



Pietro Tundo^{a,b}

<http://dx.medra.org/10.17374/CI.2023.105.3.28>

^aGreen Sciences for Sustainable Development Foundation, Venezia

^bIstituto per la Chimica dei Composti Organometallici (ICCOM), CNR Sesto Fiorentino (FI)

L'USO PACIFICO DELLA CHIMICA ISPIRATO ALLA ORGANISATION FOR THE PROHIBITION OF CHEMICAL WEAPONS

Questo articolo riporta alcune collaborazioni fra la realtà italiana e l'OPCW all'Aia, diviso in queste tematiche: la ricerca nell'ambito dell'addomesticamento delle mostarde per sintesi di aza-crown ether e la scoperta di una nuova famiglia di polimeri; iniziative e collaborazioni relativi alle attività svolte all'Aia; il management della Fondazione Green Sciences for Sustainable Development; eventi nell'ambito dell'education, come le edizioni della Green Chemistry Postgraduate Summer School.

Permettetemi di iniziare questo articolo, con una storia personale che mi sta molto a cuore. Nel lontano 1971 ho prestato servizio militare presso i Servizi Tecnici Chimico-Fisici dell'Esercito, per la Difesa NBC (Nucleare Biologico Chimico), allora locati in via Scarpa a Roma. In realtà avevo deciso di sottoporre la mia richiesta presso i Servizi Tecnici, spinto dal desiderio di rimandare il più possibile il mio servizio militare, poiché sapevo che sarebbe stato difficile essere selezionato in assenza di forti raccomandazioni. Durante la selezione di ammissione, svolsi il mio esame con uno spirito critico, a tratti polemico ma sincero; nonostante la bassa probabilità di successo, ebbi la grande sorpresa di essere ammesso. Questo episodio rafforzò in me la fiducia nelle Istituzioni, infondendomi la certezza che i candidati, almeno allora, venissero selezionati equamente indipendentemente dalle loro opinioni personali.

Mi accorsi, successivamente, di essere stato fortunato, poiché durante questo periodo, ho avuto l'opportunità di comprendere e studiare il comportamento chimico dell'iprite e la sua tossicità, guidato dal personale dell'esercito (dai Tenenti ai Colonnelli) cordiali e propensi ad incoraggiare i giovani a loro sottoposti. Sta di fatto che, nel 1971 il Generale Amadei, a capo dei Servizi Tecnici Chi-

mico-Fisici dell'Esercito Italiano, il quale era anche il delegato italiano alle riunioni "Conference on Disarmament" di Ginevra [1], mi ordinò di condurre un'indagine sulle fonti, gli intermedi e gli usi dei composti del fosforo per capire se fosse possibile stabilire una verifica sul loro commercio internazionale, al fine di individuare una strategia di controllo sui gas nervini. Così, ho avuto la possibilità di essere coinvolto a un livello importante dall'ufficio del Generale nel lavoro e nelle decisioni prese durante la Conferenza di Ginevra sul disarmo chimico, che negli anni successivi portò alla costituzione dell'OPCW. Purtroppo, l'idea non ebbe successo, poiché il commercio del fosforo è così esteso da rendere impossibile tracciarlo. Questo fu il mio primo, decisivo, approccio con la prevenzione delle armi chimiche, e mi rese conscio del fatto che conoscere bene il pericolo serve per evitarlo ed alle volte è utile per gestire le novità.

Lo stesso grave problema, e di più difficile soluzione, si presenta oggi in relazione alle droghe sintetiche, le quali sono prodotte illegalmente in molte parti del mondo e presentano una minaccia per la salute sia fisica che mentale, in particolare dei più giovani. Di conseguenza, occorre una forte cooperazione fra le nazioni per studiare a fondo possibili



risoluzioni, con la messa in opera di un'Organizzazione Internazionale, come OPCW, che si occupi del controllo della produzione di droghe sintetiche. Ispirato da queste basi romane, come chimico organico, dal 1979, mi sono interessato all'uso pacifico della chimica, perché credevo che l'addomesticamento di sostanze chimiche pericolose potesse apportare benefici per un progresso scientifico. Quindi mi sono focalizzato sullo sviluppo attraverso la chimica verde e sulla comprensione benevola della scienza da parte dei più.

La chimica verde è stato il mio obiettivo, con il contributo della scienza fondamentale, studiando e sviluppando nuove vie di reazione per obiettivi verdi e sostenibili.

Mi sono focalizzato sullo sviluppo di una chimica senza cloro come mio campo di ricerca [2]; sviluppando a livello mondiale la chimica dei carbonati organici, che possono essere sostitutivi del cloro e del fosgene nelle reazioni organiche.

Quando l'OPCW è stata istituita è stato naturale stabilire un contatto con loro, che è continuato negli anni, sia in relazione alle Conferenze svolte all'Aia, sia per le Green Chemistry Postgraduate Summer School di Venezia. Qui di seguito sono descritte le principali ricadute inerenti alla mia collaborazione con l'OPCW, suddivise in: Ricerca, Collaborazioni con OPCW, Management ed Education.

Ricerca

Le ipriti, sono composti tristemente noti per le loro proprietà tossiche e vescicanti, ad alto punto di ebollizione, utilizzate in guerra, come contaminanti di terreni ed acque. Esse sono molecole idrofobiche che facilmente vengono assorbite dalla pelle, reagiscono con le basi presenti nel corpo liberando acido cloridrico, che è all'origine delle proprietà vescicanti di

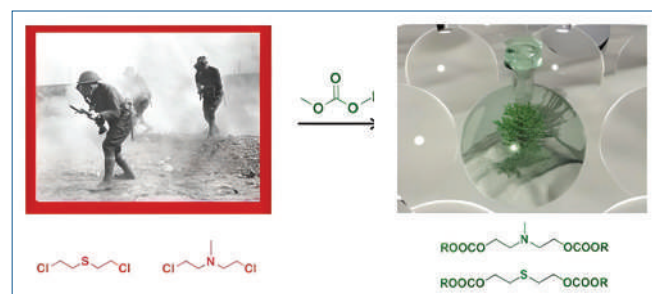


Fig. 1 - "Cambiando Cl con OCOOR si passa facilmente dalla chimica di guerra alla chimica verde": questo era il nostro motto

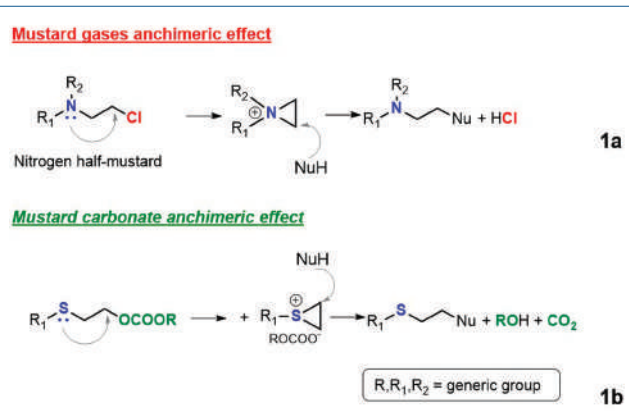


Fig. 2 - Strutture del cloro e dei carbonati di iprite ed i loro effetti anchimerici. I carbonati di mostarda non sono tossici o vescicanti né per l'azoto né per lo zolfo. A differenza del cloro la reazione 1b ha come sotto prodotto solo CO₂ e ROH. a) Mostarde azotate e loro percorso di reazione (le mostarde solforate si comportano allo stesso modo); b) carbonati di mostarda di zolfo e loro meccanismo di reazione: la reazione avviene a $\geq 150^\circ\text{C}$ (le mostarde di azoto si comportano allo stesso modo)

questi composti. La sostituzione di un atomo di cloro nei gas mostarda (sia derivati dello zolfo che dell'azoto) con una funzionalità carbonatica ha portato a molecole che mostrano una reattività e un comportamento simile ai loro omologhi al cloro, senza mostrare evidenti proprietà tossicologiche [3-8] (Fig. 1). Questi derivati carbonati non sono dannosi perché non reagiscono a temperatura ambiente. In questi composti, la presenza di un alchilcarbonato come gruppo di funzionale favorisce la sostituzione nucleofila, come nei loro derivati al cloro.

È stato scoperto, infatti, che anche le mostarde carbonatate danno luogo a reazioni di alchilazione attraverso la partecipazione di gruppi vicinali (Fig. 2). Questo meccanismo coinvolge un gruppo nella molecola, ad esempio R₁S- e R₁R₂N-, che mantiene una coppia di elettroni solitari in posizione β rispetto a un gruppo di partenza. Il primo gruppo agisce come nucleofilo nella sostituzione nucleofila intramolecolare tramite assistenza anchimerica, portando così a un intermedio ciclico cationico - episolfonio o aziridinio - che viene sostituito da un altro nucleofilo attraverso un ulteriore attacco nucleofilo intermolecolare.

In genere la velocità di reazione segue una cinetica del primo ordine. Nel caso dei nostri carbonati, ciò è stato confermato da studi sulla velocità di reazione che hanno dimostrato che il meccanismo è di tipo SN₁.

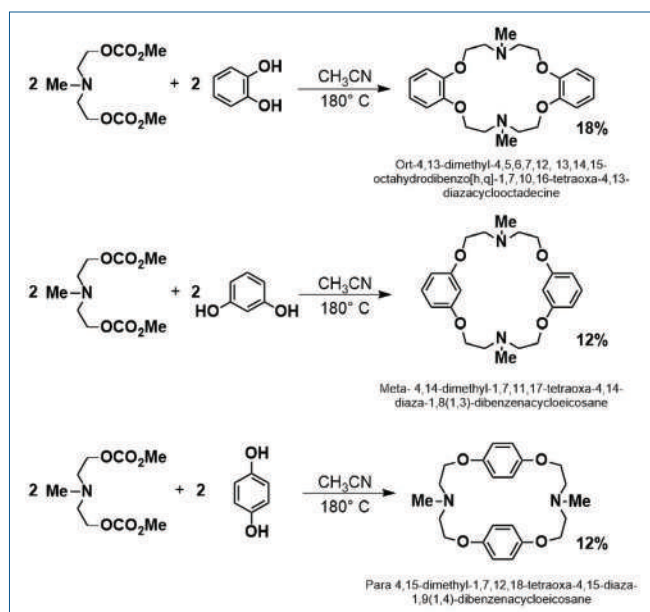


Fig. 3 - Si mostra che a partire da *o*-, *m*-, *p*-benzendioli vengono sintetizzati i corrispondenti diaza-crown ethers. Sono mostrati solo i composti di addizione 2+2, che sono cristallini e le cui strutture sono state confermate dall'analisi ai raggi X

Come nuove applicazioni, questi carbonati organici sono stati utilizzati in due campi principali: la sintesi di azacrown ether che richiedono molti passaggi e procedure sintetiche particolari e l'accesso di una nuova famiglia di polimeri, come verrà descritto in seguito.

Diaza-crown ethers

Le mostarde così addomesticate attraverso i loro derivati carbonati sono state impiegate per la preparazione di diaza-crown ether attraverso una procedura ad un passaggio (Fig. 3). Questa possibilità non era concepibile con gli analoghi del cloro, in quanto avrebbe comportato l'impiego di intermedi non pra-

ticabili né nei laboratori di ricerca né negli impianti industriali. Nel nostro caso, operando a 180 °C in autoclave in solventi polari aprotici, la reazione dei carbonati di mostarde azotate con i dioli aromatici produce in buone rese i composti ciclici. La Fig. 3 mostra la sintesi di tre diaza-macrocicli attraverso un'addizione 2+2; le rese sono dell'ordine del 12-18%. In tutti i casi, il normale risultato della miscela di reazione ha dato i composti cristallini puri, le cui strutture sono state caratterizzate mediante raggi X. È comprensibile che, variando la struttura del carbonato dell'azotoiprite e del diolo, si possa facilmente sintetizzare una libreria di eteri ciclici, diaza-crown ether e criptandi. È da notare che gli eteri corona di zolfo sono molto meno conosciuti, a causa della natura pericolosa degli intermedi. Con questo nuovo approccio sintetico l'unità $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ può essere incorporata in un anello o in altro modo senza alcun danno per l'operatore.

Una nuova famiglia di polimeri

La Fig. 4 riporta la reazione del carbonato di mostarde solforate con l'idrochinone. La procedura non prevede l'uso di alcun solvente e viene effettuata riscaldando una quantità equimolecolare dei due reagenti; la reazione inizia a circa 160 °C, quando l'evoluzione di CO_2 diventa impetuosa.

La polimerizzazione descritta nella Fig. 4 apre la strada a una nuova famiglia di polimeri. In particolare, il polimero così formato ha una formula generale $-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-$. Chiaramente, modificando i reagenti, sono concepibili molti polimeri; in generale, eseguendo la reazione di un diolo con la mostarda di zolfo o i derivati *N*-alchilici del carbonato di dietanolamina si otterrebbe un polimero lineare.

Questi polimeri sono caratterizzati da legami forti e hanno proprietà che potrebbero essere paragonabili a quelle dei polietersolfoni, tra i materiali polimerici più utilizzati per la preparazione di membrane per l'ultrafiltrazione, la microfiltrazione e la separazione dei gas, in quanto forniscono proprietà uniche, come eccezionale resistenza termica, meccanica e idrolitica sia a caldo che a umido.

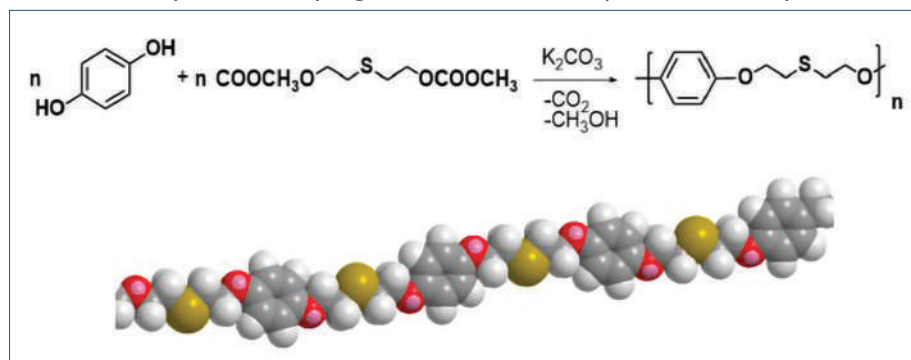


Fig. 4 - Polietersolfuro da carbonato derivato e idrochinone e disegno molecolare dello stesso



Questa nuova famiglia di macromolecole derivate da analoghi del carbonato di iprite non era ancora stata riportata o studiata in precedenza, a causa delle proprietà vescicanti degli intermedi. Va detto che il processo proposto è simile alla produzione di PET polietilene tereftalato, dove il metanolo è l'unico prodotto rilasciato durante la polimerizzazione di dimetil tereftalato e glicole etilenico; nel nostro caso, insieme al metanolo, si forma solo CO_2 . C'è da notare, inoltre, che questa procedura non sarebbe praticabile utilizzando derivati del cloro a causa della produzione di grandi quantità di sali inorganici derivanti dall'uso stechiometrico di una base. Il nuovo processo che coinvolge le mostarde addomesticate è più economico e sicuro per l'ambiente.

Collaborazioni con OPCW

Dal 2016 è stato possibile partecipare attivamente, assistere e contribuire alla preparazione e all'organizzazione di workshop e conferenze dell'OPCW dedicati all'utilizzo pacifico della chimica, promuovendo gli obiettivi fondamentali dell'OPCW e loro attuazione in diverse occasioni, le più importanti sono qui di seguito elencate:

- Riunione inaugurale del gruppo di esperti dell'OPCW sulla chimica verde "Expert Group Meeting on Green/Sustainable Chemistry Applications in Industries Involving Toxic Chemicals", 15 aprile 2016 all'Aia;
- Workshop su "Green and Sustainable Chemistry in the Context of the Chemical Weapons Convention", presso la sede dell'OPCW, 16-17 novembre 2017;
- Workshop OPCW sulla chimica verde "Programma esecutivo sulla gestione integrata delle sostanze chimiche", Shanghai (Cina), 29 agosto - 1 settembre 2017;
- Review & Evaluation Workshop of the Components of an Agreed Framework for the Full Implementation of Article XI - Support of scientific research in the peaceful applications of chemistry - Sede OPCW, 21 novembre 2017;
- Workshop regionale OPCW-TWAS su "Politica e diplomazia per gli scienziati: Introduzione alle pratiche di ricerca responsabile nelle scienze chimiche e biologiche", Trieste, 12-15 settembre 2017;
- Simposio dedicato dall'OPCW in occasione della 6ª Conferenza internazionale IUPAC sulla chimica verde, Venezia, settembre 2016;

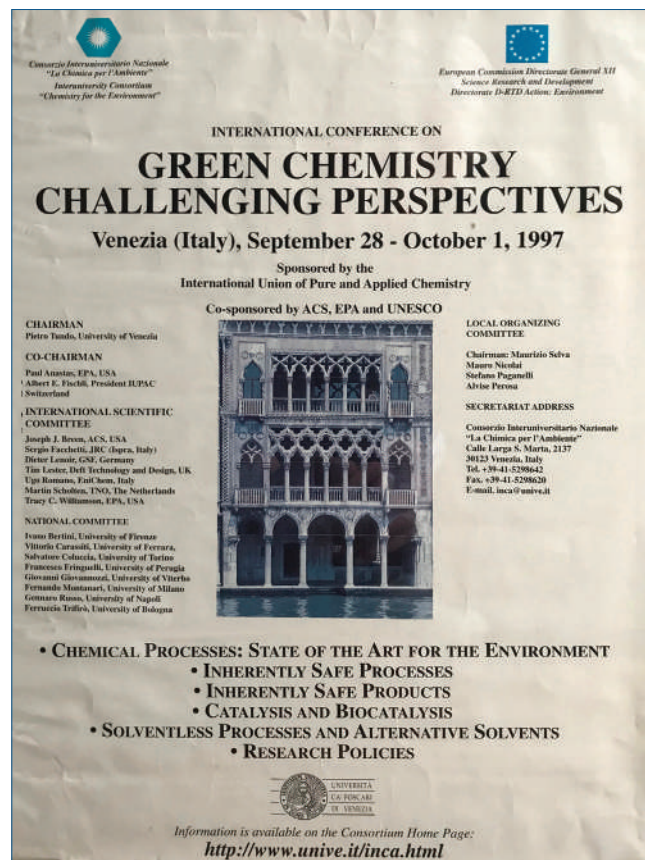


Fig. 5 - Prima Conferenza Internazionale sulla Green Chemistry con partecipazione di IUPAC e della Comunità Europea, ed i patrocini di ACS, EPA ed UNESCO

- OPCW Dedicated Lecture alla Summer School on Green Chemistry, Palazzo Ducale Venezia, 7-14 luglio 2018.

La collaborazione con OPCW ha condotto a vari risultati, coinvolgendo diversi studenti dalla Russia e dalla Tanzania, e portando alla prima Summer School IUPAC in Africa (Green Chemistry) che si è tenuta dal 14 al 18 maggio 2019 a Dar Es Salaam (Tanzania).

Management

Il Consorzio Interuniversitario "La Chimica per l'Ambiente" è stato il principale organizzatore delle prime Conferenze internazionali riguardo la chimica sostenibile a Venezia, come "The OECD Workshop on Sustainable Chemistry", 15-17 ottobre, 1998 [9] e la Conferenza internazionale sulle "Green Chemistry Challenging Perspectives" 28 settembre - 1 ottobre, 1997 (Fig. 5).

Dopo la fine dell'esperienza del Consorzio Interuniversitario "La Chimica per l'Ambiente", è stata istitu-

ita la Fondazione “Green Sciences For Sustainable Development” (GSSD) [10] nata a Venezia nel 2019. Fra le attività svolte dalla Fondazione GSSD c'è quella di organizzare conferenze e convegni nazionali ed internazionali per una formazione scientifica avanzata degli studenti postdoc in collaborazione con altre Istituzioni private e pubbliche, favorendo l'internazionalizzazione delle attività educative e di ricerca. Attraverso queste iniziative, la Fondazione GSSD facilita la partecipazione sia di enti appartenenti alle amministrazioni pubbliche, sia di enti privati nello sviluppo di attività sulla Green Chemistry, accrescendo la rete di relazioni nazionali ed internazionali necessaria per il raggiungimento dei diversi obiettivi per una Scienza inclusiva ed indipendente.

Education

La Fondazione GSSD gestisce la Green Chemistry Postgraduate Summer School [11], la cui prima edizione è stata svolta nel 1998. Le Summer School si pongono come ottimo mezzo per perseguire e propagandare l'uso pacifico della chimica, supportando gli stessi obiettivi dell'OPCW.

Le Summer School forniscono aggiornamenti sui progressi della ricerca chimica e dei processi sostenibili, presentati anno per anno da scienziati di chiara fama internazionale [12] nei seguenti settori: Uso di risorse rinnovabili, Cambiamento climatico e remediation, Nuovi meccanismi di reazione, Education, Energia, Salute e Sicurezza alimentare, Processi industriali puliti [13].

Un report della Scuola, inoltre, viene riportato in un diario giornaliero sul sito dell'International Union of Pure and Applied Chemistry (Edizione 2022 [14]).

Nell'ambito delle Green Chemistry Postgraduate Summer School la collaborazione ed il supporto di OPCW è stato di fondamentale importanza.

Sono profondamente grato per il continuo interesse dell'OPCW verso questa iniziativa, confermato anche per la 15^a Edizione della Summer School a Venezia 2-7 luglio 2023 [15], dove OPCW finanzia ancora una volta borse di studio per studenti meritevoli provenienti dai Paesi in via di sviluppo.

In conclusione, le nuove valide attività scientifiche di formazione mirate al coinvolgimento delle giovani menti, creano nuove possibilità non solo per gli studenti ma anche per la cooperazione pacifica fra le nazioni.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://italiarappginevra.esteri.it/en/il-disarmo/la-conferenza-del-disarmo/>
- [2] P. Tundo, L. He, E. Lokteva, C. Mota, *Chemistry Beyond Chlorine*, Springer, 2016.
- [3] F. Aricò, M. Chiurato *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, **17**, 3223.
- [4] F. Aricò, S. Evaristo, P. Tundo, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2013, **1**, 1319.
- [5] F. Aricò, I. Udrea *et al.*, *Chempluschem*, 2015, **80**, 471.
- [6] F. Aricò, P. Tundo, *Pure Appl. Chem.*, 2016, **88**, 3.
- [7] F. Aricò, A.S. Aldoshin, P. Tundo, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, **4**, 2843.
- [8] P. Tundo, F. Aricò, Brevetto: Processo per la preparazione di un polimero a partire da analoghi del carbonato di senape, N. PCT/IB2018/054621, 22 giugno 2018.
- [9] <https://old.iupac.org/publications/ci/1999/january/oecd1.html>
- [10] <https://www.gssd-foundation.org/>
- [11] <https://www.greenchemistry.school/the-school/>
- [12] <https://research.com/scientists-rankings/chemistry>
- [13] Sito dell'International Union of Pure and Applied Chemistry <https://iupac.org/brief-from-the-2022-summer-school-on-green-chemistry/#Day1> (Edizione 2022).
- [14] <https://iupac.org/brief-from-the-2022-summer-school-on-green-chemistry/#Day1>
- [15] <https://innovitalia.esteri.it/opportunita/green-chemistry-postgraduate-summer-school-2023-venice-27-july-2023--registrations-open-->

The Peaceful Use of Chemistry Inspired by the Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons

This article reports on some collaborations between the Italian reality and the OPCW at The Hague, divided into these themes: research in the area of mustard domestication by azacrown ether synthesis, and the discovery of a new family of polymers; initiatives and collaborations related to activities carried out at The Hague; the management of the Green Sciences for Sustainable Development Foundation; and events in education such as editions of the Green Chemistry Postgraduate Summer School.

GREEN CHEMISTRY IN PERSON AND ONLINE POSTGRADUATE SUMMER SCHOOL

2nd-7th July 2023
Venice, Italy

Organizers:

Pietro Tundo Chairman
Fabio Aricò
Aurelia Visa
Mirabbos Hojamberdiev
Graziana Gigliuto Secretary

Topics:

Benign synthesis routes
Green catalysis
Alternative solvents
Renewable and green raw materials
Green chemistry for energy
Clean processes
Green Chemistry education

Info:

www.greenchemistry.school
www.gssd-foundation.org

Contacts:

postmaster@pec.gssd-foundation.org
secretariat@gssd-foundation.org
greenchemistrysummerschool2023@gmail.com