铀在有机合成中的应用研究进展

陈思禹^{1†}, 于吉攀^{2†}, 梅雷², 赵玉宝^{1*}, 柴之芳^{2,3}, 石伟群^{2*}

1. 南华大学化学化工学院, 衡阳 421000

2. 中国科学院高能物理研究所, 核能放射化学实验室, 北京 100049

3. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 先进能源材料工程实验室, 宁波 315201

†同等贡献

*通讯作者, E-mail: yb_zhao2001@yahoo.com; shiwq@ihep.ac.cn

收稿日期: 2020-08-19; 接受日期: 2020-10-13; 网络版发表日期: 2020-12-03

科学挑战计划(编号: TZ2016004)、国家自然科学基金(编号: 21806167, 21925603)和中国科学院青年创新促进会基金(编号: 2017020)资助项目

摘要 铀储量丰富, 是人类未来可持续发展的重要资源. 随着人们对铀独特电子结构及其性质的深入认识, 铀的资源化及其潜在应用也获得科学家的广泛关注. 本文总结了近年来铀在有机合成中的最新研究成果, 并对未来发展趋势进行了展望. 该综述主要包括四价铀和六价铀催化的有机转化研究.

关键词 铀, 有机合成, 光催化, 路易斯酸催化

1 引言

铀是一类重要的资源, 其裂变同位素²³⁵U在核能发电、核武器制造等领域起着十分重要的作用. 然而, 自然界中的天然铀是由99.3%的非裂变同位素²³⁸U (贫铀)组成. 截至2008年, 全球贫铀总量约为120万吨^[1]. 贫铀资源在地球上储量丰富但并未得到有效利用, 因此贫铀的开发利用及其资源化是重要的研究课题. 近年来, 随着人们对铀的理化性质、电子结构等的进一步认识, 铀在各个领域的应用研究, 特别是在有机催化领域取得了较大进展. 例如, Marks等^[2]利用四价铀络合物为催化剂实现了分子内氨基对烯烃和炔烃的氨基环化, 利用四价铀络合物实现了末端炔烃和硫醇的加成反应^[3]. 除四价铀外, 六价铀也表现出了很好的催化活性. 铀酰阳离子[UO_2]²⁺是铀在环境中普遍的存在

形式, 其衍生物具有路易斯酸性. Mandolini等^[4]利用六价铀酰的这一特性实现了硫醇的Michael加成. 铀酰作为催化剂也实现了芳基酰胺脱水等有机催化转化反应^[5]. 近年来, 铀酰作为可见光催化剂也获得科学家的广泛关注, 并已经取得了一定进展^[1,6].

基于以上内容可以发现, 铀资源的有效利用在有机合成方面已经取得了一定突破并展现出较大潜力. 本文将综述铀元素应用于有机合成反应的最新研究进展, 并对未来发展趋势进行展望.

2 四价铀催化的有机转化

2003年, Marks等^[2]报道了四价铀催化的分子内炔烃的氨基化反应. 炔的氢胺化是一类具有挑战性的、原子经济性的转化反应, 他们采用单茂的四价铀络合物实

引用格式: Chen S, Yu J, Mei L, Zhao Y, Chai Z, Shi W. Research progress on application of uranium in organic synthesis. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 13–20, doi: 10.1360/SSC-2020-0156

现了其高效的催化转化, 并提出了可能的反应机理: 首先, 催化剂**1**和伯氨发生质解反应得到中间体**A**, **A**通过分子内环化得到四元环过渡态**B**, **B**通过化学键的断裂和形成得到中间体**C**, **C**进一步通过质解得到目标产物**2**并释放出活性中间体**A**, 从而完成催化循环(图1)。

由于硫对许多过渡金属催化剂具有较强的亲和力, 造成过渡金属很难催化含硫化合物参与的反应. 含硫化合物在材料、天然产物和有机中间体中有着广泛应用, 发展有效的方法来构筑C-S键是制备含硫化合物的重要途径. 硫醇和炔烃以自由基和亲核途径来实现C-S键的构筑通常以反马氏方式进行, 然而马氏加成方式仍然具有很大的挑战. 虽然过渡金属可实现芳基硫酚和苄硫醇的马氏加成, 但是极少数烷基硫醇能够实现其氢硫化. 同时, 铜系促进的醇的烷基化为硫醇的氢硫化提供了可能。

2009年, Marks等^[3]报道了四价铈催化的末端炔烃和各种硫醇实现其高选择性的马氏加成反应. 他们提出了可能的反应机理: 催化剂**3**和硫醇可以发生快速的质解反应得到中间体**A**, 然后端炔插入到U-S键通过四元过渡态**B**得到中间体**C**, **C**通过质子化的中间体**D**的进一步转化得到目标产物**4**, 并进一步释放出催化循环的关键中间体**A**. 他们认为整个反应是焓减的过程, 这与U-C键质解时快速的放热有很大关系(图2)。

四价铈配合物催化的有机反应也有一定的局限性, 这是因为铜系元素的高亲氧性使其在含氧化合物存在的条件下会产生具有惰性的铜系-氧复合物中间体, 从而抑制了反应的进行. 为解决以上难题, Moris S. Eisen提出了通过减少金属中心的亲氧性来避免其形成无催化活性的铈-氧复合物, 从而提高铜系化合物对含氧底物的催化活化。

2014年, Eisen课题组^[7]报道了一例四价铈配合物催化醛的二聚反应. 该反应以强亲核配体咪唑啉-2-亚氨基螯合的四价铈复合物为催化剂. 咪唑啉-2-亚氨基可作为2σ-4π电子供体从而增加铈金属中心的电子密度, 降低其亲氧性使金属中心的催化活性增加. 以该四价铈配合物为催化剂, 芳香醛或者脂肪醛都可以发生二聚反应, 高产率、高选择性地获得了各种取代的酯类化合物。

他们推测其反应机理如图3所示: 催化剂**5**与醛反应发生羰基的插入获得中间体**A**, **A**再一次与醛类底物反应形成中间体**B**. **B**与醛通过六元环过渡态**C**为反应

图1 铈催化分子内炔烃的氢化反应机理(网络版彩图)

Figure 1 Proposed mechanism for U(IV)-catalyzed intramolecular hydroamination of alkyne (color online).

图2 铈催化分子内炔烃的硫醇化反应的可能反应机理(网络版彩图)

Figure 2 Plausible reaction mechanism for U(IV)-catalyzed intramolecular hydrothiolation of alkyne (color online).

模式, 消除两当量的**D**, 生成活性铈-氧中间体**E**. 随后醛插入络合物**E**的An-O键形成中间体络合物**F**, **F**与另外一分子醛通过六元过渡态(**G**), 生成目标产物**6**并释放出具有催化活性的中间体**E**。

2016年, Eisen等^[8]报道了一例四价铈催化的醇和不饱和碳二酰亚胺的加成反应. 该反应以四价铈的氨基配合物为催化剂, 甲苯为溶剂, 75℃条件下实现了各种醇和碳二亚胺的加成, 高产率、高选择性地获得了各种取代的异脲类化合物。

通过验证实验得出可能的反应机理如图4所示: 催化剂**7**与醇类底物通过配体交换作用生成中间体**A**, **A**与碳二亚胺的氮原子进行配位形成中间体**B**, **B**通过碳

图3 铀催化醛的二聚反应的机理(网络版彩图)

Figure 3 Plausible reaction mechanism for U(IV)-catalyzed dimerization of aldehydes (color online).

氧的结合形成中间体C, 进一步通过电子转移得到D, D再和一分子醇络合得到中间体E, E通过分子内空间上N-H的氢键作用进行结合形成中间体F, F进一步通过氢迁移得到中间体G, G通过U-O键的裂解得到异脲衍生物, 同时释放出催化剂A并完成催化循环。

3 六价铀催化的有机转化

3.1 路易斯酸催化

1998年, Mandolini等^[4]将六价铀酰作为路易斯酸催化剂应用于有机合成。他们采用铀酰的席夫碱配合物作为催化剂, 三乙胺为助催化剂, 实现了苯硫酚与2-环戊烯-1-酮的1,4-加成反应(图5)。由于Salophen- UO_2^{2+} 催化剂在其金属中心可有效整合羰基等富电子官能团的特性, 因此铀酰中心可提供路易斯酸活性位点从而活化羰基实现亲核加成反应。金属催化剂对酮的较大亲和力和对催化效率有重要影响。催化剂整合的烯酮配合物在催化过程中起关键作用^[9], 因为铀酰离子整合羰基氧后, β -位带更多正电荷, 从而促使亲核加成反应的发生。通过对反应的定量研究和动力学研究提出了其可能的反应机理: 催化剂与2-环戊烯-1-酮结合从而活化2-环戊烯-1-酮, 三乙胺的存在促使硫酚以负离子的形式亲核进攻2-环戊烯-1-酮 β -位的碳, 氢迁移后释放出产物和催化剂, 从而实现了催化循环(图6)。

2011年, Enthaler等^[5]报道了以硝酸铀酰为催化剂, *N*-甲基-*N*-三甲基硅基-三氟乙酰胺作为脱水剂, 有效

图4 铀催化醇和碳二亚胺反应的机理(网络版彩图)

Figure 4 Plausible reaction mechanism for U(IV)-catalyzed intermolecular addition of alcohols to carbodiimides (color online).

图5 Salophen- UO_2^{2+} 催化剂及其催化的1,4-加成反应

Figure 5 Salophen-uranyl catalysts promoted 1,4-thiol addition reaction.

地实现了酰胺转化为脒(图7)。研究发现, 该反应表现出很好的普适性和官能团容忍性, 不管是吸电子或者供电子芳香底物, 或者杂环以及稠环类底物, 都以较高收率获得目标产物。与此同时, 脂肪酰胺也能以高的产率得到相应的脒类化合物。该反应体系相比于其他基于过渡金属的催化体系具有较大优势。

他们推测了可能的反应机理: 首先, 铀酰和酰胺的羰基络合得到中间体A, A和硅试剂发生硅基交换得到中间体B, B和硅试剂再次发生硅基交换得到中间体C, C通过三甲基硅基迁移得到中间体D, D释放出二甲基硅基醚和催化剂并得到目标产物, 从而完成催化循环(图8)。

2017年, Takao课题组^[10]报道了铀酰络合物作为路易斯酸催化剂应用于酸酐的亲核酰基取代反应。他们

图6 可能的反应过渡态(网络版彩图)

Figure 6 Probable reaction transition states (color online).

图7 铀催化酰胺脱水合成腈

Figure 7 Uranium-catalyzed dehydration of amides for synthesis of nitriles.

图8 铀催化酰胺脱水反应机理(网络版彩图)

Figure 8 Reaction mechanism for the uranium-catalyzed dehydration of primary amides (color online).

筛选了四种铀酰催化剂, 研究发现 $[\text{UO}_2(\text{OPPh}_3)_4]^{2+}$ 的催化活性最高, 并且在催化反应过程中稳定性也很好. 底物普适性结果表明: 除位阻较大的叔丁醇和三苯基甲醇为底物以中等产率得到产物外, 其他各种取代的醇和酸酐都以较高产率得到目标产物. 动力学和光谱研究表明, $[\text{UO}_2(\text{OPPh}_3)_4]^{2+}$ 与 Ac_2O 相互作用形成 $[\text{UO}_2(\text{Ac}_2\text{O})(\text{OPPh}_3)_3]^{2+}$ 中间体. 该中间体的形成是整个反应的决速步(图9).

2019年, Cantat课题组^[11]采用铀酰作为催化剂实

现了醛的硅氢化反应, 构筑了各种醚类化合物(图10). 铀酰在该反应中表现出极高的催化效率, 很多反应在数分钟内就可以反应完全. 不但对于芳香醛底物, 而且对于脂肪醛底物也有很好的普适性. 该反应中硅烷化试剂并没有将铀酰还原, 证实铀酰离子高氧化态的稳定性, 这对反应的高效催化至关重要.

2020年, 本课题组^[12]报道了铀酰作为催化剂实现了 p -QM和醇的1,6-加成反应(图11). 条件优化实验发现, 铀酰相比于其他过渡金属催化剂表现出更好的催化效率, 高产率、高选择性地合成了一系列二芳基甲烷衍生物. 我们拓展了底物范围, 证实该反应具有很

图9 铀酰络合物催化的酰化反应

Figure 9 Uranyl complex catalyzed acetylation reaction.

图10 铀酰催化醛的硅氢化反应

Figure 10 Uranyl-catalyzed hydrosilylation of aldehydes.

图11 铀催化的1,6-加成反应(网络版彩图)

Figure 11 Uranyl-catalyzed 1,6-addition reaction (color online).

图 12 铀催化的1,6-加成反应的机理(网络版彩图)

Figure 12 Proposed mechanism for uranyl-catalyzed 1,6-addition reaction (color online).

好的普适性和选择性. 通过同位素标记实验发现, 产物苯酚氧位点的氢原子来源是反应体系中微量的水. 基于以上结果, 提出了可能的反应机理: 首先, UO_2^{2+} 与底物19螯合形成中间体A, A和溶剂中质子作用异构化得到中间体B, B和甲醇通过亲核加成反应得到C, C脱质子并得到目标产物20, 同时释放出催化剂 UO_2^{2+} 完成催化循环(图12).

3.2 铀酰光催化

铀酰阳离子的光化学性质已得到充分研究^[13], 其可在可见蓝光($h\nu$ 450~495 nm)照射下产生高氧化能力的激发态铀酰阳离子(+2.6 V vs. SHE), 其氧化性几乎等于元素氟的氧化能力. 这种激发态的强氧化能力, 可以通过氢原子转移的方式有效地活化C-H键, 生成以碳为中心的自由基.

基于以上特性, 2016年, Sorensen课题组^[1]在可见光诱导铀酰催化的C-H键的氟代化方面取得了突破性进展. 该反应以水合硝酸铀酰为催化剂, *N*-氟代双苯磺酰胺(NFSI)为氟源, 乙腈为溶剂, 可见光照射下, 高产率地实现烷烃的氟代化(图13). 但该反应的底物范围极其有限, 结果表明, 芳基和羰基等官能团都可以使激发态的铀酰进行荧光淬灭, 从而抑制反应的进行.

随后, 哈佛大学Tobias Ritter教授对该工作进行了点评^[14]. 他认为, 烷基化合物的官能团化及其罕见, 因

为它们C-H键的离解能要高于芳基化的苄基位C-H键. 基于 UO_2^{2+} 的光氧化还原剂和亲电的氟代化试剂NFSI. Sorensen教授和同事报道了一种新型的光催化体系来实现未官能团化的烷烃的C-H键的氟代化. 重要的是, 该反应采用蓝光而不是传统的紫外光用于C-H氟代化, 主要就是利用 UO_2^{2+} 的一种电子激发态促使C-H活化. 这可以进一步简化反应的操作过程(图14). 虽然 UO_2^{2+} 光催化剂对烷基苯和酮类化合物的C-H氟代化反应性并不好, 但它颠覆了传统的光催化反应的观念, 为C-H键的功能化开辟了新的途径.

随后, 北京师范大学陈雪波教授采用量子化学计算对催化机理进行了研究^[15]. 他们提出了可能的反应机理, 首先 UO_2^{2+} 被可见光激发得到激发态 $[\text{UO}_2^{2+}]^*$, 因为 $[\text{UO}_2^{2+}]^*$ 有很高的氧化能(+2.6 V), 通过单电子转移, 烷烃失去氢得到烷基自由基, 同时得到中间体 $\text{UO}(\text{OH})^{2+}$, $\text{U}(\text{VI})$ 被还原为 $\text{U}(\text{V})$. 烷基碳自由基通过能量更低($0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$)的协调不同步的断裂方式得到目标产物烷基氟代化合物和氮自由基, 然而该过程并不像过渡金属催化C-H键活化那样经过了自由基底物和 $\text{UO}(\text{OH})^{2+}$ 发生可逆的反弹和解离反应. 最后氮自由基被 $\text{UO}(\text{OH})^{2+}$ 还原完成催化循环. 同时, 他们对酮类化合物和芳基化合物不能氟代化的原因进行了解释: 由于激发态的铀酰不配位饱和, 激发态的铀酰与羰基化合物以及芳基化合物分别形成配位复合物和 π -复合物而造成荧光淬灭, 从而失去催化活性(图14).

图 13 铀催化碳-氢键的氟代化反应

Figure 13 Uranyl-catalyzed fluorination of hydrocarbons.

图 14 (a) 铀催化氟代化的反应机理; (b) 羰基和芳基化合物的淬灭机制(网络版彩图)

Figure 14 (a) Proposed mechanism for uranyl-catalyzed fluorination; (b) quenching mechanism of carbonyl and aromatic compounds (color online).

2017年, Azam课题组^[16]合成了一种新型四齿手性salen-配体铈酰配合物, 在可见光促进下二烷基苯胺与NaCN/AcOH反应得到相应的 α -氨基腈。他们探究了该反应的普适性, 结果显示供电子基团相比给电子基团的二烷基苯胺具有更高的反应活性, 然而脂肪族胺并没有发生反应(图15)。

氧气的2p轨道与铈的主要价态轨道5f和6d轨道之间的强相互作用, 使得铈酰阳离子的基态和激发态对氧分子具有化学惰性。2019年, 姜雪峰课题组^[6]以铈酰为催化剂, 氧气为氧化剂, 在可见蓝光照射下, 高选择性地实现了硫醚氧化为相应的砜和亚砜。底物普适性显示该反应对卤素、酚羟基、羟基、杂环等官能团都有良好的耐受性。同时, 该方法成功应用于32种药物及其类似物的合成(图16)。

他们通过同位素标记实验和自由基捕获实验验证了其反应机理: 铈酰离子首先通过可见光照射, 产生 $[\text{UO}_2^{2+}]^*$ 。然后, 硫醚 $\mathbf{23}$ 向 $[\text{UO}_2^{2+}]^*$ 提供电子, 产生 $[\text{UO}_2^+]$ 和硫化物自由基阳离子 $\mathbf{A}$ 。随后, $\mathbf{A}$ 与三线态氧反应得到自由基中间体 $\mathbf{B}$ 。B经过多次电子转移和氧迁移, 分别实现了亚砜和砜的构筑(图17)。

2019年, Ravelli课题组^[17]以铈酰为催化剂, 丙酮为溶剂, 在空气浴条件下, 通过可见光照射, 实现了C-H键到C-C键的转化(图18)。实验表明, 该反应具有很好的普适性, 各种碳-氢底物, 包括环烷烃(氧杂、氮杂环烷烃)以及脂肪醛、DMF等, 都能以较高产率得到目标产物。对于Michael受体, 除丙烯腈外, 丙烯酸酯和 α,β -不饱和酮等均有好的底物耐受性。

他们提出了可能的反应机理: 铈酰在可见光照射下被激发产生激发态铈酰, 激发态铈酰通过d-HAT (直接的氢原子转移)活化底物, 产生的碳中心自由基, 自由基被不饱和烯烃捕获得到中间体 $\mathbf{A}$, $\mathbf{A}$ 通过单电子迁移得到中间体 $\mathbf{B}$ 并释放出铈酰催化剂, $\mathbf{B}$ 最后质子化得到目标产物(图19)。

2019年, Takao课题组^[18]报道了一例铈酰配合物的环己烯光催化氧化反应, 该反应以环己基二苯基氧化膦-铈酰配合物 $[\text{UO}_2(\text{OPCyPh}_2)_4]^{2+}$ 为催化剂, 在乙腈为溶剂, 436 nm蓝光照射的条件下, 催化环己烯与氧气反应, 获得了2-环己烯-1-酮、2-环己烯-1-醇和1,6-己二醛。实验发现, 该反应在Ar气氛下生成了环己烯二聚体, 通过光谱研究和计算化学证实烯丙基位置的氢原子被激发态的催化剂攫取, 产生了环

图15 可见光促进铈酰配合物催化烷基苯胺的C-H键活化(网络版彩图)

Figure 15 C-H bond activation of dialkylanilines catalyzed by uranyl complex via visible light irradiation (color online).

图16 可见光致铈催化的硫醚选择性氧化为亚砜和砜

Figure 16 Uranium-catalyzed selective oxygenation of sulfides to sulfoxides and sulfones.

图17 铈催化的硫醚选择性氧化反应机理(网络版彩图)

Figure 17 Proposed mechanism for uranyl-catalyzed selective oxidation of sulfide (color online).

图18 铈酰光催化C-H到C-C键的转化(网络版彩图)

Figure 18 Uranyl-catalyzed C-H to C-C bond conversion via visible-light irradiation (color online).

己烯自由基和五价铈酰配合物中间体 $[\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{OPCyPh}_2)_4]^+$ 。环己烯自由基与 O_2 反应生成了2-环己烯-1-酮和2-环己烯-1-醇。 $\text{U}(\text{V})$ 中间体活 O_2 化产生过氧化物驱动未反应的环己烯的C=C键氧化, 生成1,6-己二醛。推测反应机理为: $[\text{UO}_2(\text{OPCyPh}_2)_4]^{2+}$ 在可见光下被光激发, 产生的三重态激发态 $[\text{UO}_2(\text{OPCyPh}_2)_4]^*$

图 19 铀催化的碳-碳键形成反应机理(网络版彩图)

Figure 19 Proposed mechanism for the formation of C-C bond catalyzed by uranyl (color online).

与环己烯反应从烯丙基位置攫取氢原子, 得到 $[U^V O(OH)-(OPCyPh_2)_4]^{2+}$ 和环己烯自由基. 环己烯自由基与 O_2 反应生成了2-环己烯-1-酮, 2-环己烯-1-醇 $[U^V O(OH)-(OPCyPh_2)_4]^{2+}$ 脱质子化后获得 $[U^V O(OPCyPh_2)_4]^{2+}$ 中间体, 与 O_2 反应产生铀酰过氧化配合物, 继续与环己烯反应生成1,6-己二醛, 并释放出催化剂完成催化循环(图20).

2019年, Arnold课题组^[19]报道了邻菲罗啉螯合的铀酰配合物光催化的烷烃氧化反应. 他们利用硝酸铀酰与4,7-二苯基-1,10-菲咯啉反应成功制备了一种在空气中稳定的菲咯啉铀酰配合物, 以此催化剂成功实现了对烷烃底物的C-H键活化. 对比市售的硝酸铀酰反应活性有较大提升, 这主要是该催化剂中配体与金属之间的电子效应提高了其选择性和催化活性. 此外还实现了C-C键的断裂, 并报道了铀酰光催化木质素化合物C-C键的裂解.

4 总结与展望

综上所述, 铀在有机合成中表现出良好的催化

图 20 环己烯的选择性氧化反应机理(网络版彩图)

Figure 20 Proposed mechanism for selective oxidation of cyclohexene (color online).

效果和发展潜力. 虽然铀催化的有机合成取得了一定的进展, 但与铀元素相关的研究还处在起步阶段. 首先, 与过渡金属元素和镧系元素相比, 锕系元素的原子质量更大、核外电子更多, 所以相对论效应对锕系元素的影响更大, 使得其5f电子轨道更加弥散, 这些弥散的5f轨道将影响锕系元素的氧化态. 四价铀催化的有机转化, 铀金属中心有非常大的离子半径和较高的配位数, 因此相应的络合物可以形成多种不同的配位几何形状. 这些性质使它在有机转化中表现出独特的催化行为. 然而四价铀催化的有机反应大多需在无水无氧的条件下进行, 催化剂稳定性仍待提高. 而且适合的反应类型有限, 其适用范围亟待扩展. 六价铀催化的有机转化, 其高价态具有良好的路易斯酸催化活性和光化学性质, 这表明铀酰在有机合成领域拥有巨大的潜力. 因此, 如何设计和合成结构更加新颖的铀酰配合物是扩展其催化反应类型的重要手段. 总之, 新型含铀配合物的合成以及如何构建更加合理的反应体系应用于有机合成领域, 对贫铀资源的利用具有非常重要的科学意义和应用前景.

参考文献

- West JG, Bedell TA, Sorensen EJ. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 8923–8927
- Stubbert BD, Stern CL, Marks TJ. *Organometallics*, 2003, 22: 4836–4838
- Weiss CJ, Wobser SD, Marks TJ. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 2062–2063
- van Axel Castelli V, Cort AD, Mandolini L, Reinhoudt DN. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 12688–12689

- 5 Enthaler S. *Chem Eur J*, 2011, 17: 9316–9319
- 6 Li Y, Rizvi SAEA, Hu D, Sun D, Gao A, Zhou Y, Li J, Jiang X. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 13499–13506
- 7 Karmel ISR, Fridman N, Tamm M, Eisen MS. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 17180–17192
- 8 Batrice RJ, Kefalidis CE, Maron L, Eisen MS. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2114–2117
- 9 van Axel Castelli V, Dalla Cort A, Mandolini L, Reinhoudt DN, Schiaffino L. *Eur J Org Chem*, 2003, 2003(4): 627–633
- 10 Takao K, Akashi S. *RSC Adv*, 2017, 7: 12201–12207
- 11 Monsigny L, Thuéry P, Berthet JC, Cantat T. *ACS Catal*, 2019, 9: 9025–9033
- 12 Yu J, Chen S, Liu K, Yuan L, Zhao Y, Chai Z, Mei L. *Tetrahedron Lett*, 2020, 61: 152076
- 13 Buchachenko AL, Khudyakov IV. *Russ Chem Rev*, 1991, 60: 555–567
- 14 Neumann CN, Ritter T. *Nat Chem*, 2016, 8: 822–823
- 15 Wu L, Cao X, Chen X, Fang W, Dolg M. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 11812–11816
- 16 Azam M, Al-Resayes SI, Trzesowska-Kruszynska A, Kruszynski R, Kumar P, Jain SL. *Polyhedron*, 2017, 124: 177–183
- 17 Capaldo L, Merli D, Fagnoni M, Ravelli D. *ACS Catal*, 2019, 9: 3054–3058
- 18 Mashita T, Tsushima S, Takao K. *ACS Omega*, 2019, 4: 7194–7199
- 19 Arnold PL, Purkis JM, Rutkauskaitė R, Kovacs D, Love JB, Austin J. *ChemCatChem*, 2019, 11: 3786–3790

Research progress on application of uranium in organic synthesis

Siyu Chen^{1†}, Jipan Yu^{2†}, Lei Mei², Yubao Zhao^{1*}, Zhifang Chai^{2,3}, Weiqun Shi^{2*}

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421000, China

² Laboratory of Nuclear Energy Chemistry, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

³ Engineering Laboratory of Advanced Energy Materials, Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

†These authors contributed equally to this work.

*Corresponding authors (email: yb_zhao2001@yahoo.com; shiwq@ihep.ac.cn)

Abstract: Uranium, as an important resource for the sustainable development of mankind in the future, is plentiful in reserves. With the deep understanding of the unique electronic structure and properties of uranium, the resourcing and potential applications of uranium have gained extensive attention. This review summarized the application of uranium in organic synthesis and its development tendency, which mainly includes the organic conversion catalyzed by uranium (valence +4 and +6).

Keywords: uranium, organic synthesis, photocatalysis, Lewis acid catalysis

doi: [10.1360/SSC-2020-0156](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0156)