

**8° Workshop Nazionale**  
**GRUPPO INTERDIVISIONALE**  
**DI**  
**GREEN CHEMISTRY-**  
**CHIMICA SOSTENIBILE**  
**29 Settembre 2020**



*Incontro Virtuale*



Società Chimica Italiana  
*Gruppo Interdivisionale*  
*Green Chemistry – Chimica Sostenibile*



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

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

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

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



## **COMITATO ORGANIZZATORE**

Luigi Vaccaro (*Coordinatore*, Univ. Perugia)

Carmine Capacchione (Univ. di Salerno)

Giorgio Grillo (Univ. di Torino)

Giulia Licini (Univ. di Padova)

Antonella Salvini (Univ. di Firenze)

Chiara Samorì (Univ. di Bologna)

Alessandro Massi (Univ. di Ferrara)

Federica Zaccheria (CNR – ISTM, Milano)

# Indice

Programma	1
<i>Key note</i> Prof. Guerra	2
Premi di Dottorato " <i>Cinzia Chiappe</i> "	3
Premi Poster	5
Poster <i>Communications</i>	10
Lista dei Partecipanti	44

# **Programma**

**9.30-9.45**

Apertura lavori

**9.45-10.00**

Presentazione del Prof. Gaetano Guerra, Presidente della  
SCI.

**10.00-10.30**

Presentazione dei premiati miglior Tesi di Dottorato "*Cinzia  
Chiappe*" Ed. 2020

**10.30-11.00**

Presentazioni miglior comunicazione poster

**11.30**

Chiusura dei lavori

# Key Note

## Materie Plastiche e Economia Circolare

Gaetano Guerra

*Università di Salerno, Dipartimento di Chimica e Biologia, Via Giovanni Paolo II 132, 84084 Fisciano (SA), [gguerra@unisa.it](mailto:gguerra@unisa.it)*

Il contributo è soprattutto basato sul rapporto della European Academies Science Advisory Council (EASAC) su “Plastics & Circular Economy”.<sup>1</sup> L'EASAC è un ente che fornisce consulenza scientifica a beneficio dell'Europa e coinvolge le Accademie Nazionali Scientifiche degli Stati della EU e di Norvegia e Svizzera (per l'Italia, l'Accademia Nazionale dei Lincei).

La prima parte della relazione presenterà la produzione di materie plastiche a livello globale, considerando le più importanti classi di polimeri, nonché una serie di considerazioni su tutto ciò che può determinare la loro riciclabilità.

Enfasi sarà soprattutto data ai suggerimenti del rapporto EASAC per migliorare la fattibilità tecnica ed economica del riciclo, partendo dal concetto di progettazione finalizzata al riciclo (‘design for recycling’).

In questo breve sunto sono indicati solo i suggerimenti EASAC più rilevanti:

- Limitazione nell'uso degli imballaggi multi-materiale
- Limitazione nell'uso di colori scuri, che rendono difficile la separazione mediante tecniche ottiche (NIR).
- Limitazione nelle tipologie di polimeri da usare per specifiche applicazioni.
- Utilizzo di polimeri puri (evitando “blend” e prodotti speciali, per le applicazioni di largo volume)

Viene peraltro sottolineato che per una vera economia circolare, è molto rilevante che il riciclo avvenga nella stessa applicazione che ha generato il rifiuto.

### *Riferimenti*

1. <https://easac.eu/publications/details/packaging-plastics-in-the-circular-economy>

# Premi di Dottorato "Cinzia Chiappe"

## Sustainable Approaches in Metal Catalyzed Transformations Using Flow Chemistry, Heterogeneous Catalytic Systems and Safer Media

Francesco Ferlin

Laboratory of Green S.O.C., Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie, Università di Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia, Italy e-mail: ferlin.francesco@gmail.com

C–H and N–H functionalization reactions have proven to be a powerful synthetic tool for the direct and selective construction of complex structures.<sup>1</sup> Generally, this catalytic C–H/N–H/C–X bond cleavage relies on the use of a homogeneous metal catalyst and it is often performed in petrol-based toxic organic solvents. Both aspects render the available methodologies limited from the sustainability point of view.

In this communication, are reported the results on the definition of novel protocols for useful functionalization based on the combined use of heterogeneous catalysts, safer biomass-derived reaction media and customized flow reactors.<sup>2</sup> These protocols have been specifically developed to feature advantages in terms of safety, waste minimization and minimal catalyst leaching in order to minimize purification procedures and preserve the catalyst stability and longevity.

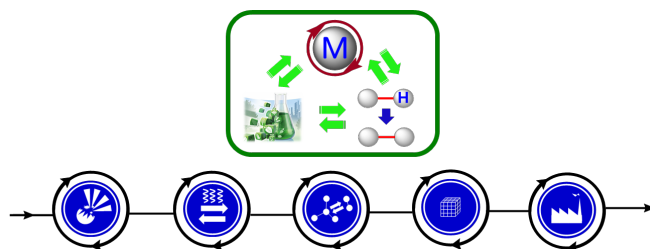


Figure 1. Sustainable approaches in metal-catalyzed reactions

This contribution is part of a more general research program dedicated to the definition of environmentally and chemically-efficient procedures in order to access highly valuable materials while minimizing waste production.<sup>3</sup>

**Acknowledgments:** Grateful acknowledgments to the project AMIS – “Dipartimenti di Eccellenza” 2018 – 2022

### References

1. Ferlin, F.; Lanari, D.; Vaccaro, L. *Green Chem.*, **2020**, *22*, 5937-5955
2. a) Ferlin, F.; Santoro, S.; Ackermann, L.; Vaccaro, L. *Green Chem.*, **2017**, *19*, 2510-2514; b) Santoro, S.; Ferlin, F.; Luciani, L.; Ackermann, L.; Vaccaro, L. *Green Chem.*, **2017**, *19*, 1601–1612
3. Vaccaro, L. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 4273–4283

# **Ionic Liquids: powerful tools in Pharmaceutical and Material sciences**

Stefano Becherini

*University of Pisa - Department of Pharmacy, Via Bonanno 33, 56126, Pisa, Italy,*

e-mail: stefano.becherini@farm.unipi.it

Ionic liquids (ILs), low melting obtained from the combination of selected cation and anions,<sup>1</sup> are strictly related to the concept of Green Chemistry. They are a class of “greener” solvents with exceptional properties that can replace traditional Volatile Organic Solvents (VOCs) in many areas of chemistry.<sup>2</sup> They can dissolve and/or promote the transformation of organic, inorganic, and even polymeric materials, thus overcoming some technological barriers and allowing more efficient use of renewable resources or waste materials.<sup>3</sup>

The PhD project concerns the synthesis of new ionic liquids (ILs) and the study of their possible applications in the field of pharmaceutical chemistry and in the field of new and biocompatible smart materials. In the first part of the project I synthesized new bio-active ionic liquids and associated gold nanoparticles used as matrix metalloproteinases inhibitors, subsequently we developed 15 ILs used as antimicrobial agents for medical applications. In the second part of the project I worked with ILs and natural polymers. We developed new bio-inspired ionic liquid based on levulinic acid, a promising building block directly obtainable from cellulose. These ionic liquids were prepared using a new and highly sustainable synthetic route. All ILs have been extensively characterized and used for cellulose dissolution. For the Levulinate Protic ILs, another application has been proposed, the levulination of cellulose in homogeneous conditions, a modification that allows for the functionalization of cellulose hydroxyl groups in order to obtain a new material. Moreover, eco-toxicity assays were performed on all ionic liquids to understand their environmental impact. In October 2018, I moved to the United States where I spent six months working at Marquette University (Milwaukee, WI) under the supervision of Professor Chieu D. Tran. In that period, I studied the preparation of Thermal Energy Storage systems entirely based on natural components. The new materials were made using cellulose and cellulose/wool as polymeric matrix, [BMIM]Cl as dissolving agent for the biopolymer and eicosane (m.p. 38 °C) encapsulated inside sporopollenin capsules (*Lycopodium clavatum*) as phase change material. These new smart materials have been characterized by means of several techniques and their efficiency as a thermal energy storage system has been tested.

## **Acknowledgements**

S.B. acknowledges all of the co-workers who contributed to this research. Special thanks to Prof. Cinzia Chiappe, Prof. Christian S. Pomelli and Prof. Lorenzo Guazzelli.

## **References**

1. K. Dong, X. Liu, H. Dong, X. Zhang and S. Zhang, *Chem Rev*, 2017, **117**, 6636-6695.
2. A. Stark, D. Ott, D. Kralisch, G. Kreisel and B. Ondruschka, *Journal of Chemical Education*, 2010, **87**, 196-201.
3. G. Cevasco and C. Chiappe, *Green Chemistry*, 2014, **16**, 2375.



# Premi Poster

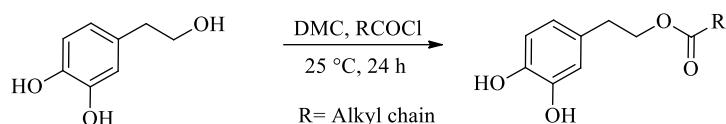
## Lipophilization of hydroxytyrosol and hydroxytyrosol-enriched extracts from *Olea europaea* L. by-products under green chemistry conditions

Roberta Bernini,<sup>a</sup> Mariangela Clemente,<sup>a</sup> Luca Santi,<sup>a</sup> Annalisa Romani<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Agriculture and Forest Sciences (DAFNE), University of Tuscia, Via S. Camillo De Lellis, Viterbo, Italy

<sup>b</sup> PHYTOLAB (Pharmaceutical, Cosmetic, Food Supplement, Technology and Analysis), DiSIA University of Florence, Via Ugo Schiff 6, Sesto Fiorentino (Florence), Italy  
E-mail: [marian.clem@unitus.it](mailto:marian.clem@unitus.it)

Hydroxytyrosol (HTyr) is a low-molecular weight phenol characterized by a wide number of biological effects including the antioxidant, anti-inflammatory and anticancer activities. However, its hydrophilicity represents a drawback when the solubility in fatty and oily matrices or a better bioavailability in cellular environment is required such as in some food, cosmetic and pharmaceutical formulations. With the aim to obtain the corresponding lipophilic derivatives, a panel of hydroxytyrosyl alkyl esters with different chain length were prepared in good yields by a simple and low-cost procedure under green chemistry conditions as depicted in the following Scheme.<sup>1</sup> All products are potential candidates in the treatment of human tumors depending on the Hedgehog pathway according to the aims of the project which supports this research.



Finally, according to the “circular economy” strategy, the procedure of lipophilization was applied to hydroxytyrosol-enriched extracts obtained by *Olea europaea* by-products using sustainable processes based on membrane technologies to valorize these wastes.<sup>2</sup>

### Acknowledgments

This work was supported by the Ministero dell'Università e della Ricerca with the PRIN 2017 (20175XBSX4) “Targeting Hedgehog pathway: Virtual screening identification and sustainable synthesis of novel Smo and Gli inhibitors and their pharmacological drug delivery strategies for improved therapeutic effects in tumors”.

### References

- Bernini, R.; Carastro, I.; Santoni, F.; Clemente, M. *Antioxidants* **2019**, *8*, 174. doi: [10.3390/antiox8060174](https://doi.org/10.3390/antiox8060174).
- Romani, A.; Pinelli, P.; F. Ieri, Bernini, R. *Sustainability* **2016**, *8*, 1002. doi: [10.3390/su8101002](https://doi.org/10.3390/su8101002).

# Copolimerizzazione stereoselettiva di terpeni lineari e butadiene: verso elastomeri più sostenibili

David Hermann Lamparelli,<sup>a</sup> Veronica Paradiso,<sup>a</sup> Francesco Della Monica,<sup>a</sup>  
Antonio Proto,<sup>a</sup> Silvia Guerra,<sup>b</sup> Luca Giannini,<sup>b</sup> Carmine Capacchione

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

<sup>b</sup>

- 20126 Milano

e-mail: dlamparelli@unisa.it

Gli elastomeri sono materiali estremamente versatili che trovano impiego in un'ampia gamma di prodotti medici, domestici e industriali. Di questa classe di polimeri il maggiore uso si registra, in particolare, nel settore automobilistico per fabbricare pneumatici. Per rispondere alla crescente domanda, la produzione di gomma sintetica è diventata rapidamente una delle principali attività della ricerca e dell'industria petrolchimica.<sup>1</sup> Petrolio, gas naturale, carbone e acetilene sono le materie prime alla base della gomma sintetica, la cui produzione ha superato quella della gomma naturale circoscritta alle aree del pianeta in cui si coltiva l'*Hevea Brasiliensis*. Grandi sforzi per strade sintetiche più sostenibili sono stati di recente profusi al fine di ridurre l'impatto ambientale ed il consumo di risorse fossili connessi alla produzione mondiale della gomma.<sup>2</sup> I terpeni rappresentano, in questo contesto, una fonte naturale accessibile di idrocarburi, costituiti dalla combinazione di unità isopreniche (C<sub>5</sub>) a formare strutture cicliche o lineari caratterizzate da doppi legami coniugati. Essi possono essere considerati bio-monomeri rinnovabili capaci di dare accesso ad una grande varietà di macromolecole,<sup>3,4,5</sup> inclusi i materiali elastomerici; in alternativa possono essere funzionalizzati per ottenere polichetoni, poliesteri, poliammidi etc. attraverso, per esempio, polimerizzazione cationica controllata/vivente o ROP.<sup>6</sup> Il β-ocimene (**O**) e il suo isomero mircene (**M**), monoterpeni lineari ricavati su scala industriale dalla pirolisi dei pineni, sono stati già usati come monomeri con diversi sistemi catalitici a base di lantanidi,<sup>7</sup> ferro<sup>8</sup> e titanio<sup>9</sup> in grado di promuoverne la polimerizzazione stereoselettiva. In questo lavoro si riportano l'omopolimerizzazione e, per la prima volta, la copolimerizzazione di **O** e **M** con il butadiene (**B**) promosse da un complesso di titanio (IV) con legante di tipo-[OSSO]<sup>10</sup> e da uno di cobalto (Fig. 1), attivati da MAO. Variando il feed di alimentazione e il sistema catalitico, è stato possibile ottenere polimeri con diversa stereoregolarità e proprietà elastomeriche in un ampio intervallo di composizione. Questi nuovi materiali sono stati caratterizzati completamente mediante GPC, DSC e NMR. Ulteriori indagini hanno mostrato che il **POB** ottenuto può sostituire la gomma butadienica nella miscela di un tipico

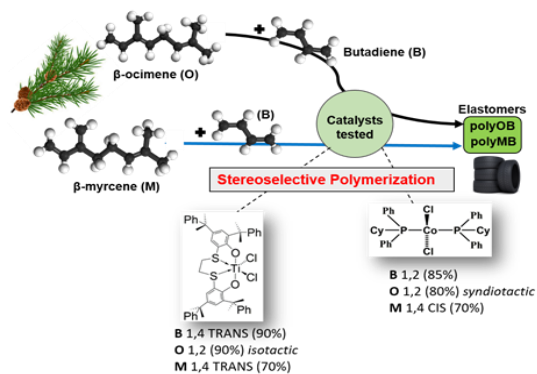


Figura 1

battistrada commerciale senza alterare le proprietà. Quest'ultimo risultato apre la strada verso la produzione e l'uso di elastomeri maggiormente sostenibili a base di terpeni nel settore veicolare.

## Riferimenti

1. Rubber Study Group Rubber Statistical Bulletin, (2017).
2. P. Sarkar, A.K. Bhowmick, J. Appl. Polym. Sci. 135 (2018) 1–33.
3. K. Yao, C. Tang, Macromolecules. 46 (2013) 1689–1712.
4. Y. Zhu, C. Romain, C.K. Williams, Nature. 540 (2016) 354–362.
5. P.A. Wilbon, F. Chu, C. Tang, Macromol. Rapid Commun. 34 (2013) 8–37
6. M. Winnacker, Pinenes, Angew. Chemie Int. Ed. (2018) 2–12.
7. S. Georges, A.O. Touré, M. Visseaux, P. Zinck, Macromolecules. 47 (2014) 4538–4547.
8. J. Raynaud, J.Y. Wu, T. Ritter, Angew. Chemie - Int. Ed. 51 (2012) 11805–11808.
9. M. Naddeo, A. Buonerba, E. Luciano, A. Grassi, A. Proto, C. Capacchione, Polymer. 131 (2017) 151–159.
10. D.H. Lamparelli, V. Paradiso, F. Della Monica, A. Proto, S. Guerra, L. Giannini and C. Capacchione Macromolecules. 53 (2020), 1665-1673.

## Ossidazione microonde assistita di biomassa lignocellulosica da scarti agricoli

Francesco Mariatti<sup>a</sup>, Silvia Tabasso<sup>b</sup>, Giorgio Grillo<sup>a</sup>, Giancarlo Cravotto

<sup>a</sup> *Dipartimento di Scienza e Tecnologia del Farmaco, Università degli studi di Torino,*

<sup>b</sup> *Dipartimento di Chimica, Università degli studi di Torino*

e-mail: (francesco.mariatti@unito.it)

La lignina è, dopo la cellulosa, il secondo polimero per abbondanza nelle biomasse lignocellulosiche. Dotata di una struttura complessa, essa è costituita da diversi monomeri aromatici. Di tutta la lignina prodotta annualmente come scarto, solamente il 2% viene reimpiegata in processi atti alla sua valorizzazione<sup>1</sup>. Malgrado ciò la lignina è un perfetto candidato per la produzione di bioaromatici ad alto valore aggiunto<sup>2</sup>. Il recupero selettivo della lignina a partire da biomasse lignocellulosiche si rivela però complesso, in quanto, tale operazione, può provocare riarrangiamenti e rotture di questo complesso polimero, modificandone, anche sostanzialmente, la struttura. La valorizzazione della lignina nativamente presente nelle biomasse lignocellulosiche (ovvero senza l'ausilio di pretrattamenti volti al suo isolamento) sembra quindi essere un valido approccio. A tal fine è stato sviluppato un protocollo ossidativo mediante l'utilizzo di reattore a microonde, senza ausilio di catalizzatore. Biomassa di partenza è stata il PHTP ("postharvest tomato plant"), una biomassa lignocellulosica residuale contenente il 15% in peso di lignina. Le condizioni operative sono state ottimizzate mirando alla massimizzazione del recupero di bioaromatici (principalmente vanillina e siringaldeide) ed al contemporaneo recupero di acidi carbossilici derivanti dalla frazione di carboidrati contenuti nel PHTP (ac. lattico, ac. levulinico, ac. maleico, ac. succinico). Grazie all'impiego di reattore a microonde in grado di fornire un riscaldamento rapido ed omogeneo a fronte di un contenuto consumo energetico, il tempo di trattamento si è attestato pari a soli 30 minuti. Inoltre una valutazione dell'agente ossidante è stata condotta comparando ossigeno molecolare ed aria, portando a risultati tra loro comparabili. L'utilizzo di sola aria contribuisce pertanto a rendere l'intero processo maggiormente sostenibile anche da un punto di vista economico. Le condizioni di processo ottimali sono state le seguenti: 30min, 170°C, 15bar O<sub>2</sub> o, in alternativa, 72bar aria. In tali condizioni le rese in vanillina sono state pari ad 8.7% (O<sub>2</sub>) ed 8.2% (aria) rispetto al peso di lignina inizialmente contenuta nella biomassa. Contemporaneamente fino al 38.4% di acidi carbossilici sono stati recuperati. Dai risultati ottenuti, si evince come tale protocollo di valorizzazione ossidativa di una biomassa residuale, sia consistente con il concetto di bioraffineria in quanto tutte le componenti principali della biomassa sono state convertite e valorizzate come platform-chemicals.

### Riferimenti

1. Cao et al.; *Bioresour. Technol.* 269 (2018), 465-475
2. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2016 4,1, 35-46

# Fanghi di depurazione urbana come fonte di biodiesel e biolubrificanti

Carlo Pastore, Luigi di Bitonto

*Istituto di Ricerca Sulle Acque, Consiglio Nazionale Ricerche, via F. de Blasio 5, 70132 Bari, Italy*  
e-mail: [carlo.pastore@cnr.it](mailto:carlo.pastore@cnr.it)

I processi depurativi delle acque reflue urbane producono fanghi di varia tipologia in funzione delle differenti fasi di trattamento da cui vengono generati. In questo studio sono stati campionati ed analizzati fanghi provenienti da diversi impianti di trattamento di acque reflue urbane ed in particolare sono stati quantificate e caratterizzate le frazioni lipidiche relative ai fanghi prodotti dalle fasi di disoleatura e sedimentazione primaria. I lipidi recuperati dai fanghi di disoleatura rappresentano il 36-50% dei solidi secchi totali e risultano costituiti principalmente da acidi grassi liberi (45-60%) e saponi di calcio (27-35%).<sup>1</sup> Nei fanghi primari, i lipidi totali sono 10-24% dei solidi totali e il 70-82% di questi risultano saponi di calcio.<sup>2,3</sup> In entrambi i casi sono stati inoltre identificati e quantificati sia l'acido 10-idrossistearico che i relativi estolidi di acidi grassi. La configurazione assoluta dell'acido 10-idrossistearico è stata determinata mediante derivatizzazione diastereomerica, evidenziando la prevalenza dell'enantiomero dell'acido (R)-10-idrossistearico (ee > 92%). Per entrambi i fanghi sono stati specificamente progettati e testati dei processi di recupero (92-99%) delle frazioni lipidiche. I lipidi recuperati, sono stati attivati (i saponi di calcio sono stati convertiti in acidi grassi liberi) e convertiti in esteri metilici (resa > 96%) mediante esterificazione diretta utilizzando  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  come catalizzatore in condizioni molto blande (343 K, 2 h).<sup>4</sup> Biodiesel (conforme alle specifiche EN14214), metil estolidi e metil 10-idrossistearato sono stati isolati in modo efficiente e separati in frazioni ad elevata purezza tramite distillazione sotto vuoto. Infine, è stato condotto uno studio preliminare di fattibilità ed è stata valutata una possibile integrazione dei processi di valorizzazione e quelli di depurazione delle acque reflue.<sup>5</sup>

## Ringraziamenti

Questa ricerca è stata sostenuta dal MIUR — FESR “PON Ricerca e Innovazione 2014–2020. Progetto: Energie per l'Ambiente TARANTO — Cod. ARS01\_00637 ”.

## Riferimenti

1. di Bitonto, L., Lopez, A., Mascolo, G., Mininni, G., Pastore, C. *Renew. Energ.* **2016**, *90*, 55–61.
2. di Bitonto, L., Locaputo, V., D'Ambrosio, V., Pastore, C. *Appl. Energy* **2020**, *259*, 114163.
3. Pastore, C., Lopez, A., Lotito, V., Mascolo, G. *Chemosphere* **2013**, *92*, 667–673.
4. di Bitonto, L., Todisco, S., Gallo, V., Pastore, C. *Biores. Technol. Reports* **2020**, *9*, 100382.
5. Pastore, C., Barca, E., Del Moro, G., Lopez, A., Mininni, G., Mascolo, G. *Appl. Catal. A. Gen.* **2015**, *501*, 48–55.

# Poster Communications

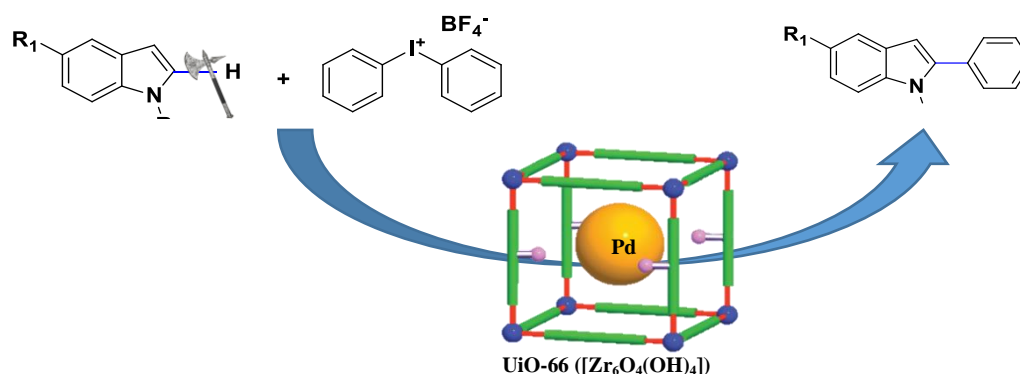
## C2–H Arylation of indoles catalyzed by Palladium containing Metal-Organic-Framework (Pd-MOF) in bioderived GVL

Ioannis Anastasiou,<sup>a</sup> Niels Van Velthoven,<sup>b</sup> Elena Tomarelli,<sup>a</sup> Aurora Lombi,<sup>a</sup> Daniela Lanari,<sup>c</sup> Dirk E. De Vos,<sup>b</sup> and Luigi Vaccaro<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Green Synthetic Organic Chemistry, Green SOC  
Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie, di Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia, Italy. <sup>b</sup>Centre for Membrane Separations, Adsorption, Catalysis and Spectroscopy for Sustainable Solutions (cMACS), KU Leuven, Celestijnenlaan 200F – box 2454, 3001 Leuven, Belgium. <sup>c</sup>Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, Università di Perugia, Via del Liceo, 1, 06123 Perugia, Italy.  
E-mail: ioannis.anastasiou@studenti.unipg.it

C-2 arylated indoles are very important building blocks especially for biologically active and target materials.<sup>1</sup> One of the most direct and atom economical synthetic strategy to obtain those molecules consist in the C-H arylation of indoles catalyzed by Pd catalyst.<sup>2</sup> Despite the great efforts made so far, only in few reports has been reported the use of heterogeneous Pd catalysts.<sup>3</sup>

Due to their unique features (high surface area, porosity, and chemical tunability), Metal-Organic Frameworks (MOFs), are very attractive in heterogeneous catalysis. However, thermal and chemical stability are also required in order to be used as catalyst. UiO-66 ( $[Zr_6O_4(OH)_4]$ ) synthesized by Prof. Dirk deVos group (Katholieke Universiteit Leuven), has proven to be promising material for developing a Pd-based catalytic system.



**Figure:** C2–H Arylation of indoles

Herein, we report our results on the selective C-2 arylation of indoles catalyzed by a highly dispersed Pd nanoparticles (Pd NPs), encapsulated in a mesoporous MOF (UiO-66 ( $[Zr_6O_4(OH)_4]$ )), and using GVL as a biomass derived reaction medium. We have also investigated the recoverability of the heterogeneous catalyst and its reuse and measuring for the metal leaching into solution.

**Acknowledgments:** Università degli Studi di Perugia and MIUR for financial support to the project AMIS, through the program “Dipartimenti di Eccellenza 2018-2022”

### References:

1. a) F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3079. b) S. Cacchi, G. Fabrizi, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2873. c) J. Roger, A. L. Gottumukkala, H. Doucet, *ChemCatChem*, **2010**, 2, 20.
2. a) A. H. Sandtorv, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, 357, 2403–2435; b) N. R. Deprez, D. Kalyani, A. Krause, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4972–4973; c) L. Duan, R. Fu, B. Zhang, W. Shi, S. Chen, Y. Wan, *ACS Catal.* **2016**, 6, 1062–1074; d) E. T. Nadres, A. Lazareva, O. Daugulis, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 471–483; e) S. Yanagisawa, T. Sudo, R. Noyori, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11748–11749;
3. a) Y. Huang, Z. Lin, R. Cao., *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 12706 – 12712. b) Y. Huang, T. Ma, P. Huang, D. Wu, Z. Lin, R. Cao., *ChemCatChem*, **2013**, 5, 1877 – 1883. c) J. Malmgren, A. Nagendiran, C.-W. Tai, J.-E. B-ckvall, B. Olofsson, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 13531–13535 and references therein.

# Eco-friendly and bio-inspired adhesives from soy proteins and natural phenolic compounds

Rita Argenziano, Maria Laura Alfieri, Lucia Panzella, Marina DellaGreca, Alessandra Napolitano, Marco d'Ischia.

<sup>a</sup>Department of Chemical Sciences, University of Naples Federico II, <sup>b</sup>indirizzo e-mail: rita.argenziano@unina.it

In the last decade, the manufacturing of innovative adhesives with low toxic profile by green procedures, not involving use of organic solvents, has attracted increasing interest. Presently, due to their high reactivity and cost efficiency, urea or formaldehyde are commonly used in resins for wood industry. Nevertheless, these resins show low tolerance to humid conditions and produce emission of formaldehyde that has been classified as oncogenic to humans. In order to overcome these limitations, the use of natural substances for implementation of adhesives have been pursued. Soy proteins isolates (SPI), one of the main industrial waste in soybean processing, are of particular interest since they are at low cost, are easy to handle, but show relatively low strength and low water resistance.<sup>1</sup> On this basis, the aim of the present work is to improve the adhesive properties of soy proteins with natural additives following a green approach. In a first series of experiments it was shown that SPI thermal denaturation is critical to get adhesive capacity as evaluated by a simple model involving deposition of the adhesive on wood pieces that are pressed together and immersed in water. The effect of natural phenols like caffeic acid, gallic acid and chlorogenic acid (CGA) as additives was evaluated. SPI was dissolved in water (at 10% w/w) and taken at 85°C for 1 h, then CGA at 28 mM was added and the final solution brought to 50°C and to pH 9, in order to favor the oxidation of the catechol to the quinone capable of interacting with the residues of the protein.<sup>2</sup> The reaction of CGA with lysine residues of proteins has been described and involves the formation of benzacridine systems featuring an intense green chromophore.<sup>3</sup> Development of the green color was indeed observed in the reaction of SPI with CGA (figure) and the resulting material showed water resistance of wood supports higher (three days) compared to that obtained using SPI alone (1h). Similar results were obtained using caffeic acid and gallic acid under the same conditions. Further investigation will be devoted to assess the potential of these materials in biomedical fields, primary as surgical glue for tissue repair. Also, the possibility to get the phenolic compounds from agri-food wastes, e.g. CGA from potatoes or apple peels by extraction, will be explored.



## References

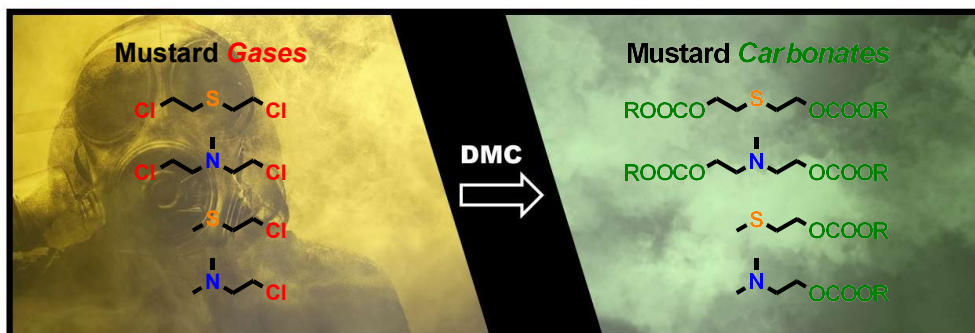
1. Gupta, P., Nayak, K.K. *POLYM ENG SCI*, 2015, **55**, 485-498;
2. Gan, D., et al. *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 1-10;
3. Iacomino, M., et al. *J. Agric. Food Chem.*, 2017, **65**, 6519-6528;

# Mustard carbonates as key intermediates to pharmaceuticals

Mattia Annatelli, Giacomo Trapasso, Fabio Aricò

Department of Environmental Science, Informatics and Statistics, Ca'Foscari University, Venice.

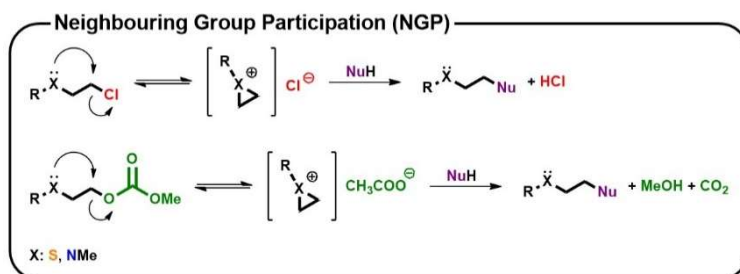
e-mail: [fabio.arico@unive.it](mailto:fabio.arico@unive.it)



Mustard Gases, bis-(2-chloroethyl)sulphide and bis-(2-chloroethyl)ethylamine, are sadly known as cytotoxic vesicant substances used as chemical weapon during the Great War.<sup>1</sup>

The extreme toxicity of these compounds is strictly linked to their high reactivity. In fact, Mustard Gases can easily release a chloride ion through an intramolecular nucleophilic substitution thanks to the Neighbouring Group Participation (NGP or Anchimeric Assistance) of sulphur or nitrogen atom, forming an highly reactive three-member episulfonic or aziridine cyclic ion.<sup>2</sup> Despite their extreme toxicity, Mustard Gases have found applications in pharmaceutical field as reaction intermediates for synthesis of drugs.<sup>3</sup>

Combining the chemistry of dialkyl carbonates (DACs)<sup>4</sup> - known as Green reagents and solvent - with Mustard Gases precursors (alcohols/diols), it was possible to synthesize a new class of compounds: Mustard Carbonates. These new class of compounds retain the NGP effect of Mustard Gases but do not show any toxicity and danger for the operator. Mustard Carbonates - synthesized starting from precursor alcohol and DACs, in presence of base - have been reacted with different nucleophiles (ArOH, ArNH<sub>2</sub> and acid -CH<sub>2</sub>).<sup>5</sup> The reactions were conducted both in autoclave and in neat.



Recently, we investigated the possibility to synthesize Mustard Carbonates in situ performing the related alkylation reaction in one-pot. In this synthetic approach the alcohol - precursor of the Mustard Gas -, DAC and the selected nucleophiles are reacted in autoclave to achieve the wanted alkylated product in good to quantitative yield. Due to high pharmacological interest of Mustard Gases, we tried several reactions for synthesis of pharmaceutical intermediates applying one-pot and/or double steps methodology with very good preliminary results.

## References.

1. a) J.C. Dacre, M. Goldman, *Pharmacol. Rev.*, 1996, 48, 289-326; b) R.J. Duchovic, J.A. Vilensky, *J. Chem. Educ.*, 2007, 84 (6), 944-948. c) J. Liu et al., *Chem. Res. Toxicol.*, 2010, 23, 488-496.
2. a) E. Block in *Reactions of Organosulfur Compounds*, Academic Press, New York, 1978, pp. 141-145; b) B. Capon, *Q. Rev. Chem. Soc.*, 1964, 18, 45-111.
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.
5. a) F. Aricò, M. Chiurato, J. Peltier, P. Tundo. *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, 3223-3228; b) F. Aricò, I. Udrea, M. Crisma, P. Tundo, *ChemPlusChem*, 2015, 80, 471-474; c) F. Arico, P. Tundo, *Pure Appl. Chem.*, 2016, 88, 3-16.



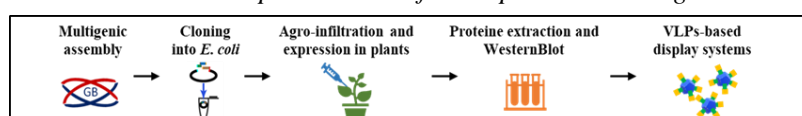
# Production of Virus-Like Particles in plants as scaffold system for drug delivery by means of chemical derivatization

Elisa Pannucci,<sup>a</sup> Luca Marchetti,<sup>b</sup> Chiara Lico,<sup>b</sup> Roberta Bernini,<sup>a</sup> Luca Santi <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Agriculture and Forest Sciences (DAFNE), University of Tuscia, Via S. Camillo De Lellis, Viterbo, Italy; <sup>b</sup> Laboratory of Biotechnology, ENEA Casaccia Research Center, Via Anguillarese 301, Rome, Italy. E-mail: roberta.bernini@unitus.it

Plant-molecular farming offers unique advantages for producing recombinant proteins. Benefits include safety, simplicity, and scalability. In addition, plants can be considered as single-use bioreactors which bear the advantage that, after product extraction, are biodegradable at environmental conditions thus reducing waste volumes and disposal costs.<sup>1</sup> Plant systems are widely used for the production of viral “empty shells” named Virus-Like Particles (VLPs).<sup>2</sup> Beside the mayor application of VLPs in vaccinology they are also known as targeted delivery systems.<sup>3</sup> The hepatitis B virus core nucleoprotein (HBcAg) when recombinantly expressed self-assembles into stable VLPs<sup>2</sup> and different sites helpful for chemical modifications are exposed on its surface.<sup>3</sup> Thus, in the context of the project supporting this research, HBcAg-based VLPs were successfully produced in *Nicotiana benthamiana* plants and characterized. The GoldenBraid cloning system was employed for modular construct design and *Agrobacterium*-mediated transient expression system was used to achieve a rapid expression of the recombinant proteins. VLPs produced were purified from plant tissues and verified via Western blotting and ELISA. VLPs obtained will be used to exhibit active molecules on their surface using a chemical cross-linking strategy exploiting amino acid residues with specific functional groups as linking sites. The hypothesized strategy has the potential to be employed as an effective drugs delivery tool.

*Schematic representation of the experimental design.*



## Acknowledgments

This work was supported by the Ministero dell'Università e della Ricerca with the PRIN 2017 (20175XBSX4) “Targeting Hedgehog pathway: Virtual screening identification and sustainable synthesis of novel Smo and Gli inhibitors and their pharmacological drug delivery strategies for improved therapeutic effects in tumors”.

## References

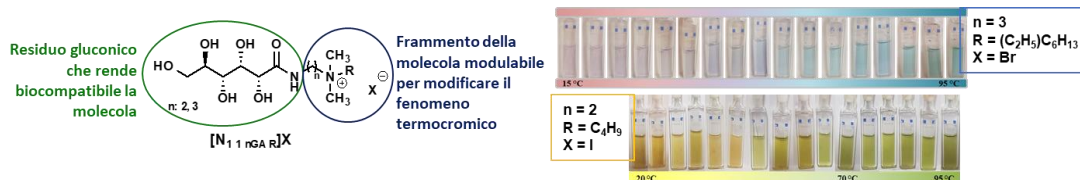
1. Buyel, J. F. *Front. Plant Sci.* **2019**, *9*, 1893.
2. Santi, L.; Huang, Z.; Mason, H. *J. Med. Chem.* **2006**, *40*, 66.
3. Biabanikhankahdani, R.; Ho, K. L.; Alitheen, N. B.; Tan, W. S. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 236.

# Liquidi ionici biocompatibili come leganti per sistemi termocromici

F. Billeci,<sup>a,b</sup> H. Q. Nimal Gunaratne,<sup>b,c</sup> Natalia Plechkova,<sup>b,d</sup> C. Rizzo,<sup>a</sup> S. Marullo,<sup>a</sup> Francesca D'Anna<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Università degli Studi di Palermo, Dipartimento STEBICEF, Viale delle Scienze, Ed. 17, 90128 Palermo, Italy; <sup>b</sup> The QUILL Research Centre, School of Chemistry and Chemical Engineering and <sup>c</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Queen's University of Belfast, Stranmillis Road, Belfast, Northern Ireland BT9 5AG, UK; <sup>d</sup> Wellcome-Wolfson Institute for Experimental Medicine, School of Medicine, Dentistry and Biomedical Sciences, The Queen's University Belfast, 97 Lisburn Road, BT9 7BL Belfast, U.K. e-mail: floriana.billeci@unipa.it

La crescente richiesta energetica della società moderna induce l'utilizzo di risorse in quantità tali da non essere sostenibile nel prossimo futuro. Per questo motivo, lo sviluppo di sistemi per il risparmio energetico è un argomento di ampio interesse. In questo studio, si presentano sistemi termocromici reversibili in range di temperatura moderati e applicabili in *device* energetici. Questi si basano sull'uso di liquidi ionici (IL) bio- ed ecocompatibili, aventi un residuo gluconico sul catione,<sup>1</sup> come leganti di un sale di cobalto (Co(NTF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). Essi sono capaci di modificare la coordinazione attorno al metallo ( $O_h \rightleftharpoons T_d$ ) al variare della temperatura, variando il colore del sistema.<sup>2</sup> Le proprietà degli IL, come la stabilità termica e la bassa pressione di vapore, possono risultare fondamentali per l'impiego di sistemi sottoposti a stress termico. In questo studio, la versatilità della struttura ha permesso di osservare diverse transizioni termocromiche a seconda delle modifiche apportate al catione e al variare dell'anione.



Alcuni di questi sistemi sono stati anche “intrappolati” in matrice polimerica, ottenendo dei film aventi le stesse caratteristiche termocromiche delle soluzioni. Queste performance vengono mantenute per mesi dalla preparazione del film, e presentano il vantaggio di una maggiore maneggevolezza.

## Ringraziamenti

Si ringrazia per il supporto l'Università degli Studi di Palermo e il QUILL centre di Belfast.

## Riferimenti

1. Billeci F., D'Anna F., Feroci M., Cancemi P., Feo S., Forlino A., Tonelli F., Seddon K. R., Gunaratne H. Q. N., Plechkova N. V., *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, 8, 926-938.
2. Billeci F., Gunaratne H. Q. N., D'Anna F., Morgan G. G., Seddon K. R., Plechkova N. V., *Green Chem.* **2019**, 21, 1412-1416.

# Catalizzatori ibridi a base di POSS-imidazolio per la conversione del diossido di carbonio

Carla Calabrese,<sup>a</sup> Leonarda Francesca Liotta,<sup>c</sup> Francesco Giacalone,<sup>a</sup> Carmela Aprile,<sup>b</sup> Michelangelo Gruttadauria<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche Chimiche e Farmaceutiche, Università di Palermo, Viale delle Scienze Ed. 17, 90128, Palermo (Italy), <sup>b</sup>Département de Chimie, Université de Namur, Rue de Bruxelles, 5000, Namur (Belgium), <sup>c</sup>Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati ISMN-CNR via Ugo La Malfa 153 90146 Palermo (Italy)  
e-mail: (carla.calabrese@unipa.it)

L'uso del diossido di carbonio per la produzione di carbonati ciclici rappresenta un metodo per convertire un rifiuto in risorsa ubiquitaria per la sintesi di prodotti di chimica fine.

In questa prospettiva, sono stati sviluppati materiali catalitici a base di silsesquiosani poliedrici oligomerici (POSS) funzionalizzati con sali di imidazolio come siti attivi per la fissazione della CO<sub>2</sub> in epossidi per la sintesi di carbonati ciclici.<sup>1-2</sup> I sali di imidazolio supportati su POSS sono stati testati come catalizzatori eterogenei in condizioni di reazione *solvent-free* e in assenza di specie metalliche. Tali catalizzatori hanno mostrato ottime prestazioni in termini di *turnover number* rivelandosi ampiamente selettivi e riciclabili.

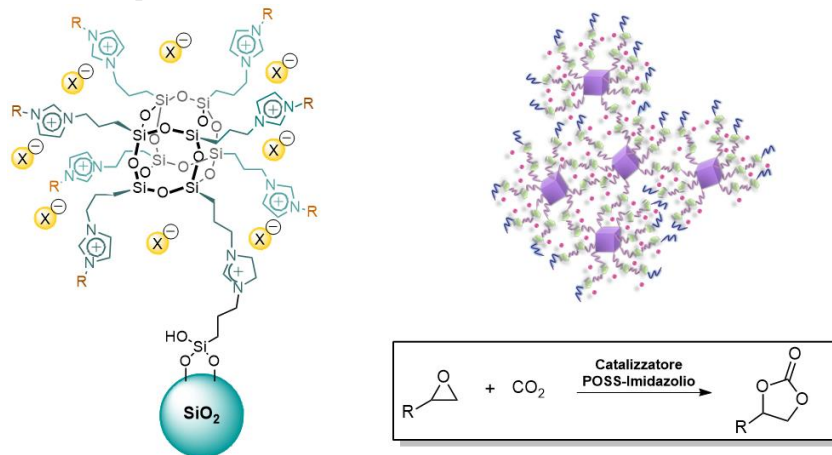


Figura 1. Catalizzatori a base di POSS-imidazolio per la conversione della CO<sub>2</sub>.<sup>1-2</sup>

## Riferimenti

1. Calabrese C., Liotta L. F., Giacalone F., Gruttadauria M., Aprile C., *ChemCatChem* **2019**, *11*, 560-567.
2. Calabrese C., Fusaro L., Liotta L. F., Giacalone F., Gruttadauria M., Comès A., Campisciano V., Aprile C., *ChemPlusChem* **2019**, *84*, 1536–1543.

## Role of non-innocent ligands in $\beta$ -cyclodextrin-silica hybrid systems

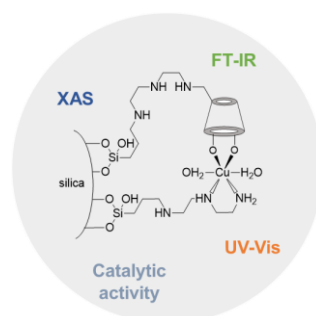
Federica Calsolaro,<sup>a</sup> Katia Martina,<sup>a</sup> Gloria Berlier,<sup>b</sup> Elisa Borfecchia,<sup>b</sup> Giancarlo Cravotto<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Dipartimento di Scienza e Tecnologia del Farmaco, Università di Torino, Via Pietro Giuria 9, 10125 Turin, Italy.*

<sup>b</sup> *Dipartimento di Chimica, Università di Torino, Via Pietro Giuria 9, 10125 Turin, Italy.*

federica.calsolaro@unito.it

Hybrid nanostructures for catalytic application represent a big challenge in the scientific community.<sup>1</sup> The inorganic surface functionalization by organic ligands can enhance and tune the catalytic activity of supported metal sites by merging both heterogeneous and homogeneous worlds<sup>2</sup> and the insertion of an organic flexible spacer between the ligand and the inorganic support can increase the accessibility and the stability of the metallic anchored species.<sup>3</sup> A detailed investigation of an ultrasound-promoted synthetic protocol for the grafting of  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD) onto silica was driven and the ability of  $\beta$ -CD to anchor and stabilize Cu(II)/Cu(I) species was studied.<sup>4</sup> Different covalently grafted silica- $\beta$ -CD hybrid catalysts were prepared and several N-donor spacers are employed to test the influence of different flexible amino bearing spacers on the catalytic activity and efficiency of silica-CD-Cu(II) derivatives in click azide-alkyne cycloaddition: a correlation between the catalytic activity and amino spacer structure was observed. The impact of the organic moiety in the formation of confined, well-defined catalytic cavities is evaluated by XAS. Alkyne azide reactions is conducted in the absence of a reducing agent and the in-situ formation of Cu(I) species is demonstrated.



### Riferimenti

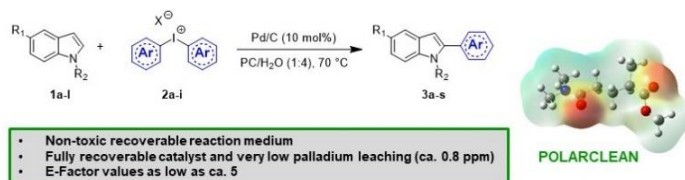
- <sup>1</sup> Rostammia, S.; Doustkhah, E. *RSC Adv.* **2014**, *4* (54), 28238-28248.
- <sup>2</sup> Salvo, A. M. P.; Giacalone, F.; Gruttadauria, M. *Molecules* **2016**, *21* (10), 1288.
- <sup>3</sup> Ortuño, M. A.; López, N. *Catalysis Science & Technology* **2019**, *9* (19), 5173-5185.
- <sup>4</sup> Martina, K.; Calsolaro, F.; Zuliani, A.; Berlier, G.; Chávez-Rivas, F.; Moran, M. J.; Luque, R.; Cravotto, G. *Molecules* **2019**, *24* (13), 2490.

# Polarclean/acqua come mezzo di reazione sicuro e riutilizzabile per l'arilazione selettiva in posizione C2 di indoli catalizzata da Pd/C .

*Filippo Campana,<sup>a</sup> Beatrice Maria Massaccesi,<sup>a</sup> Stefano Santoro,<sup>a</sup>  
Oriana Piermatti,<sup>a\*</sup> and Luigi Vaccaro<sup>a\*</sup>*

*<sup>a</sup>Laboratorio di Green S.O.C. – Dipartimento di Chimica, biologia e Biotecnologie,  
Università degli Studi di Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123 – Perugia – I; E-mail:  
[filippo.campana91@gmail.com](mailto:filippo.campana91@gmail.com).*

La C–H funzionalizzazione è oggi una delle strategie di sintesi più innovative sia in ambito accademico che industriale, in quanto permette lo sviluppo di vie sintetiche sempre più sostenibili.<sup>1</sup> In particolare, l'arilazione selettiva in posizione C–2 di indoli ha ricevuto una considerevole attenzione, consentendo l'ottenimento di una vasta gamma di eterocicli funzionalizzati di notevole interesse in “medicinal chemistry”.<sup>2</sup> Negli ultimi anni, le vie sintetiche maggiormente impiegate volte all'ottenimento di indoli arilati in posizione 2 implicavano l'utilizzo di catalizzatori omogenei e di solventi organici, spesso estremamente tossici sia per l'uomo che per l'ambiente.<sup>3</sup> In questo lavoro riportiamo i risultati ottenuti riguardanti l'utilizzo del Polarclean®, un nuovo solvente biodegradabile derivante da scarti industriali, come mezzo di reazione nell'arilazione in C–2 di indoli, usando sali di diariliodonio come agenti arilanti e Pd/C come catalizzatore. Con questo nuovo approccio vogliamo dimostrare come l'impiego di un catalizzatore e di un solvente riutilizzabile combinato ad una procedura di purificazione mediante ricristallizzazione, sia possibile ridurre la quantità di rifiuti associati a tale processo.



## Ringraziamenti

Per questa ricerca si ringrazia NMBP-01-2016 Programma dell'Unione Europea Horizon 2020 Framework Programme H2020/2014-2020/ under grant agreement n° [720996], l'Università degli Studi di Perugia ed il MIUR per il progetto AMIS, attraverso il programma “Dipartimenti di Eccellenza - 2018-2022”, la Regione Umbria per i fondi ottenuti tramite il progetto "Umbria bo.R.do“, P.O.R. Programma Operativo Regionale F.S.E. (Fondo Sociale Europeo) Umbria 2014-2020 Asse III “Istruzione e formazione”, e Sterling SpA per il supporto.

## Bibliografia

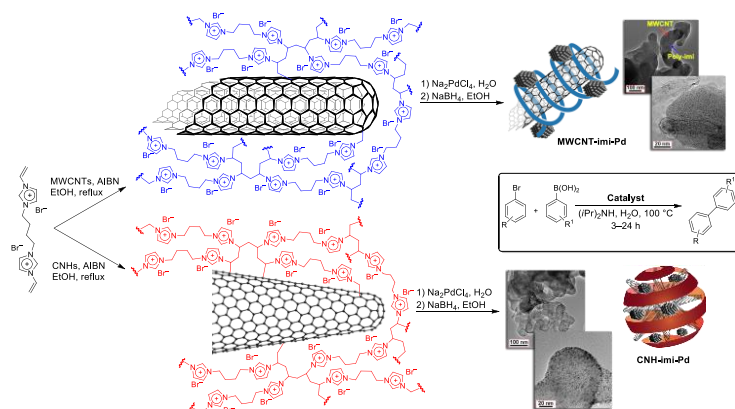
1. Santoro, S.; Ferlin, F.; Luciani, L.; Ackermann, L.; Vaccaro, L. *Green Chem.*, **2016**, *18*, 3471–3493.
2. Chadha, N.; Silakari, O. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, *134*, 159–184.
3. Duan, L.; Fu, R.; Zhang, B.; Shi, W.; Chen, S.; Wan, Y. *ACS Catal.* **2016**, *6* (2), 1062–1074.

# Catalizzatori Efficienti Basati su Nanoforme del Carbonio per la Reazione di Suzuki in Ambiente Acquoso

Vincenzo Campisciano,<sup>a</sup> Carla Calabrese,<sup>a</sup> Leonarda Francesca Liotta,<sup>b</sup> Valeria La Parola,<sup>b</sup> Francesco Giacalone,<sup>a</sup> Michelangelo Gruttadauria<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Università di Palermo, Dipartimento di Scienze e Tecnologie Biologiche, Chimiche e Farmaceutiche (STEBICEF), V.le delle Scienze Ed. 17, Palermo, 90128, Italia. <sup>b</sup> Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati ISMN - CNR, Via Ugo La Malfa 153, Palermo, 90146, Italia. e-mail: vincenzo.campisciano@unipa.it

Le nanoforme del carbonio (CNFs) costituiscono una classe unica di materiali nanostrutturati che trova un gran numero di impieghi in diversi campi. Di certo, l'applicazione in ambito catalitico ricopre un ruolo di spicco e in particolar modo le CNFs si prestano ad essere usate come *templates* per l'ottenimento di nanoarchitetture sulle quali è possibile immobilizzare nanoparticelle (NPs) metalliche.<sup>1</sup> Al di là delle enormi potenzialità offerte dalle diverse CNFs, una particolare attenzione va però rivolta alla sostenibilità dell'intero processo di produzione del nanocatalizzatore. È per tale motivo che i nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNTs) e i nanocorni di carbonio (CNHs) sono stati scelti come "impalcature" ideali da funzionalizzare, in un singolo *step*, con un rivestimento costituito da un sale di bis-vinylimidazolio per mezzo di una semplice polimerizzazione radicalica (**Schema 1**).<sup>2</sup> Tutto ciò ha permesso di ridurre al minimo il numero di processi impiegati per la funzionalizzazione covalente dei supporti carboniosi *pristine*



**Schema 1.** Preparazione di MWCNT-imi-Pd e CNH-imi-Pd.

e la successiva immobilizzazione di NPs di palladio. I materiali MWCNT-imi-Pd e CNH-imi-Pd ottenuti sono stati testati come catalizzatori per la reazione di Suzuki tra diversi acidi fenilboronici e bromuri arilici in ambiente acquoso e senza la necessità di un'atmosfera inerte. Entrambi i materiali hanno mostrato un'elevata attività

catalitica (carichi fino allo 0.007 mol% di Pd) e un'ottima riciclabilità.

## Riferimenti

1. G. G. Wildgoose, C. E. Banks, R. G. Compton, *Small* **2006**, *2*, 182-193.
2. V. Campisciano, C. Calabrese, L. F. Liotta, V. La Parola, A. Spinella, C. Aprile, M. Gruttadauria, F. Giacalone, *Appl. Organometal. Chem.* **2019**, *33*, e4848.

## Geopolymer based ion-exchange media for the removal of metals from water matrices

Michele Castiglioni<sup>a</sup>, Luca Rivoira<sup>a</sup>, Karine Goulart de Oliveira<sup>b</sup>, Giorgia Franchin<sup>b</sup>, Paolo Colombo<sup>b</sup>, Maria Concetta Bruzzoniti<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Dept. Chemistry, Università di Torino, Via Pietro Giuria 7, 10125, Torino, Italy

<sup>b</sup> Industrial Engineering Dept. University of Padova, Via Marzolo 9, 35131, Padova, Italy

[michele.castiglioni@unito.it](mailto:michele.castiglioni@unito.it)

Geopolymers (GPs) are aluminosilicate-based materials, characterized by -Si-O-Al-O- chains. Because of their green properties (i.e. low temperatures synthesis, industrial and agricultural waste feedstocks, etc) and excellent physicochemical properties (i.e. high mechanical strength, resistance to low and high temperatures, etc), these materials can be considered as sorbents for environmental friendly applications, such as the removal of pollutants from natural waters.

Moving from the above-mentioned assumptions, in this work, adsorption properties of five spherical (about 2 mm diameter) GPs towards inorganic contaminants (As, Pb, Ni, Cd, Se, Cr) in water matrices are presented.

To highlight the possible interaction mechanisms, the contribution of selected synthesis parameters were investigated, in particular: i) the activating solution (NaOH and/or KOH, which provide the exchangeable Na<sup>+</sup> and/or K<sup>+</sup> ions); ii) the swelling agent, PolyEthylene Glycol or olive oil. GPs were preliminary characterized by specific surface area/pore volume measurements. Aliquots of 0.2 g of each material were put in contact with 8 mg/L solution of As, Pb, Ni, Cd, Se, Cr, analysing the residual concentrations by means of ICP-MS.

Results showed that all the GPs have good adsorption performances towards tested metals (ranging from 27 to 97%). As expected, the specific surface area can enhance metal-GP interactions, with olive oil GP having the highest adsorption yields for Cd, Ni, Pb (52, 72, 97% respectively). However, it is worth mentioning that affinity scale could not be only explained by surface area properties, but also by the chemical characteristics of metals (i.e. hydration radius) and by their ionic forms, highlighting that metals present in cationic form showed higher adsorption than metals in anionic/neutral form (hexavalent chromium, arsenic and selenic acids). Additionally, the spherical shape of GPs limits back-pressure issues typical of powdered sorbents. Obtained results confirm the possible application of GP sorbents towards the removal of metals from water matrices, in view of their potential use for water treatments.

### Aknowledgments

Financial support from Ministero dell'Università e della Ricerca, (PRIN call 2017: Nanostructured Porous Ceramics for Environmental and Energy Applications) is gratefully acknowledged.

## Revaluation project of waste material from food industry using supercritical carbon dioxide.

Chiara CAVAGNERO<sup>a,c</sup>, Marco MICERA<sup>a</sup>, Riccardo DESTEFANO<sup>a</sup>, Silvia FRATERIGO GAROFALO<sup>b</sup>, Alfonso BOTTO<sup>a</sup>, Guido VISCARDI<sup>c</sup>.

<sup>a</sup>Exenia group, Via Carlo Borra 47 - 10064, Pinerolo (TO), Italy

<sup>b</sup>Department of Applied Science and Technology (DISAT), Politecnico di Torino,  
Corso Duca degli Abruzzi 24 - 10129 Torino, Italy

<sup>c</sup> Department of Chemistry and NIS Interdepartmental Center and INSTM Reference Centre,  
Università degli Studi di Torino, via P. Giuria 7- 10125, Italy  
chiara.cavagnero@unito.it

Aim of this work is to reevaluate waste material from the food industry using supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>) as a green solvent instead organic solvents to obtain high added value compounds. Nowadays, the food industry wastes are estimated to be around 90 million tonnes every year<sup>1</sup>, most of them are converted in energy, however they still contain high added value chemical compounds. The research was conducted next Exenia Group, an Italian company working on the research and development of new scCO<sub>2</sub> industrial applications, feasibility studies and processes optimization.

Edible white rice is only 65% of total grain weight, so the milling process produces a lot of by-products. Rice bran contains most of the rice nutrients including bioactive phytochemicals such as  $\gamma$ -oryzanol, tocopherols, and tocotrienols<sup>2</sup>.

We optimized the extraction process of rice butter which contains  $\gamma$ -oryzanol, well known for its antioxidant, anti-inflammatory and anti-hypercholesterolemic activities. This product is known to be a complex mixture of ferulic acid esters of phytosterols and triterpenoids<sup>2</sup>. The extractions are conducted with a semi-industrial scCO<sub>2</sub> extractor following a Composite

Face-Centered (CCF) design of experiments and a response surface methodology varying pressure and temperature. HPLC analyses<sup>3</sup> showed that the yield in  $\gamma$ -oryzanol is more influenced by temperature than pressure. Although experiments are still ongoing, these results show that this is a high-performance extraction.

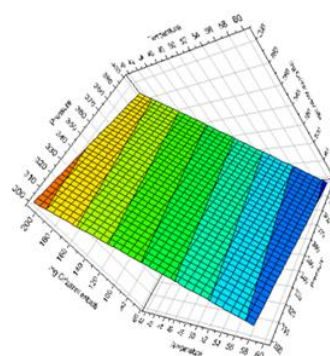


Figure 1: Experimental design surface

**Acknowledgements.** Chiara Cavagnero thanks Regione Piemonte - Italy for funding her PhD scholarship, ID Activity 2522515.



# Sustainable Routes for the Preparation of Nitrogen-containing Heterocyclic Compounds in Deep Eutectic Solvents

Luciana Cicco,<sup>a</sup> Paola Vitale,<sup>a</sup> Antonio Salomone,<sup>b</sup> Filippo Maria Perna,<sup>a</sup> and Vito Capriati<sup>a</sup>

<sup>a</sup>

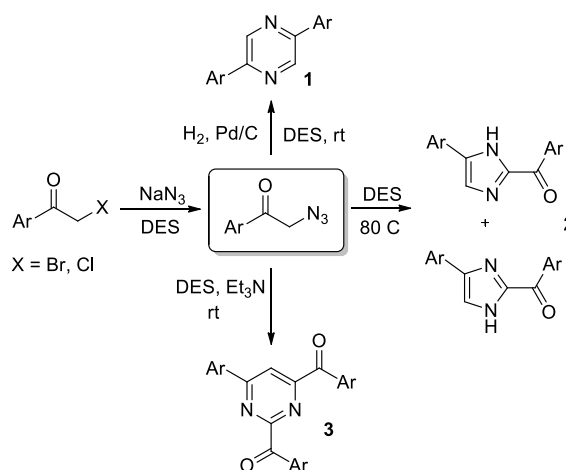
-Scienze del Farmaco, Università degli Studi di Bari  
Consorzio C.I.N.M.P.I.S, Via E. Orabona 4, I-70125 Bari, Italy.

<sup>b</sup>Dipartimento di Chimica Università degli Studi di Bari Via E. Orabona 4, I-70125 Bari, Italy.

e-mail: [luciana.cicco@uniba.it](mailto:luciana.cicco@uniba.it)

Among heterocyclic compounds, pyrazine, pyrimidine and imidazole derivatives represent important scaffolds in a large family of biologically active compounds and natural products.

As part of our current research interest in developing new sustainable approaches in heterocyclic chemistry by *i*) nucleophilic substitution reactions,<sup>1</sup> *ii*) heterocyclodehydration reactions,<sup>2</sup> and *iii*) Pd-catalyzed aminocarbonylation, Suzuki-Miyaura and Sonogashira cross-coupling reactions,<sup>3</sup> in this communication we report that 2,5-diarylpyrazines **1**<sup>4</sup> or 2-aryl-(4 or 5)-aryl-(*1H*)-imidazoles **2** or 2,4-diaroyl-6-arylpyrimidines **3**<sup>5</sup> can be



regioselectively obtained via a one-pot, two step regioselective synthesis using phenacyl azides as the sole starting material and the so-called Deep Eutectic Solvents acting both as environmentally responsible reactions media and catalysts, according to the experimental conditions selected

## References

1. L. Cicco, S. Sblendorio, R. Mansueto, F. M. Perna, A. Salomone, S. Florio, V. Capriati, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1192.
2. M. Capua, S. Perrone, F. M. Perna, P. Vitale, L. Troisi, A. Salomone, V. Capriati, *Molecules* **2016**, *21*, 924.
3. a) F. Messa, S. Perrone, M. Capua, F. Tolomeo, L. Troisi, V. Capriati, A. Salomone, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 8100; b) G. Dilauro, S. M. Garcia, D. Tagarelli, P. Vitale, F. M. Perna, V. Capriati, *ChemSusChem* **2018**, *11*, 3495; c) F. Messa, G. Dilauro, F. M. Perna, P. Vitale, V. Capriati, A. Salomone, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 1979.
4. P. Vitale, L. Cicco, F. Messa, F. M. Perna, A. Salomone, V. Capriati. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *31-32*, 5557.
5. P. Vitale, L. Cicco, I. Cellamare, F. M. Perna, A. Salomone, V. Capriati. *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, *16*, 1915.

## Bio-based poly(glycidylether)s as electrolytes for sodium batteries

Raffaele Cucciniello,<sup>a</sup> Giulia Piana,<sup>b</sup> Maria Ricciardi,<sup>a</sup> Antonio Proto,<sup>a</sup>  
Claudio Gerbaldi,<sup>b</sup> Federico Bella<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Department of Chemistry and Biology “Adolfo Zambelli”, Università degli Studi di Salerno, Via Giovanni Paolo II 132, 84084-Fisciano (SA), Italy,*

<sup>b</sup>*Department of Applied Science and Technology (DISAT), Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129-Turin, Italy*  
e-mail: rcucciniello@unisa.it

In this work we propose glycidol, a high-value product isolated from epichlorohydrin industry waste, as a starting material for the preparation of two poly(glycidol)s polymer matrices with a chemical structure mimicking that of poly(ethylene oxide), i.e. the most used polymer matrix for non-liquid battery electrolytes. The materials are characterized from the physico-chemical viewpoint, showing high thermal stability. They are then obtained in the form of ionic conducting polymer electrolytes encompassing different sodium salts and solvent mixtures. Ionic conductivity values exceeding  $10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup> are measured in the “dry” truly solid state at 80 °C, while it approaches  $6 \times 10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup> at ambient temperature in the “wet” quasi-solid state. In addition, poly(glycidol)-based polymer matrices show reasonably wide electrochemical stability towards anodic oxidation. It envisages their possible use as separating electrolytes in secondary batteries, which is also demonstrated by preliminary charge/discharge cycling tests in lab-scale sodium cells.<sup>1</sup> The present findings pave the way to a circular economy platform starting from industry wastes and ending with post-lithium storage systems.

### Riferimenti

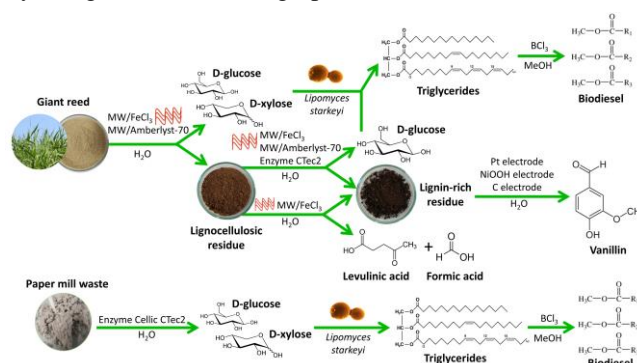
1. G. Piana, M. Ricciardi, F. Bella, R. Cucciniello, A. Proto, and C. Gerbaldi, *Chem. Eng. J.*, **2020**, 382, 122394.

# From agro-industrial lignocellulosic wastes to new generation biodiesel: an innovative biorefinery scheme based on the Green Chemistry and the Circular Economy

Nicola Di Fidio,<sup>a</sup> Claudia Antonetti,<sup>a</sup> Anna Maria Raspolli Galletti,<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry and Industrial Chemistry, University of Pisa, Via G. Moruzzi 13, 56124 Pisa, Italy, [n.difidio@studenti.unipi.it](mailto:n.difidio@studenti.unipi.it)

An innovative biorefinery model was designed and optimised for the multi-step conversion of each fraction of two lignocellulosic biomasses to give several high added-value bioproducts, such as sugars, organic acids, aromatics, triglycerides (single cell oil) and, above all, new generation biodiesel. The promising energy crop giant reed (*Arundo donax* L.)<sup>1-3</sup> and the waste tissue paper collected from different paper companies in Tuscany (Italy)<sup>4</sup> were adopted as substrates. Their hemicellulose and cellulose fractions were selectively depolymerised into xylose and glucose by different chemical and biological catalytic approaches adopting the principles of the Green Chemistry, such as water as solvent, mild reaction conditions, microwaves (MW) as efficient energy system, safe homogeneous (FeCl<sub>3</sub>) and heterogeneous (Amberlyst-70, enzymes) catalysts, and recycle of the catalysts. Then, sugars were fermented into microbial oil by the oleaginous yeast *Lipomyces starkeyi*. This bio-oil was transformed into new generation biodiesel which represents an outstanding alternative to fossil fuels and traditional biodiesel (obtained from food crops). As an alternative, the cellulosic fraction of giant reed was converted into levulinic acid which represents one of the twelve “Top Value-Added Chemicals from Biomass” and a platform chemical for the production of plasticizers, fuel and oil additives, solvents, polymers, etc. Finally, the electrochemical oxidative depolymerisation of the remained lignin fraction into aromatics, such as vanillin, was studied at room temperature and atmospheric pressure by using Pt, NiOOH and graphite as electrodes and water as solvent.



## References

1. Di Fidio, N.; Antonetti, C.; Raspolli Galletti, A.M. *Bioresour. Technol.* **2019**, *293*, 122050-122058.
2. Di Fidio, N.; Raspolli Galletti, A.M.; Fulignati, S.; Licursi, D.; Liuzzi, F.; De Bari, I.; Antonetti, C. *Catalysts* **2020**, *10*, 79-102.
3. Di Fidio, N.; Fulignati, S.; De Bari, I.; Antonetti, C.; Raspolli Galletti, A.M. *Bioresour. Technol.* **2020**, *313*, 123650-123658.
4. Di Fidio, N.; Dragoni, F.; Antonetti, C.; De Bari, I.; Raspolli Galletti, A.M.; Ragagnini, G. *Bioresour. Technol.* **2020**, *315*, 123790-123798.

# Green Diesel production using Fly Ash Cenosphere (FAC) supported catalysts

Giuseppe Di Vito Nolfi, Leucio Rossi

*Dipartimento di Scienze Fisiche e Chimiche. Università degli Studi dell'Aquila. Via Vetoio snc – Coppito; 67100. L'Aquila e-mail: giuseppe.divitonolfi@graduate.univaq.it*

Green diesel is a hydrocarbon biofuel that can be produced through catalytic deoxygenation reaction (DO). DO reaction can convert vegetable oils into hydrocarbons removing oxygen as H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub><sup>1</sup>. Four different fly ash cenospheres (FAC) catalysts were synthesized and tested: NiMo/FAC, NiMo/Zeolite X (obtained from FAC), Pd/FAC and CoMo/FAC were obtained by impregnation method followed by reduction. The use of FAC as support is aimed to valorize a waste product (FAC are components of ashes obtained from fossil fuels combustion). Preliminary tests were conducted using sunflower oil, catalyst 10 %<sub>w/w</sub> (T: 320°C, P<sub>H<sub>2</sub></sub>: 40bar, t: 6h, 20g Hexane, batch reactor). Data obtained from GC/MS analysis after transesterification of the final mixture are shown in figure.

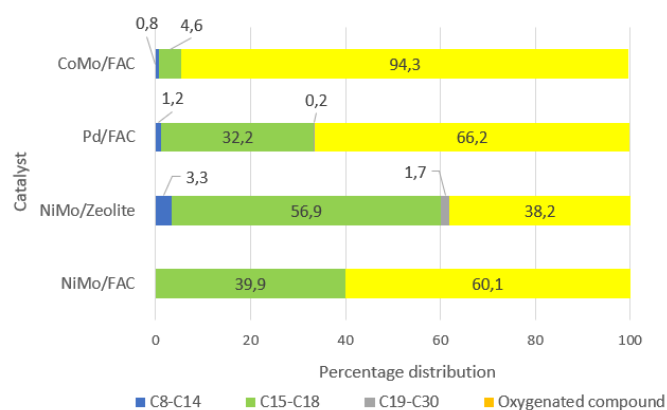


Figure: Reaction mixture composition with different catalysts.

The best results were obtained with NiMo catalysts especially with NiMo/Zeolite about 57% of C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub> (Green Diesel fraction). In summary, FAC supported catalysts are potential economic catalyst for the DO reaction.

## Riferimenti

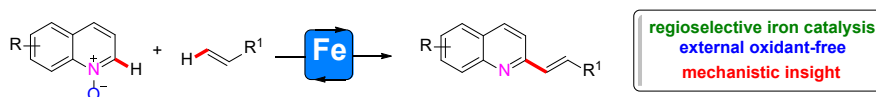
1. Gosselink, RW.; Hollak, SAW.; et al. *ChemSusChem*. **2013**, 6, 1576-1594.

## C–H Alchenilazione Ferro catalizzata di Chinoline *N*-Ossido

Francesco Ferlin,<sup>a</sup> Agnese Zangarelli,<sup>a</sup> Simone Lilli,<sup>a</sup> Stefano Santoro,<sup>a</sup> Luigi Vaccaro<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Laboratory of Green S.O.C., Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie, Università di Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123 Perugia, Italy* e-mail: ferlin.francesco@gmail.com

Lo sviluppo di processi catalitici basati sui metalli di transizione 3d, piuttosto che dei più costosi elementi 4d e 5d, sta ricevendo un crescente interesse negli ultimi anni specialmente in reazioni di C–H attivazione.<sup>1</sup> In questo contesto, il ferro rappresenta una scelta ideale, essendo associato ad una bassa tossicità e ad una elevata disponibilità. Diversi contributi riportano l'efficienza del ferro in reazioni di attivazione di legami C–H, sebbene, ad oggi, rimangono poco esplorati i processi di alchenilazione diretta.<sup>2</sup>



**Figura 1.** C–H alchenilazione di chinoline-*N*-ossido Fe-catalizzata

In questo contributo viene riportata una metodologia efficiente per l'olefinazione regioselettiva di chinoline *N*-ossido. Il processo è basato sull'utilizzo di FeSO<sub>4</sub> come catalizzatore e sfrutta le proprietà direzionanti del frammento *N*-ossido. Allo stesso tempo, la capacità ossidante dell'*N*-ossido<sup>3</sup> promuove la rigenerazione del catalizzatore garantendo un ottimo compromesso tra efficienza catalitica e sostenibilità di processo. L'utilità pratica del protocollo sviluppato è stata ulteriormente dimostrata su una grande varietà di substrati e su reazioni *gram scale*.

**Ringraziamenti** si ringrazia per il supporto finanziario il progetto AMIS – “Dipartimenti di Eccellenza 2018 – 2022”

### Riferimenti

1. Gandeepan, P.; Mueller, T.; Zell, D.; Cera, G.; Warratz, S.; Ackermann, L. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2192–2452
2. a) Ilies, L.; Itabashi, Y.; Shang, R.; Nakamura, E. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 89–92; b) Loup, J.; Zell, D.; Oliveira, J. C. A.; Stalke, D.; Ackermann, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14197–14201; c) Wong, M. Y.; Yamakawa, T.; Yoshikai, N. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 442–445. d) Matsumoto, A.; Ilies, L.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6557–6559.
3. Wu, J.; Cui, X.; Chen, L.; Jiang, G.; Wu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13888–13889

## Biodiesel upgrade catalysed by recyclable nanocatalysts

Ambra M. Fiore,<sup>a</sup> Maria Michela Dell'Anna,<sup>a</sup> P. Mastrorilli<sup>a</sup>

<sup>a</sup>DICATECH, Polytechnic University of Bari, e-mail: ambramaria.fiore@poliba.it

Several advantages are related to the strategy of using renewable sources as fuels, such as: reduction of CO, CO<sub>2</sub> and unburned hydrocarbon emissions, no production of sulphur compounds and other substances which cause an increase of the smoke-screen. Furthermore, it is possible to obtain bio-fuel from easily available raw materials and from agri-food wastes, such as waste cooking oil (WCO). Biodiesel deriving from vegetable oils has several problems, such as high viscosity and the tendency to polymerize itself, due to high amount of unsaturation, which makes it sensitive to oxidative processes. This feature limits its practical use as fuel. A way to overcome this disadvantage is the catalytic partial hydrogenation of poly-unsaturated fatty acid methyl esters (FAMEs). In this context, we tested two polymer supported catalysts for the upgrading of FAMEs deriving from soybean oil and WCO. The reaction was carried out under mild conditions, using polymer supported Pd nanoparticles (Pd-pol)<sup>1</sup> and Ni nanoparticles (Ni-pol)<sup>2</sup>. The catalytic activity, recyclability and selectivity of both nano-catalysts were investigated. All the results collected for Ni-pol were compared to results reported for the analogous Pd-pol. Both nano-catalysts were recycled for five cycles showing high activity and selectivity during all the catalytic runs. The comparison demonstrated that Ni-pol was more selective towards products with a single unsaturation, than the noble metal Pd (Figure1).

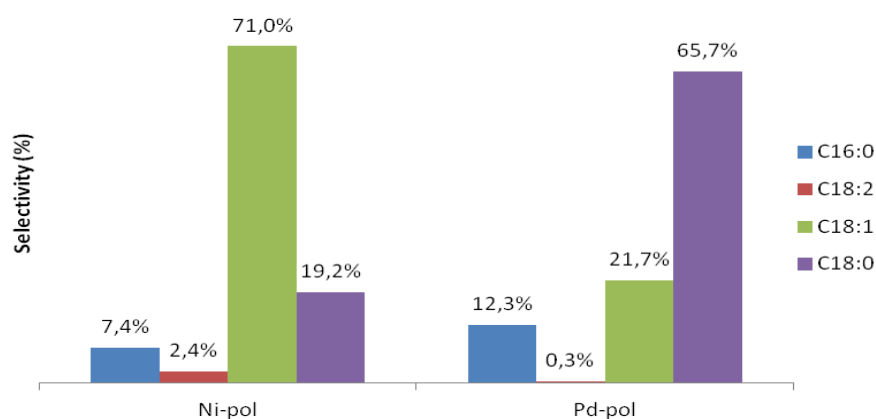


Figure 1. Selectivity of Ni and Pd nanocatalysts in the fifth run.

### Riferimenti

<sup>1</sup>Romanazzi, G.; Fiore, A.M.; Mali, M.; Rizzuti, A.; Leonelli, C.; Nacci, A.; Mastrorilli, P., Dell'Anna M.M.; *Mol. Cat.* **2018**, *446*, 31-38.

<sup>2</sup>Fiore A.M.; Romanazzi G.; Dell'Anna M.M.; Latronico M.; Leonelli C.; Mali M.; Mastrorilli P.; *Mol. Cat.* **2019**, *476*, 110507.

# Photothermocatalytic CO<sub>2</sub> reduction on Co-Cu/BrookiteTiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>

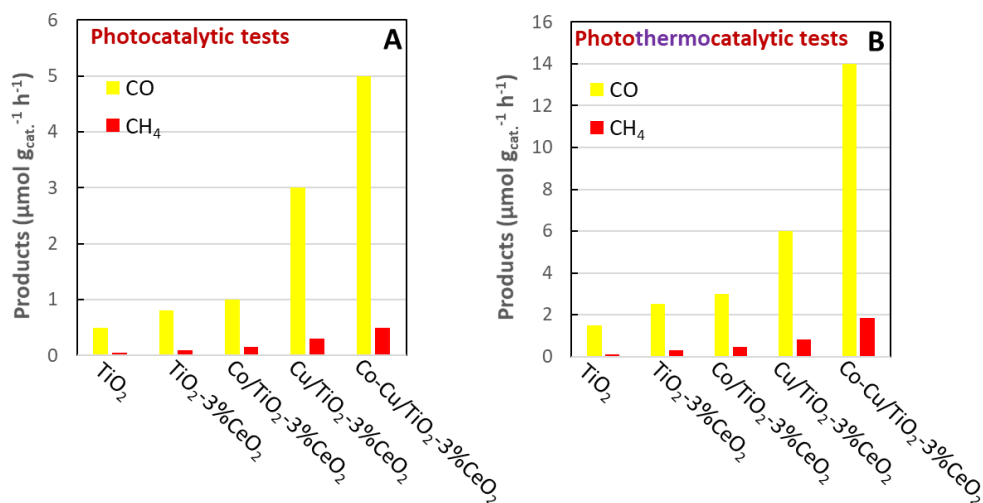
Roberto Fiorenza,<sup>a</sup> Salvatore Scirè,<sup>a</sup> Marianna Bellardita,<sup>b</sup> Leonardo Palmisano<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Catania, Viale A. Doria 6, 95125 Catania.

<sup>b</sup>Dipartimento di Ingegneria, Università di Palermo, ed. 6, Viale delle Scienze, 90128 Palermo.

e-mail: [roberto.fiorenza@unict.it](mailto:roberto.fiorenza@unict.it) (Roberto Fiorenza)

The artificial photosynthesis, which involves water splitting and CO<sub>2</sub> reduction processes, is a fascinating route for a sustainable solar fuels production<sup>1</sup>. To increase the low conversion efficiency of this process, the multi-catalytic approach based on the synergism between thermo and photo-catalysis is a promising route. Semiconductors and in particular TiO<sub>2</sub> are workhorses for the CO<sub>2</sub> photoreduction, and in the last years different methodologies were proposed to increase its photoactivity<sup>2</sup>. In this work, the combination of the photocatalytic features of the brookite TiO<sub>2</sub> (a not much investigated TiO<sub>2</sub> crystalline form) and the redox properties of CeO<sub>2</sub> (one of the most used support in the thermocatalytic applications) were studied together with the interaction between this peculiar TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> composite and a Co-Cu metal oxides alloy. The Co species acted as holes traps increasing the charge carriers separation and the addition of copper allowed to increase the number of oxygen vacancies in the TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> composite. As a result, the bimetallic sample showed the best yield for CO and CH<sub>4</sub> production (**Fig. 1A**). Moreover, in the photothermo catalytic tests, the CO and the CH<sub>4</sub> production was increased to about 3 times compared to the tests carried out at room temperature (**Fig. 1B**). The solar driven-photothermo catalytic CO<sub>2</sub> reduction with semiconductor composites is a charming strategy to obtain green solar fuels with an environmental friendly utilization of carbon dioxide.



**Fig. 1.** (A) Solar photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction at room temperature, (B) Photothermo catalytic tests at T = 120°C.

## Riferimenti

1. Vu, N.N.; Kaliaguine, S.; Do, T.O. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1901825.
2. Al Jitan, S.; Palmisano, G.; Garlisi, C. *Catalysts* **2020**, *10*, 227.

## Studio di biomateriali per la conservazione dei beni culturali

Silvia Giorgi,<sup>a</sup> Sara Baracani,<sup>a</sup> Rodorico Giorgi,<sup>a,b</sup> Antonella Salvini,<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> *Dipartimento di Chimica “Ugo Schiff”, Università degli Studi di Firenze, via della Lastruccia 3-13, 50019 Sesto Fiorentino (FI), Italia,* <sup>b</sup> *CSGI, via della Lastruccia 3, 50019 Sesto Fiorentino (FI), Italia* e-mail: [silvia.giorgi@unfi.it](mailto:silvia.giorgi@unfi.it)

Negli ultimi anni, la crescente attenzione ai problemi ambientali ha aumentato l'interesse per lo sfruttamento delle biomasse come fonti rinnovabili per la produzione di energia elettrica ma anche di materie prime per l'industria chimica. In questo modo è infatti possibile ridurre il consumo di risorse fossili e contemporaneamente valorizzare i rifiuti di produzioni agro-alimentari senza modificare la disponibilità di risorse naturali come quelle alimentari.

La ricerca di nuovi metodi di sintesi sostenibili da fonti rinnovabili ha incentivato lo sviluppo anche nel campo della scienza della conservazione e del restauro dei beni culturali di nuovi sistemi a basso impatto ambientale per ottenere prodotti sempre più affini ai materiali dell'opera d'arte e più sicuri per la salute dell'operatore e per l'ambiente.

In questo ambito è apparso interessante utilizzare come materia prima il pullulan, un materiale oligosaccaridico proveniente dalla trasformazione enzimatica dell'amido<sup>1</sup>, per ottenere diverse tipologie di prodotti da utilizzare nel campo dei beni culturali. Il pullulan, solubile in acqua e in alcuni solventi organici, si presenta infatti come un oligomero più reattivo rispetto ad amido e cellulosa per ottenere derivati del glucosio attraverso reazioni di depolimerizzazione. In questo modo è stato possibile ottenere in un unico step il metilglucoside eliminando quindi gli step di protezione e deprotezione. Questa molecola è infatti importante per la successiva trasformazione sia in biomonomeri che in bioadditivi per nuove formulazioni più ecocompatibili.

Parallelamente partendo dal pullulan tal quale sono stati sviluppati nuovi gel chimici da utilizzare per la pulitura dei beni culturali. Le caratteristiche e le prestazioni di questi materiali sono state poi confrontate con quelle di analoghi gel ottenuti dal PVOH e dal copolimero etilene vinil-alcol analizzando proprietà come G% (*gel fraction*, per calcolare la resa del processo di gelificazione), EWC% (*equilibrium water content*, per conoscere quanto il gel sia idrofilico) e l'assorbimento di diverse tipologie di solventi organici. Questi sistemi svolgono un ruolo importante in quanto consentono di rilasciare il solvente in modo graduale, controllato e limitato negli strati più superficiali riducendone la permeazione all'interno dell'opera; inoltre viene diminuita l'evaporazione del solvente caricato nel gel limitandone così l'esposizione dei lavoratori e dell'ambiente.

### Riferimenti

1. SINGH, R. S.; SAINI, G. K.; KENNEDY, J. F. *Carbohydrate Polymers* **2008**, 73, 515–531.

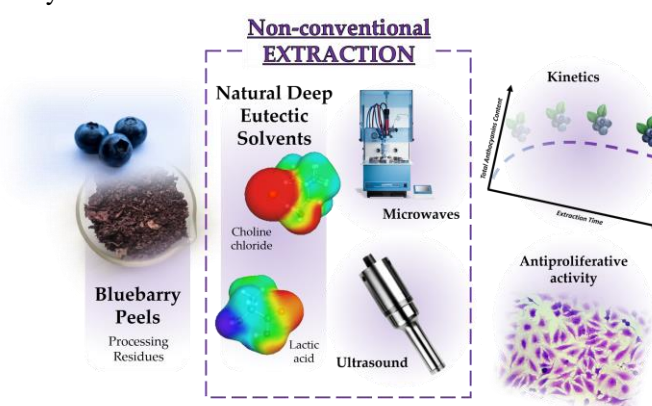


# Deep eutectic solvents and non-conventional technologies for blueberry peels extraction: kinetics, anthocyanins stability and antiproliferative activity

Veronika Gunjević<sup>a,b</sup>, Giorgio Grillo<sup>a</sup>, Kristina Radošević<sup>b,\*</sup>, Ivana Radojčić Redovniković<sup>b</sup>, Giancarlo Cravotto<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Dipartimento di Scienza e Tecnologia del Farmaco, University of Turin, Via P. Giuria 9, 10235 Turin, Italy; <sup>b</sup> Department of Biochemical Engineering, University of Zagreb, Pierottojeva 6 10000 Zagreb, Croatia; e-mail: [veronika.gunjevic@unito.it](mailto:veronika.gunjevic@unito.it)

In recent years, food industry by-product's high added value compounds recovery using non-conventional technologies is gaining increasing attention, since it can reduce environmental impact and ensure economic benefits.<sup>1</sup> In the light of the aforesaid, two emerging extraction methods for anthocyanins recovery from blueberry processing residues were studied to obtain a novel antitumor agent. Firstly, five natural deep eutectic solvents (NADES) have been tested for anthocyanin extraction and the eutectic systems shelf-life was monitored over 9 months. The most suitable NADES was implemented in microwave- (MAE) and ultrasound-assisted extractions (UAE). Extraction kinetics was described using Peleg's model. Both technologies enabled the performance and gave a result superior to that of conventional extraction performed using hydroalcoholic solution. MAE and UAE yielded up to 25.83 and 21.18 mg/g<sub>matrix</sub> of total anthocyanin content, respectively, after 15 and 30 min. Finally, extracts antiproliferative activity was determined by an MTS assay on human tumour HeLa cells against human skin cells. Non-conventional extracts exhibited strong antiproliferative activity, much greater than that of their conventional analogue. Cell-death type was evaluated by flow cytometry, and apoptosis was found to be the primary cause of tumour cell death.



## References

1. Chemat, F.; Abert, Vian, M.; Fabiano-Tixier, A.S.; Strube, J.; Uhlenbrock, L.; Gunjević, V.; Cravotto, G.; *TRAC-Trend. Anal. Chem.* **2019**, *118*, 248-263.

## **Materiali ad attivazione alcalina: un approccio chimico per la gestione di residui aluminosilicatici di origine vulcanica**

Isabella Lancellotti<sup>a</sup>, Federica Piccolo<sup>a</sup>, Luisa Barbieri<sup>a</sup>, Claudio Finocchiaro<sup>b</sup>, Germana Barone<sup>b</sup>, Paolo Mazzoleni<sup>b</sup>, Cristina Leonelli<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Dipartimento di Ingegneria “Enzo Ferrari”, Università di Modena e Reggio Emilia

<sup>b</sup>Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali, Università di Catania

e-mail: isabella.lancellotti@unimore.it

I materiali ad attivazione alcalina si ottengono attraverso tre steps che avvengono in sequenza: i) dissoluzione della materia prima alluminosilicatica nell'ambiente alcalino determinato dalle soluzioni attivanti, ii) polimerizzazione a T ambiente delle specie solubili per formare un gel, iii) policondensazione con la formazione di strutture solide tridimensionali. In particolare, la dissoluzione del precursore alluminosilicatico dipende dalla natura amorfa del materiale e dalla finezza dei grani della polvere. La struttura geopolimerica è formata da complesse catene polimeriche in cui i tetraedri SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub> condividono ossigeni a ponte con cationi alcalini (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, etc.), provenienti dalla soluzione alcalina, presenti nel reticolo per bilanciare la carica negativa del tetraedro a base di alluminio.

In questo lavoro viene studiata la potenzialità applicativa (codificati CER 20-03-03 “Rifiuto urbano”) residui dalla pulizia delle strade) per la produzione di materiali attivati chimicamente da utilizzare nel settore del restauro dei beni culturali del barocco siciliano. L'aspetto innovativo di questo studio sta nell'utilizzo di ghiera (paleo-terreno) che a differenza delle ceneri vulcaniche, già presenti in letteratura per l'ottenimento di materiali ad attivazione alcalina, non è mai stato utilizzata per questa tipologia di matrici inorganiche leganti.

I residui vulcanici sono stati chimicamente attivati con differenti miscele di NaOH e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e le formulazioni progettate con diverse quantità di metacaolino (10-25 peso%) per compensare la bassa reattività dei materiali vulcanici al fine di garantire l'attivazione a T ambiente. Il processo di attivazione chimica porta alla formazione di piccole quantità di fasi cristalline zeolitiche. I campioni geopolimerici sono stati caratterizzati dal punto vista chimico e di resistenza meccanica (10-38 MPa), avendo avuto cura in primo luogo di valutare l'integrità del campione per avere informazioni sul processo di geopolimerizzazione. Il grado di geopolimerizzazione è stato analizzato mediante la misura di pH e conducibilità (20-350  $\mu$ S/m) e la reattività dei geopolimeri attraverso il test in acido cloridrico (dai diffrattogrammi ottenuti prima e dopo il test si nota che i residui vulcanici mostrano alta solubilità delle loro fasi cristalline in questo acido).

### **Ringraziamenti**

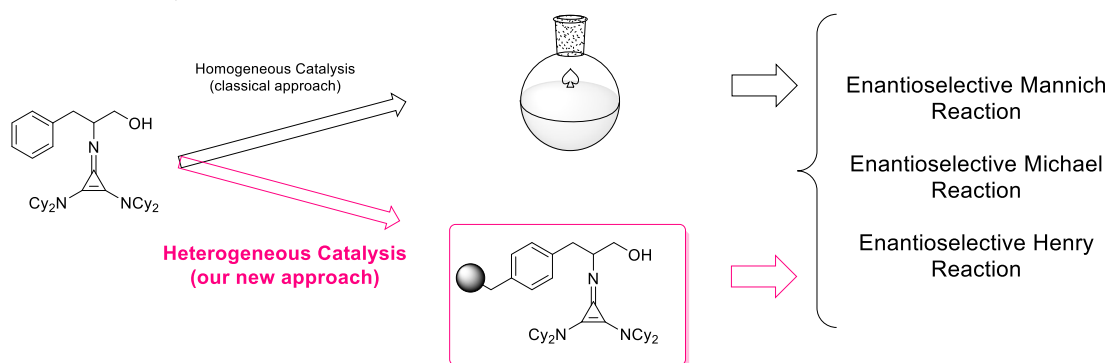
Questa ricerca è stata finanziariamente supportata dal progetto AGM for CuHe (fondi PNR: ARS01\_00697; CUP E66C18000380005).

# Immobilization of cyclopropenium ions as enantioselective Brønsted base organocatalysts

Costanza Leonardi<sup>a</sup>, Arianna Brandolese, Daniele Ragno, Graziano Di Carmine, Alessandro Massi

*Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche, Università di Ferrara, Via Luigi Borsari, 46, I-44121 Ferrara, Italy; <sup>a</sup>costanza.leonardi@unife.it*

Cyclopropenimines are proven to be an outstanding class of superbases with excellent applications as enantioselective Brønsted base catalysts. The great basicity of the cyclopropenimine pattern resides in the peculiar stability of its conjugate acid, the cyclopropenium ion, that shows aromatic resonance stabilization<sup>1</sup>. Chiral cyclopropenimines can be used as effective homogeneous enantioselective organocatalysts in a plethora of direct deprotonation reactions to achieve enantioenriched products, thus they are an indispensable tool in organic synthetic chemistry<sup>2</sup>. In this context, the aim of the present work is to develop a new strategy to immobilize cyclopropenimines, as cyclopropenium ions, on solid polymeric supports in order to achieve heterogeneous highly enantioselective Brønsted base organocatalysts. Our new strategy is crucial to extend the application of cyclopropenimines to the field of heterogeneous asymmetric organocatalysis and pave the way to their utilization in flow chemistry approaches for impacting industrial catalysis.



Our protocol is focused on the immobilization of a chiral cyclopropenimine developed by Lambert's group,<sup>1</sup> which have been proven to be an excellent enantioselective Brønsted base in asymmetric homogeneous organocatalysis.

We thank the University of Ferrara for the financial support.

## References

<sup>1</sup> Jeffrey S. Bandar and Tristan H. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5552–5555

<sup>2</sup> Yu-Hui Wang, Zhong-Yan Cao, Qing-Hua Li, Guo-Qiang Lin, Jian Zhou, Ping Tian, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 2 – 13

# Application of deep eutectic solvents (DES) for the eco-friendly recovery of antioxidant phenolic compounds from chestnut wood fiber

Federica Moccia,<sup>a</sup> Samuele Giovando,<sup>b</sup> Lucia Panzella,<sup>a</sup> Marco d'Ischia,<sup>a</sup>  
Alessandra Napolitano<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Department of Chemical Sciences, University of Naples "Federico II", Via Cintia 4, I-80126  
Naples, Italy*

<sup>c</sup>*Centro Ricerche per la Chimica Fine Srl for Silvateam Spa, Via Torre 7, I-12080 San Michele  
Mondovì, CN, Italy  
federica.moccia@unina.it*

Deep eutectic solvents (DES) are emerging as efficient, safe, sustainable, and cost effective alternatives to conventional solvents for the recovery of functional compounds from natural sources<sup>1</sup>. We report herein a convenient DES-based solid-liquid extraction of antioxidant phenolic compounds from chestnut wood fiber (CWF), which represents one of the main by-products of the tannin extraction process from wood<sup>2</sup>. Further to an initial screening, choline chloride/tartaric acid at 1:2 molar ratio (ChCl/TA2) was selected as the most promising DES, providing extracts with antioxidant properties up to 6-fold higher than those obtained with conventional solvents. HPLC analysis revealed the presence of ellagic acid as the main chromatographable component. In further experiments, the possibility to improve the antioxidant properties of CWF by hydrolytic treatments using DES or their individual components was evaluated<sup>2</sup>. In particular, treatment with lactic acid for 8 h at 100 °C led to a ca. 30% increase in the antioxidant potency with respect to the starting material. Finally, DES were applied for lignin extraction from CWF. The best results (10% w/w yield) were obtained again by treatment with ChCl/TA2 at 120 °C for 8 h. Structural characterization of the recovered lignin is currently underway.

**Acknowledgments:** The authors wish to thank the European Union (FSE, PON Ricerca e Innovazione 2014-2020, Azione I.1 "Dottorati Innovativi con caratterizzazione Industriale") for funding a PhD grant to Federica Moccia.

## References

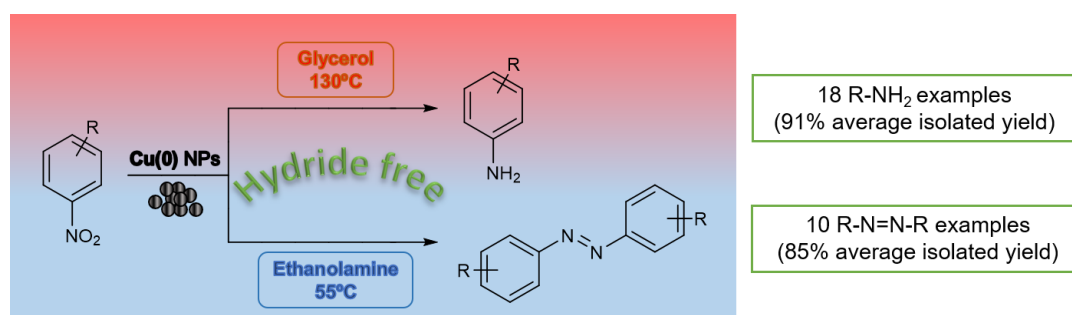
1. Panzella, L.; Moccia, F.; Nasti, R.; Marzorati, S.; Verotta, L.; Napolitano, A. *Front. Nutr.* **2020**, *7*, 60.
2. Panzella, L.; Moccia, F.; Toscanesi, M.; Trifuoggi, M.; Giovando, S.; Napolitano, A. *Antioxidants*, **2019**, *8*, 84.

# Tuneable copper catalysed transfer hydrogenation of nitroarenes

Maria Jesus Moran Plata,<sup>a</sup> Katia Martina,<sup>a</sup> and Giancarlo Cravotto<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Drug Science and Technology, University of Turin, Via Pietro Giuria 9, 10125, Turin, mariajesus.moranplata@unito.it

Conventional protocols look forward to be replaced with intensified processes where alternative energy sources are used to achieve higher efficient and more sustainable procedures. Aiming to carry out methods lowering the energy and time consumption enabling technologies such as microwaves (MW), ultrasounds (US) and mechanochemistry have been successfully applied. Being part of important building blocks in organic synthesis, the selective reduction of aromatic nitrocompounds represents a fundamental procedure in organic synthesis. Many synthetic routes have been described for this reaction via the catalytic hydrogenation with reducing agents. Here in we report an efficient synthesis of copper nanoparticles (CuNPs) where the presence of US has demonstrated to play a crucial role by enhancing particles dispersion and favouring mechanical depassivation.<sup>1</sup> In our study, CuNPs have been successfully employed for the development of an efficient and hydride-free reduction of aromatic nitro compounds. This new technique allowed to selectively synthesize azoderivatives as well as fully reduced amino compounds.<sup>2</sup> Specifically, nitrocompounds were reduced to anilines operating at high temperature, while corresponding azoderivatives were synthesized operating at lower temperature. Moreover, the use of non-conventional technologies like MW and US, either alone or combined, have shown a great increase in the reaction rate.



## Acknowledgement

This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 721290. This publication reflects only the author's view, exempting the Community from any liability. Project website: <http://cosmic-etn.eu/>

## References

1. Moran, MJ.; Martina, K; Stefanidis, GD; Jordens, J; Cravotto, G et al. *Front Chem.* **2020**, *8*.
2. Moran, MJ.; Martina, K; Baricco, F; Tagliapietra, S; Manzoli, M; Cravotto, G. *Adv Synth Catal.* **2020**, *362*, 2689–2700.

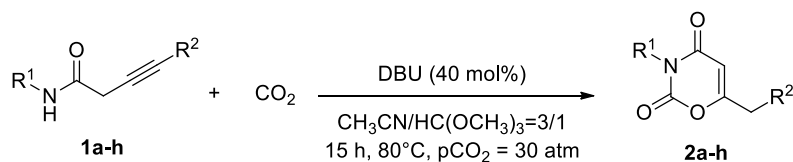
## Conversione catalitica di CO<sub>2</sub> in derivati 1,3-ossazindionici

Lucia Veltri<sup>a</sup>, Roberta Amuso<sup>a</sup>, Marzia Petrilli<sup>a</sup>, Michele Torchia<sup>a</sup>, Bartolo Gabriele<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Laboratorio di Chimica Organica Sintetica e Industriale (LISOC), Dipartimento di Chimica e Tecnologie Chimiche, UNICAL, Via P. Bucci, 12/C, 87036 Arcavacata di Rende (CS), Italy, e-mail: marziapetrilli21@gmail.com*

In questa comunicazione, viene riportata l'incorporazione catalitica di CO<sub>2</sub> in substrati 3-alchinilammidici **1** per la sintesi di 1,3-ossazin-2,4-dioni **2**, eterocicli molto importanti dal punto di vista farmacologico in quanto possiedono attività antimicrobica, antiulcera e anticoagulante.<sup>1</sup>

Il processo di carbosilazione è stato condotto in presenza di una base organica forte quale il DBU come catalizzatore (40 mol%) a 80 °C e sotto pressione CO<sub>2</sub> (30 atm), in una miscela solvente costituita da CH<sub>3</sub>CN e HC(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in rapporto 3/1 per 15 h. I prodotti sono stati ottenuti con rese isolate da moderate ad ottime (36-82%, Schema 1).



<b>2a</b> R <sup>1</sup> = Bz; R <sup>2</sup> = Me	<b>63%</b>
<b>2b</b> R <sup>1</sup> = Bu; R <sup>2</sup> = Me	<b>45%</b>
<b>2c</b> R <sup>1</sup> = isopentile; R <sup>2</sup> = Me	<b>36%</b>
<b>2d</b> R <sup>1</sup> = -CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub> ; R <sup>2</sup> = Me	<b>65%</b>
<b>2e</b> R <sup>1</sup> = Bz; R <sup>2</sup> = n-esile	<b>63%</b>
<b>2f</b> R <sup>1</sup> = Bz; R <sup>2</sup> = H	<b>80%</b>
<b>2g</b> R <sup>1</sup> = isopentile; R <sup>2</sup> = H	<b>82%</b>
<b>2h</b> R <sup>1</sup> = isobutile; R <sup>2</sup> = H	<b>76%</b>
<b>2i</b> R <sup>1</sup> = Bz R <sup>2</sup> =C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<b>54%</b>
<b>2l</b> R <sup>1</sup> = Bz R <sup>2</sup> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ;	<b>63%</b>
<b>2m</b> R <sup>1</sup> = -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Bz; R <sup>2</sup> = H	<b>75%</b>

Schema 1

### Riferimento

1. P. C. Srivastava; R. K. Robins, *J. Med. Chem.* **1981**, *24*, 1172-1177.

## **Rh-carbossimetilcellulosa (Rh-CMC): un efficiente catalizzatore per idrogenazioni ed idroformilazioni in ambiente bifasico acquoso**

Stefano Paganelli,<sup>a</sup> Thomas Caneva,<sup>a</sup> Oreste Piccolo<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, via Torino 155, 30172 Venezia Mestre; <sup>b</sup>Studio di Consulenza Scientifica (SCSOP), Via Bornò 5, 23896 Sirtori (LC); e-mail: orestepiccolo@tin.it

Da alcuni anni i nostri studi sono indirizzati alla preparazione ed utilizzo di nuovi sistemi catalitici per effettuare reazioni in ambiente acquoso o bifasico acquoso-organico. Ultimamente abbiamo impiegato l'esopolisaccaride biogenerato **EPS**, contenente gruppi carbossilici, come legante per diversi metalli e scarti metallici quali Pd, Rh, Pt, ed i sistemi catalitici ottenuti, mono- o poli-metallici, sono stati impiegati con successo in reazioni di idrogenazione,<sup>1-2</sup> idroformilazione<sup>3</sup> e deidroclorurazione di inquinanti quali Aroclor.<sup>4</sup> Considerato il crescente interesse verso l'impiego del sale sodico della carbossimetilcellulosa (**CMC**) quale legando per ottenere sistemi catalitici a base di metalli quali Cu, Pd, Pt e Ru, e la disponibilità commerciale di **CMC**, abbiamo pensato di esplorare l'attività di un nuovo catalizzatore idrosolubile a base di rodio, (**Rh-CMC**). I precursori catalitici sono stati ottenuti in maniera molto semplice, facendo reagire RhCl<sub>3</sub> o [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> con **CMC** in acqua a pH alcalino e le soluzioni risultanti sono state quindi impiegate in alcune reazioni modello di idrogenazione e di idroformilazione.

Modulando le condizioni operative dell'idrogenazione del 2-cicloesen-1-one, [T e p(H<sub>2</sub>)], è stato visto che è possibile ottenere preferenzialmente il cicloesanone o il cicloesanololo con buone rese e selettività. **Rh-CMC** è stato anche impiegato nell'idroformilazione bifasica acquosa dello stirene. Lavorando, ad esempio, con un rapporto molare substrato/catalizzatore = 200/1, a 60°C, e 4 Mpa di syngas (CO/H<sub>2</sub> = 1) in H<sub>2</sub>O/toluene, dopo 18h di reazione si è ottenuta una conversione >99%, una resa in aldeidi > 97% ed un rapporto tra le aldeidi ramificata/lineare pari a ca. 86/14. Quantità assai limitate di prodotti di idrogenazione, quali etilbenzene (1,2%) e 2-fenilpropanolo (0,9%) sono state anche evidenziate. Il catalizzatore è risultato riciclabile. Attualmente sono in corso ulteriori prove per ottimizzare ed estendere le applicazioni di **Rh-CMC** e studi analitici per ottenere informazioni sulla sua struttura.

### **Riferimenti**

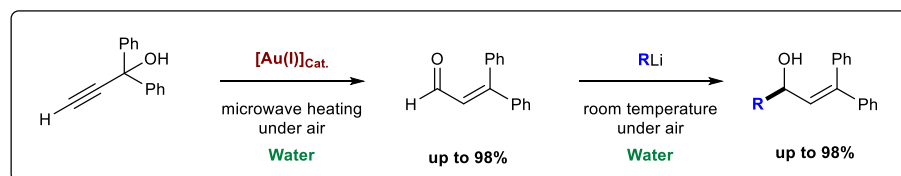
1. Paganelli, S.; Piccolo, O.; Baldi, F.; Tassini, R.; Gallo, M. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, *451*, 144-152.
2. Tieuli, S.; Baldi, F.; Arçon, I.; Vogel-Mikuš, K.; Gallo, M.; Sporni, L.; Piccolo, O.; Paganelli, S. *Chemistry Select* **2019**, *4*, 4624-4632.
3. Paganelli, S.; Piccolo, O.; Baldi, F.; Gallo, M.; Tassini, R.; Rancan, M.; Armelao, L. *Cat.Com.* **2015**, *71*, 32-36.
4. Piccolo, O.; Paganelli, S.; Zanatta, P.; Tieuli, S.; Sporni, L.; Baldi, F.; Gallo, M.; Arçon, I.; Vogel-Mikuš, K. *Chem.Sc.Int. J.* **2019**, *27*, 1-12.

# Sustainable Synthesis of Allylic Alcohols by Combining a Au(I)-catalyzed Meyer-Schuster Rearrangement of Propargylic Alcohols to $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes with a Chemoselective Addition of Polar Organometallic Reagents in Water

Andrea F. Quivelli,<sup>a</sup> María J. Rodríguez-Álvarez, David Elorriaga,<sup>b</sup> Sergio E. García-Garrido,<sup>b</sup> Paola Vitale,<sup>a</sup> Alejandro Presa-Soto,<sup>b</sup> Joaquín García-Álvarez,<sup>b</sup> and Vito Capriati<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Dipartimento di Farmacia-Scienze del Farmaco, Università degli Studi di Bari "Aldo Moro", Consorzio C.I.N.M.P.I.S, Via E. Orabona 4, I-70125 Bari, Italy; <sup>b</sup>Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Oviedo, 33071 Oviedo (Spain)  
[andrea.quivelli@uniba.it](mailto:andrea.quivelli@uniba.it)

During the past decade, there has been a flourishing in new catalytic approaches and organometallic synthetic strategies making use of environmentally friendly reaction media like water, glycerol and bio-based solvents including the so-called Deep Eutectic Solvents (DESs).<sup>1</sup> In this communication, we report a highly efficient tandem process combining iminophosphorane-phosphine-Au(I) complexes-catalyzed isomerization of propargylic alcohols into  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes (Meyer–Schuster rearrangement)<sup>2</sup> with chemoselective addition of organolithium reagents to the transiently formed aldehyde moiety to afford functionalized allylic alcohol in very good reaction yields (up to 98%). In particular, we showcase that these reactions can be successfully run in water as the only reaction medium and under aerobic conditions, with no side products and high atom economy in agreement with the principles of the Green Chemistry.



**Acknowledgements:** This work was carried out under the framework of the National PRIN project “Unlocking Sustainable Technologies Through Nature- Inspired Solvents” (Code: 2017A5HXFC\_002) and financially supported by MIUR, the University of Bari, the European Union - PON FSE-FESR Ricerca e Innovazione 2014–2020, Azione I.1 “Dottorati Innovativi con Caratterizzazione Industriale”. J. G.-A. thanks PhosAgro, UNESCO and IUPAC for the award of a “GreenChemistry for Life Grant”. MINECO (projects CTQ2017-88357-P, CTQ2016-81797-REDC and CTQ2016-75986-P) is also gratefully acknowledged.

## References

- (a) García-Álvarez, J.; Hevia, E.; Capriati, V.; *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14854; (b) Cicco, L.; Rodríguez-Álvarez, M.J.; Perna, F.M.; García-Álvarez, J. and Capriati, V., *Green Chem.*, **2017**, *19*, 3069; (c) Vidal, C.; García-Álvarez, J.; Hernán-Gómez, A.; Kennedy, A.R.; Hevia, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1; (d) Dilauro, G.; Dell’Aera, M.; Vitale, P.; Capriati, V.; Perna, F.M. *Angew. Chem Int. Ed.* **2019**, *58*, 10200; (e) Dilauro G.; Quivelli, A. F.; Vitale, P.; Capriati, V.; Perna, F. M. *Angew. Chem Int. Ed.* **2017**, *56*, 1799; (f) Cicco, L.; Salomone, A.; Ríos-Lombardía, N.; González-Sabín, J.; García-Álvarez, J.; Perna, F. M.; Capriati, V. *ChemSusChem* **2020**, *13*, 3583; (g) Cicco, L.; Fombona-Pascual, A.; Sánchez-Condado, A.; Carriedo, G. A.; Perna, F. M.; Capriati, V.; Presa Soto A.; García-Álvarez, J. *ChemSusChem* **2020**, in press, doi: 10.1002/cssc.202001449.
- García-Álvarez, J.; Díez, J.; Gimeno, J.; Seifried, C. M.; Vidal, C., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5428.



# Synthesis of L-theanine: a green approach based on immobilized $\gamma$ -glutamyl transferase from *B. subtilis*

Marina Simona Robescu,<sup>a#</sup> Valeria Somma,<sup>b#</sup> Cinzia Calvio,<sup>c</sup> Carlo F. Morelli,<sup>b</sup> Giovanna Speranza,<sup>b</sup> Daniela Ubiali,<sup>a</sup> Teodora Bavaro<sup>a</sup>

<sup>a</sup>University of Pavia, Department of Drug Sciences, viale Taramelli 12, Pavia, Italy

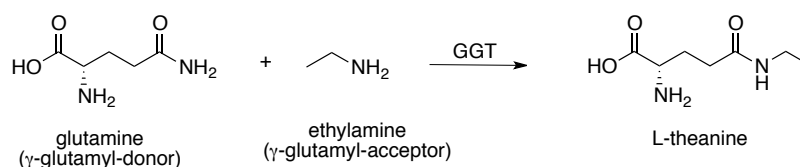
<sup>b</sup>University of Milano, Department of Chemistry, via Golgi 19, Milano, Italy

<sup>c</sup>University of Pavia, Department of Biology and Biotechnology, via Ferrata 1, Pavia, Italy

e-mail: marinasimona.robescu@unipv.it

<sup>#</sup>equal contribution

L-Theanine (L-Th;  $\gamma$ -glutamylethylamide), a unique amino acid found in green tea, is a valuable FDA-approved nutraceutical product with recognized health benefits and umami taste properties.<sup>1</sup> To meet the increasing demand of L-Th from pharmaceutical and food industries, several methods for its production have been developed (*i.e.*, extraction from green tea leaves, chemical, or enzymatic synthesis). Extraction is wearisome and time consuming, whereas chemical routes are made troublesome by the extensive use of protective groups. Biocatalysis provides, instead, a more straightforward path:  $\gamma$ -glutamyl transferases (GGTs, E.C. 2.3.2.2) catalyze the transfer of  $\gamma$ -glutamyl moieties from glutamine or other  $\gamma$ -glutamyl compounds (*e.g.*, glutathione) to natural or modified amino acids, thus producing  $\gamma$ -glutamyl derivatives (Scheme).<sup>2</sup>



Scheme. GGT-catalyzed synthesis of L-theanine.

The GGT from *Bacillus subtilis* (*BsGGT*), an organism generally recognized as safe (GRAS), was immobilized on glyoxyl-agarose (GLX-AG) resulting in high protein immobilization yield and activity recovery (>95%). The synthesis of L-Th was accomplished by simply mixing the reactants (L-glutamine and ethylamine) in the presence of *BsGGT*-GLX-AG at 25 °C; neither buffers, nor other additives were needed. The product was recovered in high isolated yield after removal of the biocatalyst, distillation of the volatiles, concentration of the reaction mixture and precipitation with ethanol. Immobilized *BsGGT* was recovered and re-used for two consecutive reaction cycles and retained 100% activity after ten months at 4 °C. This procedure represents a green, easy, fast and scalable approach to L-Th synthesis.

## Acknowledgements

This project (TailGluTran, ID 2016-0741) was funded by Cariplo Foundation (Italy).

1. Sharma, E.; Joshi, R.; Gulati, A. *Food Chem.* **2018**, *242*, 601-610.
2. Yang, J.; Bai, W.; Zheng, X.; Cui, C. *Trends Food Sci. Tech.* **2019**, *91*, 339-346.

# Studio LCA comparativo di due tecniche estrattive per l'ottenimento di proteine da mosche soldato e la successiva preparazione di bioplastica

Roberto Rosa,<sup>a\*</sup> Rosangela Spinelli,<sup>a</sup> Paolo Neri,<sup>a</sup> Martina Pini,<sup>a</sup> Silvia Barbi,<sup>a</sup> Monia Montorsi,<sup>a</sup> Lara Maistrello,<sup>b</sup> Angela Marseglia,<sup>c</sup> Augusta Caligiani,<sup>d</sup> and Anna Maria Ferrari<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Dipartimento di Scienze e Metodi dell'Ingegneria, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, via Amendola 2, 42122 Reggio Emilia*

<sup>b</sup>*Dipartimento di Scienze della Vita, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, via Amendola 2, 42122 Reggio Emilia*

<sup>c</sup>*Dipartimento di Scienze Veterinarie, Università degli Studi di Parma, via del Taglio 10, 43126 Parma*

<sup>d</sup>*Dipartimento di Scienze degli Alimenti e del Farmaco, Università degli Studi di Parma, Parco Area delle Scienze 27/A, 43124 Parma*

\*autore presentatore, e-mail: roberto.rosa@unimore.it

In questo lavoro si è applicata la metodologia LCA (Life Cycle Assessment) a tutte le diverse fasi (dalla culla alla tomba) del processo di preparazione di biomateriali da proteine estratte da mosche soldato allevate su un substrato a base di rifiuti organici. Due differenti strategie estrattive sono state accuratamente paragonate, allo scopo di individuare quella meno impattante dal punto di vista ambientale. Nel dettaglio, un metodo chimico tradizionale di estrazione (a base di solventi organici e cospicue quantità di acidi e basi inorganiche) è stato comparato ed un protocollo di estrazione enzimatica (*Bacillus licheniformis* proteasi).

Nonostante le caratteristiche green che tipicamente vengono associate ai processi enzimatici, questo protocollo di estrazione enzima-assistito si è rivelato più impattante sull'ambiente rispetto al metodo chimico. Le ragioni di questo risultato verranno espone nel dettaglio, unitamente a proposte di intervento che possano contribuire alla riduzione dell'impatto ambientale dell'intero processo.

## Riferimenti

1. Rosa, R.; Spinelli, R.; Neri, P.; Pini, M.; Barbi, S.; Montorsi, M.; Maistrello, L.; Marseglia, A.; Caligiani, A.; Ferrari, A. M. *ACS Sust. Chem. Eng.* **2020**, just accepted, DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c03795

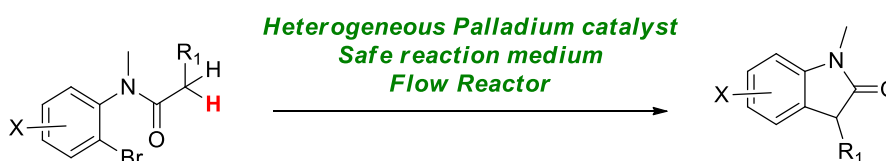
# Palladium-catalyzed intramolecular $\alpha$ -arylation for the green synthesis of oxindoles

Nihad Salameh, Ioannis Anastasiou, Francesco Ferlin and Luigi Vaccaro

Laboratory of Green S.O.C. – Dipartimento di Chimica, biologia e Biotecnologie, Università degli Studi di Perugia, Via Elce di Sotto 8, 06123 – Perugia, Italy.

E-mail: nihadsalameh1996@gmail.com;

Nowadays, sustainability and environmental impact are among the most important aspects of any chemical reaction. Tools, such as heterogeneous catalysts, safe reaction media and flow chemistry have been proven effective for the development and achievement of green sustainable synthetic protocols<sup>1</sup>. In recent years, our research group has been particularly focused on the application of these tools on C–H activation strategies, especially those giving access to biologically and pharmaceutically valuable molecules<sup>2</sup>. Herein, we present the results of our ongoing work on an intramolecular C(sp<sup>3</sup>)–H activation reaction for the synthesis of oxindoles.



Oxindole scaffolds are found in many biologically active molecules and many synthetic routes have been suggested for their synthesis.<sup>3</sup> In this work, a recyclable heterogeneous palladium catalyst is used, achieving high conversion and selectivity in a safe reaction medium. A flow reactor will be designed and realized in order to further minimize waste production.

**The Università degli Studi di Perugia and MIUR are acknowledged for financial support to the project AMIS, through the program “Dipartimenti di Eccellenza - 2018-2022”.**

## References:

1. (a) Vaccaro, L., Curini, M., Ferlin, F., Lanari, D., Marrocchi, A., Piermatti, O., Trombettoni, V. *Pure and Applied Chemistry*. **2018**, 90(1), 21-33. (b) Vaccaro, L., Lanari, D., Marrocchi, A., Strappaveccia, G. *Green Chemistry*. **2014**, 16(8), 3680-3704.
2. Selected examples: (a) Ferlin, F., Navarro, P. M. L., Gu, Y., Lanari, D., Vaccaro, L. *Green Chemistry*. **2020**, 22(2), 397-403. (b) Ferlin, F., van der Hulst, M. K., Santoro, S., Lanari, D., Vaccaro, L. *Green Chemistry*. **2019**, 21(19), 5298-5305.
3. (a) Kaur, M., Singh, M., Chadha, N., Silakari, O. *European Journal of Medicinal Chemistry*. **2016**, 123, 858-894. (b) Son, S. I.; Lee, W. K.; Choi, J.; Ha, H. J. **2015**, 17 (6), 3306–3309.

# Sustainable approaches for the synthesis and chemical depolymerization of polylactide.

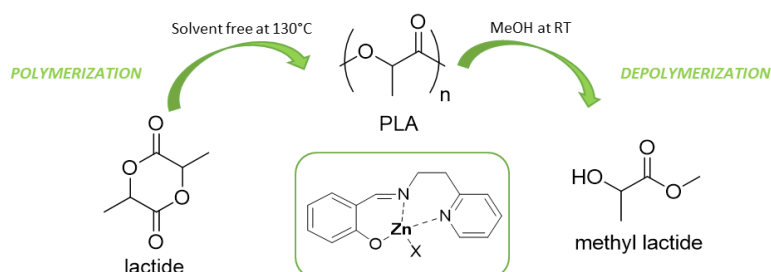
Federica Santulli,<sup>a</sup> Marina Lamberti,<sup>a</sup> Mina Mazzeo<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Dipartimento di Chimica e Biologia “Adolfo Zambelli”, Università degli Studi di Salerno, Via Giovanni Paolo II, 84084 Fisciano, SA, Italy, e-mail: fsantulli@unisa.it*

Every year huge amounts of plastics are produced, being employed in almost every kind of modern society related application. Most synthetic polymers are designed for performance and durability but lack of degradability and recyclability. Nowadays, plastics waste management includes landfill storage, energy recovery and mechanical recycling for small quantities.<sup>1</sup>

Aliphatic polyesters, such as poly(lactide) (PLA), were designed as perfect substitutes of common plastics, providing a wide range of advantages such as biodegradability and biocompatibility.<sup>2</sup> However, several issues persist for what concern its degradation. Thus, despite its green credentials, PLA may contribute to the plastic waste crisis since its waste management strategy is still aligned with a linear economic model<sup>3</sup>. The development of alternative processes based on chemical or enzymatic recycling of PLA for a fruitful reconversion of materials at end-of-life is of great interest to construct a virtuous circular economic model for large-scale use of bioplastics.<sup>4</sup>

In this contribute, we synthesized a zinc catalyst that revealed to be exceptionally efficient to promote both the synthesis and chemical depolymerization of PLA.



In detail, the zinc complex catalyses the polymerization of lactide with very high activity by using impurified monomer and in the absence of solvent. The same system can promote the depolymerization of PLA without using solvent and under mild reaction conditions.

## Riferimenti

1. Coates, G. W.; Getzler, Y. D. Y. L. *Nature Reviews Materials* **2020**, 5, 501–516.
2. Schneiderman, D. K.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2017**, 50, 3733–3749.
3. Laycock, B.; Nikolic, M.; Colwell, J. M.; Gauthier, E.; Halley, P.; Bottle, S.; George G. *Progress in Polymer Science* **2017**, 71, 144–189.
4. Payne, J.; McKeown, P.; Jones, M. D. *Polymer Degradation and Stability* **2019**, 165, 170–181.

# Heterogeneous and Recoverable Palladium Catalyst to access Regioselective C–H Alkenylation of Quinoline N–oxides

Daniele Sciosci,<sup>a</sup> Federica Valentini,<sup>a</sup> Francesco Ferlin,<sup>a</sup> Shaomin Chen,<sup>b</sup>  
Yanlong Gu,<sup>b</sup> Oriana Piermatti,<sup>a</sup> Luigi Vaccaro<sup>a</sup>

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

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

e-mail: daniele.sciosci@studenti.unipg.it

The methods for the direct transformation of the C–H bonds are in constant development, proving to be a handy tool in material science and the synthesis of natural products and pharmaceuticals.<sup>1</sup> Many C–H functionalization protocols have been realized exploiting the ability of functional groups to create weak interactions with C–H bonds positioned in their vicinity.<sup>2</sup> In this context, N–Oxide functionality is intriguing, due to its ability in controlling regioselectivity,<sup>3</sup> and the possibility to exploit this functionality as an internal oxidant. Despite recent progress realized with heterogeneous or heterogenized catalytic systems the palladium-catalyzed C-2 selective C–H functionalization of quinoline N–oxide moiety has been solely restricted to the use of homogeneous catalysts. Within our research program devoted to the design and definition of recoverable catalytic systems for C–H activation reactions,<sup>4</sup> recoverable heterogeneous catalyst for the C-2 selective alkenylation of quinoline N–oxide.

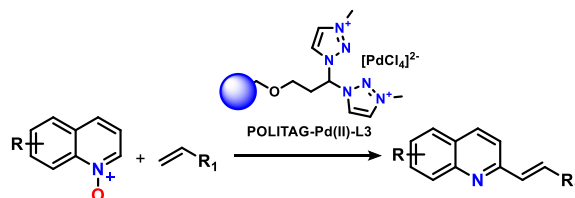


Figura 1

## Acknowledgments

The research leading to these results has received funding from the NMBP-01-2016 Programme of the European Union's Horizon 2020 Framework Programme H2020/2014-2020/ under grant agreement n° [720996]. The Università degli Studi di Perugia and MIUR are acknowledged for financial support to the project AMIS, through the program “Dipartimenti di Eccellenza - 2018-2022”.

## Riferimenti

1. Santoro S., Ferlin F., Ackermann L., Vaccaro L. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 2767–2782
2. Gandeepan P., Ackermann L., *Chem.* **2018**, 4, 199–222
3. Rej S., Ano Y., Chatani N., *Chem. Rev.* **2020**, 120, 1788–1887
4. Ferlin F., Marini A., Ascani N., Ackermann L., Lanari D., Vaccaro L. *ChemCatChem* **2020**, 12, 449–454

## POLI-TAG-Pd(0) per la valorizzazione dei fenoli con sodio formiato come fonte di idrogeno

Federica Valentini,<sup>a</sup> Valeria Trombettoni,<sup>a</sup> Filippo Campana,<sup>a</sup> Luigi Vaccaro<sup>a</sup>

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

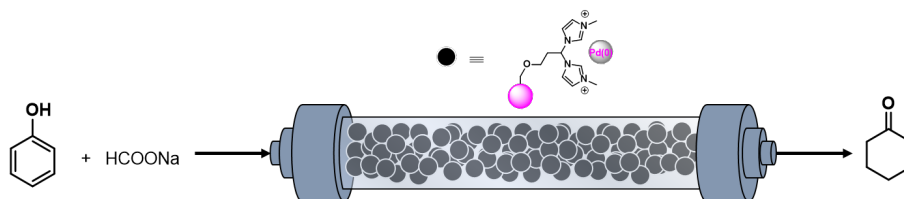
web: [www.dccb.unipg.it/greensoc](http://www.dccb.unipg.it/greensoc)

e-mail: federicavalentinimail@gmail.com

Tra i processi di valorizzazione della biomassa più investigati, l'idrogenazione dei fenoli ha ricevuto molta attenzione specialmente utilizzando acido formico come fonte di idrogeno alternativa all'utilizzo di H<sub>2</sub>.<sup>1</sup>

L'idrogenazione selettiva dei fenoli a cicloesanonone costituisce un vantaggio in termini di *step-economy* e purificazione dei prodotti, se confrontata con i processi a due step che prevedono la riduzione a cicloesanololo con conseguente deidrogenazione a cicloesanonone.

La mancanza di selettività per diversi fenoli delle condizioni di reazione fino ad oggi sviluppate<sup>1,2</sup> rende necessario l'implementazione di nuovi sistemi catalitici e procedure.



**Schema 1.** Idrogenazione selettiva del fenolo a cicloesanonone in flusso

Qui vengono presentati i risultati ottenuti utilizzando un catalizzatore eterogeneo a base di Pd(0) supportato su matrice polimerica, funzionalizzata con ligandi ionici *pincer-type*,<sup>3</sup> necessari per la stabilizzazione del metallo. Tali catalizzatori vengono chiamati POLI-TAG-Pd(0) (POLymeric Ionic-TAG) e sono stati utilizzati in flusso continuo per l'idrogenazione selettiva di fenoli diversamente sostituiti (schema 1).

**Ringraziamenti** si ringrazia per il supporto finanziario il progetto AMIS - “Dipartimenti di Eccellenza 2018-2022”.

### Riferimenti

1. Valentini, F.; Kozell, V.; Petrucci, C.; Marrocchi, A.; Gu, Y.; Gelman, D.; Vaccaro, L. *Energy Environ. Sci.*, **2019**, *12*, 2646–2664.
2. Zhao, C.; Zhang, Z.; Liu, Y.; Shang, N.; Wang, H.-J.; Wang, C.; Gao, Y. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 12304–12312.
3. Valentini, F.; Mahmoudi, H.; Bivona, L. A.; Piermatti, O.; Bagherzadeh, M.; Fusaro, L.; Aprile, C.; Marrocchi, A.; Vaccaro, L. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 6939–6946.

## Deep Eutectic Solvents for wood cellulose purification

Andrea Mezzetta,<sup>a</sup> Greta Colombo Dugoni,<sup>b</sup> Lorenzo Guazzelli,<sup>a</sup> Monica Ferro,<sup>b</sup> Andrea Mele,<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Department of Pharmacy, University of Pisa, Via Bonanno 33, 56126 Pisa, Italy,*

<sup>b</sup> *Department of Chemistry, Materials and Chemical Engineering “G. Natta”, Politecnico di Milano, Piazza L. da Vinci, 32, 20133 Milano, Italy*

e-mail: andrea.mezzetta@unipi.it

In the last decade the urgency to find alternative renewable sources brought to global attention the possibility to convert lignocellulosic biomass into energy, value-added products and biofuel. Lignocellulosic biomass is the most abundant biomass on earth with an annual production of 170-200 billion tons and it is mainly composed by lignin (10-30%), cellulose (38-50%) and hemicellulose (23-32%). In consideration of the biorefinery processes, the robust structure of biomass represents an obstacle for the fractionation of the components in order to produce substrates to be converted in platform chemicals or biofuel.<sup>1,2</sup>

Recently, a new class of green solvent has been used in biomass treatment. Deep eutectic solvents (DESs) are considered as a new class of liquid salts, characterized by stability, low cost of production, low toxicity, ease of preparation, biocompatibility, biodegradability and sustainability. Several promising DESs for the solubilization of lignocellulosic biopolymers are reported in the literature.<sup>3,4</sup>

Herein, we present three novel deep eutectic solvents (DESs) composed of choline acetate (ChOAc) as hydrogen bond acceptor (HBA) and three different hydrogen bond donors (HBD): glycolic acid (GlyA), levulinic acid (LevA) and imidazole (Im). DESs were tested, neat and in presence of water, for the solubilization of a reference hemicellulose and for the treatment of wood cellulose containing 16% of hemicellulose. High values of solubility (40-45% wt) demonstrated the potential of the proposed DESs as hemicellulose solvents. DES also exhibited a selective solubility on hemicellulose leading to cellulose purification.

### References

1. Loow, Y.-L., New, E. K., Yang, G. H., Ang, L. Y., Foo, L. Y. W., Wu, T. Y. *Cellulose* **2017**, *24*, 3591–3618.
2. Satlewal, A., Agrawal, R., Bhagia, S., Sangoro, J., Ragauskas, A. J. *Biotechnol. Adv.* **2018**, *36*, 2032–2050.
3. Zdanowicz, M., Wilpiszewska, K., Spychaj, T. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *200*, 361–380
4. Sheldon, R. A. *Chem. – A Eur. J.* **2016**, *22*, 12984–12999

## Lista dei Partecipanti

<b>Anastasiou</b>	Ioannis
<b>Argenziano</b>	Rita
<b>Aricò</b>	Fabio
<b>Babu</b>	Reshma
<b>Barbieri</b>	Luisa
<b>Bernini</b>	Roberta
<b>Billeci</b>	Floriana
<b>Brandolese</b>	Arianna
<b>Bucciol</b>	Fabio
<b>Calabrese</b>	Carla
<b>Calcio Gaudino</b>	Emanuela
<b>Calsolaro</b>	Federica
<b>Campana</b>	Filippo
<b>Campisciano</b>	Vincenzo
<b>Castiglioni</b>	Michele
<b>Cavagnero</b>	Chiara
<b>Cavuoto</b>	Denise
<b>Cicco</b>	Luciana
<b>Clemente</b>	Mariangela
<b>Cucciniello</b>	Raffaele
<b>Di Fidio</b>	Nicola



<b>Di Vito Nolfi</b>	Giuseppe
<b>Fagnoni</b>	Maurizio
<b>Ferlin</b>	Francesco
<b>Fiore</b>	Ambra Maria
<b>Fiorenza</b>	Roberto
<b>Giorgi</b>	Silvia
<b>Guidotti</b>	Matteo
<b>Gunjevic</b>	Veronika
<b>Lamparelli</b>	David Herman
<b>Leonardi</b>	Costanza
<b>Mariatti</b>	Francesco
<b>Mezzetta</b>	Andrea
<b>Moccia</b>	Federica
<b>Moran Plata</b>	Maria Jesus
<b>Panzella</b>	Lucia
<b>Pastore</b>	Carlo
<b>Pellacani</b>	Lucio
<b>Petrilli</b>	Marzia
<b>Piccolo</b>	Oreste
<b>Pomelli</b>	Christian
<b>Protti</b>	Stefano
<b>Quivelli</b>	Andrea Francesca
<b>Ravasio</b>	Nicoletta

<b>Ravelli</b>	Davide
<b>Robescu</b>	Mairina Simona
<b>Rosa</b>	Roberto
<b>Salameh</b>	Nihad
<b>Santulli</b>	Federica
<b>Sciosci</b>	Daniele
<b>Semproli</b>	Daniele
<b>Somma</b>	Valeria
<b>Tabasso</b>	Silvia
<b>Temperini</b>	Andrea
<b>Tofani</b>	Giorgio
<b>Urbani</b>	Daniele
<b>Valentini</b>	Federica