Studio teorico sperimentale dei meccanismi di reazioni nei processi catalitici omogenei di complessi di rutenio solubili in acqua

Fruitore: Antonio Manuel Romerosa Nieves, Spain con qualifica Professore Ordinario

Ospitante: Andrea Ienco, CNR-ICCOM

Lo scopo della visita era stato studiare e chiarire il meccanismo di reazione in alcuni processi catalitici promossi da complessi di rutenio solubili in acqua. Il progetto prevede di utilizzare e confrontare le indicazioni dei dati sperimentali (NMR, strutture a raggi X, etc) con l'analisi computazionale da svolgere presso l'ICCOM. Questo ha lo scopo di validare i meccanismi proposti e di ipotizzare differenti leganti per ottimizzare i processi.

Siamo partiti dalla dimostrata capacità del complesso $[\text{RuCpCl}(\text{PTA})_2]$ e suoi derivati di poter essere utilizzati come catalizzatori nell'isomerizzazione degli alcol allilici in condizioni di reazione blande e sfruttando la possibilità di condurre le reazioni in sistemi bifasici (acqua/solventi organici). [Romerosa et al. J. Mol. Cat. A, 2016, 411, 27] Il gruppo del prof. Romerosa ha dimostrato che l'attività catalitica è data da composti di coordinazione basati sull'unità $[\text{RuCp}(\text{OH}_2)(\text{PTA}_2)\text{AgX}_2]_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) dove si ritiene che il meccanismo di reazione sia correlato con quello dei monomeri $[\text{RuCpCl}(\text{PTA})_2]$ ma con alcune differenze essendo la parte attiva del catalizzatore inserita in una catena polimerica. Ottenere informazioni su come un polimero di coordinazione cambia la propria forma strutturale in relazione all'intorno chimico è stato oggetto di studio all'ICCOM negli ultimi anni, partendo dalle osservazioni che differenti coordinazioni metalliche possono essere indotte dall'intorno chimico (Angew. Chem. Int. Eds. 2005, 44, 3429, Chem. Eur. J. 2011, 17, 10600) o la differente stabilità di network di coordinazione nei confronti dell'acqua (RSC Adv. 2013, 3, 26177).

Partendo dalle osservazioni precedenti abbiamo iniziato un'analisi sistematica del problema tramite calcoli quanto-meccanici sia del modello molecolare che di modelli monodimensionali anche utilizzando tecniche di calcolo per sistemi estesi. I risultati preliminari mostrano una dipendenza della conformazione del polimero dall'intorno supra-molecolare e stiamo continuando a lavorare con l'intenzione di capire quali sono i fattori e le energie in gioco che determinano le varie configurazioni nello stato solido, oltre alla possibile influenza dei vari sostituenti dei leganti della catena del polimero di coordinazione.

In conclusione, la visita del Prof. Romerosa è stata l'occasione per approfondire la conoscenza di una classe di composti potenzialmente di grande interesse e di applicare le nostre competenze acquisite sui polimeri di coordinazione ad composti potenzialmente utilizzabili in catalisi.