

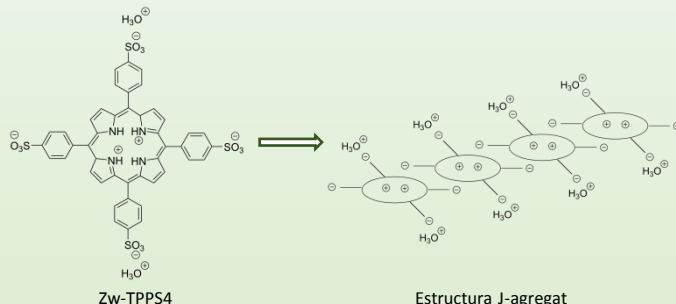
Transferència de la quiralitat dels agregats supramoleculars de la tetrafenilporfirina sulfonada en organocatàlisi.

Bernat Soler, Aitor Arlegui, Albert Moyano, Josep M. Ribó, Zoubir El-Hachemi, i Joaquim Crusats.
 Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Secció de Química Orgànica.

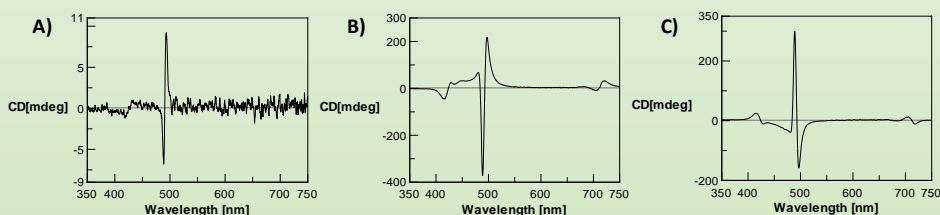
En aquest treball es proposa la combinació de dos camps d'estudi que, *a priori*, podrien semblar més aviat poc compatibles, la química supramolecular de les porfirines sulfonades en aigua amb l'estratègia d'organocatàlisi ACDC (Vegeu més avall), amb l'objectiu de comprovar si és factible algun tipus de transferència de la quiralitat dels agregats de la porfirina cap a un excés enantiomèric dels productes d'una reacció organocatalítica.

Les porfirines fenil-substituídes sulfonades, en medi àcid, presenten la formació d'uns agregats supramolecularment quirals per auto-assemblatge. S'ha observat que aquests agregats poden trencar simetria preferentment cap a un dels dos signes de quiralitat per motius diferents com per exemple per la presència o addició d'impureses (dopants) quirals en el cas de la TPPS₄¹ o segons el tipus d'agitació macroscòpica en el cas de la TPPS₃².

La *meso*-5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenil)porfirina coneguda com a TPPS₄, s'estructura a nivell supramolecular en els J-agregats, gràcies a les interaccions ió-íó i d'apilament π-π entre molècules³.

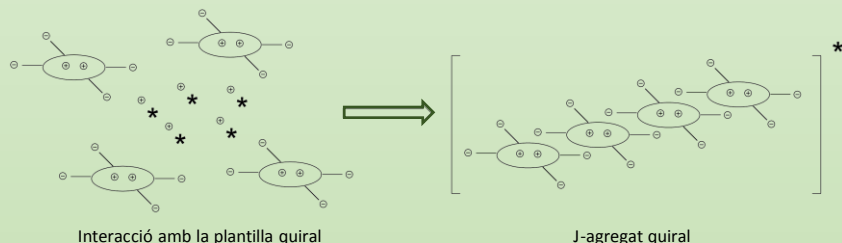
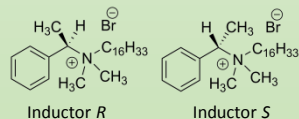


La quiralitat d'aquests agregats ha estat comprovada per dicroisme circular en diferents condicions:



A) Zwitterionic TPPS₄ in water.
 B) Zwitterionic TPPS₄ in water, complete disaggregation by dilution, addition of inducer R or concentration.
 C) Zwitterionic TPPS₄ in water, complete disaggregation by dilution, addition of inducer S or concentration.
 *Molar ratio TPPS₄:Inductor 10:1

La interacció dels inductors quirals amb la TPPS₄ generen una "plantilla catiónica quiral" que induirà en l'agregació de la zwitterionic TPPS₄ un determinat sentit de quiralitat⁴.

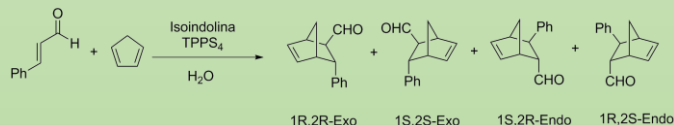


ACDC

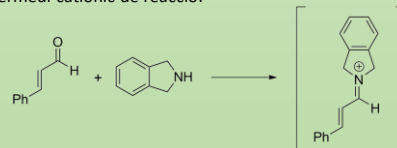
En organocatàlisi, ACDC significa *Asymmetric counteranion directed catalysis*, que breument es pot resumir com una estratègia per obtenir majoritàriament un determinat enantiòmer d'una reacció organocatalítica on la selecció de la quiralitat ve donada per un contra anió que interacciona amb l'intermedi catiónic de la reacció⁴.

Per al cas concret que es proposa, el contra anió que es pretén utilitzar es l'agregat de la TPPS₄, això fa necessari la preparació de la forma zwitteriònica per evitar la presència d'altres anions i que, a més, mantingui l'agregació i la quiralitat després de l'addició del organocatalitzador bàsic, la isoindolina.

La reacció de Diels-Alder seleccionada és la següent⁵:



Intermedi catiónic de reacció:



Aquest intermedi catiónic, en la mescla de reacció, actuarà com a contra catió dels agregats quirals, i aquests propiciaran un entorn de reacció més favorable per uns enantiòmers que per als altres.

Per conèixer si es produeix la transferència de la quiralitat, els productes obtinguts de la reacció Diels-Alder es redueixen als respectius alcohols i s'analitzen per HPLC quiral.

Els resultats dels experiments són els següents:

Es fa servir *p*-TsOH per la seva semblança amb l'estructura de la porfirina en l'experiment "blanc".

Exp. 0	ee Exo	ee Endo	Exp. 1	ee Exo	ee Endo	Exp. 2	ee Exo	ee Endo
TsOH+Ind.R	0,4%(2R)	0,1%(2R)	TPPS ₄ +Ind.R	5,5%(2R)	2,3%(2R)	TPPS ₄ +Ind.R	3,5%(2R)	1,3%(2S)
TsOH+Ind.S	0,1%(2S)	0,3%(2S)	TPPS ₄ +Ind.S	1,1%(2S)	2,1%(2R)	TPPS ₄ +Ind.S	4,5%(2S)	2,3%(2R)

Conclusió:

Tot i obtenir uns valors d'excés enantiomèric petits, és significatiu que, utilitzant *p*-TsOH enlloc de la TPPS₄ com a àcid s'obtingui el producte racèmic i en canvi pels experiments amb TPPS₄ s'inverteixi l'enantiòmer majoritari per a les dues formes (Exo i Endo) en funció del signe de quiralitat de la TPPS₄. Per tant podem afirmar que s'ha produït la transferència de la majoritat.