

Strategie per la funzionalizzazione selettiva di legami C(sp³)-H

Giorgio Olivo

Sebbene i legami C-H siano i più diffusi nei composti organici, le proprietà di una molecola sono in genere determinate da altri gruppi funzionali caratterizzati da legami diversi. Per questo motivo convertire direttamente un legame C-H nel gruppo funzionale desiderato rappresenta il metodo più semplice ed efficace per costruire la molecola bersaglio in una sintesi. Tuttavia, i legami C-H, soprattutto quelli alifatici, sono molto forti, e la loro funzionalizzazione richiede prima la rottura di questo legame, che è un processo complesso con un'elevata barriera di attivazione, superabile solo da reagenti ad alta energia. Per di più, questa funzionalizzazione deve essere selettiva, cioè deve essere possibile distinguere uno specifico legame C-H all'interno una molecola che ne contiene molti, spesso con reattività simile, proprio con le specie estremamente reattive necessarie per farli reagire. Un'ispirazione su come affrontare questo problema viene dalla natura. Alcuni enzimi (le ossigenasi) riescono a funzionalizzare (ossidare) legami C-H in maniera efficiente ed incredibilmente selettiva sfruttando la reazione tra complessi del ferro e ossidanti (ossigeno) per formare un reagente molto potente ma selettivo. Ulteriore selettività può essere ottenuta pre-organizzando il substrato nel sito attivo dell'enzima in maniera da esporre solo specifiche posizioni all'attacco di questa specie ossidante.

Il mio percorso di ricerca si è concentrato proprio sulla progettazione ed esplorazione di catalizzatori biomimetici che riescono a replicare questa chimica enzimatica ed ossidare selettivamente legami C-H alifatici. Questi catalizzatori sono complessi di coordinazione di Ferro e Manganese che reagiscono con acqua ossigenata per dare una specie reattiva molto simile a quella enzimatica e capace di ossidare persino molecole praticamente inerti come gli alcani.

Questo seminario fornirà una panoramica su quest percorso (Figura 1) in cui si è cercato di capire (1) come modificare la struttura del catalizzatore per alterare l'attività catalitica o la selettività nell'ossidazione di legami C-H; (2) come seguire la reazione tra complessi del Ferro e ossidanti; (3) come dirigere l'ossidazione su legami C-H lontani da altri gruppi funzionali (remoti) sfruttando la chimica supramolecolare; (4) come controllare la stereochimica nella C-H lattonizzazione sfruttando la struttura del catalizzatore. Infine si descriverà una breve panoramica sulle prospettive di evoluzione futura di questa ricerca.

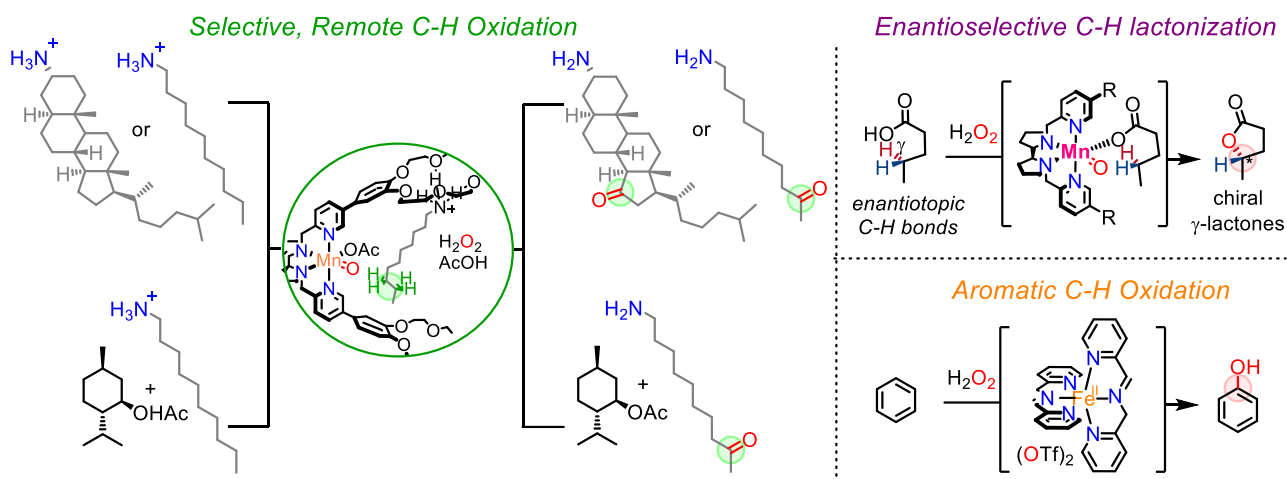


Figura 1.