



Luca Capaldo
PhotoGreen Lab, Dipartimento di Chimica
Università di Pavia
l.capaldo@uva.nl

L'URANILE ATTIVA LEGAMI C-H CON LUCE VISIBILE

L'uranile nitrato è un efficiente fotocatalizzatore per la conversione diretta di legami C-H in legami C-C. Il suo stato eccitato innesca la rottura omolitica di legami C-H via trasferimento di atomo di idrogeno in (ciclo)alcani, eteri, acetali, aldeidi ed ammidi, e i radicali ottenuti sono stati impiegati in reazioni di addizione radicalica su olefine elettron-povere. Il meccanismo di reazione è stato studiato a fondo mediante esperimenti elettrochimici e spettroscopici che hanno permesso di svelarne i dettagli.

La fotocatalisi ha senza dubbio rivoluzionato la sintesi organica nel nuovo millennio, continuando ad offrire nuove metodologie per l'attivazione e la funzionalizzazione di molecole organiche in modo selettivo e in condizioni blande. Una di queste è il trasferimento di atomo di idrogeno fotocatalizzato [1], tramite cui è possibile attivare in modo diretto e selettivo legami C-H alifatici in molecole ritenute talmente inerti da essere impiegate come solventi (ad esempio, i cicloalcani) [2]. In questi processi, il fotocatalizzatore assorbe un fotone e, una volta nel suo stato eccitato, rompe omoliticamente il legame C-H a formare un intermedio radicalico al carbonio (R_3C^*) che può essere sfruttato per formare nuovi legami C-O, C-F, C-C, ecc. Nonostante questa trasformazione sia già di per sé un notevole passo in avanti nel campo della chimica organica sostenibile (o *green chemistry*) grazie all'elevata *atom-economy*, una recente innovazione che ha interessato il settore consiste nella possibilità di sfruttare fotocatalizzatori attivati da luce visibile e non ultravioletta.

Nel nostro lavoro [3], abbiamo riportato uno dei pochissimi esempi di fotocatalizzatori per la formazione di legami C-C a partire da substrati con legami C-H inerti mediante irraggiamento con luce visibile ($\lambda=456$ nm). Il catalizzatore usato è l'uranile nitrato $UO_2(NO_3)_2$ (nella sua forma esaidrata) e, sebbene la sua fotofisica sia stata studiata approfonditamente già nel secolo scorso [4, 5] solo pochi

esempi sintetici del suo utilizzo sono stati riportati [6-9] e nessuno di questi aveva come obiettivo la formazione di legami C-C. Il nostro gruppo, invece, si è mosso proprio in questa direzione e siamo riusciti a funzionalizzare in maniera selettiva e con rese eccellenti (fino al 96%) molecole come (ciclo)alcani, eteri, alcoli, ammidi, acetali e aldeidi. Abbiamo iniziato questo progetto selezionando una reazione modello, ossia l'addizione del cicloesano (C_6H_{12} , **1a**) sul benzilidenemalononitrile (**2a**) in presenza dell'uranil catione (8 mol%). Sotto irraggiamento con luce visibile (456 nm, 40 W LED) abbiamo ottenuto l'addotto **3** con una resa del 96% dopo 24 ore (Tab. 1). Successivamente, abbiamo esteso questa trasformazione a diversi substrati come (ciclo)alcani (**3-9**), eteri (**10-11**), acetali (**12-13**), alcoli (**14**), ammidi (**15**) e aldeidi (**16-17**). La reazione si è rivelata molto versatile, permettendo in tutti i casi di ottenere la funzionalizzazione di questi donatori di idrogeno con una resa superiore al 60%.

Per quanto riguarda la variabilità delle olefine elettron-povere, la natura elettronica dei sostituenti ha un effetto molto marcato sul tempo di reazione: infatti, quando gruppi elettron-donatori sono presenti sull'anello aromatico l'addizione radicalica ha richiesto fino a 96 ore (cfr. **21-23**). Un effetto simile si riscontra variando i sostituenti sul doppio legame (cfr. **24-25**): più questi impoveriscono il C=C, più la reazione procede velocemente.



Luca Capaldo è risultato vincitore del Premio Levi 2019 attribuito dal Gruppo Giovani della Società Chimica Italiana. Qui i link al [video](#) e all'[articolo](#).

coppia U/U_{red} il turnover del fotocatalizzatore è termodinamicamente favorito; ciò garantisce la buona riuscita della reazione.

Questo lavoro è stato accolto molto positivamente dalla comunità scientifica (36 citazioni dal 2019, fonte: Google Scholar) e mi ha permesso, insieme ad altri lavori contenuti nella mia tesi di dottorato, di ricevere il premio Primo Levi 2019, quello per la “Miglior tesi in chimica organica nei suoi aspetti metodologici” dalla Divisione di Chimica Organica della SCI, il premio “Ugo Mazzucato per la Miglior tesi in fotochimica” dal Gruppo Italiano di Fotochimica e il premio con.Scienze2019 per le tesi di dottorato.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Capaldo, D. Ravelli, *Eur. J. Org. Chem.*, 2017, **2017**, 2056.
- [2] L. Capaldo, L.L. Quadri, D. Ravelli, *Green Chem.*, 2020, **22**, 3376.
- [3] L. Capaldo, D. Merli *et al.*, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 3054.
- [4] R. Ghosh, J.A. Mondal *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 5263.
- [5] C.K. Jørgensen, R. Reisfeld, *Top. Inorg. Phys. Chem.*, 1982, **50**, 121.
- [6] W.D. Wang, A. Bakac, J.H. Espenson, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 6034.
- [7] Y. Mao, A. Bakac, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 4219.
- [8] B.E. Cowie, J.M. Purkis *et al.*, *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 10595.
- [9] J.G. West, T.A. Bedell, E.J. Sorensen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 8923.

Uranyl Activates C-H Bonds under Visible-Light Irradiation

Uranyl nitrate hexahydrate acts as an effective photocatalyst to directly convert C-H to C-C bonds under blue light irradiation. Its excited state can trigger the homolytic cleavage of C-H bonds via hydrogen atom transfer in (cyclo)alkanes, ethers, acetals, aldehydes and amides, and the resulting organoradicals were functionalized via radical addition onto electrophilic olefins. Dedicated electrochemical and spectroscopic experiments allowed to unveil the intimate details of the reaction mechanism.

LIBRI E RIVISTE SCI

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 24

È disponibile il 24° volume della serie “Targets in Heterocyclic Systems”, a cura di Orazio A. Attanasi, Bortolo Gabriele, Pedro Merino e Domenico Spinelli

http://www.soc.chim.it/it/libri_collane/th/s/vol_24_2020

Sono disponibili anche i volumi 1-23 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano “La Storia della SCI”, Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano “Chimica un racconto dai manifesti”, Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS “La Storia della Chimica” numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. “Innovazione chimica per l’applicazione del REACH” Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre “La Chimica e l’Industria”, organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e “CnS - La Chimica nella Scuola”, organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open

- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a segreteria@soc.chim.it

