

Relazione Scientifica sulle attività svolte dal Prof. Kazuyuky Tatsumi durante il periodo della sua visita presso l'ICCOM di Sesto Fiorentino, Firenze (20-30 Settembre 2011).

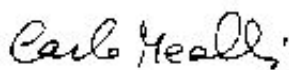
Grazie al Programma di Short Mobility 2011, il Professor Kazuyuky Tatsumi, direttore del Research Center for Materials Science presso la Nagoya University, nonché Presidente IUPAC nel biennio 2012-13, ha potuto visitare l'Istituto ICCOM del CNR nel periodo programmato 20-30 Settembre 2011, interagendo in maniera molto proficua con tanti ricercatori dell'Istituto ma soprattutto con il gruppo di ricerca del Dott. Carlo Mealli, formato anche dai dottori Andrea Ienco, Giovanni La Penna e Gabriele Manca. Durante il suo soggiorno, il Prof. Tatsmi ha presentato un seminario molto interessante dal titolo "*Chemistry of the Cluster Active Sites in Metalloenzymes, A Key to Realizing a Sustainable Society*" dove ha messo in risalto importanti strategie di sintesi chimica per mimare il "core" e la funzionalità di importanti enzimi naturali contenenti ioni metallici.

In particolare, sono state gettate le basi per una futura importante collaborazione su un tema già di grande interesse per il gruppo, ossia i meccanismi elettronici e molecolari attraverso cui certi modelli organometallici riescono ad attivare l'idrogeno molecolare, trasferendo i suoi due elettroni al substrato metallico, che li può poi riutilizzare con un positivo bilancio energetico.

A Firenze, si stanno già studiando da tempo con metodi teorici dei particolari modelli delle ferrometallo idrogenasi, riportati da un altro Giapponese, il Professor Ogo, che ha sostituito l'atomo di ferro con uno di rutenio dimostrando che il sistema dimero con ponti di zolfo è effettivamente coinvolto in trasferimenti elettronici. Dai nostri studi sono emersi nuove evidenze teoriche, finora non individuate dagli autori dei lavori originali, né dai molti ricercatori, sperimentali e/o computazionali, che operano nel settore. In altre parole, si sono ben caratterizzati punti chiave nell'evoluzione della reattività dovuta a sistemi dimeri di metalli di transizione con atomi di zolfo a ponte. In particolare, si è notato che l'addotto formato da un sistema anionico e diverse molecole di acqua riescono insieme ad estrarre un protone da una molecola H₂ e promuovere la sua scissione eterolitica. Inoltre, quando una seconda molecola di H₂ viene anch'essa attivata in maniera simile (per essere in seguito rilasciata), si ha una riduzione dei metalli, che sono poi trasformati allo loro situazione originale da reagenti ossidanti esterni. In tutto questo è di fondamentale importanza il passaggio dell'atomo di Nickel da alto a basso spin e viceversa, così come avviene durante i cicli catalitici delle Fe-Ni idrogenasi, la cui forma attiva è paramagnetica.

L'illustrazione di questi risultati e la susseguente discussione ha suscitato il grande interesse del Professor Tatsumi anche perché i temi sono molto affini alle sue ricerche. Tatsumi si è peraltro dichiarato disponibile ad iniziare una collaborazione diretta, invitando Mealli ed il giovane Gabriele Manca (assegnista) a passare un certo periodo a Nagoya, per ricerche da effettuarsi nell'anno 2012, in modo da sfruttare al meglio competenze e sinergie di entrambi i gruppi. Inoltre il Professor Tatsumi ha accettato la proposta di partecipare con il gruppo di Firenze, come collaboratore esterno di un Progetto PRIN presentato dall'ICCOM.

La ricerca congiunta è molto promettente e dovrebbe portare ad importanti risultati da pubblicare in riviste internazionali di primo piano, nonché aprire nuove prospettive negli studi di catalisi bioinorganica, con potenziali ricadute anche nel campo applicativo. Nei futuri lavori congiunti, il ruolo del CNR verrà ovviamente sottolineato, soprattutto perché la concessione del Short Mobility Term a Tatsumi ha aperto un vero e proprio dialogo tra un laboratorio di avanguardia mondiale come quello di Nagoya e l'ICCOM-CNR. Il rapporto instauratosi con il suo direttore è di vera stima reciproca e la visita in Italia del Professor Tatsumi si è rilevata altamente costruttiva.



Dottor Carlo Mealli

Sesto Fiorentino, 15 Dicembre 2012