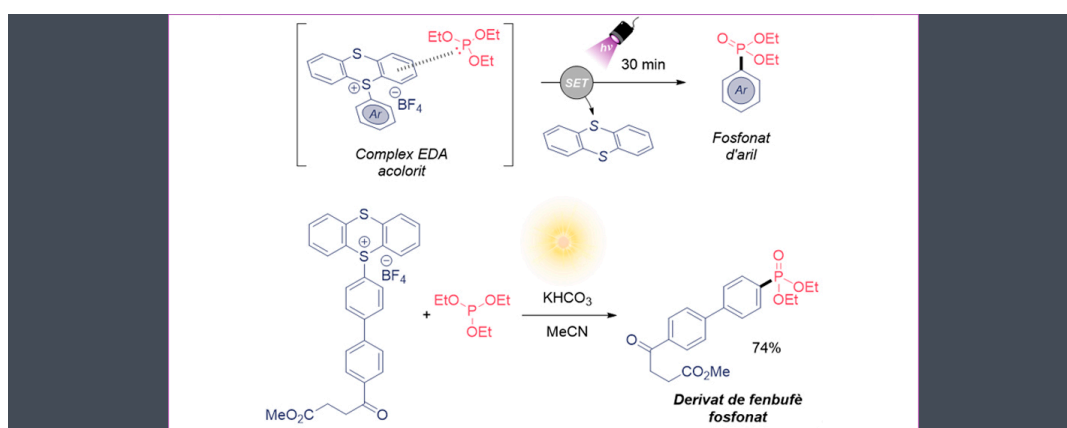


15/10/2024

Mètode basat en l'ús de llum visible per a la preparació de fosfonats d'interès en medicina i agricultura



El grup CatSyNanoMat del Departament de Química de la UAB ha dissenyat un nou mètode sintètic, pràctic i eficient per a la preparació de fosfonats d'aril, uns compostos orgànics que es fan servir en els àmbits de ciències de la salut i agrari. Destaca la senzillesa del mètode per l'absència de catalitzadors. La possibilitat d'emprar la llum solar com a font d'energia el situa dins del camp de la química verda.

Avui dia els processos d'oxidació i reducció (redox) que succeeixen gràcies a la llum visible (coneguts com a catàlisi fotoredox) representen una eina útil per al desenvolupament de nous mètodes sintètics. Aquests processos acostumen a produir espècies radicalàries (espècies amb un electró desaparellat) mitjançant etapes de transferència d'un sol electró (SET). Històricament, la catàlisi fotoredox utilitza complexos metàl·lics de ruteni o iridi com a fotocatalitzadors, els quals tenen la capacitat d'absorbir energia lumínica per, posteriorment, produir processos SET que obren camí a noves reactivitats. Tot i l'eficiència d'aquests fotocatalitzadors, evitar el seu ús és desitjable donat el seu elevat cost. Una estratègia interessant i innovadora que està en auge i que evita l'ús de catalitzadors és la combinació d'una molècula acceptora d'electrons amb una de donadora. En aquests casos, ambdues molècules formen un nou agregat anomenat complex donador-acceptor d'electrons (EDA),

que típicament presenta coloració i està dotat de propietats redox i espectroscòpiques molt específiques. Cal destacar que aquests complexos poden absorbir la llum visible i desencadenar processos SET que permeten la generació d'espècies radicalàries.

Uns compostos amb creixent interès i que han demostrat ser bones espècies acceptores d'electrons en estratègies EDA són les anomenades sals d'aril tiantreni. Aquestes sals estan formades per un anell de benzè unit a l'àtom de sofre de la unitat de tiantrè (part catiònica) i un contraió, típicament tetrafluoroborat (BF_4^-).

Per altra banda, els fosfonats d'aril són de gran interès dins de la química medicinal i agrària, és per això que el nostre grup de recerca va plantejar utilitzar les sals de tiantreni (acceptors) juntament amb fosfit de trietil ($\text{P}(\text{OEt})_3$, donador) per a la formació d'un nou EDA (veure Figura), que en últim terme permet la formació de fosfonats d'aril utilitzant llum visible. Un fet prometedor va ser que, tot i que ambdós reactius són incoloros, al combinar-los vàrem observar que la dissolució va esdevenir acolorida.

El procés d'optimització va permetre obtenir el fosfonat d'aril amb un rendiment excel·lent utilitzant bicarbonat de potassi en acetonitril i sota irradiació d'un LED de 390 nm durant només 30 minuts. Aquesta metodologia s'ha pogut aplicar a un gran nombre de substrats, entre el quals destaquem anells aromàtics rics i pobres en electrons, així com molècules derivades d'altres biològicament actives com l'antiinflamatori Fenbufè. Destaquem que aquest mètode també funciona perfectament utilitzant la llum solar, ja que vàrem obtenir el producte desitjat en un 74% de rendiment (veure Figura).

En conjunt, en el grup de recerca hem desenvolupat un mètode sintètic pràctic i eficient per a la preparació de fosfonats d'aril. Hem demostrat la formació d'un nou complex EDA basat en sals d'aril tiantrè i fosfits. Finalment, aquest mètode podria servir com a una eina eficient per la fosfonació de biomolècules.

Albert Granados; Albert Gallego-Gamo; Carolina Gimbert-Suriñach; Adelina Vallribera

Departament de Química

Universitat Autònoma de Barcelona

Albert.Granados@uab.cat

Referències

Gallego-Gamo Albert, Reyes-Mesa David, Guinart-Guillem Axel, Pleixats Roser, Gimbert-Suriñach Carolina, Vallribera Adelina, Granados Albert. **Site-selective and metal-free C–H phosphonation of arenes via photoactivation of thianthrenium salts**. 2023. *RSC Advances*. <http://dx.doi.org/10.1039/D3RA04512A>

[View low-bandwidth version](#)