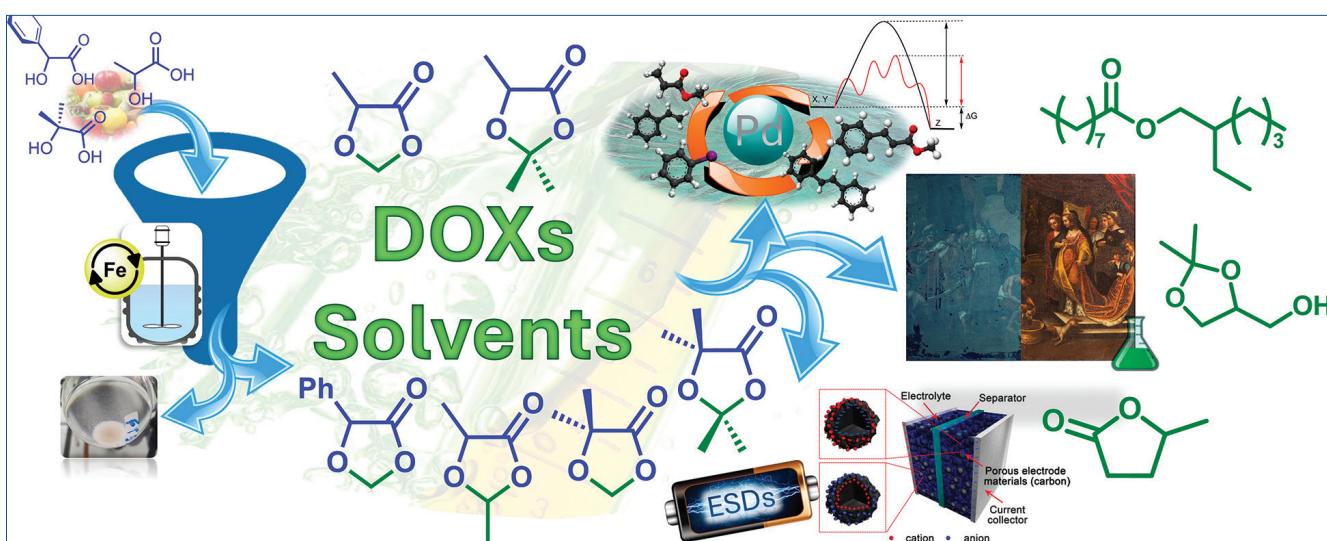




# SOLVENTI DOXs PER CATALISI, ENERGIA E RESTAURO

**Il progetto di ricerca introduce i 4-oxo-diossolani (DOXs) come nuova classe di solventi polari aprotici biobased, ottenuti tramite chetalizzazione degli  $\alpha$ -idrossiacidi. I DOXs sono stati valutati come mezzi di reazione alternativi (reazioni di Mizoroki-Heck e Menshutkin), nello sviluppo di elettroliti per dispositivi di accumulo energetico (supercapacitori, batterie Li-ion) e nel restauro di beni culturali.**



Introduzione dei DOXs come solventi aprotici polari per diverse applicazioni

I solventi organici (protici/aprotici, polari/apolari) si distinguono per specifiche proprietà chimico-fisiche e rappresentano una componente essenziale della chimica e dei processi industriali. Molti di quelli comunemente impiegati, come la dimetilformamide (DMF), l'*N*-metilpirrolidone (NMP) e il tetraidrofurano (THF), derivano tuttavia da fonti fossili e presentano criticità legate a tossicità, infiammabilità o persistenza ambientale. Per queste ragioni emerge la necessità di ridurre o sostituire i solventi pericolosi, in linea con i principi della *green chemistry*.

Le strategie individuate per sostituire i solventi problematici possono essere raggruppate in tre approcci:

1) eliminazione o riduzione del solvente;

- 2) utilizzo dell'acqua come solvente alternativo, eventualmente con l'impiego anche di tensioattivi e/o cosolventi;
- 3) sostituzione diretta con solventi più sicuri e sostenibili.

Tra i solventi neoterici alternativi rientrano gli *ionic liquids* (ILs), i *deep eutectic solvents* (DESs), i *switchable polarity solvents* (SPSs), i fluidi supercritici (es.  $s\text{CO}_2$ ) e i *gas-expanded liquids* (GXLs), che hanno dimostrato interessanti potenzialità, sebbene siano dei sistemi-solvente più complessi e alle volte difficili da applicare. Invece alcuni solventi organici alternativi di origine *biobased*, come il  $\gamma$ -valerolattone (GVL), il Cyrene<sup>TM</sup> e il dimetil isosorbide (DMI), sono considerati sostenibili e spesso possono essere introdotti tramite sostituzione diretta [1].

Il Gruppo Interdivisionale di Green Chemistry - Chimica Sostenibile della SCI ha conferito a Massimo Melchiorre il Premio "Cinzia Chiappe" 2025 per la migliore tesi di dottorato.

L'esigenza di sostituire i solventi più pericolosi risulta particolarmente rilevante per la produzione di *fine chemicals*, in cui i solventi rappresentano oltre la metà della massa complessiva dei materiali impiegati. Un forte impulso alla ricerca in questo settore proviene anche da altri ambiti applicativi, tra cui lo sviluppo di elettroliti per i dispositivi di accumulo energetico e il restauro dei beni culturali.

Nel settore dell'*energy storage*, gli elettroliti liquidi a base di nitrili e carbonati organici sono quelli maggiormente impiegati, ma altamente infiammabili e di origine fossile. Le principali alternative a questi ultimi sono gli elettroliti allo stato solido (SSEs) e quelli acquosi, fra cui anche i *water-in-salt*, efficaci ma eccessivamente costosi. Tuttavia, l'applicazione dei SSEs è spesso limitata da una preparazione complessa, mentre gli elettroliti acquosi presentano una stabilità elettrochimica ridotta. Lo sviluppo di solventi sostenibili per elettroliti rimane quindi ancora un ambito di grande interesse.

Nel restauro dei beni culturali, i solventi organici sono indispensabili per la pulitura delle superfici policrome, ma comportano rischi sia per gli operatori, a causa della loro infiammabilità e volatilità, sia per le opere, che possono subire danni dovuti alla penetrazione dei solventi nei manufatti. L'impiego di solventi confinati nei gel consente di ridurre tali criticità, ma ne diminuisce anche il potere solvente. Spesso è poi necessario rimuovere residui di gel con ulteriore solvente. I solventi organici rimangono dunque strumenti imprescindibili e la ricerca si concentra soprattutto sulla sostituzione di acetone, etanolo e isoottano, attualmente i più utilizzati in questo settore.

## Scopo del progetto

Questa tesi esplora gli 1,3-diossolan-4-oni (DOXs), derivati da  $\alpha$ -idrossiacidi, come nuova famiglia di solventi polari aprotici sostenibili. È stata sviluppata una libreria di DOXs, testata in reazioni catalitiche e stechiometriche, e studiata la sintesi catalitica con sali di Fe(III) per migliorarne la sostenibilità. Il DOX più polare è stato applicato come elettrolita per supercondensatori e batterie Li-ione, mentre il  $\gamma$ -valerolattone (GVL) è stato valutato in diversi sistemi di accumulo energetico. Infine, DOXs e altri solventi *biobased* sono stati sperimentati nel restauro come alternative green.

## Risultati

Sono stati sintetizzati sei DOXs e ne sono stati determinati i parametri di Hansen e Kamlet-Taft, che hanno confermato la loro classificazione come solventi polari aprotici. Successivamente, sono stati testati nelle reazioni di Mizoroki-Heck e Menshutkin, evidenziando come il solvente a polarità/polarizzabilità maggiore, il 5-metil-1,3-diossolan-4-one (LA-H,H), sia risultato il più stabile ed efficace. I DOXs, inoltre, hanno mostrato una buona stabilità in ambiente basico, biodegradabilità in condizioni acide, e basso profilo tossicologico valutato *in-silico* [2].

I DOXs sono tipicamente ottenuti tramite chetalizzazione di  $\alpha$ -idrossiacidi promossa da acidi organici forti (es. *p*-TsOH). Per migliorarne la sostenibilità, è stata esplorata la possibilità di usare catalizzatori a base di ferro. Nella chetalizzazione dell'acido lattico con acetone,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  ha fornito le migliori prestazioni ed è stato quindi selezionato come precursore catalitico *benchmark*. Nelle condizioni ottimizzate inoltre, è stata contestualmente ottenuta la formazione di Fe(III) lattato (Fig. 1), che è risultato essere ancora cataliticamente attivo e riciclabile. L'approccio sintetico sviluppato è stato poi allargato a ulteriori chetoni e all'acido glicolico, dimostrando l'efficacia del processo [3].

Nell'*energy storage*, LA-H,H è stato testato con successo in supercondensatori (SCs) [4] e batterie agli ioni litio (LIBs) [5], mostrando buona conducibilità, stabilità elettrochimica e prestazioni elevate. Parallelamente, il GVL è stato valutato in SCs [6], LIBs [7] e condensatori agli ioni litio (LICs) [8], dimostrando alta energia specifica, sicurezza e stabilità termica. Inoltre, è stato sviluppato un metodo efficace per recuperare in acqua i sali di litio contenuti nelle soluzioni elettrolitiche estratte da batterie esauste.

Nel restauro dei beni culturali, solventi *biobased* come alcuni DOXs (5-metil-1,3-diossolan-4-one e 2,2,5-trimetil-1,3-diossolan-4-one), GVL, etil lattato (EL), solketal (SOLK) e 2-etilesilpelargonato (ARGO) sono stati testati come alternative ad acetone, etanolo e isoottano. DOXs e GVL hanno mostrato un potere solvente simile all'acetone, mentre EL, SOLK e ARGO sono risultati paragonabili all'etanolo e all'isoottano. Dai test effettuati, i solventi hanno mostrato un'elevata efficacia nella rimozione delle vernici target (es. dammar), una ri-

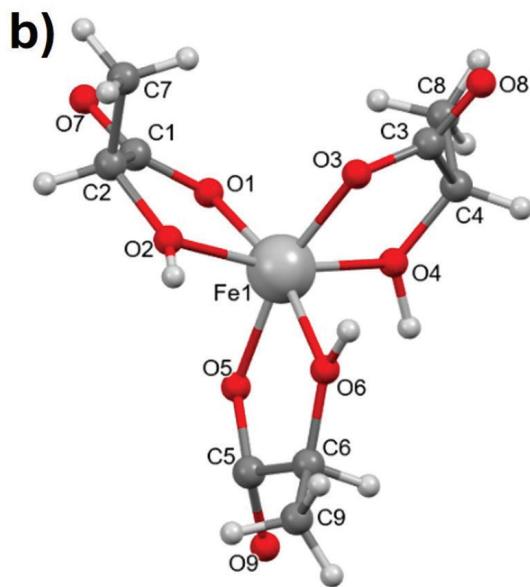
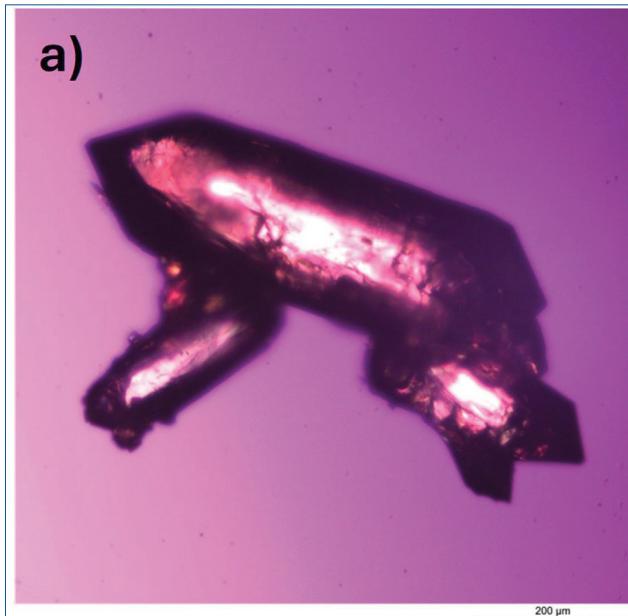


Fig. 1 - (a) Cristalli al microscopio e (b) struttura molecolare del ferro(III) lattato. Immagine riprodotta da [3] (CC-BY 4.0)

dotta penetrazione nei supporti e una solubilità più selettiva rispetto a quella dei solventi tradizionali. I test su opere storiche originali hanno dimostrato rimozioni uniformi delle vernici senza danneggiare gli strati pittorici originali, confermando il potenziale di queste miscele come alternative sicure e sostenibili [9].

### Conclusioni

I DOXs sono stati introdotti come nuova classe di solventi organici. La sintesi catalitica è stata migliorata impiegando catalizzatori a base di Fe(III) riciclabili. I DOXs sono stati caratterizzati come solventi e testati come mezzo di reazione. In ambito energetico, LA-H<sub>2</sub>H e GVL si sono rivelati elettroliti promettenti per dispositivi SCs, LIBs e LICs. Nel restauro dei beni culturali, i solventi biobased proposti hanno mostrato efficacia nella rimozione delle vernici senza danneggiare le superfici.

### Ringraziamenti

Gli autori vogliono ringraziare il prof. Andrea Baldacci (Friedrich-Schiller-University Jena, Germania) per il rilevante contributo fornito nello studio dei dispositivi di accumulo energetico, e al prof. Andrea Carpentieri (Università degli Studi di Napoli Federico II) per l'importante apporto offerto nello studio sul restauro dei beni culturali. Gli autori desiderano altresì ringraziare il supporto finanziario del Ministero dell'Università e Ricerca fornito tramite il progetto "Nuovi solventi green a base di acido lattico: progettazione, sintesi e utilizzo in catalisi - LABSolve" (Progetti di Ricerca di Rilevante Interesse Nazionale - Bando 2022 Prot. 20229P7PPM).

se Nazionale - Bando 2022 Prot. 20229P7PPM).

### BIBLIOGRAFIA

- [1] V. Langellotti *et al.*, *SynOpen*, 2025, **9**, 25.
- [2] M. Melchiorre *et al.*, *Green Chemistry*, 2023, **25**, 2790.
- [3] M. Melchiorre *et al.*, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2025, **13**, 16071.
- [4] M. Melchiorre *et al.*, *Energies*, 2021, **14**, 4250.
- [5] M. Melchiorre *et al.*, *Green Chemistry*, 2025.
- [6] K.S. Teoh *et al.*, *ChemSusChem*, 2023, **16**, e202201845.
- [7] K.S. Teoh *et al.*, *Small*, 2025, **21**, 2407850.
- [8] K.S. Teoh *et al.*, *Advanced Materials*, 2024, **36**, 2310056.
- [9] a) C. Melchiorre *et al.*, *Journal of Cultural Heritage*, 2023, **62**, 3; b) M. Melchiorre *et al.*, *Journal of Cultural Heritage*, 2025, **73**, 206.

### DOXs Solvents for Catalysis, Energy, and Restoration

The research project introduces 4-oxo-dioxolanes (DOXs) as a new class of biobased polar aprotic solvents, synthesized from  $\alpha$ -hydroxy acids via ketalization. DOXs were evaluated as sustainable alternative solvents for chemical reactions (Mizoroki-Heck, Menshutkin), in the development of electrolytes for energy storage devices (supercaps, Li-ion batteries), and in cultural heritage restoration.