

Regolazione supramolecolare di reattività e selettività nell'ossidazione e amminazione di molecole organiche

Giorgio Olivo

Dipartimento di Chimica, università La Sapienza di Roma, Italy

Il funzionamento degli enzimi è sempre stata una fonte di ispirazione per i chimici. Un ingrediente essenziale per la loro incredibile efficienza e selettività è la pre-organizzazione del substrato nel sito attivo attraverso una serie di interazioni deboli, in modo da esporre solo la specifica funzione da funzionalizzare al reagente. Questo approccio è difficile, se non impossibile, da replicare nei catalizzatori artificiali, ma può affrontare problemi chiave in catalisi. La combinazione di un sito catalitico con uno di riconoscimento (catalizzatore supramolecolare) permette di preorganizzare il substrato come negli enzimi, ma è un approccio ancora poco esplorato. Una reazione molto interessante in questo senso è la funzionalizzazione di legami C-H. Data la loro ubiquità, lo sviluppo di metodi per trasformare un legame C-H nel gruppo funzionale desiderato rappresenta il metodo più diretto per sintetizzare molecole organiche. Tuttavia, questa reazione pone tre sfide: i) reattività: la scissione dei forti legami C-H richiede l'uso di specie molto reattive e quindi scarsamente selettive; ii) selettività: bisogna distinguere uno specifico legame C-H tra tanti altri, spesso con reattività simile o maggiore; iii) sostenibilità: è necessario sviluppare reagenti e catalizzatori sostenibili e non inquinanti. L'ossidazione e l'amminazione di legami C-H (e C=C) con catalizzatori sostenibili ed efficienti a base di Fe e Mn sta emergendo come una potenziale soluzione a questi problemi.

Il mio percorso di ricerca si è concentrato proprio sulla progettazione di tali catalizzatori a base di Fe e Mn per ossidare o amminare selettivamente legami C-H in molecole organiche, esplorando un approccio supramolecolare per regolarne reattività e selettività. Nello specifico, l'ossidazione utilizza catalizzatori non-eme di Fe e Mn e H_2O_2 come ossidante, mentre l'amminazione usa sali o complessi di Fe e derivati dell'idrossilammina come finte di azoto. All'interno di questo solco, abbiamo cercato di razionalizzare e capire (Figura 1) (1) come usare il riconoscimento supramolecolare per replicare alcune delle proprietà enzimatiche impossibili da mimare con catalizzatori convenzionali; (2) come sfruttare il riconoscimento supramolecolare per preorganizzare il substrato e controllare la selettività nell'ossidazione; (3) come funziona la reazione di amminazione di anelli aromatici, gettando le basi per la progettazione razionale di catalizzatori più selettivi ed efficienti ed applicando il metodo all'amminazione di materiali a base di grafene.

