green, monomeri per bioplastiche e additivi per carburanti.

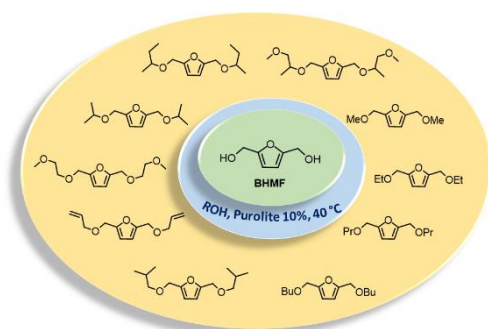


Figura 1

Riferimenti

1. R. J. Van Putten, J. C. van der Waal, et al. *Chem. Rev.* 2013, 113, 1499.
2. T. Werpy, G. Petersen. U.S. Department of Energy, 2004; Vol. I.
3. F. Aricò, A. S. Aldoshin, P. Tundo, *ChemSusChem* 2017, 10, 53; F. Aricò, P. Tundo, *Beilstein J. Org. Chem.* 2016, 12, 2256.
4. M. Musolino, J. Andraos, F. Aricò, *ChemistrySelect* 2018, 3, 2359; M. Musolino, M. J. Ginés-Molina, R. Moreno-Tost, F. Aricò, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019, asap article.

Aerobic oxidation of biomass-derived 5-(hydroxymethyl)furfural through heterogeneous NHC-catalysis

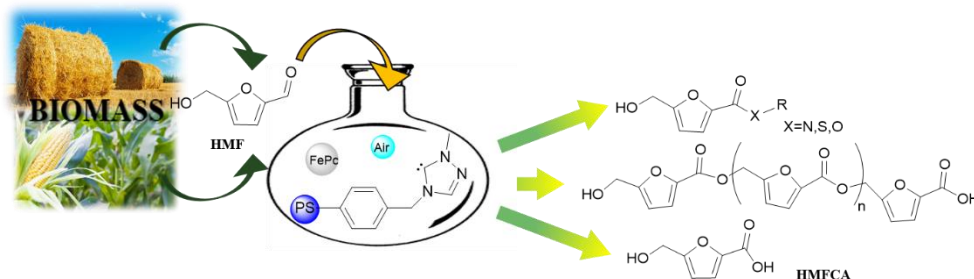
Arianna Brandolese^a, Daniele Ragno^a, Costanza Leonardi^a, Olga Bortolini^a, Alessandro Massi^a

^aDepartment of Chemical and Pharmaceutical Sciences, University of Ferrara, via L-Borsari 46, 44121 Ferrara, Italy.

e-mail: arianna.brandolese@unife.it

The biomass-derived 5-(hydroxymethyl)furfural (HMF) represents a promising platform chemical owing to its sustainability and functional groups availability for further transformations.¹

In the present work,² we propose the derivatization of HMF through heterogeneous NHC-oxidative catalysis. Aerobic oxidation conditions were optimized using a biomimetic strategy based on the use of iron phthalocyanine as electron transport mediator (ETM). HMF reactivity was investigated via two different synthetic routes: direct coupling and one-pot two-step process through a poly-HMF intermediate; both strategies allow efficient access to 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid (HMFCAs) and ester, amide, thioester derivatives. The disclosed one-pot two-step procedure involved sequential oxidative esterifications of HMF to afford a polyester oligomer having hydroxyl and carboxyl terminal groups, which in turn was hydrolyzed by a supported base (Ambersep 900 OH) to yield HMFCAs in 87% overall yield. The same strategy was adopted for the effective synthesis of ester and amide derivatives of HMFCAs by nucleophilic depolymerization of the oligomeric intermediate with methanol and butylamine, respectively. The utilization of the disclosed oxidative system for the direct conversion of furfural into their corresponding ester, amide and thioester derivatives is also reported.



Riferimenti

1. Caes, R.B.; Teixeira, R.E.; Knapp, K.G.; Raines, R.T., ACS Sustainable Chem.Eng, 2015, 3, 2591–2605; Dominguez de Maria, P.;Guajardo, N. ChemSusChem, 2017, 10, 4123 – 4134.
2. Brandolese, A.; Ragno, D.; Di Carmine, G.; Bernardi, T.; Bortolini, O.; Giovannini, P.P.; Pandoli, O.; Altomare, A.; Massi, A. Org. Biomol. Chem., 2018, 16, 8955-8964.

Catalizzatori idrosolubili contenenti il sale sodico dell'acido diidrotiottico come legante

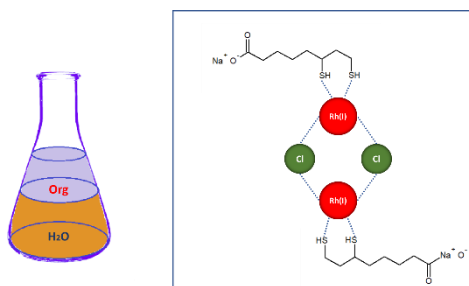
Stefano Paganelli,^a Chiara Buranello,^a Oreste Piccolo^b

^a Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, via Torino 155, 30172

Venezia Mestre, ^b SCSOP, via Bornò 5, 23896 Sirtori (LC),

e-mail Chiara Buranello: 847934@stud.unive.it

L'uso di specie catalitiche a base di metalli di transizione modificate con opportuni leganti idrosolubili consente di condurre reazioni in sistemi bifasici (acqua/solvente organico) così da permettere una semplice separazione e riciclo del catalizzatore. La nostra ricerca, improntata all'uso di leganti idrosolubili semplici e a basso costo, si è indirizzata da tempo verso l'utilizzo del sale sodico dell'acido diidrotiottico (DHTANa), forma ridotta dell'acido tiottico (TA) o acido α -lipoico, un composto facilmente reperibile ed economico. In uno studio preliminare erano state preparate soluzioni del precursore catalitico ottenute per reazione di $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ con DHTANa in H_2O in presenza di Na_2CO_3 in eccesso. Queste soluzioni, utilizzate tal quali, avevano mostrato alta attività e selettività in reazioni di idrogenazione e di idroformilazione.^{1,2}



Sulla base di questi risultati promettenti ci siamo riproposti di indagare meglio sia la struttura che l'attività del catalizzatore, estendendo la ricerca anche a derivati dell'iridio. Sono stati pertanto preparati complessi a base di Rh e di Ir partendo da $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ e $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, rispettivamente. In entrambi i casi si forma una specie idrosolubile, presumibilmente di struttura $[\text{M}(\text{DHTANa})\text{Cl}]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}$ o Ir) ed una specie, probabilmente di natura polimerica, solubile in acqua ma solo a pH alcalino. Tutte queste specie hanno mostrato una buona attività catalitica in ambiente bifasico acquoso sia nella riduzione di doppi legami carbonio-carbonio che di nitroderivati aromatici. Infine, nell'ottica di migliorare la sostenibilità del processo, stiamo valutando la possibilità di studiare la riduzione di TA a DHTA per via elettrochimica, evitando così l'uso del NaBH_4 , e di usare precursori metallici più economici.

Riferimenti

1. S. Paganelli, O. Piccolo, P. Pontini, R. Tassini, V.D. Rathod, *Catal. Today*, 247 (2015) 64-69.
2. V.D. Rathod, S. Paganelli, O. Piccolo, *Catal. Commun.*, 84 (2016) 52-55.

Design of Carbon Dots for Metal-free Photoredox Catalysis

Simone Cailotto,¹ Raffaello Mazzaro,³ Francesco Enrichi,^{2,3} Alberto Vomiero,^{2,3} Maurizio Selva,¹ Elti Cattaruzza,¹ Davide Cristofori,^{1,4} Emanuele Amadio,^{1*} Alvisè Perosa^{1*}

¹Department of Molecular Sciences and Nanosystems, Università Ca' Foscari Venezia, Via Torino 155, 30172 Venezia Mestre, Italy

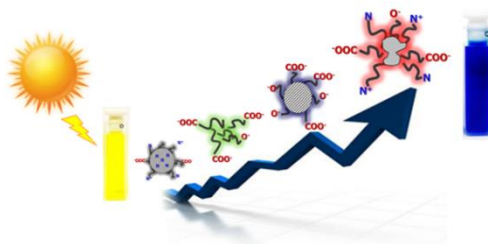
²Museo Storico della Fisica e Centro Studi e Ricerche "Enrico Fermi", Piazza del Viminale 1, 00184 Roma, Italy

³Division of Materials Science, Department of Engineering Sciences and Mathematics, Luleå University of Technology, 971 87 Luleå, Sweden

⁴Centro di microscopia elettronica "G. Stevanato", Via Torino 155b, 30172 Venezia-Mestre, Italy
e-mail: simone.cailotto@unive.it

The use of CDs for performing photocatalytic reaction is to date under-explored despite their unique light harvesting properties¹. Few works explored this reactivity but the relationship between structure-properties and reactivity was not yet investigated.^{2,3}

The photoreduction potential of a set of four different carbon dots (CDs) was investigated. First, the CDs were synthesized by using two different preparation methods – hydrothermal and pyrolytic – and two sets of reagents – neat citric acid and citric acid doped with diethylenetriamine. The hydrothermal syntheses yielded amorphous CDs, which were either non-doped (**a-CDs**) or nitrogen-doped (**a-N-CDs**); while the pyrolytic treatment afforded graphitic CDs, either non-doped (**g-CDs**) or nitrogen-doped (**g-N-CDs**). The morphology, structure and optical properties of the four different types of CDs revealed significant differences depending on the synthetic pathway. Next, the photocatalytic activities of the CDs were investigated as such, i.e. in the absence of any other redox mediators, on the model photoreduction reaction of methyl viologen (MV). The observed photocatalytic reaction rates: **a-N-CDs** ≥ **g-CDs** > **a-CDs** ≥ **g-N-CDs** were correlated to the presence/absence of fluorophores, to the graphitic core, and to quenching interactions between the two. The results indicate that nitrogen doping reverses photoredox reactivity between amorphous and graphitic CDs and that amorphous N-doped CDs are the most photoredox-active, a yet unknown fact that demonstrates the tunable potential of CDs for *ad hoc* applications.



Riferimenti

- Hutton, G. A. M.; Martindale, B. C. M.; Reisner, E. Carbon Dots as Photosensitisers for Solar-Driven Catalysis. *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46, 6111–6123.
- Martindale, B. C. M.; Hutton, G. A. M.; Caputo, C. A.; Reisner, E. Solar Hydrogen Production Using Carbon Quantum Dots and a Molecular Nickel Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 6018–6025.
- Rigodanza, F.; Dorđević, L.; Arcudi, F.; Prato, M. Customizing the Electrochemical Properties of Carbon Nanodots by Using Quinones in Bottom-up Synthesis. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018, 57, 5062–5067

Green extractions of wastes from the fruit preserves industry with supercritical CO₂

Carlotta Campalani, Emanuele Amadio, Maurizio Selva, Alvisè Perosa

Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, via Torino 155, 30172 Venezia,
Italy

e-mail: carlotta.campalani@unive.it

The aim of this research project is the development of cosmetic and nutraceutical formulations starting from waste of fruit preserving industry. Berries and currants peels and seeds contain significant amounts of fatty acids, terpenes and terpenoids [1]. These compounds are typically extracted via hydrothermal distillation and Soxhlet extraction [2], which are energy and solvent intensive processes. On the other hand supercritical CO₂ (scCO₂) is a cheap, abundant and sustainable medium suitable for biomass extraction. Some of the attractive features of scCO₂ include: selective extraction of apolar compounds, development of a safer, scalable process and reduce end product contamination [3]. In this work we developed the supercritical CO₂ extraction of berries' waste, derived from the fruit processing industry. A complete chromatographic characterization of the extracted oils will be performed prior to application in cosmetic and nutraceutical formulations.

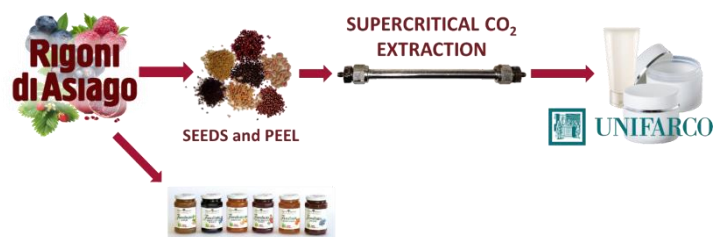


Fig.1. Project outline

Ringraziamenti

The research was supported by FSE funding (POR FSE 2014-2020-CUP H76C18000240005), in collaboration with two industries of the Veneto region (Italy): Rigoni di Asiago a fruit processing industry based in Asiago (VI) and Unifarco, a cosmetic and nutraceutical company based in Belluno (BL).

Riferimenti

- [1]. a) H. Kallio; B. Yang; P. Peippo, *J. Agric. Food Chem.*, **2002**, 50, 6136–6142; b) B.S. Bushman; B. Phillips; T. Isbell; B. Ou; J.M. Crane; S.J. Knapp, *J. Agric. Food Chem.*, **2004**, 52, 7982–7987; c) A.M. Barowska; A. Schieber; P. J. Kolodziejczyk, *Agric. Food Chem.*, **2009**, 57, 11528–11536; d) Y. Rui; W. Wenya; F. Rashid; L. Qing, *Int. J. of Food Prop.*, **2009**, 12, 774–779.
- [2]. a) J. C. Bada; M. León-Camacho; P. Copovi; L. Alonso, *Int. J. of Food Prop.*, **2014**, 17, 77-85; b) L. Laroze; B.E. Díaz-Reinoso; A. Moure; M.E. Zúñiga; H. Domínguez, *Eur. Food Res. Technol.*, **2010**, 231, 669-677.
- [3]. a) T. Wasilewski; A. Seweryn; T. Bujak, *Green Chem. Lett. Rev.*, **2016**, 9, 114-121; c) H. Basegmez; O. Imge; D. Povilaitis; V. Kitrytė; V. Kraujalienė; V. Šulniūtė; C. Alasalvar; P.R. Venskutonis, *J. Supercrit. Fluids*, **2017**, 124, 10-19.

Sintesi sostenibile e analisi tossicologica di nuovi solventi derivanti da biomassa lignocellulosica

¹Filippo Campana, ¹Valeria Trombettoni, ²Fabio Temussi, ³Antonietta Siciliano, ³Marco Guida,
¹Assunta Marrocchi, ¹Luigi Vaccaro

¹Laboratory of Green S. O. C., Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie, Università degli Sudi di Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123. Perugia, Italia

²Dipartimento di Scienze Chimiche, e ³Dipartimento di Biologia, Laboratorio di Ecotossicologia, Università degli Studi di Napoli Federico II - Complesso Universitario di Monte Sant'Angelo – Via Cintia, 21 – 80126 – Napoli, Italia

<http://www.dccb.unipg.it/greensoc>
filippo.campana91@gmail.com



La quasi totalità dei processi chimici oggi impiegati tanto in ambito accademico quanto industriale richiedono l'utilizzo di diverse tipologie di solventi, nella maggior parte dei casi derivanti dal petrolio che di norma presentano un'elevata tossicità.

Questi vengono largamente impiegati nell'industria chimica come mezzi di reazione ma anche, ed in volumi maggiori, nell'isolamento e nella purificazione dei prodotti di reazione.¹

Considerando i loro utilizzi, risulta evidente come la maggior parte dei rifiuti associati ad un processo chimico derivi proprio dalle grosse quantità di solventi impiegati.

Una soluzione alla minimizzazione di tali rifiuti sarebbe quella di evitare completamente il loro uso, sviluppando processi in assenza di solvente, strategia che però purtroppo non è sempre realizzabile. Un altro approccio possibile riguarda dunque l'identificazione e/o preparazione di solventi alternativi a quelli comunemente utilizzati, che siano economicamente sostenibili e caratterizzati da un basso grado di tossicità per la salute dell'uomo e per l'ambiente.²

In questo lavoro, presentiamo alcuni risultati ottenuti dal nostro gruppo di ricerca all'interno del progetto di "solvent-design" in cui vengono definite strategie sintetiche per la sintesi sostenibile e di nuovi solventi derivanti da biomassa lignocellulosica.

In particolare, in questa comunicazione verranno presentati i risultati ottenuti nella sintesi di carbonati di diversi tipi di alcool derivanti da biomassa usando il dimetil carbonato (DMC) ed uno studio preliminare volto all'identificazione del loro profilo tossicologico.³

Per questo progetto si ringrazia la Regione Umbria a valere sull'avviso pubblico "Umbria bo.R.do", finanziato dal P.O.R. Programma Operativo Regionale F.S.E. (Fondo Sociale Europeo) Umbria 2014-2020 Asse III "Istruzione e formazione" per il supporto finanziario

1. Gu, Y.; Jérôme, F. Bio-based solvents: an emerging generation of fluids for the design of eco-efficient processes in catalysis and organic chemistry. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 9550.

2. Kerton, F. M. *Alternative Solvents for Green Chemistry*, RSC Publishing: Cambridge, UK, 2009.

3. Tundo, P.; Musolino, M.; Aricò, F. The reactions of dimethyl carbonate and its derivatives. *Green chem*, **2018**, *20*, 28-85

Aerobic Catalytic Biomass Valorization: from simple models to lignin

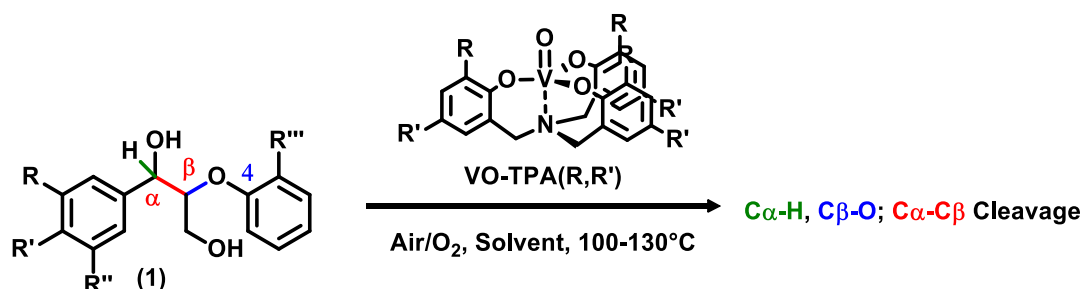
Davide Carraro, Emanuele Amadio, William Denis, Cristiano Zonta and Giulia Licini*

Department of Chemical Sciences, University of Padova, Italy

e-mail: davide.carraro.8@studenti.unipd.it

In recent years, valorization of non-food renewable carbon feedstocks has been gaining much more attention due to fossil fuels shortages (1). Among these alternative sources, lignin can be regarded as the most earth-abundant and cheapest natural source of aromatic compounds. All these factors contribute to make lignin valorization a very appealing process. However, despite its potential the production of fuels and chemicals, lignin remains the most poorly utilized lignocellulosic biomasses because of its complex polymeric structure, inert resistance to chemical reactivity and the lack of suitable conversion technologies. Therefore, selective lignin depolymerization to value-added aromatic products still remains a challenge (2). In particular, the development of robust catalysts that selectively target C-C bonds oxidative cleavage in lignin structure can be a key in overcoming the problem (3).

Recently, it emerged that V^V aminotriphenolate complexes (**VO-TPA(R,R')**) (4) are good candidates to achieve such ambitious goals in a very active and selective manner under rather mild reaction conditions (Figure 1).



In this communication, we therefore describe the catalytic activity of (**VO-TPA(R,R')**) in oxidative cleavage of lignin models, starting from simple diols and extending substrate complexity to models containing actual β -O-4 bonds (**1**). In particular, we will report results about the optimization of reaction conditions and the selectivity with respect to the kind of cleavage that such systems can undergo (specifically $\text{C}\alpha\text{-C}\beta$ vs $\text{C}\beta\text{-O}$ vs $\text{C}\alpha\text{-H}$).

References:

- 1: Rinaldi, R.; Jastrzebski, R.; Clough, M. T.; Ralph, J.; Kennema, M.; Bruijninx, P.; Weckhuysen, B. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 8164.
- 2: Zakzeski, J.; Bruijninx, P.; Jongerijs, A.L.; Weckhuysen, B. M. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3552.
- 3: Amadio, E.; Di Lorenzo, R.; Zonta, C.; Licini, G. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 301-302, 147. Hanson, K. S.; Baker, R. T. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 2037 and references therein.
- 4: E. Amadio, J. González-Fabra, D. Carraro, W. Denis, B. Gjoka, C. Zonta, K. Bartik, F. Cavani, S. Solmi, C. Bo, G. Licini, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, 360, 3286.

A technology platform based on enabling technologies to link lab research to industry

Giancarlo Cravotto,^a Francesco Mariatti,^a Giuliano Cavaglià,^b Massimo Secondo,^c Matteo Villa^d,
Jacopo Parolin^e and Giacomo Fissore^f.

^a*Dipartimento di Scienza e Tecnologia del Farmaco, University of Turin, Via P. Giuria 9, 10125 Turin, Italy;*

^b*K&E Srl, Via S. Marco 1, 10023 Pessione (TO) – Italy;* ^c*ANDRITZ, Via C. Ravizza, 58, 20149 Milan, Italy;*

^d*Hydro Air Research Italia Srl, Strada Provinciale 181 n°11, 26833 Merlino (LO), Italy;* ^e*Tecnoimpianti Water Treatment Srl, Via S. D'acquisto 16/B, Pozzuolo M.na, 20060 Milan, Italy;* ^f*Giemme s.r.l., Piazza Arpino 3/C, Bra (CN) 12042, Italy.*

e-mail: giancarlo.cravotto@unito.it;

In the last two decades new green enabling technologies opened the doors to environmental friendly processes with a benign impact to human life and the planet. Theoretical studies and experimental evaluations carried out by several authors have underlined the most promising and scalable innovative techniques for chemical process intensification. In this context, acoustic and hydrodynamic cavitation, microwaves irradiation, mechanochemical activation and a number of flow hybrid reactors could find relevant applications from lab to semi-industrial scale. Despite convincing scientific evidence to support it, the scale-up and further industrialization of new processes is generally troublesome, while industrial set-up requires long periods of study and optimization, even in the most promising of cases. The main reason for this is the large gap that exists between research laboratories and industrial plants. In order to help bridge the gap between academy and large-scale production, we established in our department a “Green Technologies Development Platform”, made up of a series of multifunctional laboratories that are equipped with non-conventional pilot reactors developed in direct collaboration with partner companies which brings together research, R&D and production expertise. The reproduction of laboratory, gram-scale data in pilot, kilogram-scale reactors was a challenging project. This strategy enabled to optimize heat and mass transfer data in synthetic and extraction processes. In this context our team that includes organic and industrial chemists, experts in catalysis and chemical process engineers, followed multifaceted strategies to design highly efficient green chemical processes well suited for the industrialization. Few relevant case studies will be described¹⁻³.

Riferimenti

1. Barge, A.; Baricco, F.; Cravotto, G.; Fretta, R.; Lattuada, L. Mechanochemical synthesis of radiographic agents intermediates. PCT Int. (2018), WO 2018104228.
2. Zanichelli, A.; Tamburello, D.; Jicsinszky, L.; Cravotto, G. *et al.* A process to remove bad smell and odours from plastic materials using cyclic oligomeric carbohydrates. PCT Int. (2018), WO 2018047205.
3. Cravotto, G.; Bonrath, W.; Medlock, J.; Boretto, E.; Wu, Z. Process for preparation of Pd-on-ceria and Pd-on-boehmite catalytic systems for selective hydrogenation of triple bonds. PCT Int. (2015), WO 2015044410 and PCT Int. (2015), WO 2015044411.

Approccio “green” per l'estrazione degli acidi clorogenici dal fondo esausto del caffè: solventi eutettici profondi

Susanna Della Posta,^a Laura De Gara,^a Luigi Mondello,^b Chiara Fanali ^a

^a *Università Campus Bio-Medico di Roma, Rome, Italy,* ^b *Department of Chemical, Biological, Pharmaceutical and Environmental Sciences, University of Messina, Messina, Italy.* e-mail: s.dellaposta@unicampus.it

Il caffè rappresenta una delle bevande maggiormente consumata al mondo e per tale motivo la produzione dello stesso genera un quantitativo abbondante del suo sotto-prodotto, il fondo esausto del caffè, all'interno del quale sono stati riscontrati i medesimi acidi clorogenici (ACG) caratterizzanti i semi di caffè verde (acidi caffeoilchinici, acidi dicaffeoilchinici, acidi feruloilchinici e acidi p-cumanilochinici). Tali ACG vengono generalmente estratti dal fondo esausto del caffè mediante applicazione di miscele acquose di solventi organici come solventi estrattivi [1]. Con l'obiettivo di sostituire i solventi tossici, si sta volgendo sempre di più l'attenzione alla ricerca di solventi eco-sostenibili, tra questi stanno suscitando un forte interesse i solventi eutettici profondi (DES). I DESs sono solventi green non tossici, a basso costo e facili da preparare. Consistono in una miscela di due composti, di cui uno agisce da accettore di legame idrogeno, generalmente un sale quaternario come il cloruro di colina e uno agisce da donatore di legame idrogeno, come carboidrati, alcoli o acidi organici. Se i costituenti del DESs sono entrambi metaboliti primari viene denominato solventi eutettici profondi naturali (NADES) [2]. In letteratura sono presenti pochi lavori riguardanti l'applicazione dei solventi eutettici profondi per l'estrazione degli acidi clorogenici dal fondo esausto del caffè. Per la prima volta Eun Yoo et al. ha eseguito un'ottimizzazione della metodica estrattiva selezionando il DES 1,6-esandiolo:cloruro di colina, come il più efficiente [3]. Syakfanaya AM et al, ha testato sei tipi di NADES, betaina: sorbitolo (0.5: 1.2; 1: 1.2; 2: 1.2) e betaina: sorbitolo: urea (0.5: 1.2: 1; 1: 1.2: 1; 2: 1.2 : 1) ottenendo il risultato ottimale mediante applicazione del NADES con la composizione di betaina: sorbitolo 1: 1.2. L'ottimizzazione di tale tecnica estrattiva ha comportato lo studio della quantità di acqua da aggiungere al DES ed è stato riscontrato che all'aumentare del quantitativo di acqua addizionato, aumentavano gli acidi clorogenici estratti [4]. L'obiettivo di questo studio è stato quello di ottimizzare e validare un metodo di analisi mediante cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC) accoppiata a rivelatore a serie di fotodiodi (PDA) e spettrometria di massa (MS) per l'analisi di acidi clorogenici dal fondo esausto del caffè, utilizzando un approccio di estrazione “green”, basato sull'utilizzo dei DESs. I risultati ottenuti mediante estrazione con DESs sono stati confrontati anche con quelli ottenuti utilizzando un solvente organico per l'estrazione. La maggior parte dei DESs testati includevano, come molecola accettore di legame idrogeno, il cloruro di colina, mentre la molecola donatrice di legame idrogeno era un carboidrato, un acido organico o un alcol. Per valutare la capacità di estrazione dei vari DESs, i principali acidi clorogenici che caratterizzano il caffè sono stati identificati e quantificati considerando il confronto con i tempi di ritenzione delle molecole standard, i dati sugli spettri UV, gli spettri MS e i dati disponibili in letteratura. Nella figura 1 è riportato, come esempio, un cromatogramma HPLC-PDA con la separazione acidi clorogenici ($\lambda = 325$ nm) estratti dal fondo del caffè esausto tramite estrazione convenzionale con solventi organici. L'ottimizzazione del metodo di estrazione ha comportato lo studio della quantità di acqua da aggiungere al DES per ridurre la viscosità

e la valutazione del rapporto ottimale quantità di campione e volume di solvente estrattivo. L'utilizzo dei DES è risultato essere efficiente per l'estrazione degli acidi clorogenici dal fondo esausto del caffè e migliore a confronto con la tecnica di estrazione convenzionale. Il metodo ottimizzato è stato validato, usando sette molecole standard degli acidi clorogenici più caratteristici del caffè, studiando il limite di rilevazione, il limite di quantificazione, la precisione del tempo di ritenzione intra-day e inter-day e il range di linearità.

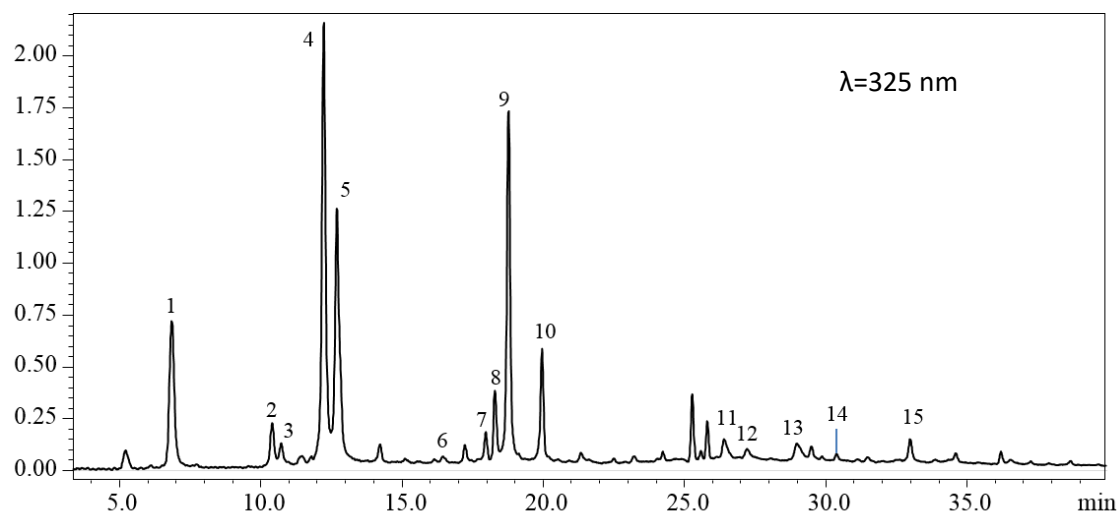


Figura 1: Cromatogramma HPLC-PDA degli acidi clorogenici estratti mediante tecnica convenzionale dal fondo esausto del caffè. Acido 3-O-caffeoilchinico (1); Acido caffeoilepi-chinico (2); Acido caffeoilepi-chinico (3); Acido 5-O-caffeoilchinico (4); Acido 4-O-caffeoilchinico (5); Acido 5-p-cumaroilchinico (6); Lattone acido caffeoilchinico (7); Acido 4-O-feruloilchinico (8); Acido 3-O-feruloilchinico (9); Lattone acido caffeoilchinico (10); Acido 1,4-dicaffeoilchinico (11); Acido 3,5-dicaffeoilchinico (12); Acido 4,5-dicaffeoilchinico (13); Acido caffeoilferuloilchinico; (14); Acido caffeoilferuloilchinico (15).

Riferimenti

1. Monente, C., Ludwig, I. A., Irigoyen, A., De Peña, M.-P., & Cid, C.n., 2015, 4327–4334
2. Daia Y., Van Spronsenb J., Witkampb G.J., Verpoortea R., Choia Y.H, 2013, 61-68
3. Yoo D.E., Jeong K.M., Han S.Y., Kim E.M., Jin Y., Lee J., 2018, 357-364
4. Syakfanaya A.M., Saputri F.C., Munim A., 2019, 267-271

Aqueous Alternatives for the C-C Oxidative Cleavage of Vicinal Diols Using Vanadium Triphenolamines

William Denis,^{a,b} Davide Carraro,^a Kristin Bartik,^b and Giulia Licini^a

^a Department of Chemical Sciences, University of Padova, Italy

^b EMNS, École polytechnique, Université libre de Bruxelles, Belgium

e-mail: williamlaurentm.denis@studenti.unipd.it

In recent years, vanadium complexes have been found to be strong candidates for the cleavage of vicinal diols and α -hydroxy-ethers¹. Vanadium triphenolamines figure among the top performing complexes due to their selectivity for the oxidative C-C cleavage and high reactivity combined to a low degree of overoxidation². Concerned with the safety and environmental impact of typical solvents like toluene/xylenes, we decided to explore aqueous alternatives. Different solutions to transfer the hydrophobic complexes to water were considered and the use of micelles (Figure 1) emerged as the best method. Micelles, amphiphilic surfactant aggregates, offer the possibility to solubilize organometallic complexes in their core without requiring any catalyst modifications. The crucial choice of surfactant, reaction conditions and substrate scope were studied. To assess the potential of micellar media as alternative Green solvents, we studied the possibility to recycle the micellar phase and the possibility to scale up the system.

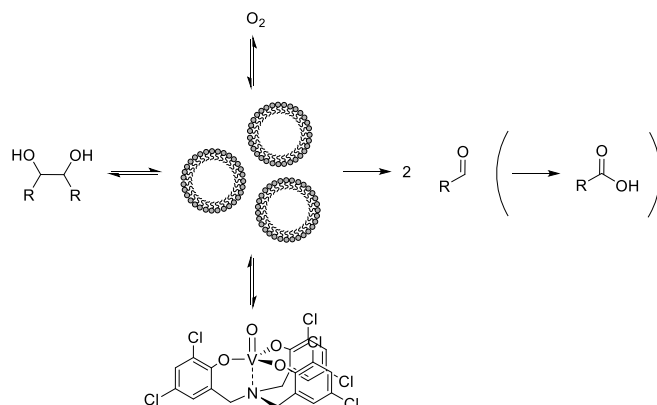


Figure 1: Micellar aerobic oxidative cleavage of vicinal diols with VO-TPA(Cl,Cl)

We kindly acknowledge funding received from Fondazione CARIPARO

References

1. Amadio, E.; Di Lorenzo, R.; Zonta, C.; Licini, G. *Coord. Chem. Rev.* 2015, 301-302, 147-162; Hanson, K. S.; Baker, R. T. *Acc. Chem. Res.* 2015, 48, 2037-2048
2. Amadio, E., González-Fabra, J., Carraro, D., Denis, W., Gjoka, B., Zonta, C., Bartik, K., Cavani, F., Solmi, S., Bo, C. and Licini, G. *Adv. Synth. Catal.* 2018, 360, 3286

Valorizzazione di biomasse algali

Donatella Giomi, Antonella Salvini, Alberto Brandi, Mario Tredici, Liliana Rodolfi

Centro di Competenza VALORE, Dipartimento di Chimica “Ugo Schiff”, Università degli Studi di Firenze, via della Lastruccia 3-13, 50019 Sesto Fiorentino (FI), Italia - donatella.giomi@unifi.it

Lo sviluppo della Bioeconomia in termini di sostenibilità e circolarità è un tema di grande attualità la cui realizzazione si basa su una scelta oculata delle materie prime. Le biomasse, intese come risorse biologiche rinnovabili, sono materiali di fondamentale importanza e un interesse crescente è rivolto alle biomasse algali, in particolare microalghe, la cui coltivazione richiede un minimo apporto di nutrienti e può essere facilmente realizzata in zone lacustri o di mare non adibite a coltivazioni a scopo alimentare. La valorizzazione della microalga richiede la messa a punto di processi per la separazione e caratterizzazione delle diverse componenti, le cui quantità relative dipendono sia dalla specie di microalga che dalla modalità di coltivazione.

Presso il Centro di Competenza VALORE dell'Università di Firenze è stata studiata la valorizzazione della microalga *Nannochloropsis Oceanica* fornita dallo Spin Off “Fotosintetica & Microbiologica”, coltivata in modi diversi allo scopo di modulare quantità e qualità dei diversi componenti presenti. Una microalga coltivata in carenza di azoto, dirotta la produzione di proteine verso quella di lipidi e carboidrati ed ha una parete cellulare più debole rispetto ad una microalga coltivata senza indurre nessun tipo di stress chimico-fisico. Per estrarre i diversi componenti dalla microalga magra (coltivata in condizioni normali) e grassa (coltivata in condizioni di azoto deficienza) è stato necessario mettere a punto un opportuno protocollo di lavorazione che ha permesso principalmente l'estrazione e la caratterizzazione delle frazioni saccaridiche e lipidiche. Sulla componente lipidica sono state messe a punto procedure di separazione e trasformazione per ottenere biodiesel (BD) e acidi grassi omega-3 mentre i carboidrati o loro derivati sono stati trasformati in composti di interesse industriale ad alto valore aggiunto. Una miscela di metil esteri degli acidi grassi è stata ottenuta con una conversione del 95% utilizzando una procedura sintetica precedentemente messa a punto per la produzione di BD da altre biomasse.¹⁻³

Ringraziamenti

Si ringrazia la Fondazione Ente Cassa di Risparmio di Firenze e la Regione Toscana per il finanziamento della ricerca.

Riferimenti

1. Brandi, A.; Salvini, A.; Cipriani, G.; Giomi, D.; Bartolozzi, G. Process for the production of biodiesel by transesterification of triglycerides, WO 2011023712 A1, 2011.
2. Salvini, A.; Giomi, D.; Cipriani, G.; Bartolozzi, G.; Alfini, R.; Brandi, A. RSC Adv. 2012, 2, 4864-4868.
3. Malavolti, M.; Brandi, A.; Salvini, A.; Giomi, D. RSC Adv. 2015, 5, 77341-77347.

B-PLAS, il processo termochimico-biologico per la produzione di poliidrossialcanoati da fanghi di depurazione

Alisar Kiwan^a, Eleonora Torricelli^a, Chiara Samorì^{a,b}, Daniele Pirini^a, Paola Galletti^{a,b}, Cristian Torri^{a,b}

^a *Dipartimento di Chimica “Giacomo Ciamician”, Università di Bologna, via Selmi 2, Bologna, Italia;*

^b *CIRI-FRAME, Università di Bologna, via S’Alberto 163, Ravenna, Italia; alisar.kiwan3@unibo.it*

Il trattamento delle acque reflue è associato alla produzione di un grande quantitativo di fanghi di depurazione che richiede una gestione ambientale adeguata prima dello smaltimento finale. Nel 2017, il quantitativo di fanghi prodotti dai 27 membri dell’Unione Europea è stato di 20 Mton (1). Attualmente, il fango può essere smaltito in discarica (17%), inviato ad incenerimento (27%) o con spandimento sul terreno (56%) con costi variabili stimati tra 5 – 120 €/t_{umida}.

L’idea del progetto B-PLAS DEMO (finanziato da EIT-Climate KIC) è quella di convertire il fango da un costo ad un vantaggio, valorizzandone il contenuto di carbonio per la produzione di poliidrossialcanoati (PHA). I PHA sono polimeri biodegradabili ad alto valore aggiunto con un prezzo di mercato dai 5 ai 6 €/Kg (2).

B-PLAS intende sviluppare un approccio integrato che accoppia un pretrattamento del fango attraverso carbonizzazione idrotermale (HTC) ed una fermentazione batterica (sia anaerobica che aerobica), per l’ottenimento di PHA. HTC (150, 200 e 250°C per 60 min.) aumenta di 10 volte la domanda chimica di ossigeno (COD) del fango di depurazione, permettendo di sequestrare il 44 – 54 % del COD in una fase acquosa (HTC_{fa}) ricca di piccole molecole organiche fermentabili. Poiché HTC a 200°C per 60 min. ha mostrato le rese maggiori di COD, lo slurry (sia HTC_{fa} che idrochar) è stato usato per i test di fermentazione anaerobica. La fermentazione è stata condotta per 43 giorni in termofilia in un reattore semi-continuo capace di convertire il 20% del COD di HTC_{fa} in acidi grassi volatili (VFA) con una composizione media di 53% acido acetico, 21% acido propionico, 10% acido isobutirrico, 3% acido butirrico e 13% acido isovalerico. Successivamente, la soluzione di VFA è stata trasferita ad un sequencing batch reactor (SBR), un prototipo semi-industriale di 500 L. Il sistema è stato inoculato con un fango attivo a colture microbiche miste (MMC) derivante da un impianto di depurazione municipale in grado di produrre 2 Kg di PHA al giorno. Le MMC sono state alimentate con una soluzione di VFA e nutrienti. Durante il periodo di adattamento, la lunghezza e i cicli dell’SBR erano di 12 ore fino a che non si è osservato un accumulo significativo di PHA. I cicli sono stati ridotti fino a 4h al fine di massimizzare la resa di PHA e l’adattamento delle MMC. All’inizio di ogni ciclo, sono stati aggiunti 100 L di soluzione arricchita di VFA e nutrienti e 100 L di fango batterico è stato scaricato nel reattore di accumulo (AR, 100 L). Infine, la biomassa batterica è stata raccolta attraverso filtrazione e le rese di PHA sono state valutate attraverso termolisi a bassa temperatura (3).



Figura 1: Il processo integrato B-PLAS DEMO accoppia trattamenti termochimici e fermentazioni microbiche per la produzione di PHA

Riferimenti:

1. Eurostat 2017.
2. Kourmentza, C; Plácido, J; Venetsaneas, N.; Burniol-Figols, A.; Varrone, C.; Gavala, H. N.; Reis, M.A.M. *Bioengineering*. 2017, 4, 55.
3. Abbondanzi F., Biscaro G., Carvalho G., Favaro L., Lemos P., Paglione M., Samorì C., Torri C., *New Biotechnology*, 2017, 39, 29-35

Polarclean as a Sustainable Reaction Medium for the Waste Minimized Synthesis of Heterocyclic Compounds

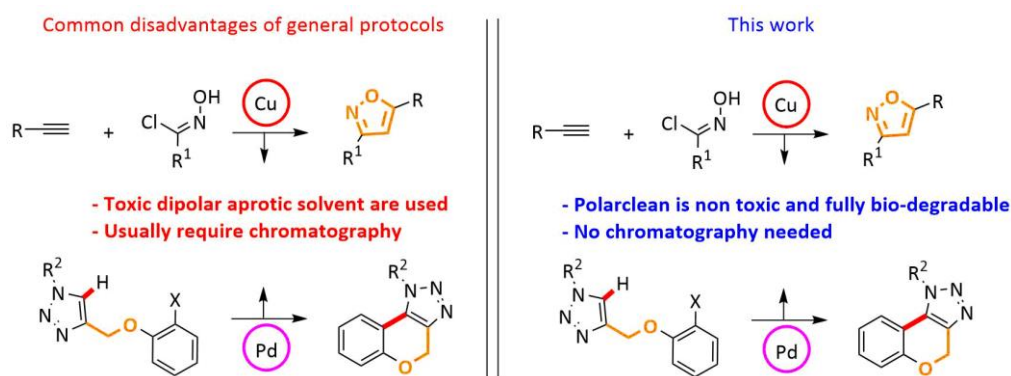
Lorenzo Luciani, Francesco Ferlin, Oriana Piermatti, Stefano Santoro and Luigi Vaccaro

Laboratory of Green Synthetic Organic Chemistry, Università di Perugia,
Via Elce di Sotto, 8 – Perugia; <http://www.dccb.unipg.it/greensoc>.
e-mail: lorenzo.luciani@hotmail.it

It is known that solvents accounts for the largest part of the waste generated in chemical productions.¹ From a long time our research group has been involved in the development of new sustainable synthetic methodologies, characterized for example by the use of clean alternative reaction media, and heterogeneous catalysts, which allow an easier purification of the reaction mixture and therefore the minimization of waste associated with organic synthesis.²

Looking for novel green reaction media, we reasoned that Rhodiasolv® Polarclean could be used as a substitute for commonly employed polar solvents in organic reactions^[3]. Polarclean, whose principal component is methyl-5-(dimethylamino)-2-methyl-5-oxopentanoate, is commercially available and finds application as a solvent or co-solvent and crystal growth inhibitor in agrochemical formulations. It is industrially produced in a low carbon footprint process from methyleneglutarodinitrile (MDN), a by-product of Nylon 66 manufacturing, otherwise needed to be disposed.³

Herein we report the use of Rhodiasolv© Polarclean as a novel polar aprotic solvent for the synthesis of decorated heterocycles via dipolar cycloaddition (isooxazoles) or intramolecular C–H functionalization processes (benzo-fused chromenes). The use of Polarclean allowed to isolate the final products in good yields by simple solid filtration or liquid-liquid phase separation, avoiding the need for chromatographic purification. Moreover, since in the synthesis of benzo-fused chromenes, the metal catalyst is retained in Polarclean, the catalyst/reaction medium can be easily reused for consecutive reaction runs, without any apparent loss in efficiency. This methodology is associated with a limited waste production. These results extend the applicability of Polarclean as a promising reaction medium for the replacement of toxic petrol-based solvent.



Scheme 1. Features of current work.

1. C. Jimenez-Gonzalez, C. S. Ponder, Q. B. Broxterman and J. B. Manley, *Org. Process Res. Dev.*, **2011**, 15, 912–917.
2. S. Santoro, F. Ferlin, L. Luciani, L. Ackermann and L. Vaccaro, *Green Chem.*, **2017**, 19, 1601–1612;
3. http://www.rscspecialtychemicals.org.uk/docs/rsc-symposium/Sustainable-Solvents-Products-and-Process-Innovations_Thierry-Vidal_-RSC-Symposium-2012.pdf (accessed September 2017).

Nuovi catalizzatori eterogenei a basso contenuto di metallo

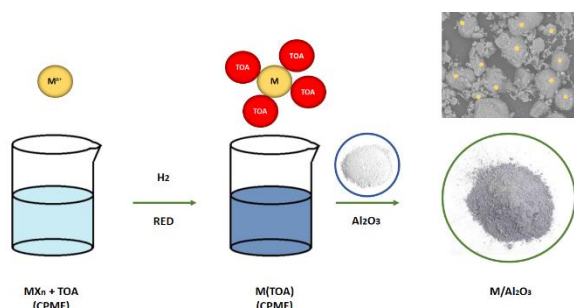
Stefano Paganelli, ^a Nicolò Pajer, ^a Oreste Piccolo ^b

^a Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, via Torino 155, 30172

Venezia Mestre, ^b SCSOP, via Bornò 5, 23896 Sirtori (LC).

e-mail Nicolò Pajer: 854806@stud.unive.it

I catalizzatori metallici supportati, in cui piccole quantità di centri metallici cataliticamente attivi sono dispersi sulla superficie di un solido poroso, sono di grande importanza economica in ambito industriale. Recentemente abbiamo preparato nuovi catalizzatori eterogenei a basso contenuto di metallo a base di Pd, Ni e Ru, in particolare [0,3% Pd/Al₂O₃], [0,3% Ni/Al₂O₃] e [0,3% Ru/Al₂O₃]. Questi catalizzatori sono stati preparati partendo da sali metallici quali cloruri o nitrati, impiegando una procedura da noi sviluppata ed ottimizzata. Nel caso del composto a base di Pd, per esempio, il palladio cloruro è stato ridotto con idrogeno in presenza di triottilammina (TOA), in un solvente organico anidro (THF o CPME). Successivamente, l'impregnazione sul supporto solido delle particelle metalliche ottenute è stata possibile aggiungendo la miscela in esame alla γ -allumina, dispersa nello stesso solvente organico anidro scelto, sotto atmosfera di idrogeno. Il catalizzatore è stato poi filtrato, seccato sotto vuoto a temperatura ambiente e usato tal quale senza alcun trattamento di calcinazione, rappresentando questo un grosso vantaggio rispetto ai metodi tradizionali. Il catalizzatore è stabile e può essere conservato per mesi in assenza di umidità. Le particelle di metallo formate rimangono distanti le une dalle altre grazie alla TOA che, causando un ingombro sterico notevole, non permette il fenomeno della sinterizzazione bensì favorisce la distribuzione e deposizione omogenea di tali nanoparticelle sul supporto solido.



Questi catalizzatori, nonostante il loro basso contenuto di metallo, si sono mostrati molto attivi in reazioni di ossidazione di alcoli alle corrispondenti aldeidi e di idrogenazione di doppi e tripli legami carbonio-carbonio e di nitroderivati aromatici.

B-PLAS DEMO: pertrazione di acidi grassi volatili (VFA) attraverso l'uso di una membrana liquida a base di biodiesel ed ammine lipofile

Daniele Pirini^{a*}, Paola Galletti^{a,b}, Alisar Kiwan^a, Eleonora Torricelli^a, Chiara Samorì^{a,b}, Cristian Torri^{a,b}

^a Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician", Università di Bologna, via Selmi 2, Bologna,

^b CIRI-FRAME, Università di Bologna, via S'Alberto 163

*e-mail: daniele.pirini2@unibo.it

Il progetto B-PLAS DEMO (finanziato da EIT-climate KIC) punta allo sfruttamento del potenziale chimico dei fanghi derivanti dal trattamento delle acque reflue, per produrre poliidrossialcanoati (PHAs). Il progetto B-PLAS DEMO sfrutta nella fase iniziale una carbonizzazione idrotermale (HTC) dei fanghi da acque reflue, seguita da una sequenza di processi biochimici: i) fermentazione acidogenica dei derivati dell'HTC per la produzione di VFA, ii) pertrazione dei VFA e iii) conversione aerobica dei VFA in poliidrossialcanoati attraverso l'uso di culture microbiche miste (MMC). Dunque la pertrazione dei VFA da brodi di fermentazione diluiti ad un medium aerobico debolmente alcalino è un passaggio fondamentale per lo sviluppo di un ciclo chiuso per il quale i VFA prodotti da colture anaerobiche vengono usati per produrre PHA. L'impiego di nuove membrane liquide (LMs) basate su miscele di biodiesel ed ammine lipofile è stato testato per questo scopo. Il rendimento di ogni LM è stato testato attraverso un test di distribuzione dei VFA ed esperimenti cinetici sulla pertrazione. Il trasferimento di VFAs dalla LM alla soluzione ricevente è stato il passaggio limitante del processo e la miglior LM è stata quella composta da biodiesel da olio di palma e 10% di n-triottilammina. La biocompatibilità della LM sviluppata nei confronti di batteri anaerobici è stata confermata attraverso test di fermentazione acidogenica della durata di 15 giorni. La LM a base di triottilammina e biodiesel è stata infine testata in un modulo progettato ad hoc per ottenere una pertrazione continua di VFA (Figura 1), da brodi acidogenici derivanti dalla fermentazione HTC, alle colture aerobiche per la produzione di PHA.¹

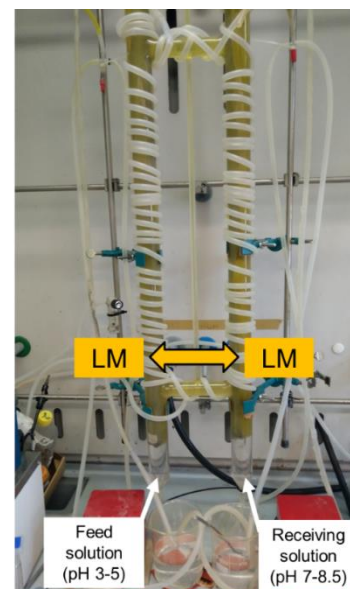
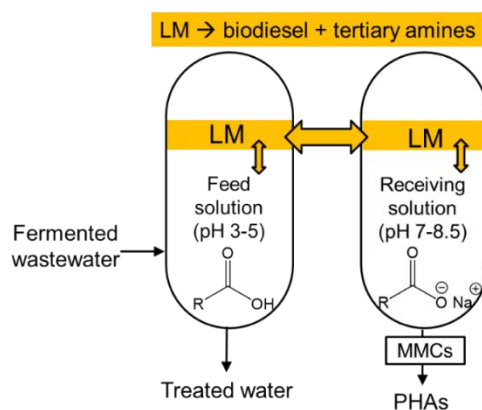


Figura 1: rappresentazione schematica del sistema di pertrazione

Riferimenti

1. C. Torri, C. Samorì, V.Ajao, S. Baraldi, P. Galletti, E. Tagliavini, *Chem. Eng. J.* 366 (2019) 254–263

Valorizzazione chimica di carboidrati derivanti da biomassa: lattoni degli acidi aldarici come intermedi chiave per l'ottenimento di prodotti sostenibili

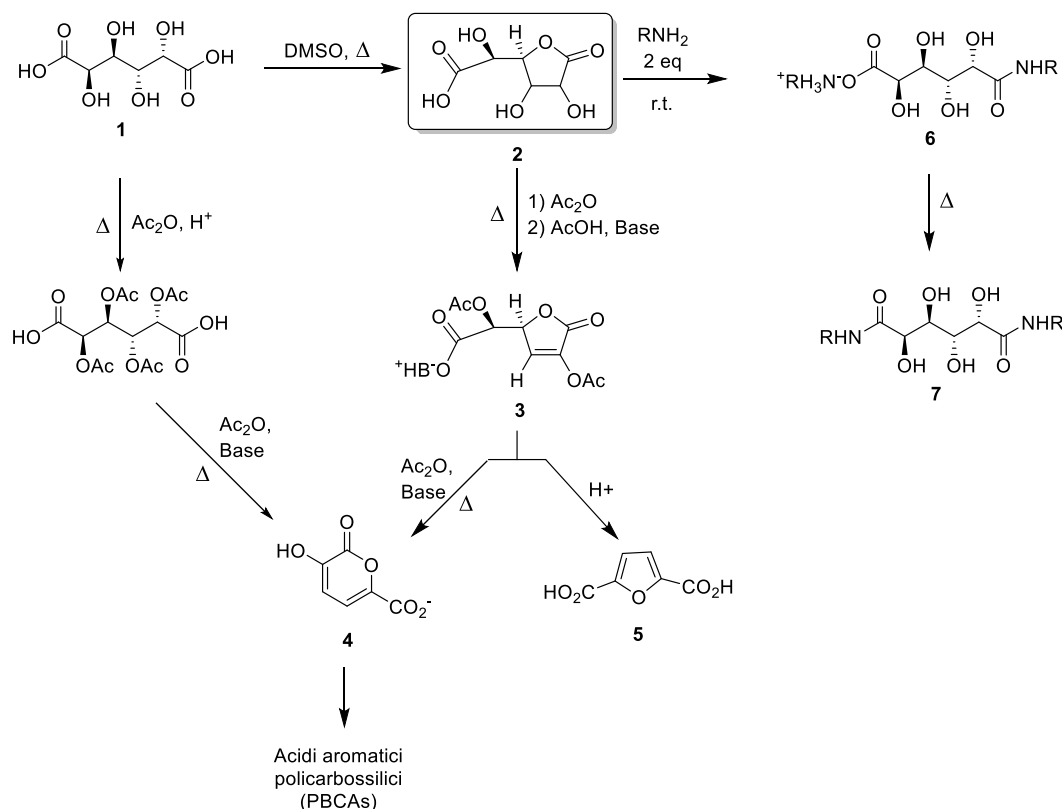
Grazia Isa Carla Righetti^{a,b}, Jiemeng Li^a, Gabriella Leonardi^a, Ada Truscello^a, Cristian Gambarotti^a, Roberto Sebastiano^a, Attilio Citterio^a

^aDipartimento di Chimica, Materiali ed Ingegneria Chimica, Politecnico di Milano, Via Mancinelli 7, 20131 Milano

^be-mail: graziaisacarla.righetti@polimi.it

Gli acidi aldarici sono composti chimici disponibili in natura e facilmente recuperabili dalla lavorazione di biomasse o dalla fermentazione di metaboliti primari. L'investigazione della loro reattività chimica e biochimica risulta pertanto importante al fine di trovare una via di accesso per l'ottenimento di composti chimici e materiali di derivazione biologica¹.

Le forme lattioniche di questi derivati zuccherini sono state, finora, investigate solo superficialmente in questa direzione²; lo scopo di questo lavoro è quello di evidenziare la potenzialità del lattone dell'acido mucico (**1**, scelto come composto modello di questa classe di molecole) come intermedio chiave per la sintesi di derivati polifunzionali ad alto valore sintetico.



Schema 1: Ruolo chiave dell'intermedio lattionico nella sintesi di prodotti sostenibili

Nello schema sono riportati alcuni esempi dei composti di maggior importanza ottenuti a partire dal lattone dell'acido mucico; a tal proposito risulta rilevante sottolineare l'ottenimento dei composti indicati in condizioni blande ed elevate rese. In particolare vengono riportate la sintesi del galattaro-lattone (**2**) e la sua conversione a lattone monoeliminato (**3**), pironi (**4**), ad acido 2,5-furandicarbossilico (**5**), a monosali-monoammidi (**6**) e diammidi (**7**).

Riferimenti

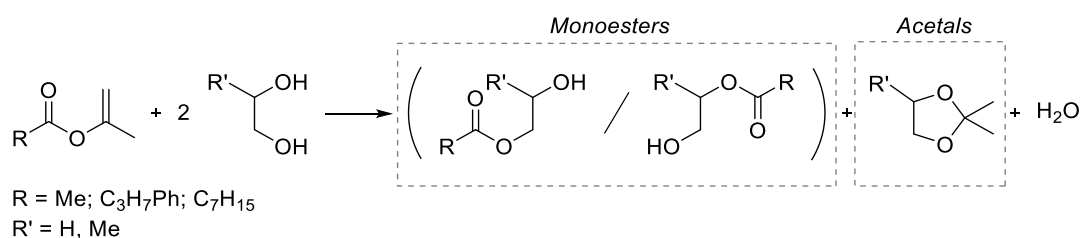
1. T. Mehtiö, et al., *Critical Reviews in Biotechnology* **2016**, 36(5) 904-916
2. D. A. Thomas, et al., *Separation Science and Technology* 2018, 53(6), 903-909

Acid-Catalyzed Reactions between Isopropenyl Esters and Renewable Diols. A Total Carbon Economy Transesterification/Acetalization Tandem Sequence from Batch to Continuous Flow

Davide Rigo, Giulia Fiorani, Alvise Perosa, Maurizio Selva*

Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, Via Torino, 155 – 30172 – Venezia Mestre, Italy; email: davide.rigo@unive.it

A new tandem sequence has been developed for the catalytic upgrading of renewable diols with non-toxic enol esters (EEs). The reaction between 1,2-diols, such as propylene glycol (PG) and ethylene glycol (EG), with isopropenyl esters (iPEs) was studied (Scheme 1).



Scheme 1. Tandem transesterification/acetalization between 1,2-diols and iPEs.

When performing the reaction between isopropenyl acetate (iPAc) and PG, fine tuning of temperature, solvent, reactants ratio and concentration, allowed control of the two consecutive reaction steps, comprising an initial irreversible PG mono-transesterification, releasing acetone which was quantitatively exploited in a second acetalization process. Both steps were activated by Amberlyst-15 as a heterogeneous catalyst. The overall protocol was characterized by a 100% carbon efficiency affording water as the sole by-product. The reaction scope was extended to higher iPEs homologues (isopropenyl- octanoate and phenylbutyrate) with similar results. The tandem sequence was successfully transferred to continuous-flow (CF) mode with multiple advantages. For instance, heterogeneous Amberlyst-15 could be virtually reused indefinitely without loss of performance. As an example, the CF-reaction between PG and iPAc could be carried out at $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ and atmospheric pressure with a (non-optimised) productivity up to $9.7\text{ mmol}/(\text{g}_{\text{cat}}\text{ h})$. Additionally, after CF-experiments, the reaction solvent (THF or CPME) was quantitatively recovered. When performing the tandem sequence starting from EG, a lower selectivity was observed. Regardless of the reactant iPE and operating conditions, transesterification products (mono- and di-esters) were always predominant over the acetal compound.

Valorizzazione di fondi di caffè attraverso la conversione in carbone attivo

Egle Rosson^{a*}, Paolo Sgarbossa^a, Roberta Bertani^a, Mirto Mozzon^a, Sara Bogialli^b, Federico Venturino^b, Elisa Moretti^c, Aldo Talon^c, Sara Carturan^d, Pellegrino Conte^e, Ana Paula da Costa Ribeiro^f

^aDipartimento di Ingegneria Industriale, UNIPD, via F. Marzolo 9, 35131 Padova. ^bDipartimento di Scienze Chimiche, UNIPD, via F. Marzolo 1, 35131 Padova. ^cDipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, UNIVE, via Torino 155, 30172 Venezia Mestre. ^dDipartimento di Fisica e Astronomia, UNIPD, via Marzolo 8, 35131 Padova. ^eDipartimento di Scienze Agrarie, Alimentari e Forestali, UNIPA, via delle Scienze 4, 90128 Palermo. ^fCentro de Quimica Estrutural, Instituto Superior Tecnico, Av. Rovisco Pais 1, 1049-001 Lisbona.

*e-mail: egle.rosson@phd.unipd.it

Il carbone attivo (CA) è un materiale poroso utilizzato in molti settori industriali, per l'adsorbimento di sostanze in fase liquida/gassosa, nei processi di decolorazione e purificazione, negli accumulatori elettrochimici e come supporto di catalizzatori. La sintesi del CA consiste nella carbonizzazione dei precursori sotto il flusso di un gas inerte, con attivazione fisica o chimica. Il CA può essere ottenuto da diverse materie prime ad alto contenuto di carbonio; negli ultimi anni è stata dedicata particolare attenzione alle risorse rinnovabili e alle biomasse, compresi i rifiuti.¹ Lo studio compiuto vuole determinare l'influenza di alcuni parametri nel processo di sintesi (es. tipologia di pre-trattamento, temperatura, attivatore utilizzato) sullo sviluppo della porosità del CA ottenuto da fondi di caffè di scarto.² Questi ultimi sono stati pirolizzati in seguito ad un lavaggio con EtOH, esano o acqua. La pirolisi è stata eseguita per due ore sotto flusso di N₂ (100 mL/min) a temperature comprese tra 600 e 800°C. Gli attivatori chimici scelti sono stati KOH e NaHCO₃. Le rese ottenute sono state del 10 – 20%, in funzione delle condizioni di carbonizzazione/attivazione, con perdita di composti organici quali caffeina ed esteri metilici di acidi carbossilici C18-C20. Le superfici specifiche più elevate sono state ottenute a 700°C (con KOH come attivatore) e a 800°C (con NaHCO₃/CH₃COOH/KOH come attivatori), con valori BET (adsorbimento Brunauer-Emmet-Teller) rispettivamente di 1715 e 1868 m²/g. Infine, i dati di caratterizzazione dei CA, ottenuti dalla spettroscopia Raman e NMR, sono stati correlati con le misurazioni BET.³

Riferimenti

1. H. Marsh, F.R. Reinoso, Activated Carbon, Elsevier (2006).
2. G.M. Galanakis, Handbook of coffee processing by products, Elsevier (2017).
3. E. Rosson, P. Sgarbossa, R. Bertani, S. Bogialli, M. Mozzon, F. Venturino, A. Talon, E. Moretti, A. da Costa Ribeiro, Chemical, Physical and morphological characterization of activated carbons from spent coffee grounds, manoscritto in preparazione.

Materiali innovativi per la conservazione di beni culturali dalla valorizzazione di biomasse

Antonella Salvini, Donatella Giomi, Alice Cappitti, Alessandra Papacchini

Dipartimento di Chimica "Ugo Schiff", Università degli Studi di Firenze, via della Lastruccia 3-13, 50019 Sesto Fiorentino (FI), Italia., e-mail: (antonella.salvini@unifi.it)

La scelta delle materie prime è fondamentale per determinare la sostenibilità di un processo produttivo. Negli ultimi decenni sono stati realizzati numerosi studi sullo sviluppo di sistemi produttivi di bioraffineria che hanno evidenziato l'esigenza della scelta come materia prima di opportune biomasse non destinate a scopi alimentari. Inoltre la scelta di valorizzare materiali di scarto del settore agro-alimentare o forestale consente di ridurre il problema del loro smaltimento come rifiuti ottenendo prodotti idonei per la conservazione di manufatti cellulosici di interesse storico-artistico. Altrettanto interessante risulta la valorizzazione di masse algali ed in particolare di vari ceppi di microalghe in quanto la loro coltivazione risulta semplice, realizzabile anche in territori marginali o desertici senza richiedere l'impiego di acqua dolce o fertilizzanti e soprattutto non è competitiva con il settore alimentare. Presso il Centro di Competenza VALORE sono stati sintetizzati nuovi materiali come biopolimeri e nanocompositi ottenuti da monomeri sintetizzati da fonti rinnovabili. Partendo dalle componenti estratte dalla biomassa algale o da altre componenti saccaridiche ottenibili da biomasse di scarto dei settori alimentare ed agro-industriale sono stati ottenuti monomeri allilici copolimerizzabili per via radicalica.¹

In particolare, il metil D-glucopiranoside, è stato ottenuto sia direttamente dal D-glucosio che a partire dal cellobiosio per scissione del legame 1,4- β -glicosidico e metilazione della posizione anomeric, Questo derivato monosaccaridico, intermedio chimico di importanza industriale, è stato ottenuto anche per depolimerizzazione mediante alcolisi della frazione solubile in acqua, ottenuta dal processo di separazione sulla microalga. Il metil D-glucopiranoside e il trealosio sono stati utilizzati come materia prima rinnovabile per la sintesi di monomeri allilici e, dopo polimerizzazione radicalica, di copolimeri vinilici e nanocompositi. I materiali così ottenuti sono stati testati come consolidanti di carta e legno.

Ringraziamenti

Si ringrazia la Fondazione Ente Cassa di Risparmio di Firenze e la Regione Toscana per il finanziamento della ricerca.

Riferimenti

1. A. Papacchini, M. R. Telaretti Leggieri, L. Zucchini, M. A. Ortenzi, F. Ridi, D. Giomi, A. Salvini, Royal Society Open Science (2018) 5: 171313.

Sintesi multicomponente di (etero)biarili mediante reazione di Diels-Alder

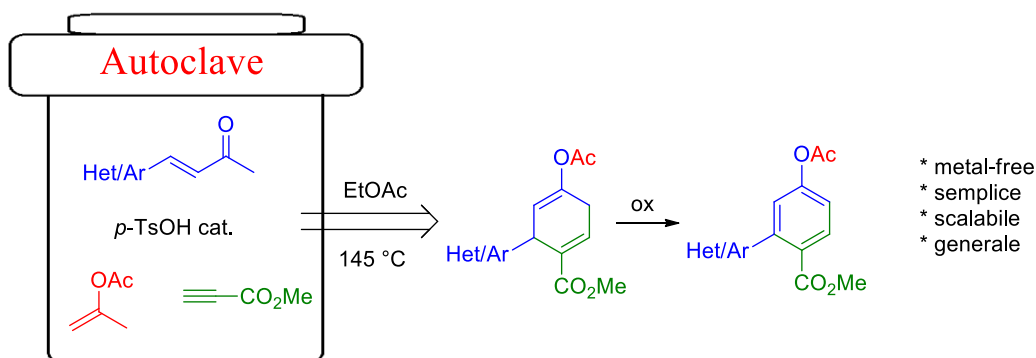
Andrea Temperini,^a Francesca Piazzolla,^b

^aDipartimento di Scienze Farmaceutiche, Università degli studi di Perugia, Via del Liceo 1, 06123 Perugia, Italy,

^bSchool of Chemistry and Biochemistry, University of Geneva, CH-1211 Geneva, Switzerland

e-mail: andrea.temperini@unipg.it

Nell'ambito dell'attuale processo di rinnovamento della chimica volto alla riduzione dell'uso di sostanze tossiche ed al miglioramento dei processi, la reazione di Diels-Alder può trovare una sua applicazione grazie anche alla sua "atom economy" che ci permette di limitare la produzione di sostanze di scarto, riducendo conseguentemente i costi ambientali ed economici dello smaltimento. Mediante la reazione di Diels-Alder ad alta pressione (9 Kbar) abbiamo sviluppato una reazione multicomponente acido catalizzata e metal-free per la sintesi di (etero)biarili variamente sostituiti a partire da arilidenacetoni, isopropenil acetato e metil propiolato in diclorometano a 45 °C.¹



Purtroppo l'impiego dell'alta pressione mostra alcuni punti critici quali l'elevato costo del dispositivo, la sua manutenzione, il suo utilizzo e limitati volumi di reazione per cui è stato sviluppato un nuovo protocollo che prevede l'uso dell'autoclave di acciaio, in etile acetato a 145 °C. Queste nuove condizioni di reazione hanno permesso la riduzione da 3 a 1.5 equivalenti di dienofilo necessario. Data l'ubiquità degli (etero)biarilli quale motivo strutturale chiave in un'ampia gamma di composti naturali e farmaci,² il protocollo è stato applicato con successo alla sintesi metal-free di 3-aryl-indoli e alla sintesi totale dell'Isourolitina A.

Ringraziamenti

Un ringraziamento all'Università di Perugia, Fondo per il Sostegno della Ricerca di Base 2018 e al Consorzio Interuniversitario C.I.N.M.P.I.S.

Riferimenti

1. L. Minuti, F. Piazzolla, A. Temperini *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 36, 5370-5377.
2. F. Piazzolla, F. Colognese, A. Temperini, *Curr. Org. Chem.* **2018**, 22, 2537-2554.

Deep Eutectic Solvents as catalysts for cyclic carbonates synthesis from epoxydes

Paola Galletti^a, Chiara Samori^a, Martina Vagnoni^{a*}

^a*Dipartimento di Chimica “Giacomo Ciamician”, Università di Bologna*

**martina.vagnoni3@unibo.it*

Cyclic carbonates find many applications as building blocks, especially for the production of important polymers. They can be produced by a coupling reaction starting from epoxides and CO₂ in various studied conditions. In fact this 100% atom economy reaction turns out to be a valid green alternative for the production of cyclic carbonates both because it uses CO₂ as carbon feedstock and it represents a greener and safer alternative to the conventional synthesis of cyclic carbonates from diols and toxic phosgene.

DES (Deep eutectic Solvents) are a new generation ionic liquids, consisting of 2-3 components (H-bond donor and H-bond acceptor) able to associate through H-bonds to form an eutectic mixture. They respect all the requirement to be defined “green solvents”, they are biodegradable, non-toxic, bio-based, non-flammable, non-volatile, inexpensive and easy to synthesize.

In recent studies, the capacities of some DES (especially those containing choline chloride) for CO₂ reversible absorption had been investigated and demonstrated.¹ Meantime some derivatives of choline² and betaine³ have shown an activity in the synthesis of cyclic carbonates from epoxide, in common organic solvents and at high pressure of CO₂. Since both choline and betaine are components of most common DES, in this work we present some results about the use of some DES as catalysts for synthesis of cyclic carbonates from various epoxide in mild and low-pressure conditions.

References:

1. X.Li, M. Hou, B.Han, X.Wang and L.Zou, J. Chem. Eng. Data, 2008, 53, 2, 548-550.
2. C. Carvalho Rocha, T.Onofroy, J. Pilmè, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux and F. Lunay, J. Catal., 2016, 333, 29-39.
3. Y.Tsutsumi, K.Yamakawa, M.Yoshida, T.Ema, and T.Sakai, Org. Lett., 2010, 12, 24, 5728-5731.

Studio della riduzione catalitica di 5-(idrossimetil)-2-furaldeide

Giulia Balestra,^a Stefania Solmi,^a Tommaso Tabanelli,^a Fabrizio Cavani^a

^a*Alma Mater Studiorum, Università di Bologna, Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”, Viale
Risorgimento 4, 40136
e-mail: giulia.balestra2@unibo.it*

Le materie prime lignocellulosiche rappresentano una valida risorsa alternativa di origine rinnovabile alle tradizionali risorse fossili in progressivo esaurimento. Una bio-molecola piattaforma molto interessante è il 5-(idrossimetil)-2-furaldeide (HMF), ottenibile dalla disidratazione acido-catalizzata di zuccheri, e dalla cui riduzione è possibile ottenere molecole ad elevato valore aggiunto. Tramite la riduzione selettiva del gruppo aldeidico si ottiene il 2,5-bis(idrossimetil)furano (BHMF), con l'ulteriore idrogenazione dell'anello furanico, si ottiene il 2,5-bis(idrossimetil)tetraidrofurano (BHMTFH), entrambi composti con una vasta gamma di applicazioni, in particolare nella preparazione di bio-polimeri.¹ In questo lavoro è stata studiata la reazione di idrogenazione dell'HMF utilizzando catalizzatori eterogenei a base di palladio supportato. In particolare, due catalizzatori, entrambi commerciali, composti da palladio supportato su carbone differivano per la percentuale in massa di fase attiva supportata, ovvero 1 e 10 wt% di palladio. D'altra parte, è stato preparato in laboratorio un catalizzatore Pd/ γ -Al₂O₃ 1 wt% tramite il metodo di “sol-immobilization”.² L'idrogenazione dell'HMF è stata quindi studiata utilizzando acqua come solvente e lavorando sia in un sistema batch (autoclave) che con un sistema in flusso continuo (H-Cube Mini, sviluppato da ThalesNano Inc.); entrambi operanti in pressione di idrogeno. Si sono potuti quindi investigare gli effetti dei principali parametri operativi, quali temperatura, pressione di idrogeno e tempo di reazione (reattore batch) o tempo di contatto (reattore in flusso), sulla distribuzione di reagenti e prodotti. In questo modo abbiamo dimostrato come lavorando con il reattore continuo e variando i flussi di alimentazione della soluzione acquosa di HMF in modo da ottenere uno pseudo tempo di contatto pari a 0.8 gCAT/(gHMF/mL) siamo stati in grado di massimizzare la selettività nel prodotto intermedio BHMF. È stata infatti ottenuta una selettività di tale prodotto pari al 77% mantenendo completa la conversione del substrato. Per mezzo di analisi GC-MS sono stati identificati alcuni sottoprodotti derivanti da reazioni successive di idrogenolisi, idrogenazione e di apertura di anello dei principali prodotti. Tramite i risultati ottenuti è stato possibile proporre un meccanismo di reazione complesso che, tuttavia, richiede ulteriore investigazione.

Riferimenti

1. L. Hu, L. Lin, Z. Wu, S. Zhou and S. Liu, *Renew. Sustain. Energy Rev* 74, (2017), 230–257.
2. Villa, A., Campione, C., Prati, L., *Catal. Lett.* 115, (2007), 133–136.

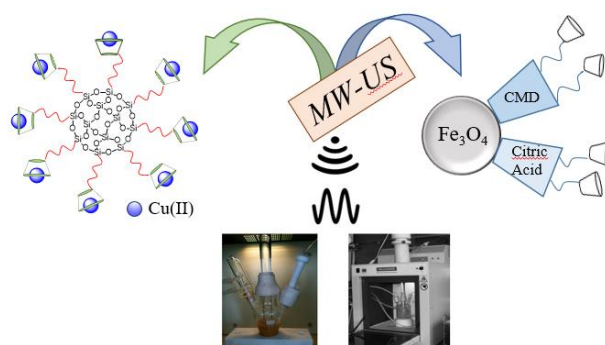
Combined microwave and ultrasound irradiation for efficient production and grafting of nanomaterials

^aFederica Calsolaro, ^aKatia Martina, ^aMaria Jesus Moran Plata, ^bGloria Berlier, ^aGiancarlo Cravotto

^aDipartimento di Scienza e Tecnologia del Farmaco, Università di Torino, Via Pietro Giuria 9, 10125 Torino.

^bDipartimento di Chimica, Università di Torino, Via Pietro Giuria 7, 10125 Torino.

federica.calsolaro@unito.it



Nanostructured materials can be prepared *via* a variety of synthetic methods, including gas phase techniques, liquid phase methods and mixed phase approaches. However, reducing agent strength as well as interactions with stabilizing agents and solvents can affect the size and shape of organic, inorganic and metallic nanoparticles (NPs).¹ The use of microwave (MW) irradiation as the heat source can produce high quality NPs in a short time. Moreover, ultrasound (US) irradiation is one of the most powerful tools in nanostructured material synthesis.² The combination of MW and US irradiation can be considered as a non-conventional strategy to achieve efficient heating as well as mass transfer.³ The preparation of nanosystems by using US and MW-US combined irradiation is object of our study. A series of iron oxide magnetic nanoparticles (MNPs) were obtained and coated by co-precipitation, thermal degradation techniques and ligand exchange method. Citric acid and carboxymethyl-dextran as well as native β CD or its citramide derivative were used as coating agents. The efficacy of US in the production of hydrophilic MNPs was proved, and the results showed that under US-MW irradiation not only lower size, but also more stable colloidal dispersions were obtained. US efficacy was also proved in the derivatization of silica surface with organic moieties, promoting efficient derivatization at low temperature and time. An efficient grafting of cyclodextrin onto the inorganic silica surface has been demonstrated. Three different β -CD silica grafted derivatives have been obtained and the ability of β -CD to direct and bind Cu when CD is bonded to silica has been studied. In order to ensure that the Cu- β -CD silica catalyst is efficient and robust, its applicability in Cu(II)-catalysed alkyne azide reactions in the absence of a reducing agent has been explored. The presence of β -CD and an amino spacer has been shown to be crucial for the reactivity of Cu(II), when supported.

References:

1. Bang, J. H.; Suslick, K. S.; Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. *Advanced Materials* **2010**, 22 (10), 1039-1059.
2. Wu, Z.; Borretto, E.; Medlock, J.; Bonrath, W.; Cravotto, G.; Effects of Ultrasound and Microwaves on Selective Reduction: Catalyst Preparation and Reactions. *ChemCatChem* **2014**, 6, (10), 2762-2783.
3. Cintas, P.; Tagliapietra, S.; Caporaso, M.; Tabasso, S.; Cravotto, G.; Enabling technologies built on a sonochemical platform: Challenges and opportunities. *Ultrasonics Sonochemistry* **2015**, 25, 8–16.

Synthesis of biosurfactants using solid acid catalysts

Valeria Pappalardo^a, Denise Cavuoto^a, Federica Zaccheria^a, Nicoletta Ravasio^a

^aNational Research Council (CNR) - Institute of Molecular Science and Technologies (ISTM), via Golgi 19 – 20133 Milan (Italy) – denise.cavuoto@istm.cnr.it

Sugar fatty acid esters (SFAEs) are amphiphilic compounds widely employed as active ingredients in several market sectors for the preparation of food, agricultural, cosmetic and pharmaceutical products thanks to their excellent surfactants properties. In fact, depending on the length of carbon chain and nature of the sugar head group, SFAEs cover a wide range of hydrophilic-lipophilic balance (HLB) values. These compounds have many advantages over petrochemical-based surfactants as they are neither harmful to the environment nor skin irritants, food-grade, fully biodegradable and non-toxic. Moreover, some of them showed antimicrobial, anticancer and insecticidal activity¹. SFAEs can be produced from renewable and low-cost agricultural resources by using both chemical and enzymatic esterification. Traditional chemical synthesis of SFAEs requires harsh reaction conditions that result, in most cases, in complex mixtures of esters isomers and by-products. The enzymatic route is a safer alternative but the main drawback is the achievement of sugar monoesters as main products, even if many industrial applications require the use of polyesters. To overcome these limitations, basing on our expertise on solid Lewis acid materials², we began to study the activity of clays as heterogeneous acid catalysts, in particular Montmorillonite, a layered aluminosilicate that showed a high activity in the esterification of polyols with long-chain fatty acids³. Montmorillonite, being environmentally friendly, cheap, thermally stable, and easily easy to handle and recover, can be an alternative strategy to overcome the chemical and enzymatic synthesis limitations.

The synthesis of α -D-glucose-palmitic acid esters was carried out by using four different types of montmorillonite (commercial KSF, K10, K30, and cation-exchanged K10/Fe) in presence of acetylacetone at different temperatures (Figure 1). Two main products were isolated by flash chromatography reaching yield higher than literatura data, especially in presence of the cation-exchanged clay (43% conversion). The esters were fully characterized by NMR and MS analyses.

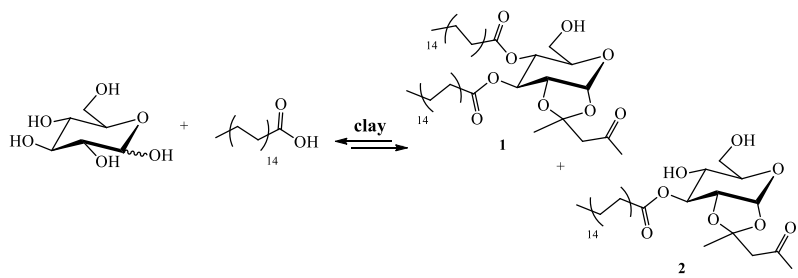


Figure 1

According to Griffin's method⁴, the HLB values of products 1 and 2 were 4.8 (water in oil emulsifier) and 7.1 (wetting and spreading agent), respectively. The esters showed interesting interfacial properties, being able to decrease the interfacial tension between sunflower oil and water from 23 to 16 mN m⁻¹ in presence of 0.5 w/v % of the partially purified mixture. Each catalyst was characterized by the investigation of the surface area and the type and quantity of acidic sites through FT-IR spectra after pyridine absorption. Results showed that an higher acidity favors the esterification, in particular the conversion increases with the quantity of acid sites.

References:

- Xin, L., J. Chem. Pharm. Res. **2014**, 6, 944-946.
- Zaccheria, F.; Mariani, M.; Psaro, R.; Bondioli, P.; Ravasio, N., Appl. Catal., B. **2016**, 181, 581-586.
- Chaari, A.; Neji, S. B.; Frikha, M. H., J Oleo Sci. **2017**, 66, 455-461.
- Griffin, W. C., J. Soc. Cosmet. Chem., **1949**, 1, 311-326.

Cultivation of *Haematococcus pluvialis* for astaxanthin extraction and milking

Laura Pezzolesi,^a Chiara Samori,^b Paola Galletti,^b

^a Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali, Università di Bologna,

^b Dipartimento di Chimica “Giacomo Ciamician”, Università di Bologna

e-mail: laura.pezzolesi@unibo.it

Astaxanthin is one of the most effective carotenoids with 10-times stronger antioxidant properties than those of any other carotenoid, with a high commercial importance due to the potential application in the nutraceutical, pharmaceutical, cosmetics, food and feed industries. The green microalga *Haematococcus pluvialis* is the richest source of natural astaxanthin, which is produced as secondary carotenoid when the algal cells are under stressed conditions (e.g. high light intensity) and from a green vegetative phase turn into a red cyst phase.

The recovery of astaxanthin from red cysts is usually performed by solvent extraction from dried biomass. Recently, green downstream processes have been proposed, including milking of microalgal cells: by exploiting the fact that astaxanthin is not essential for the growth and metabolism of the alga, this approach allows to reuse the biomass for the continuous production of astaxanthin, while maintaining microalgal vitality.¹

In the present work, *H. pluvialis* was optimally grown, afterwards the culture was stressed to induce the transformation of green vegetative cells to red cysts under unfavourable environmental conditions, such as strong light intensity and nitrogen source exhaustion. Still unexplored solvents were applied for extracting astaxanthin from *H. pluvialis*, directly from algal cultures and without any pre-treatment of the cells. The photosynthetic efficiency of the algal cells before and after the extraction was measured as end-point for determining the toxicity of each solvent against algal cells. Solvents performances were evaluated in terms of astaxanthin extraction, toxicity towards algae and general safety. Among the tested solvents, 2-methyltetrahydrofuran and ethyl acetate provided good extraction performance (>80%) but did not preserve the algal cells vitality. Contrarily, cyclohexane allowed to maintain healthy cells, but low extraction efficiencies were observed. Vegetable oil and isoamyl acetate showed the best milking potential in terms of algal vitality and extraction efficiency. The milking process using vegetable oil was then applied for a longer time (24 and 48 h), resulting in a better extraction performance, as well as in a good physiological status of the algal cells, opening the possibility to milk and regeneratively cultivate *H. pluvialis* and avoiding an uneconomical loss of biomass.²

The possibility of applying human-compatible (generally recognized as safe, GRAS) and food-grade solvents like ethyl acetate, vegetable oils and isoamyl acetate can open new opportunities in the natural astaxanthin market, since these options are already in use as food or food additives for human consumption.

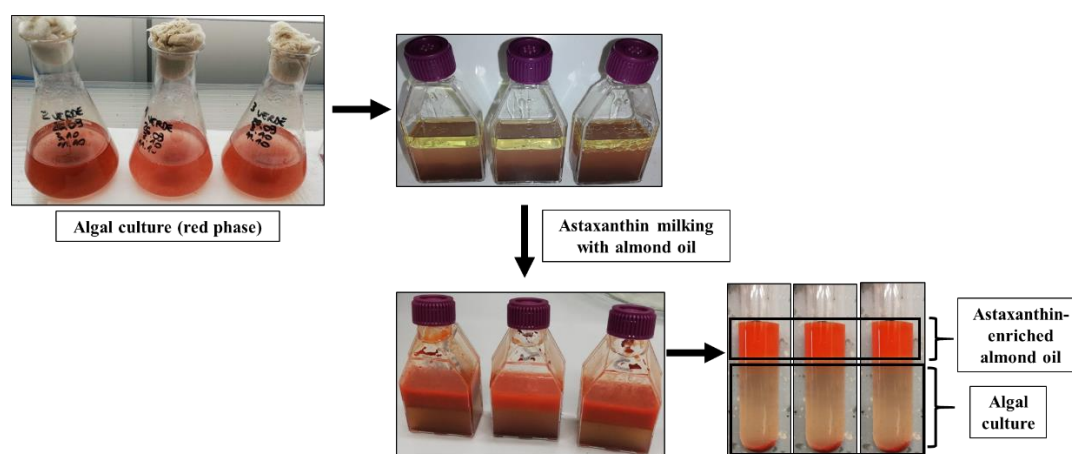


Fig. 1 – Astaxanthin extraction from *H. pluvialis* cultures through the milking approach

Ringraziamenti

Micoperi Blue Growth srl and Margherita Semeraro are gratefully acknowledged for providing scientific support. We thank the University of Bologna (RFO program) for funding.

Riferimenti

1. M. A. Hejazi, R. H. Wijffels, Trends Biotechnol., 2004, 22(4).
2. C. Samori, L. Pezzolesi, P. Galletti, M. Semeraro and E. Tagliavini, Green Chem., 2019, DOI: 10.1039/C9GC01273G.

CPME/Water azeotrope and heterogeneous catalysis for sustainable Sonogashira reaction

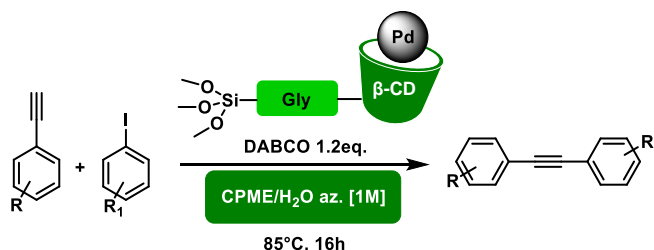
^aDaniele Sciosci, ^bJ. Menzio, ^bG. Cravotto, ^bK. Martina, ^aLuigi Vaccaro,

^aLaboratory of Green S.O.C., Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie, Università degli Studi di Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123. Perugia, Italia

^bDipartimento di Scienza e tecnologia del Farmaco, Università di Torino, Via Pietro Giuria 9, 10125 Torino

<http://www.dccb.unipg.it/greensoc>

d.sciosci@gmail.com



Nowadays the evaluation of process-associated waste, their toxicity and the disposal cost is detrimental for the definition of sustainable synthetic protocols. In order to develop sustainable protocols several strategies have been adopted such as flow chemistry, heterogeneous catalysis and greener recoverable solvents. In particular, it has been reported that reaction media accounts for the largest part of the waste deriving from chemical processes.¹ Furthermore, life cycles assessments have concluded that solvents disposal contributes for the largest part to the environmental footprint associated with the preparation of complex organic molecules². It is evident that the choice of a particular reaction media play a major role in the definition of a sustainable protocol. For this reason great efforts have been devoted to the use of alternative media³ such as γ -valerolacton (GVL) a biomass derived solvent vastly employed both in cross coupling reaction and C–H functionalization reactions¹ and azeotropic mixtures such as furfuryl alcohol/water and acetonitrile/water azeotrope⁴.

The use of afore mentioned alternative media results in several benefits in terms of sustainability such as reduced metal leaching, improving also catalyst-recyclability, and isolation of products^{1,4}. Another way leading to waste minimization is flow chemistry in particular if combined with heterogenous catalysts. During the years flow chemistry aided the development of selective and efficient green protocols having peculiar characteristics that paves the way to process intensification and industrial applications⁵. Several protocols for C–C bond formation i.e. Heck, Suzuki, Fujiwara-Moritani reactions^{1,6} have been reported. The above mentioned are just few recent examples that testify how the synergic effect of heterogeneous catalysis and flow chemistry has been proven to be very effective in boosting process efficiency and in waste minimization. Herein we reported a sustainable copper free protocol for Sonogashira reaction employing heterogeneous Si–Gly–CD palladium catalyst and cyclopentylmethyl ether/water azeotrope as reaction media.

References:

1. Santoro, S.; Ferlin, F.; Luciani, L.; Ackermann, L.; Vaccaro, L. *Green Chem.* **2017**, *19*, 1601–1612;
2. Cespi, D.; Beach, E. S.; Swarr, T. E.; Passarini, F.; Vassura, I.; Dunn, P. J.; Anastas, P. T.; *Green Chem.* **2015**, *17*, 3390–3400.
3. *Alternative Energy Sources for Green Chemistry*, ed. Stefanidis, G.; Stankiewicz, A.; RSC Green Chemistry Series, Cambridge, **2016**
4. Ferlin, F.; Trombettoni, V.; Luciani, L.; Fusi, S.; Piermatti, O.; Santoro, S.; Vaccaro, L. *Green Chem.*, **2018**, *20*, 1634–1639
5. *Sustainable Flow Chemistry: Methods and Applications*, ed. Vaccaro, L. Wiley-VCH, **2017**
6. Ferlin, F.; Santoro, S.; Ackermann, L.; Vaccaro, L.; *Green Chem.* **2017**, *19*, 2510–2514

Cultivation of the microalga *Phaeodactylum tricornutum* using waste products from anaerobic digestion

Mara Simonazzi,^a Laura Pezzolesi,^a Chiara Samorì,^b Franca Guerrini,^a Silvana Vanucci,^c Rossella Pistocchi,^a

^a Department of Biological, Geological and Environmental Sciences (BiGeA), University of Bologna

^b Department of Chemistry “Giacomo Ciamician”, University of Bologna

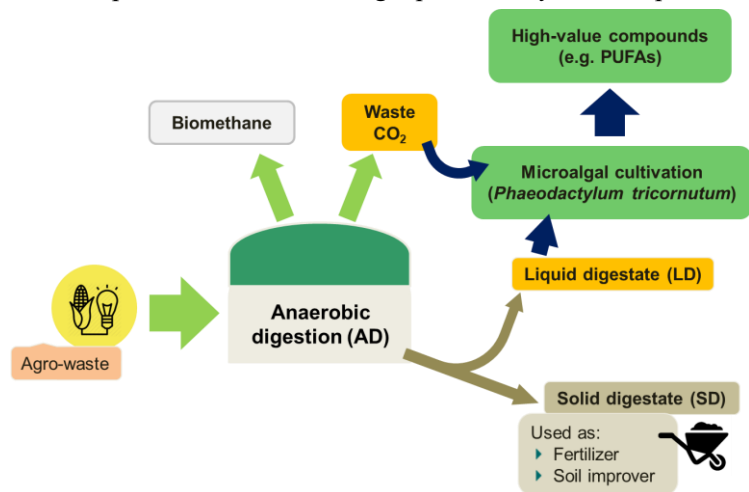
^c Department of Chemical, Biological, Pharmaceutical and Environmental Sciences (ChiBioFarAm), University of Messina

e-mail: mara.simonazzi2@unibo.it

Recently, interest in microalgae has increased due to their ability to produce high-value compounds and their potential applications in different economic sectors (e.g. cosmetics, food and feed, pharmaceutical). Particularly, research efforts have been oriented through lipids and polyunsaturated fatty acids (PUFAs) optimisation in “oil-rich” microalgal species, such as the marine diatom *Phaeodactylum tricornutum*. This microalga is considered a promising source of eicosapentaenoic acid (EPA) having anti-inflammatory and antimicrobial properties, and being helpful against cardiovascular diseases.¹ Large-scale production of microalgae, including *P. tricornutum*, is often not affordable due to the costs of the production processes, particularly CO₂ and nutrient supplies (i.e. nitrate and phosphate).

In this study, *P. tricornutum* cultivation using waste products (i.e. liquid digestate and CO₂) from anaerobic digestion was tested and scaled-up in closed and open prototype cultivation systems. Algal biomass characterization was performed in order to optimize the lipid fraction, with respect to EPA content. Algal productivity and composition, especially in terms of PUFAs and EPA, were not modified by the use of waste CO₂. Liquid digestate led to a lower protein and higher polysaccharide content compared to a synthetic algal medium, without affecting lipid amount. Generally, closed systems (photobioreactors) better performed as algal and EPA productivity than open systems (ponds), which are more influenced by environmental conditions.

This study highlights as using waste CO₂ and liquid digestate from anaerobic digestion for microalgae cultivation, economic and environmental benefits are achieved, as this promising approach could make the microalgal cultivation process cheaper, as well as address the issue of climate change through wastewater bioremediation and reduction of CO₂ emissions.²



Schematic representation of anaerobic digestion process with emphasis on the potential use of waste products (i.e. waste CO₂ and liquid digestate) in microalgal cultivation.

Ringraziamenti

The study was conducted within the project “GOBIOM”, POR-FESR 2014–2020 Regione-Emilia Romagna (Italy) ASSE 1 Ricerca e Innovazione, Azione 1.2.2. Authors thank Elena Tommasi for support in fatty acids analysis. **Riferimenti**

1. Qiao H., Cong C., Sun C., Li B., Wang J., Zhang L., 2016. Effect of culture conditions on growth, fatty acid composition and DHA/EPA ratio of *Phaeodactylum tricornutum*. *Aquaculture* 452, 311–317.
2. Simonazzi M., Pezzolesi L., Samorì C., Guerrini F., Vanucci S., Pistocchi R., 2019. Use of waste CO₂ and pre-treated liquid digestate for *Phaeodactylum tricornutum* cultivation in photobioreactors and open ponds. *Bioresource Technology* (submitted).

Continuous Flow Synthesis of Pure and Doped ZnS Nanoparticles via a Green Room Temperature Microfluidic Approach

Francesca Tajoli^a, Andrea Faresin^a, Nicola Dengo^a, Tommaso Carofiglio^a,
Michele Maggini^a, Adolfo Speghini^b and Silvia Gross^a

^a*Dipartimento di Scienze Chimiche, Università degli Studi di Padova and INSTM, UdR Padova, via Marzolo 1, 35135, Padova, Italy*

^b*Nanomaterials Research Group, Dipartimento di Biotecnologie, Università di Verona and INSTM, UdR Verona, Strada Le Grazie 15, I-37134 Verona, Italy*

e-mail: francesca.tajoli@unipd-it

website: <http://wwwdisc.chimica.unipd.it/silvia.gross/>

In recent years, microfluidic reactors have become highly attractive environments for synthesizing quantum dots of exceptional quality¹. Two of the major benefits of using microfluidic systems to synthesize nanomaterials are (i) the rapid and continuous mixing of liquid precursors, that ensures the formation of homogeneous reaction mixtures on a millisecond time scale, and (ii) the ability to dynamically change reaction conditions such as reagent concentrations and reaction time. Thanks to these features, microfluidic techniques allow a precise control over the final product, in terms of size, shape and stoichiometry. The aim of this study is to synthesize pure and doped (with luminescent ions such as Mn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Eu³⁺, Sm³⁺, Nd³⁺, Yb³⁺) ZnS nanoparticles via a green (in water at room temperature) microfluidic approach, with fine control over the product size and size distribution. The crystalline structure, size and morphology of the synthesized products were analysed employing X-Ray Diffraction (XRD) and TEM analysis, while the surface composition was determined by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The luminescence properties and the cytotoxicity of the synthesized doped ZnS nanoparticles were also studied in view of a possible application in the optical bioimaging field.

Riferimenti

1. Nightingale, A. M.; Demello, J. C. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1806– 1806

Processi sintetici sostenibili per la valorizzazione del glicerolo e di molecole piattaforma derivanti da biomassa lignocellulosica

Valeria Trombettoni, Valerio Passagrilli, Assunta Marrocchi, Luigi Vaccaro

Laboratory of Green Synthetic Organic Chemistry, Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie, Università degli Studi di Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123. Perugia,

*e-mail: Valeria.trombettoni@unipg.it

L'ottenimento di prodotti ad alto valore aggiunto da scarti derivanti da un determinato processo è uno degli aspetti più importanti facenti parte di un contesto di "bio-economia" circolare sostenibile. Ne è esempio la valorizzazione del glicerolo; la sua notevole formazione come prodotto collaterale nella produzione del biodiesel (Figura 1b) ed un suo mancato indirizzamento economico potrebbe intaccare la sostenibilità di tale protocollo.¹ Di uguale importanza e facente parte anch'esso di un contesto di "bio-economia" circolare, è la valorizzazione di residui di biomassa di origine lignocellulosica, i quali costituiscono tra i più interessanti rifiuti di grande volume. In questa comunicazione l'attenzione sarà dunque focalizzata sulla messa a punto di protocolli sostenibili atti alla formazione di prodotti ad alto valore aggiunto quali acetali e chetali completamente rinnovabili,² che derivano da reazione tra aldeidi e chetoni derivati da biomassa lignocellulosica, e alcoli quali il glicerolo di scarto e suoi derivati. (Figura 1a) Il focus si incentrerà sulla strategia sintetica che, grazie all'utilizzo di nuovi catalizzatori eterogenei acidi, si sono rilevati essere altamente efficienti, versatili per diversi modelli di molecole derivanti da biomassa lignocellulosica, selettivi e con una ridotta produzione di scarti associata al processo.

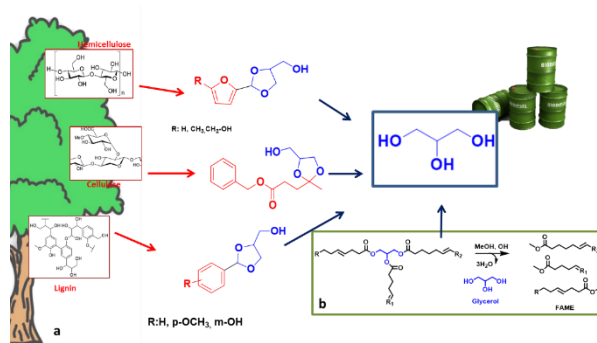


Figura 1. a: Valorizzazione del glicerolo tramite la produzione di acetali e chetali derivanti da biomassa lignocellulosica, b: Reazione di trans-esterificazione per la produzione del biodiesel

Riferimenti

1. D'Angelo, S.; Dall'Ara, A.; Mondelli, C.; Pérez-Ramírez, J.; Papadokonstantakis, S. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 16563–16572
2. Ambat, I.; Srivastava, V.; Sillanpää, M. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2018**, *90*, 356–369

Study for leaching minimization using different loaded POLITAG-Pd(0)

Federica Valentini,^a Luigi Carpisassi,^a Luigi Vaccaro^a

^aLaboratory of Green S.O.C., Dipartimento di Chimica Biologia e Biotecnologie, Università di Perugia, Via Elce di Sotto, 8 - 06123 Perugia,

Web: www.dccb.unipg.it/greensoc

e-mail: federicavalentinimail@gmail.com

The need for the definition of waste minimized technologies is crucial for the development of more sustainable and innovative synthetic processes. A major challenge in the synthesis of target materials is related to the design and use of novel selective and efficient catalysts to promote organic reactions.¹

To avoid waste, the simplification of the purification steps and the recover and reuse of precious metals is crucial. Accordingly, several supported heterogeneous catalysts have been developed.^{2,3} Recently, we have designed and prepared a novel class of polymer-supported palladium-based catalysts, named POLITAG-Pd (POLymeric Ionic TAG), which showed excellent properties in terms of high recoverability and reusability.³

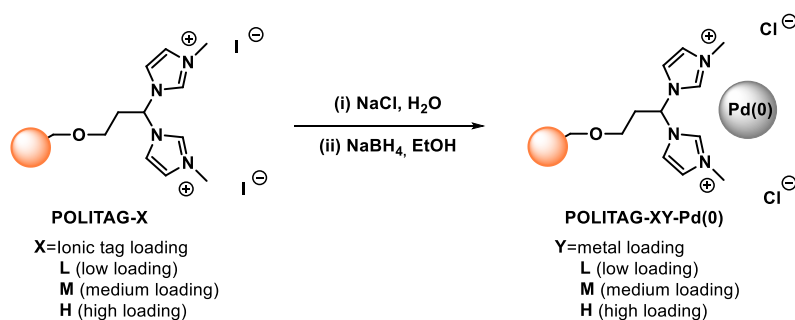


Figure 1. POLITAGs-Pd presented in this work

In this communication, we present our data on our POLITAGs (Figure 1) developed by tuning the ratio between palladium precursor and ionic tag ligand in order to control catalytic activity and metal leaching. The Mizoroki-Heck reaction has been chosen for the catalytic tests and leaching determination of five different loaded POLITAG-Pd(0).

References

1. M. Beller, G. Centi, L. Sun, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 6–13;
2. Recent representative examples: (a) F. Ferlin, T. Giannoni, A. Zuliani, O. Piermatti, R. Luque, L. Vaccaro; *ChemSusChem* **2019**, DOI: 10.1002/cssc.20180235; (b) M. Liu, J. Wu, H. Hou, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2935–2948; (c) G. Hahn, P. Kunnas, N. de Jonge, R. Kempe *Nature Catalysis* **2019**, *2*, 71–77.
3. F. Valentini, H. Mahmoudi, L. A. Bivona, O. Piermatti, M. Bagherzadeh, L. Fusaro, C. Aprile, A. Marrocchi, L. Vaccaro *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, *7*, 6939–6946.

Lista dei Partecipanti

Cognome	Nome	email	Dipartimento di	Ente
Acciardo	Elisa	elisa.acciardo@unito.it	Scienza e Tecnologia del Farmaco	Università degli Studi di Torino
Annatelli	Mattia	843199@stud.unive.it	Scienze Ambientali, Informatica e Statistica	Università Ca' Foscari di Venezia
Ansastasiou	Ioannis	johna27@hotmail.com	Chimica, Biologia e Biotecnologie	Università degli Studi di Perugia
Appiani	Rebecca	appireb@gmail.com	Scienze Farmaceutiche	Università degli Studi di Milano
Aquilini	Eleonora	ele.aquilini6@gmail.com	IIS Santoni Pisa	SCI - Divisione Didattica
Aricò	Fabio	fabio.arico@unive.it	Scienze Ambientali, Informatica e Statistica	Università Ca' Foscari di Venezia
Balestra	Giulia	giulia.balestra2@unibo.it	Chimica Industriale "Toso Montanari"	Università degli Studi di Bologna
Barbera	Vincenzina	vincenzina.barbera@polimi.it	Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta"	Politecnico di Milano
Barbieri	Luisa	luisa.barbieri@unimore.it	Ingegneria "Enzo Ferrari"	Università di Modena e Reggio Emilia
Bassato	Ferdinando	ferdinando.bassato@studenti.unipd.it	Scienze Chimiche	Università degli Studi di Padova
Biffis	Andrea	andrea.biffis@unipd.it	Scienze Chimiche	Università degli Studi di Padova
Billeci	Floriana	floriana.billeci@unipa.it	Scienze e Tecnologie Biologiche, Chimiche e Farmaceutiche	Università di Palermo
Bonchio	Marcella	marcella.bonchio@unipd.it	Dipartimento di Scienze Chimiche	Università degli Studi di Padova
Bortolini	Olga	olga.bortolini@unife.it	Scienze Chimiche e Farmaceutiche	Università di Ferrara
Bragaglia	Giulia	giulia.bragaglia@gmail.com	Scienze Chimiche	Università degli Studi di Padova
Brandolese	Arianna	arianna.brandolese@unife.it	Scienze Chimiche e Farmaceutiche	Università degli Studi di Ferrara
Buranello	Chiara	847934@stud.unive.it	Scienze Molecolari e Nanosistemi	Università Ca' Foscari Venezia
Cailotto	Simone	simone.cailotto@unive.it	Scienze Molecolari e Nanosistemi	Università Ca' Foscari di Venezia
Calabrese	Carla	carlacalabrese90@gmail.com	INSTM	Università di Palermo
Calsolaro	Federica	federica.calsolaro@unito.it	Scienza e Tecnologia del Farmaco	Università degli studi di Torino
Campalani	Carlotta	carlotta.campalani@unive.it	Scienze Molecolari e Nanosistemi	Università Ca' Foscari di Venezia
Campana	Filippo	filippo.campana91@gmail.com	Chimica, Biologia e Biotecnologie	Università degli Studi di Perugia
Capacchione	Carmine	ccapacchione@unisa.it	Chimica e Biologia "A. Zambelli"	Università degli Studi di Salerno
Capaldo	Luca	luca.capaldo01@universitadipavia.it	Chimica	Università di Pavia
Carraro	Davide	davide.carraro@unipd.it	Dipartimento di Scienze Chimiche	Università degli Studi di Padova

Carraro	Mauro	mauro.carraro@unipd.it	Dipartimento di Scienze Chimiche	Università degli Studi di Padova
Cavuoto	Denise	denise.cavuoto@istm.cnr.it	ISTM	CNR
Conte	Valeria	valeria.conte@uniroma2.it	Scienze e Tecnologie Chimiche	Tor Vergata Università degli Studi di Roma
Cravotto	Giancarlo	giancarlo.cravotto@unito.it	Scienza e Tecnologia del Farmaco	Università degli Studi di Torino
Cavani	Fabrizio	fabrizio.cavani@unibo.it	Chimica Industriale "Toso Montanari"	Università degli Studi di Bologna
De Poli	Matteo	@fisvi.com	F.I.S. - Fabbrica Italiana Sintetici S.p.A.	
Della Monica	Francesco	fdellamonica@unisa.it	Chimica e Biologia "Adolfo Zambelli"	Università degli Studi di Salerno
Della Posta	Susanna	s.dellaposta@unicampus.it	Chemical, Biological, Pharmaceutical and Environmental Sciences	Università Campus Bio-Medico di Roma
Denis	William	williamlaurentm.denis@studenti.unipd.it	Dipartimento di Scienze Chimiche	Università degli Studi di Padova
Diodati	Stefano	stefano.diodati.it@gmail.com	Scienze Chimiche	Università degli Studi di Padova
Fanali	Chiara	c.fanali@unicampus.it	Medicina	Università Campus Bio-Medico di Roma
Ferrazzano	Lucia	lucia.ferrazzano4@unibo.it	Chimica "Giacomo Ciamician"	Università di Bologna
Fiorani	Giulia	giulia.fiorani@unive.it	Scienze Molecolari e Nanosistemi	Università Ca' Foscari Venezia
Fulignati	Sara	sara.fulignati@for.unipi.it	Chimica e Chimica Industriale	Università di Pisa
Galletti	Paola	paola.galletti@unibo.it	Chimica "Giacomo Ciamician"	Università di Bologna
Garavini	Luca			
Gasperini	Elisa	gsplse@unife.it	Scienze Chimiche e Farmaceutiche	Università di Ferrara
Giomi	Donatella	donatella.giomi@unifi.it	Chimica "Ugo Schiff"	Università di Firenze
Giorgi	Rodorigo	rodorigo.giorgi@unifi.it	Chimica "Ugo Schiff"	Università di Firenze
Grassi	Alfonso	agrassi@unisa.it	Chimica e Biologia	Università di Salerno
Grillo	Giorgio	giorgio.grillo@unito.it	Scienza e Tecnologia del Farmaco	Università degli Studi di Torino
Guercio	Giuseppe	guer@lundbeck.com	R&D Pilot Plant	Lundbeck
Kiwan	Alisar	alisar.kiwan3@unibo.it	Chimica "Giacomo Ciamician"	Università di Bologna
Lanari	Daniela	daniela.lanari@unipg.it	Scienze Farmaceutiche	Università degli studi di Perugia
Lancellotti	Isabella	isabella.lancellotti@unimore.it	Ingegneria "Enzo Ferrari"	Università di Modena e Reggio Emilia
Leonelli	Cristina	cristina.leonelli@unimore.it	Ingegneria "Enzo Ferrari"	Università di Modena e Reggio Emilia
Licini	Giulia	giulia.licini@unipd.it	Scienze Chimiche	Università degli Studi di Padova
Luciani	Lorenzo	lorenzo.luciani@hotmail.it	Chimica, Biologia e Biotecnologie	Università degli Studi di Perugia

Maggini	Michele	michele.maggini@unipd.it	Dipartimento di Scienze Chimiche	Università degli Studi di Padova
Magnifico	Dalila	dalila.magnifico2@unibo.it	Chimica "Giacomo Ciamician"	Università di Bologna
Massi	Alessandro	alessandro.massi@unife.it	Scienze Chimiche e Farmaceutiche	Università di Ferrara
Mazzeo	Mina	mmazzeo@unisa.it	Chimica e Biologia "Adolfo Zambelli"	Università degli Studi di Salerno
Meglioli	Nicolò	854264@stud.unive.it	Scienze Ambientali, Informatica e Statistica	Università Ca' Foscari di Venezia
Monico	Letizia	letizia.monico@unipg.it	Chimica, Biologia, Biotecnologia	Università degli Studi di Perugia
Orlandi	Manuel	manuel.orlandi@unipd.it	Scienze Chimiche	Università degli Studi di Padova
Paganelli	Stefano	spag@unive.it	Scienze Molecolari e Nanosistemi	Università Ca' Foscari Venezia
Pagliano	Giorgia	giorgia.pagliano@unibo.it	Chimica "Giacomo Ciamician"	Università di Bologna
Pajer	Nicolò	854806@stud.unive.it	Scienze Molecolari e Nanosistemi	Università Ca' Foscari Venezia
Perosa	Alvise	alvise@unive.it	Scienze Molecolari e Nanosistemi	Università Ca' Foscari Venezia
Pezzolesi	Laura	laura.pezzolesi@unibo.it	Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali	Università di Bologna
Piccolo	Oreste	contact@scsop.it	Studio di Consulenza Scientifica	Studio di Consulenza Scientifica
Pirini	Daniele	daniele.pirini2@unibo.it	Chimica "Giacomo Ciamician"	Università di Bologna
Poffe	Elisa	elisa.poffe@gmail.com	Scienze Chimiche	Università degli Studi di Padova
Pozzobon	Anna	843615@stud.unive.it	Scienze Molecolari e Nanosistemi	Università Ca' Foscari Venezia
Ragno	Daniele	daniele.ragno@unife.it	Scienze Chimiche e Farmaceutiche	Università degli Studi di Ferrara
Rencurosi	Anna	anna.rencurosi@fisvi.com	F.I.S. - Fabbrica Italiana Sintetici S.p.A.	
Righetti	Grazia Isa Carla	graziaisacarla.righetti@polimi.it	Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta"	Politecnico di Milano
Rigo	Davide	davide.rigo@unive.it	Scienze Molecolari e Nanosistemi	Università Ca' Foscari Venezia
Rizzo	Filippo	850344@stud.unive.it	Scienze Molecolari e Nanosistemi	Università Ca' Foscari Venezia
Robescu	Marina Simona	marinasimona.robescu@unipv.it	Drug Science	Università di Pavia
Romani	Aldo	aldo.romani@unipg.it	Chimica, Biologia, Biotecnologia	Università degli Studi di Perugia
Rosson	Egle	egle.rosson@phd.unipd.it	Ingegneria Industriale	Università degli Studi di Padova
Rubino	Lucia	luciarita.rubino@polimi.it	Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta"	Politecnico di Milano
Sacchetti	Annalisa	annalisa.sacchetti3@unibo.it	Chimica Industriale "Toso Montanari"	Università degli Studi di Bologna
Salvini	Antonella	antonella.salvini@unifi.it	Chimica "Ugo Schiff"	Università di Firenze
Samorì	Chiara	chiara.samori3@unibo.it	Chimica "Giacomo Ciamician"	Università di Bologna

Sciosci	Daniele	d.sciosci@outlook.it	Chimica, Biologia, Biotecnologia	Università degli Studi di Perugia
Sciutto	Giorgia	giorgia.sciutto@unibo.it	Chimica "Giacomo Ciamician"	Università di Bologna
Scotti	Nicola	nicola.scotti@istm.cnr.it	ISTM	CNR
Simonazzi	Mara	mara.simonazzi2@unibo.it	Scienze biologiche, geologiche e ambientali	Università di Bologna
Tajoli	Francesca	francesca.tajoli@unipd.it	Scienze Chimiche	Università degli Studi di Padova
Temperini	Andrea	andrea.temperini@unipg.it	Scienze Farmaceutiche	Università degli Studi di Perugia
Torri	Cristian	cristian.torri@unibo.it	Chimica "Giacomo Ciamician"	Università di Bologna
Torricelli	Eleonora	eleonora.torricelli2@unibo.it	Chimica "Giacomo Ciamician"	Università di Bologna
Trombettoni	Valeria	alera.trombettoni@unipg.it	Chimica, Biologia, Biotecnologia	Università degli Studi di Perugia
Turioni	Chiara	chiara.turioni@studenti.unipd.it	Scienze Chimiche	Università degli Studi di Padova
Vaccaro	Luigi	luigi.vaccaro@unipg.it	Chimica, Biologia e Biotecnologie	Università degli Studi di Perugia
Vagnoni	Martina	martina.vagnoni3@unibo.it	Chimica "Giacomo Ciamician"	Università di Bologna
Valentini	Federica	federicavalentinimail@gmail.com	Chimica, Biologia e Biotecnologie	Università degli Studi di Perugia
Vancheri	Simone	vancheri.simone@gmail.com	Scienze Chimiche	Università degli Studi di Padova
Yu	Jiaying	jiaying.yu@studenti.unipd.it	Scienze Chimiche	Università di Padova
Zaccheria	Federica	f.zaccheria@istm.cnr.it	ISTM	CNR
Zuccaccia	Daniele	daniele.zuccaccia@uniud.it	Scienze Agroalimentari, Ambientali e Animali	Università di Udine