



Seminari di Natale del Dipartimento di Chimica

Un momento di condivisione della ricerca tra docenti e studenti

19 dicembre 2018

Aula La Ginestra piano I edificio V. Cannizzaro (CU014)

ore 9:00

Saluto delle Personalità e presentazione lavori del Direttore del Dipartimento di Chimica

ore 9:20

- Francesca Buiarelli: Chimica analitica per l'ambiente e la salute

ore 9:50

- Andrea Giacomo Marrani: Investigare le reazioni chimiche all'interfaccia elettrodo/elettrolita attraverso la fotoemissione

ore 10:20

Caffè e panettone

ore 10:50

- Marco Petrangeli Papini: Processi innovativi chimico-fisici e biologici nella bonifica di acquiferi contaminati: dallo studio di laboratorio alla realizzazione in piena scala

ore 11:20

- Olga Russina: Liquidi ionici a temperatura ambiente: esplorazione della complessità strutturale in materiali d'interesse applicativo

ore 11:50

- Riccardo Salvio: Strategie organocatalitiche per la sintesi di biarili e composti eterociclici. Aspetti sintetici, meccanicistici e di sostenibilità

ore 12:20

Chiusura lavori



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Abstract

Chimica analitica per l'ambiente e la salute

Francesca Buiarelli

“La chimica Analitica è una disciplina scientifica che sviluppa e applica metodi, strumenti e strategie per ottenere informazioni sulla composizione e natura della materia nello spazio e nel tempo” ^[1]. Dai dati acquisiti si possono ottenere importanti indicazioni, necessarie per potenziare la ricerca e lo sviluppo, gestire la produzione e migliorare la qualità della vita.

In quest'ottica, il gruppo di ricerca da anni si occupa di sviluppare nuove metodiche analitiche sempre più sensibili, accurate, precise e affidabili, da applicare ai settori farmacologico, alimentare e ambientale.

Nel primo caso l'indagine è finalizzata alla ricerca e dosaggio di xenobiotici, residui di farmaci e promotori di crescita in fluidi biologici di origine animale ed umana, con studio del relativo metabolismo ed escrezione urinaria. Anche i principi attivi presenti in formulazioni farmaceutiche vengono analizzati e determinati, al fine di proporre metodi rapidi e robusti, alternativi o migliori rispetto a quelli proposti dalla farmacopea.



Nell'ambito alimentare, la caratterizzazione degli alimenti è mirata da una parte a verificarne la genuinità e il valore nutrizionale ^[2], dall'altro a evidenziare eventuali frodi, contaminazioni e alterazioni degli stessi volontarie o involontarie, che possono influenzare negativamente la

Francesca Buiarelli

È ricercatrice del Dipartimento di Chimica nel settore scientifico disciplinare della Chimica analitica, insegna Metodologie analitiche avanzate per la LM in Biotecnologie genomiche, industriali e ambientali.

Oltre all'attività scientifica di ricerca nel campo della chimica analitica, volta allo sviluppo di nuove metodologie da applicare al settore farmacologico, alimentare e ambientale, ha svolto il ruolo di revisore per la valutazione dei programmi e prodotti di ricerca ministeriale ed è stata membro della Commissione Consultiva del Farmaco Veterinario con nomina del Ministero della Salute.

È attualmente responsabile di diverse unità di ricerca nell'ambito di un progetto multidisciplinare, finanziato dall'INAIL, finalizzato al monitoraggio del bioaerosol nei luoghi di lavoro.

salute umana. Quest'ultima è anche fortemente condizionata dall'inquinamento ambientale in tutti i comparti. In particolare, la ricerca è focalizzata sui contaminanti emergenti ambientali, tra i quali i prodotti farmaceutici, gli interferenti endocrini, gli ormoni, le tossine, gli inquinanti organici persistenti, i traccianti di combustione, il bioaerosol ecc. Le matrici prese in considerazione sono suolo, acqua, ma soprattutto aria. Allo scopo, sono necessarie campagne di campionamento in luoghi di vita e di lavoro scelti opportunamente per monitorare la qualità e la sicurezza ambientale. Nello sviluppo dei metodi analitici, particolare attenzione è rivolta all'ottimizzazione di procedure di pretrattamento efficaci, per estrarre/purificare gli analiti di interesse dai campioni reali a monte dell'analisi strumentale. Quest'ultima è realizzata, oltre che con tecniche separative classiche (HPLC, CE-UV, GC-FID), anche mediante l'accoppiamento con la spettrometria di massa. Tutti i metodi vengono validati in accordo alle normative vigenti, con l'ausilio di materiali certificati di riferimento ^[3].

^[1] Working Party of Analytical Chemistry Federation of European Chemical Society (WPAC/FECS) Euroanalysis VIII, 1993, Edinburgh, UK.

^[2] Buiarelli F., et al. Extraction, Purification, and Determination by HPLC of Quercetin in Some Italian Wines. Food Analytical Methods. 2018, 11, 3558-3562.

^[3] Buiarelli F., et al. A rapid method for the determination of levoglucosan in NIST standard reference material 1649a by HPLC-MS/MS. Atmospheric Environment. 2018, 195, 24-29.

Investigare le reazioni chimiche all'interfaccia elettrodo/elettrolita attraverso la fotoemissione

Andrea Giacomo Marrani

L'interfaccia tra un metallo o un semiconduttore e un mezzo elettrolitico riveste un ruolo di fondamentale importanza nella determinazione delle proprietà di dispositivi elettrochimici e fotoelettrochimici. La conoscenza dettagliata della struttura elettronica del materiale elettrodico e della composizione interfacciale dell'elettrolita, indispensabile per capire i fenomeni di trasferimento di carica e di elettrocatalisi, non è in genere di facile raggiungimento mediante metodi elettrochimici. Per questo motivo, lo studio dell'interfaccia solido/elettrolita necessita di tecniche che siano sensibili alla superficie, come ad esempio la spettroscopia Auger e fotoelettronica (XPS). In questo ultimo caso, l'elevata sensibilità superficiale (fino a 10-20 Å) è accoppiata alla ineguagliata capacità di discriminare lo stato chimico di tutti gli elementi presenti.

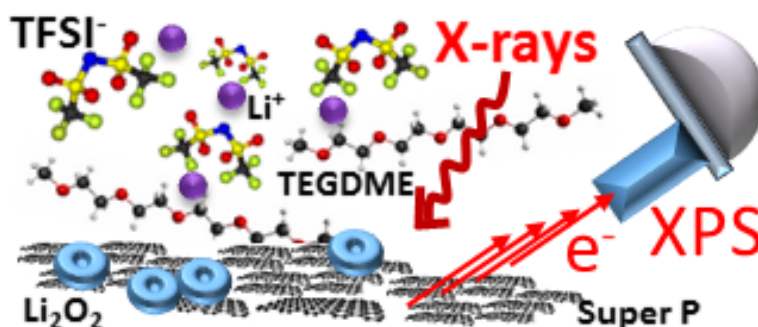
Esempi specifici di interfacce "elettrificate" in cui la spettroscopia fotoelettronica trova ampia applicazione sono costituite da elettrodi per celle solari a colorante ^[1] e per batterie al litio di vario tipo ^[2]. In entrambi i casi, l'applicazione *ex-situ* del metodo spettroscopico d'indagine è di fondamentale importanza per la comprensione dei meccanismi di reazione elettrodica e d'interazione tra la superficie e tutte le specie con cui viene a contatto (coloranti, mediatori redox, solvente, sali di litio, additivi, ecc...), oltre che delle reazioni parassite e di degradazione (processi di ricombinazione, formazione di intermedi stabili indesiderati). In questo contributo verranno presentati degli esempi sull'attività svolta in questo ambito dal nostro gruppo di ricerca.

Andrea Giacomo Marrani

È ricercatore del Dipartimento di Chimica nel settore scientifico disciplinare della Chimica Inorganica e insegna Chimica Inorganica II per la LT in Chimica.

È stato ricercatore presso il Centro Ricerche Giulio Natta (Basell Polyolefins).

Nell'ambito della scienza dei materiali si occupa dell'interazione superficie-molecole e dello studio di interfacce funzionali tramite tecniche spettroscopiche di superficie (sia tradizionali che con luce di sincrotrone) e metodi elettrochimici



[1] Probing the Redox States at the Surface of Electroactive Nanoporous NiO Thin Films, Marrani et al. ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 146.

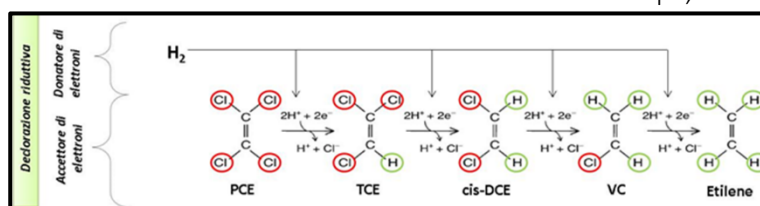
[2] Noticeable Role of TFSI⁻ Anion in the Carbon Cathode Degradation of Li-O₂ Cells, Giacco et al. ACS Appl. Mater. Interfaces 2017, 9, 31710.



Processi innovativi chimico-fisici e biologici nella bonifica di acquiferi contaminanti: dallo studio di laboratorio alla realizzazione in piena scala

Marco Petrangeli Papini e Mauro Majone*

Le acque sotterranee costituiscono nel mondo una preziosa risorsa in quanto rappresentano la maggiore riserva di acqua potabile. Attualmente una ampia varietà di contaminanti tossici e bioaccumulabili, organici e inorganici, è rilevata nelle acque sotterranee a concentrazioni che spesso non ne consentono più l'uso primario. Tra le diverse categorie di contaminanti, i solventi clorurati rappresentano certamente quelli più frequentemente riscontrati nelle acque di falda. Ad oggi il "Pump & Treat" (P&T) è la tecnologia maggiormente utilizzata per il loro recupero. L'acqua sotterranea contaminata viene intercettata e trattata esternamente con conseguenti costi particolarmente elevati e progressivo depauperamento della risorsa. In questo ambito il nostro gruppo di ricerca lavora da anni allo sviluppo di tecnologie "sostenibili" per la bonifica *in situ* delle falde contaminate da idrocarburi alifatici clorurati. Nel corso della presentazione verrà illustrato lo sviluppo di una tecnologia innovativa che accoppia processi di natura chimico/fisica e biologica con sistemi di manipolazione idraulica della falda, dalla scala di laboratorio fino alla sua applicazione alla scala piena attraverso la conduzione di un test pilota condotto in campo. Il processo, già brevettato in Italia e in attesa di estensione all'Europa, sfrutta la



Marco Petrangeli Papini

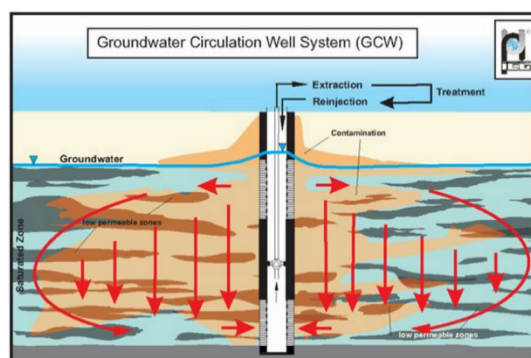
È professore del Dipartimento di Chimica nel settore scientifico disciplinare Impianti chimici, insegna Processi e impianti industriali chimici e Dinamica degli inquinanti e bonifica dei siti inquinati nei corsi di laurea in Chimica industriale ed è direttore del Master di II livello in Caratterizzazione e tecnologie per la bonifica dei siti Inquinati della Facoltà di SMFN

Svolge attività di ricerca prevalentemente nel settore dello studio e sviluppo di processi e tecnologie per la bonifica di suoli e falde acquifere contaminate ed in questo ambito è autore di oltre 60 pubblicazioni su riviste internazionali e di 5 brevetti industriali. Dall'aprile 2017 è *foreign member* dell'Accademia Russa delle Scienze Naturali di Mosca come esperto nel settore della bonifica dei siti inquinati.

Coordinatore di diversi progetti operativi e di ricerca, nazionali e internazionali, con particolare riferimento alla bonifica dei siti inquinati.

fermentazione in continuo di un polimero biodegradabile (il poli-idrossi-butirrato) per la produzione di donatori di elettroni a supporto della dechlorazione riduttiva biologica dei solventi clorurati (acidi grassi volatili e idrogeno molecolare).

Attraverso pozzi a ricircolazione (Groundwater Circulation Wells), i prodotti di fermentazione sono ricircolati nella falda contaminata dove accelerano, *in situ*, i naturali processi di biodegradazione, operati da microorganismi dechloranti che usualmente si selezionano in siti contaminati dai solventi clorurati, per la loro conversione completa fino al non tossico etilene.



La ricircolazione forzata consente inoltre la mobilitazione dei contaminanti residui intrappolati nelle zone a bassa permeabilità dell'acquifero dove agiscono come sorgente persistente di contaminazione, mobilitazione facilitata anche dall'effetto co-solvente indotto dai prodotti di fermentazione del polimero. I contaminanti mobilitati vengono rimossi esternamente, prima della reimmissione dell'acqua in falda, mediante riduzione su ferro zero-valente. Il processo è attualmente utilizzato per la bonifica in piena scala di un sito industriale operativo nel nord Italia ed è già considerato per la sua applicazione in altri siti contaminati nel nostro paese.



Liquidi ionici a temperatura ambiente: esplorazione della complessità strutturale in materiali d'interesse applicativo

Olga Russina



Olga Russina

È Ricercatrice del Dipartimento di Chimica nel settore disciplinare della Chimica fisica.

È esperta di proprietà strutturali e dinamiche dei sistemi di materia soffice, con particolare attenzione ai liquidi ionici. È co-responsabile del Laboratorio EDXD, focalizzato alla caratterizzazione strutturale della Materia Soffice. È autrice di due contributi *Perspective* su J. Phys. Chem. Letters, vari articoli su invito e tre articoli *Highly Cited* (WoS). Svolge la sua attività nel contesto di un ampio network internazionale di collaborazioni.

I Liquidi Ionici a Temperatura Ambiente (LITA) sono composti di natura esclusivamente ionica con un punto di fusione inferiore a 25°C. Negli ultimi 20 anni hanno attratto un impetuoso interesse come solventi della Green Chemistry grazie alle loro pressoché uniche proprietà chimico fisiche. Oggi sono proposti come alternativa eco-compatibile a composti volatili nocivi nei campi più svariati: elettrochimica, sintesi e (bio-)catalisi, separazione, bio-stabilizzazione etc.

Le loro miscele con composti molecolari sono determinate dalla loro morfologia che mostra una specifica complessità gerarchica a livello micro- e mesoscopico (1-1000 Å).

Nell'ultima decade l'attività svolta dal gruppo si è focalizzata sull'uso sinergico di tecniche sperimentali (scattering di raggi X e neutroni presso Sapienza e Large Scale Facilities) e computazionali (GPU-supported Molecular Dynamics) per esplorare questi sistemi, rivelando caratteristiche inaspettate della morfologia su scale spaziali e temporali micro e mesoscopiche.^[1,2,3] Questi studi hanno descritto lo scenario strutturale su cui la comunità internazionale ha quindi razionalizzato e sviluppato importanti applicazioni dei LITA e delle loro miscele.

In questa presentazione, mostrerò casi scientifici selezionati da cui emerge l'importanza della determinazione strutturale basata sull'approccio congiunto sperimentale/computazionale per la comprensione di questi sistemi.

^[1] Triolo, A.; Russina, O.; Bleif, H.-J.; Di Cola, E. Nanoscale Segregation in Room Temperature Ionic Liquids. J. Phys. Chem. B 2007, 111, 4641–4644.

^[2] Russina, O.; Triolo, A.; Gontrani, L.; Caminiti, R. Mesoscopic Structural Heterogeneities in Room-Temperature Ionic Liquids. J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 27–33.

^[3] Russina, O.; Lo Celso, F.; Plechkova, N. V.; Triolo, A. Emerging Evidences of Mesoscopic-Scale Complexity in Neat Ionic Liquids and Their Mixtures. Journal of Physical Chemistry Letters, 2017, 8, 1197–1204.

Strategie organocatalitiche per la sintesi di biarili e composti eterociclici. Aspetti sintetici, meccanicistici e di sostenibilità

Riccardo Salvio



L'organocatalisi, sia di tipo enantioselettivo che convenzionale, ha attratto, in anni recenti, l'attenzione e gli sforzi di un consistente numero di ricercatori.^[1] Questa linea di ricerca è strettamente correlata alla chimica verde perché l'utilizzo di piccole molecole organiche come catalizzatori permette di evitare l'uso di metalli di transizione e spesso di minimizzare processi indesiderati. La nostra attenzione, negli ultimi anni, si è rivolta a sviluppare nuovi processi organocatalitici che avessero anche la caratteristica di essere basati su procedure sperimentali semplici e che potessero essere condotti in assenza di reagenti e/o solventi costosi o incompatibili con l'ambiente. Nell'ambito di questa tematica abbiamo realizzato alcune procedure, a vasto campo di applicabilità, per la preparazione di classi di composti di interesse nell'ambito della chimica organica ed anche potenzialmente interessanti dal punto di vista farmaceutico.

La semplice chinina catalizza l'addizione di vari naftoli a chinoni alogenati producendo composti biarilici a chiralità assiale con possibili applicazioni sia come ligandi chirali che come organocatalizzatori (Figura 1).^[2] Si è valutata la stabilità configurazionale di tali composti sia con metodi computazionali che sperimentali, trovando una corrispondenza stretta tra i dati. Gli alogenochinoni, in presenza di alcuni alcaloidi della Cinchona o loro derivati possono anche addizionarsi facilmente ai malonati producendo, in una reazione a cascata, benzofuranoni con alte rese ed alti eccessi enantiomerici (Figura 1).^[3,4] Un'altra procedura interessante, recentemente messa a punto e discussa nel seminario, riguarda una sintesi base catalizzata di benzazetidina per mezzo dell'intrappolamento, con gruppi protettivi, di emiamminali. Tali composti sono raramente isolabili ed osservabili.

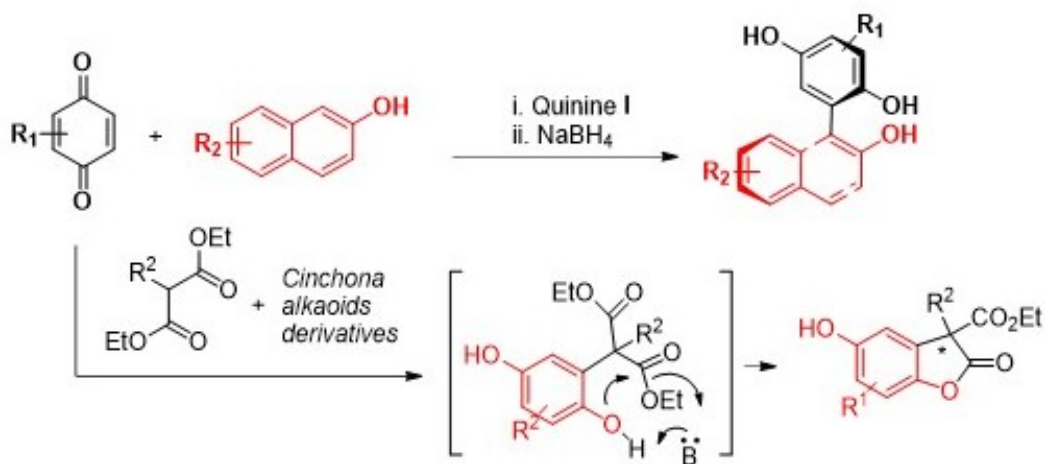


Figure 1. Reazioni organocatalizzate da alcaloidi della Cinchona a carico di derivati degli 1,4-benzochinoni per la sintesi di composti biarilici e benzofuranoni.

[1] S. Bertelsen and K. A. Jorgensen, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 2178–2189; (b) *Asymmetric Organocatalysis*, ed. B. List and K. Maruoka, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Weinheim, 2013, vol. 2.

[2] M. Moliterno, R. Cari, A. Puglisi, A. Antenucci, C. Sperandio, E. Moretti, A. Di Sabato, R. Salvio and M. Bella, *Angew Chem Int Ed Engl* 2016, 55, 6525-6529.

[3] A. Puglisi, C. Giustini, A. Ricucci, E. Perotti, L. Massaro, D. Morra, F. Ciucci, A. Zucchet, A. Antenucci, M. Moliterno, S. Placidi, F. Sciubba, L. Galantini, R. Salvio and M. Bella, *Chem. Eur. J.* 2018, 24, 6941-6945.

[4] R. Salvio, L. Massaro, A. Puglisi, L. Angelini, A. Antenucci, S. Placidi, F. Sciubba, L. Galantini and M. Bella, *Org. Biomol. Chem.* 2018, 16, 7041-7049.

Riccardo Salvio

È ricercatore del Dipartimento di Chimica nel settore disciplinare della Chimica organica.

Ha svolto attività di post-doc presso lo Scripps Research Institute a La Jolla, California (USA) nel gruppo del Prof. Julius Rebek e poi presso l'Università del Twente (Enschede, Paesi Bassi). È rientrato in Italia con un finanziamento del tipo «Rientro dei Cervelli»

La sua ricerca si orienta nel campo della Catalisi Supramolecolare (nucleasi artificiali basate su piattaforme molecolari e su sistemi nanostrutturati) e dell'Organocatalisi.