

Organocatálisis como herramienta en fotoquímica: captura enantioselectiva de radicales e intermediarios de difícil acceso

La organocatálisis es una tecnología poderosa en síntesis enantioselectiva, con aplicaciones extensas bajo patrones de reactividad térmica tradicionales. Recientemente, este campo se ha combinado exitosamente con reactividad fotoquímica para desbloquear vías de reacción previamente inaccesibles, creando así nuevas oportunidades en síntesis química. En este plática se describirán los esfuerzos llevados a cabo en el *Institut Català d' Investigació Química* (ICIQ) para desarrollar *el primer proceso de fotoenolización Diels-Alder, de manera catalítica y enantioselectiva, para la síntesis de productos carbocíclicos benzannulados quirales de alta complejidad estructural*, una contribución importante al campo de la organocatálisis (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3313-3317). Este problema elusivo se abordó utilizando catalizadores orgánicos quirales derivados de la cinchona, que pueden activar distintos dienófilos para la interceptación estereoselectiva de hidroxio-quinodimetanos generados fotoquímicamente. Nuestras investigaciones indican que un mecanismo no convencional de estereocontrol es operativo, en el que el organocatalizador participa activamente tanto en el proceso fotoquímico, al regular la formación del hidroxio-quinodimetano, como en el evento que define la estereoselectividad.

Por otro lado, se presenta el desarrollo de sistemas catalíticos para la captura enantioselectiva de radicales, mediante el traslado de las herramientas que gobiernan la organocatálisis asimétrica en estado fundamental al campo de la reactividad fotoquímica. Se explota el potencial de intermedios organocatalíticos clave para llevar a cabo la fotoexcitación directa de sustratos vía transferencia electrónica. De esta manera, la excitación con luz visible de iones iminio quirales, los convierte en oxidantes fuertes que generan radicales centrados en C_{sp^3} a partir de 4-alkil-dihidropiridinas fácilmente accesibles y radicales acilo a partir de acilsilanos. Mediante esta estrategia, se reportó un método para la alquilación *regio* y *estéreo-selectiva* en la posición β de aldehídos α , β -insaturados (*ACS Catal.* **2018**, *8*, 1062-1066.); así como la primera captura enantioselectiva de radicales acilos formando enlaces $C_{sp^3}-C_{sp^2}$ (trabajo enviado para publicación).