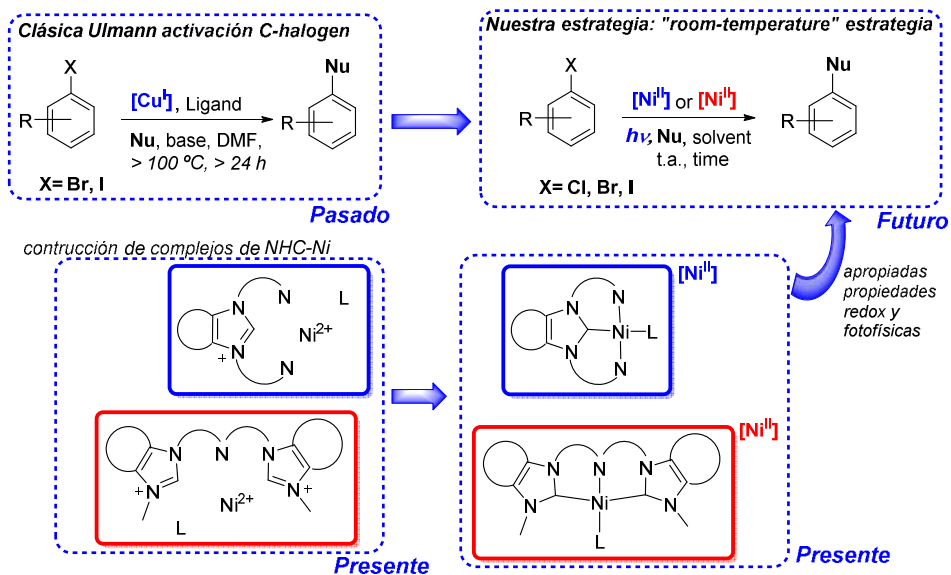


Llamado a estudiantes para realizar tesis: Licenciatura o Maestría



BUSQUEDA DE UN CONVENIENTE FOTOCATALIZADOR DE Ni(II) BASADO EN CARBENO *N*-HETEROCICLO PARA UN ACOPLAMIENTO CRUZADO CARBONO NITRÓGENO BAJO CONDICIONES SUAVES

El acoplamiento cruzado carbono-nitrógeno es una estrategia de gran importancia en la química orgánica ya que los *N*-sustituyentes se encuentran ampliamente difundidos en agentes terapéuticos, agroquímicos, entre otros. La estrategia es considerada un tópico "hot" y recientes esfuerzos están focalizados en minimizar sus típicas desventajas y lograr reacciones a temperatura ambiente. Las clásicas estrategias basadas en cobre (I) requiere de altas temperaturas, largos tiempos, requerimiento de base y resultan incompatibles para funcionalizar sobre el enlace C-Cl y ciertas limitaciones para funcionalizar el enlace C-Br. Algunos avances han sido encontrados con catalizadores basados en carbenos *N*-heterocíclicos, fotocatalizadores y catalizadores de Ni(I). Particularmente, complejos de Ni(I) han permitido acceder a acoplamiento bajo condiciones suaves; sin embargo, esta forma del níquel es de difícil acceso. Recientes reportes han logrado la parcial reducción *in situ* de Ni(II) a Ni(I) mediante reductores químicos, electroquímica y excitación bajo luz, pero sus ejemplos son escasos y es necesaria una estrategia racional para generar complejos de Ni(I) convenientemente. En ese sentido, el concepto de *ligand- to metal charge-transfer* (LMCT), que es un mecanismo que envuelve una transferencia electrónica del ligando al metal, abre las puertas a incrementar el carácter negativo sobre el metal para generar complejos de Ni(II) con potenciales de reducción negativos, que es un aspecto conveniente para acceder al Ni(I). Con estas bases, el presente proyecto plantea generar un catalizador de Ni(II) basado en el concepto de LMCT de características fotofísicas apropiadas para acceder a Ni(I) y aplicar a reacciones de acoplamiento cruzado carbono-nitrógeno y lograr condiciones suaves. Esta propuesta es inédita y emerge como una prueba concepto para el diseño de fotocatalizadores.

Objetivo de la tesis de grado: síntesis de un catalizador de de carbenos *N*-heterociclos de Ni(II)

Objetivo de tesis de Maestría: síntesis de catalizadores de carbenos *N*-heterociclos de Ni(II), evaluación de sus propiedades redox así como sus propiedades fotofísica y opcionalmente indagar en la fotocatalisis del acoplamiento cruzado

Técnicas y metodología aplicadas en el proyecto.

El proyecto envuelve diversos tópicos de la química tales como reacciones de acoplamiento cruzado vía Ullmann, reacciones de sustitución nucleofílica S_N2 para síntesis de ligandos, síntesis organometálica para preparación de carbeno *N*-heterocíclico de Ni (II), caracterización de sistemas orgánicos y organometálicos, caracterización electroquímica y fotofísica y catálisis química. Todas estas actividades en función de identificar un potencial fotocatalizador desde el entendimiento de un proceso fundamental como el LMCT. Se aplicarán diversas técnicas de aislamiento tales como recristalización, cromatografía en columna. También entrenamiento en el uso apropiado de la línea de Schlenk para la preparación y aislamiento de derivados carbenoides. Finalmente, técnicas de cristalización para la obtener monocristales para difracción de rayos X. Todas las reacciones aplicadas son bien conocidas por el grupo, tanto en su ejecución como su aislamiento.

Enviar CV, escolaridad y carta de motivación a los siguientes emails:
angel.ucv.usb@gmail.com ; aromero@fcien.edu.uy

Referencias

- A.H. Romero, et al. *J. Phys. Chem. B* **2021**, 125, 9268-9285 (DOI: [10.1021/acs.jpcc.1c03747](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03747))
- V. Seidl, A.H. Romero, et al. *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202200100 ([10.1002/chem.202200100](https://doi.org/10.1002/chem.202200100)).
- A.H. Romero, et al. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 7618–7634 ([10.1021/acs.joc.1c03104](https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c03104)).
- A.H. Romero, et al. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2023**, 8, 358-378 ([10.1039/D2ME00182A](https://doi.org/10.1039/D2ME00182A))
- A.H. Romero, et al. *Bioorg. Chem.* **2020**, 101, 104031 ([10.1016/j.bioorg.2020.104031](https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.104031))