

Sintesi pulite all'Università Ca' Foscari Venezia: recenti attività di GOST (*Green Organic Synthesis Team*)

¹Maurizio Selva, Alvise Perosa, Marco Noè, Marina Gottardo, Alessio Caretto

¹Dipartimento di Scienze Molecolari & Nanosistemi dell'Università Ca' Foscari Venezia, Calle Larga S. Marta, 2137 – 30123 - Venezia.
selva@unive.it

Le più recenti attività di GOST nel settore delle sintesi organiche *eco-friendly* sono state focalizzate all'implementazione di metodologie catalitiche per importanti reazioni di formazione del legame C-C e per la valorizzazione di derivati da biomasse. Nello specifico, sono state sviluppate le seguenti ricerche.

i) *La CO₂ come solvente green.* Sono state individuate applicazioni innovative della CO₂ supercritica (scCO₂) sia per la self-metatesi di α -olefine (Schema 1) che per la condensazione nitroaldolica.



Schema 1

In presenza di Re₂O₇ supportato, la scCO₂ consente un incremento di produttività di self-metatesi ed un più efficace riciclo del catalizzatore rispetto a solventi tradizionali (toluene e *n*-eptano).¹ In presenza di catalizzatori a base di allumina, la selettività verso la formazione di nitroalcheni nella condensazione nitroaldolica aumenta dal 50-65% nelle condizioni convenzionali, ad oltre il 90% in scCO₂ a pressioni sino a 150 bar.²

ii) *Organocatalizzatori per reazioni di Michael e Baylis-Hillmann.* Liquidi ionici (LI) funzionali di nuova generazione quali sali di fosfonio carbonato (ad es.: [P₈₈₈][MeOCO₂]), si sono dimostrati ottimi catalizzatori per addizioni di Henry, Michael e di Baylis-Hillman. Sebbene costituiti da anioni moderatamente basici, questi LI mostrano performance analoghe a superbasi organiche quali DBU e fosfazene.³

iii) *Valorizzazione di derivati da biomasse.* Il *know-how* del gruppo su applicazioni di sistemi multifasici mediati da liquidi ionici e reattività di carbonati organici come alchilanti *safe* e non tossici, è stato sfruttato per implementare protocolli *green* di impiego e trasformazione di derivati del glicerolo (acetali e glicerol carbonato) e dell'acido levulinico.⁴ Si sono ottimizzati non solo selettività e conversione dei processi studiati, ma anche le procedure di recupero e riciclo dei sistemi catalitici.

1 (a) Selva, M.; Perosa, A.; Fabris, M., Canton, P. *Green Chem.* **2009**, *11*, 229–238; (b) Massimo Fabris, M.; Aquino, C.; Ward, A. J.; Perosa, A.; Maschmeyer, T.; Selva, M. *Top. Catal.* **2009**, *52*, 315–321; (c) Selva, M.; Guidi, S.; Perosa, A.; Signoretto, M.; Licence, P.; Maschmeyer, T.; *Green Chem.* **2012**, *14*, 2727–2737.

2 Ballini, R.; Noè, M.; Perosa, A.; Selva, M. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8520–8528.

3 (a) Fabris, M.; Lucchini, V.; Noè, M.; Perosa, A.; Selva, M.; *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12273 – 12282; (b) Fabris, M.; Lucchini, V.; Noè, M.; Perosa, A.; Selva, M.; *Int. J. Chem. Kinet.* **2011**, *43*, 154–160; (c) Fabris, M.; Noè, M.; Perosa, A.; Selva, M.; Ballini, R. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1805–1811; (d) Fabris, M.; Lucchini, V.; Noè, M.; Perosa, A.; Selva, M.; *Chem. Commun.* **2012**, *48* (42), 5178 – 5180;

⁴ (a) Selva, M.; Fabris, M. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1161–1172; (b) Selva, M.; Benedet, V.; Fabris, M. *Green Chem.* **2012**, *14* (1), 188 – 200; (c) Selva, M.; Gottardo, M.; Perosa, A. *ACS Sust. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 180–189; (d) Caretto, A.; Perosa, A. *ACS Sust. Chem. Eng.* **2013**, dx.doi.org/10.1021/sc400067s