

XI Congresso del Gruppo Interdivisionale di Chimica Organometallica (Co.G.I.C.O. 2014)

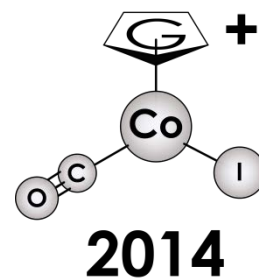
Emanuela Licandro, Fabio Ragaini

Dipartimento di Chimica

Università di Milano

emanuela.licandro@unimi.it

fabio.ragaini@unimi.it



Il Co.G.I.C.O. 2014 si è tenuto a Milano lo scorso giugno e ha costituito un'occasione importante di confronto tra chimici organici e inorganici sulle tematiche di interesse comune. In questo resoconto sono brevemente descritti i contenuti delle 7 conferenze plenarie e delle 6 keynote lecture. Il libro degli atti è scaricabile dal sito del congresso

L'XI Congresso del Gruppo Interdivisionale di Chimica Organometallica (Co.G.I.C.O. 2014) si è tenuto a Milano tra il 24 e il 27 giugno 2014. L'occasione si è prestata a festeggiare due anniversari importanti per l'ateneo meneghino: i novant'anni dell'Università degli Studi di Milano e i cinquant'anni dall'istituzione presso di questa del Corso di Laurea in Chimica. Prima del 1964, infatti, era presente solo il corso di Chimica Industriale, attivato fin dalla fondazione dell'Università e comunque ancora attivo.

Il comitato scientifico è stato costituito dal consiglio direttivo del G.I.C.O., Antonella Dalla Cort (Coordinatore), Marino Basato (Past-Coordinatore), Silvia Bordoni, Emanuela Licandro, Alceo Macchioni, Alessandro Mordini e Fabio Ragaini, oltre che dai due presidenti delle divisioni di Chimica Inorganica e di Chimica Organica, Roberto Gobetto e Roberto Ballini. Del comitato organizzatore hanno fatto parte Emanuela Licandro (chairman, UNIMI), Fabio Ragaini (chairman, UNIMI), Clara Baldoli (CNR), Tiziana Benincori (UNINSUBRIA), Alessandro Caselli (UNIMI), Silvia Cauteruccio (UNIMI), Francesco Ferretti (UNIMI) e Daniela Maggioni (UNIMI).

La manifestazione si è svolta sotto il patrocinio dell'Università degli Studi di Milano e del Comune di Milano e con la sponsorizzazione, oltre che delle Università di Milano e dell'Insubria e del Dipartimento di Chimica dell'Università di Milano, della Scharlab, del CISI, della CEM, della Gnosis, della Dasit Group-Carlo Erba, della Sigma-Aldrich, della Advion e della casa editrice EdiSES. Il contributo di quest'ultima ha in particolare permesso di stampare il volume degli abstract come pubblicazione dotata di ISBN. Può interessare a molti che non abbiano potuto partecipare al congresso sapere che il libro degli abstract è ora liberamente scaricabile dal sito del congresso, al link: http://www.cogico2014.unimi.it/ATTI_XI_CoGICO2014.pdf. La Royal Society of Chemistry ha inoltre contribuito con tre "Dalton Prize" costituiti da un libro e da un

certificato, attribuiti ai tre migliori poster. Le conferenze si sono svolte nella prestigiosa Sala Napoleonica dell'Università di Milano (Fig. 1), mentre la sessione poster ed altri eventi sociali si sono svolti sotto i portici dei chiostri quattrocenteschi della stessa università.



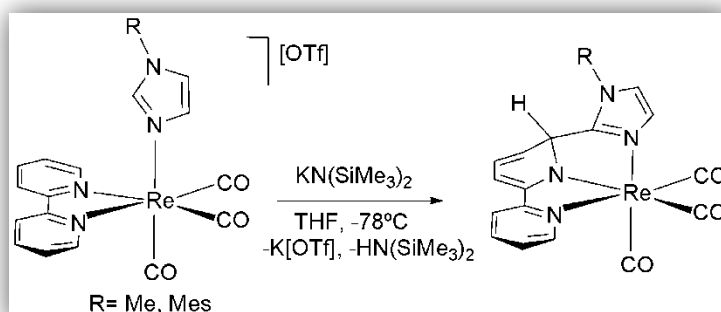
Fig. 1

La Sala Napoleonica durante una

delle conferenze

Il congresso si è articolato su 7 conferenze plenarie, 6 keynote, 18 comunicazioni orali e 34 poster, di cui alcuni anche presentati come flash presentation. Novità di rilievo per un congresso della SCI è stata la scelta di utilizzare l'inglese come lingua ufficiale del convegno. Questa scelta è stata fatta dal comitato organizzatore non solo per permettere agli oratori stranieri invitati per le plenary lecture di seguire i lavori, ma per poter garantire una maggior internazionalizzazione del congresso. Da questo punto di vista si può dire che l'idea ha avuto successo perché su un totale di 90 partecipanti, ben 12, provenienti da 6 Paesi diversi, erano stranieri e non parlavano italiano. Di questi solo 3 erano stati invitati. I giovani sono stati numerosi, 41, anche incentivati dalle 14 borse di studio che il comitato organizzatore ha potuto erogare, tre delle quali pagate dalla Divisione di Chimica Inorganica.

Delle conferenze plenarie, la prima è l'effetto di un accordo fatto tra il Gruppo di Chimica Organometallica della SCI e il corrispondente gruppo della società chimica spagnola. Ogni gruppo propone all'altro una rosa di tre nomi tra cui scegliere un oratore da invitare al proprio congresso, che si tiene ogni due anni per entrambi i gruppi. Quest'anno la scelta per il congresso italiano è caduta su Julio Perez dell'Università di Oviedo, che ha tenuto una conferenza dal titolo "Ligand Deprotonation Surprises" durante la quale ha illustrato alcuni risultati ottenuti nel suo gruppo di ricerca sulle reazioni di accoppiamento tra leganti che sono stati deprotonati mentre coordinati a un metallo. Un esempio tipico è mostrato nello Schema 1.



Schema 1

Altre due conferenze plenarie sono state tenute da oratori stranieri di chiara fama. La prima, tenuta da Matthias Beller (Fig. 2), direttore del Leibniz-Institut für Katalyse di Rostock, era intitolata "Development of Benign Catalysts for the Pharmaceutical and Chemical Industry" e ha affrontato la descrizione di diversi sistemi catalitici altamente efficienti e selettivi, soprattutto per reazioni di carbonilazione, sviluppati nel suo gruppo di ricerca in collaborazione con varie industrie chimiche e farmaceutiche.

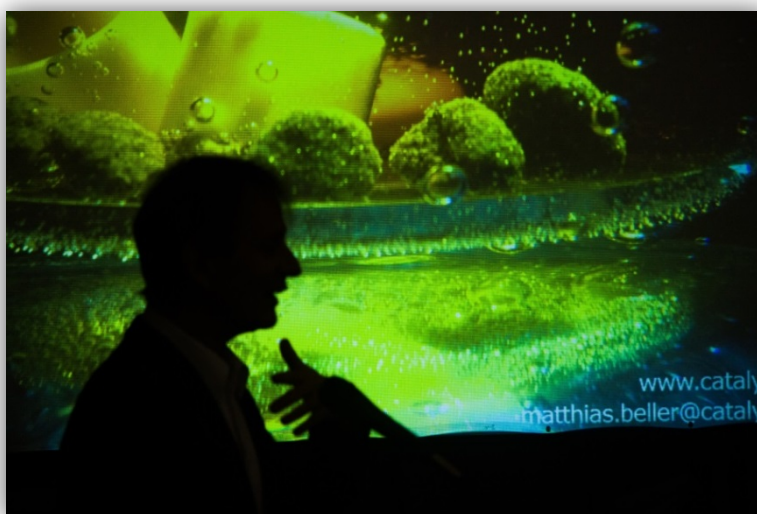
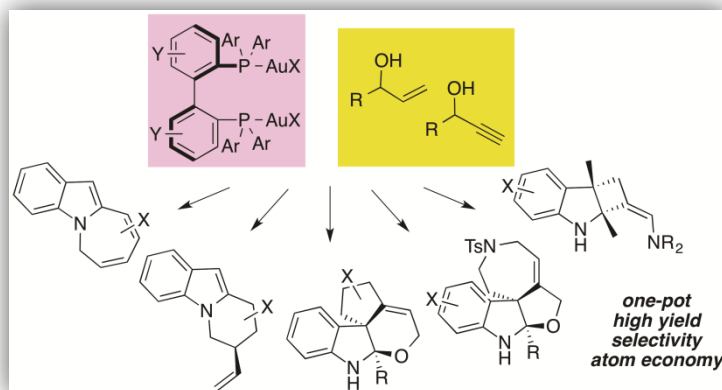


Fig.2

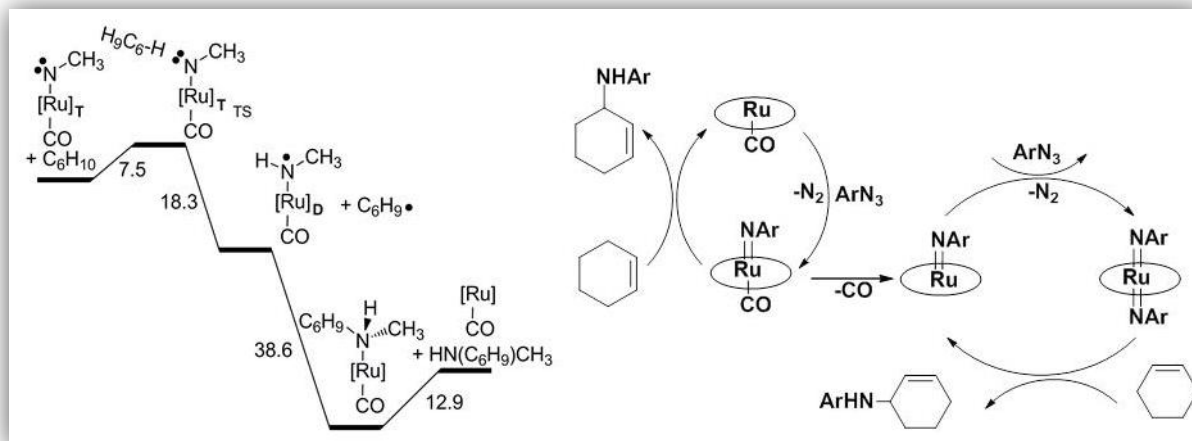
Il prof. Beller durante la sua conferenza

Delle conferenze plenarie tenute da italiani, quella di Marco Bandini (Università di Bologna) intitolata



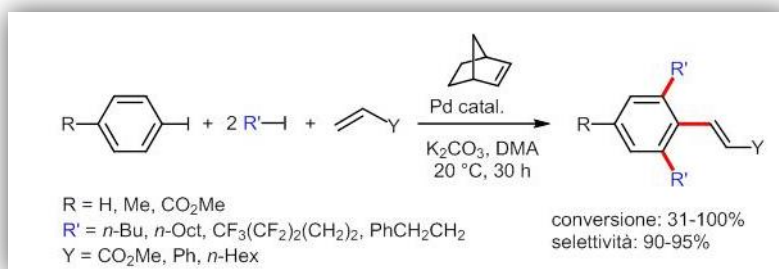
Schema 3

La conferenza di Carlo Mealli, dell'Istituto di Chimica dei Composti Organo Metallici (ICCOM-CNR), dal titolo "Theoretical Interpretations of Catalytic Profiles: Radical C-H/Olefin Activations Promoted by Metal Intersystem Crossing", ha affrontato con metodi computazionali due problematiche diverse. La prima è stata il meccanismo di trasferimento dell'idrogeno dal metallo ai chetoni in un sistema catalitico a base di rutenio sviluppato da Noyori e che usa isopropanolo come donatore di idrogeno. La seconda è stata il meccanismo di attivazione di un legame C-H allilico da parte di un complesso porfirinico di rutenio con un gruppo immido, sistema catalitico sviluppato all'Università di Milano da Emma Gallo (Schema 4).



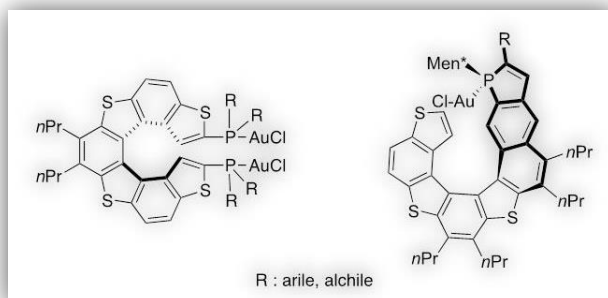
Schema 4

Infine, due delle conferenze plenarie tenute durante il congresso sono state associate a prestigiosi premi. Il primo, il premio G.I.C.O. Senior, è riservato a uno studioso di chiara fama che abbia dato notevoli contributi nel campo della chimica organometallica ed è stato quest'anno conferito a Marta Catellani, dell'Università di Parma. Nella sua conferenza dal titolo "Palladium/Norbornene Catalysis in Organic Synthesis", Catellani ha illustrato una serie di sintesi catalizzate da complessi di palladio e aventi come elemento comune la presenza di norbornene. Questa olefina ha una notevole tendenza ad inserire nel legame palladio carbonio generato per addizione ossidativa di uno iodoarene al palladio e genera un intermedio che riesce ad attivare facilmente i legami C-H nelle posizioni *orto* dell'arile. Questa attivazione apre le porte ad una serie di reazioni successive che, a seconda dei substrati presenti, conduce ad una varietà di intermedi. Un fattore chiave per la generalità di applicazione di queste reazioni è che l'aumentato ingombro sterico durante il processo causa l'espulsione del norbornene nella maggior parte di casi, così che questo non è solitamente presente nel prodotto finale. Un esempio è mostrato nello Schema 5. Con la modestia che la contraddistingue, Catellani non ha mai ricordato che la reazione mostrata è nota nella letteratura scientifica internazionale come "Catellani reaction".



Schema 5

Il secondo premio assegnato durante il congresso è stato il Premio Flavio Bonati, che viene dato ad un giovane ricercatore di età inferiore ai 35 anni che abbia portato contributi di particolare rilievo scientifico, innovativo o applicativo, nel campo della chimica organometallica. Quest'anno la vincitrice è stata Silvia Cauteruccio, assegnista presso l'Università di Milano, che ha presentato una conferenza dal titolo "From the direct C-H arylation of azoles to the synthesis of chiral helical phosphorus ligands: a journey through the eclectic world of the organometallic catalysis". In questa conferenza Cauteruccio ha mostrato i risultati della sua attività di ricerca nell'ambito della catalisi organometallica, a partire dallo studio di metodologie regioselettive per la formazione di legami C-C su composti eterociclici mediate da palladio e rame condotti nel corso del suo dottorato presso l'Università di Pisa, fino alla sua attuale ricerca presso l'Università di Milano sullo studio di leganti fosfinici chirali elicoidali per la sintesi di complessi organometallici a base di Rh(I) e Au(I) da utilizzare in catalisi asimmetrica. Complessi di Au(I) a base tetratelaelicenica, come quelli mostrati nello Schema 6, rappresentano infatti dei promettenti sistemi catalitici, in grado di promuovere efficientemente e con elevata enantioselezione un diverso numero di reazioni di cicloisomerizzazione.



Schema 6



Fig. 3

Silvia Cauteruccio con la coordinatrice del G.I.C.O., Antonella Dalla Cort, durante la premiazione

Venendo più brevemente alle keynote lecture, Valerio Zanotti, dell'Università di Bologna, ha illustrato una serie di reazioni di inserzione di alchini in gruppi insaturi coordinati a ponte tra due atomi di ferro. Le reazioni portano a ferroceni sostituiti difficilmente ottenibili con sintesi tradizionali.

Claudio Pettinari, dell'Università di Camerino, ha illustrato i risultati più recenti del suo gruppo sulle proprietà di una classe di complessi noti come "scorpionati". Questi hanno come leganti dei poli(pirazolil)borati e loro analoghi e mostrano sia interessanti proprietà catalitiche sia attività biologica. I leganti sono facilmente modificabili e coordinano facilmente a molti metalli, costituendo così una comoda base di partenza dalla quale sviluppare composti con proprietà diverse.

Bartolo Gabriele, dell'Università della Calabria, ha parlato di sintesi di eterocicli con due distinte procedure. La prima consiste in reazioni di annulazione catalizzate da complessi di rame o palladio, mentre la seconda è basata su reazioni di carbonilazione ossidativa catalizzate da ioduro di palladio.

Angelo Nacci (Università di Bari e CNR-ICCOM), ha discusso l'uso di nanoparticelle di palladio, rame, oro o nichel disperse in liquidi ionici o in acqua per catalizzare un ampio spettro di reazioni di accoppiamento C-C, come le reazioni di Heck, Suzuki, Stille e altre. La conferenza si è focalizzata sui recenti progressi nello scegliere i liquidi ionici o gli additivi per il mezzo acquoso che permettano di massimizzare attività e selettività dei catalizzatori.

Le nanoparticelle di oro sono state anche al centro della conferenza di Alfonso Grassi (Università di Salerno). In questo caso, però, le nanoparticelle non erano disperse in un solvente, ma intrappolate dentro matrici polimeriche nanoporose. I catalizzatori così ottenuti sono stati impiegati in reazioni di ossidazione di alcoli allilici e benzilici a dare aldeidi. In presenza di un ulteriore alcool alchilico, la reazione procede a cascata a dare come prodotto finale un estere. In questo modo è stato per esempio possibile ottenere esteri dell'acido cinnamico di interesse commerciale partendo da alcol cinnamico e metanolo o butanolo.

Infine, Giorgio Abbiati, dell'Università di Milano, ha discusso alcune reazioni di ciclizzazione di alchini a dare eterocicli catalizzate da complessi di argento. Questo metallo, poco usato in catalisi, unisce la reattività di un acido di Lewis con quella di un metallo di transizione e permette quindi di catalizzare efficacemente reazioni multicomponente a cascata con risultati spesso migliori di quelli ottenibili con catalizzatori a base di rame e confrontabili o migliori di quelli ottenuti con complessi di oro, ben più costosi.

Il Co.G.I.C.O. è stato inoltre vivacizzato dalle già menzionate comunicazioni orali e dai poster, che non è qui possibile riportare per motivi di spazio, ma di cui l'abstract può essere liberamente scaricato dal sito del congresso, come sopra descritto.