

CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO Informe Científico¹

PERIODO ²: 2009/2010

Legajo N°:

1. DATOS PERSONALES

APELLIDO: CHOPA

NOMBRES: Alicia Beatriz

Dirección Particular: Calle: N°:

Localidad: Bahía Blanca CP: 8000 Tel:

Dirección electrónica (donde desea recibir información): abchopa@uns.edu.ar

2. TEMA DE INVESTIGACION

"Síntesis de compuestos organometálicos via mecanismos de Sustitución Nucleofílica.
Aplicaciones en síntesis orgánica y organometálica"

3. DATOS RELATIVOS A INGRESO Y PROMOCIONES EN LA CARRERA

INGRESO: Categoría: Asistente Fecha: 1977

ACTUAL: Categoría: Principal desde fecha: 2010

4. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA

Universidad y/o Centro: Universidad Nacional del Sur

Facultad:

Departamento: Química

Cátedra: Area de Química Orgánica

Otros:

Dirección: Calle: Avda. Alem N°: 1253

Localidad: Bahía Blanca CP: 8000 Tel: 0291 4595100

Cargo que ocupa: Profesor Titular

5. DIRECTOR DE TRABAJOS. (En el caso que corresponda)

Apellido y Nombres:

Dirección Particular: Calle: N°:

Localidad: CP: Tel:

Dirección electrónica:

¹ Art. 11; Inc. "e" ; Ley 9688 (Carrera del Investigador Científico y Tecnológico).

² El informe deberá referenciar a años calendarios completos. Ej.: en el año 2008 deberá informar sobre la actividad del período 1°-01-2006 al 31-12-2007, para las presentaciones bianuales.

.....
Firma del Director (si corresponde)

.....
Firma del Investigador

6. EXPOSICION SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO.

Debe exponerse, en no más de una página, la orientación impuesta a los trabajos, técnicas y métodos empleados, principales resultados obtenidos y dificultades encontradas en el plano científico y material. Si corresponde, explicita la importancia de sus trabajos con relación a los intereses de la Provincia.

Los compuestos organoestánicos son ampliamente utilizados como intermediarios en síntesis orgánica y organometálica, fundamentalmente, por su estabilidad, fácil acceso, y su especial reactividad.

Nuestra línea de investigación ha estado dirigida desde un principio a la búsqueda de nuevos caminos sintéticos de aril- y vinilestannanos, a partir de sustratos accesibles y económicos (fenoles, anilinas, cetonas). Hemos sido pioneros en las rutas sintéticas propuestas. Otro objetivo director de nuestras investigaciones ha sido el de profundizar en el conocimiento de la reactividad de estos derivados organometálicos frente a diversos electrofilos, en la búsqueda de nuevas rutas benignas para el medioambiente. En este período hemos realizado los siguientes estudios:

A. Síntesis de Arilestannanos.

1. Se completaron las investigaciones relacionadas con la síntesis selectiva de mono- y diestannil piridinas a partir de piridinoles. Los productos de reacción pueden considerarse potenciales intermediarios para la construcción de materiales bi-, tri- y polipiridínicos partiendo de los sustratos adecuados.

2. Asimismo, ha sido posible la síntesis de bi- y tris(trimetilestannil)benceno, con muy buenos rendimientos, a partir de anilinas conteniendo más de un nucleóforo en el anillo aromático. Este trabajo involucró un estudio mecanístico que permitió explicar los resultados experimentales obtenidos.

3. Estudios previos del grupo relacionados con la reactividad de aril fosfatos conteniendo tres nucleóforos indicaron que es posible la triestannilación del anillo en distintas posiciones, aunque los resultados son variables dependiendo de la posición de los nucleóforos en el anillo aromático. Se inició un estudio teórico computacional que explica, en un principio, los resultados experimentales.

B. Reactividad de arilestannanos.

1. A través de la reacción de arilestannanos con haluros de ácido alquílicos, en ausencia de catalizador, fue posible definir el alcance de la misma para la síntesis selectiva de aril alquil cetonas terciarias sin la competencia de la reacción de decarbonilación.

2. Se han definido tres rutas alternativas y complementarias entre sí para la síntesis de benzofenonas estéricamente impedidas.

3. Se inició el estudio de reacciones de alcanoilación de anillos aromáticos mediadas por $\text{In}(0)$, catalizador inocuo para el medioambiente.

4. Se inició el estudio de la reacción de cloruros de sulfonilo con arilestannanos, en ausencia de catalizadores, dirigido a la síntesis de diarilsulfonas asimétricas, de reconocida importancia en farmacología.

Las dificultades encontradas en el desarrollo de las investigaciones han estado relacionadas, fundamentalmente, con el escaso interés de los profesionales recién recibidos en incorporarse al sistema de investigación.

7. TRABAJOS DE INVESTIGACION REALIZADOS O PUBLICADOS EN ESTE PERIODO.

7.1 PUBLICACIONES. *Debe hacer referencia exclusivamente a aquellas publicaciones en las que haya hecho explícita mención de su calidad de Investigador de la CIC (Ver instructivo para la publicación de trabajos, comunicaciones, tesis, etc.). Toda publicación donde no figure dicha mención no debe ser adjuntada porque no será*

tomada en consideración. A cada publicación, asignarle un número e indicar el nombre de los autores en el mismo orden que figuran en ella, lugar donde fue publicada, volumen, página y año. A continuación, transcribir el resumen (abstract) tal como aparece en la publicación. La copia en papel de cada publicación se presentará por separado. Para cada publicación, el investigador deberá, además, aclarar el tipo o grado de participación que le cupo en el desarrollo del trabajo y, para aquellas en las que considere que ha hecho una contribución de importancia, deberá escribir una breve justificación.

1. "Catalyst-free alkanoylation of aromatic rings via arylstannanes. Scope and limitations.", Marcos J. Lo Fiego, María T. Lockhart,* Alicia B. Chopa *, J.Organometal.Chem. 694, 3674-3678 (2009).

Abstract

The reaction of alkanoyl chlorides with arylstannanes in 1,2-dichlorobenzene (180°C) is a simple and direct route for the catalyst-free and regioselective synthesis of tertiary alkyl aryl ketones in good to excellent isolated yields (55%-77%). Nevertheless, under similar conditions, reactions carried out with alkanoyl chlorides bearing α -hydrogens render only the product of protodestannylation

2. "Selective Synthesis of Mono- and Distannylpyridines from Chloropyridinols via an SRN1 Mechanism", Silbestri, G.F.; Lo Fiego, M.J.; Lockhart, M.T.; Chopa, A.B.* J.Organometal.Chem. 695, 2578-2585 (2010).

Abstract

A selective two-step synthesis of either mono- or distannylated pyridines from commercially available pyridinols, involving its conversion to the corresponding diethyl pyridyl phosphates (pyDEP) followed by the reaction with Me₃SnNa in liquid ammonia, is described.

The results obtained clearly indicate that the reactions proceed through an unimolecular radical nucleophilic substitution mechanism (SRN1) with intermediacy of a monosubstitution product.

7.2 TRABAJOS EN PRENSA Y/O ACEPTADOS PARA SU PUBLICACIÓN. Debe hacer referencia exclusivamente a aquellos trabajos en los que haya hecho explícita mención de su calidad de Investigador de la CIC (Ver instructivo para la publicación de trabajos, comunicaciones, tesis, etc.). Todo trabajo donde no figure dicha mención no debe ser adjuntado porque no será tomado en consideración. A cada trabajo, asignarle un número e indicar el nombre de los autores en el mismo orden en que figurarán en la publicación y el lugar donde será publicado. A continuación, transcribir el resumen (abstract) tal como aparecerá en la publicación. La versión completa de cada trabajo se presentará en papel, por separado, juntamente con la constancia de aceptación. En cada trabajo, el investigador deberá aclarar el tipo o grado de participación que le cupo en el desarrollo del mismo y, para aquellos en los que considere que ha hecho una contribución de importancia, deberá escribir una breve justificación.

7.3 TRABAJOS ENVIADOS Y AUN NO ACEPTADOS PARA SU PUBLICACION. Incluir un resumen de no más de 200 palabras de cada trabajo, indicando el lugar al que han sido enviados. Adjuntar copia de los manuscritos.

1. "Two-step synthesis of di- and tristannylarenes from anilines via an SRN1 mechanism", Gustavo F. Silbestri, María T. Lockhart, Alicia B. Chopa* Arkivoc, en revisión

Abstract

The synthesis in good yields (71 – 85%) of di- and tristannylated benzenes from commercially available anilines, involving its conversion to the corresponding aryltrimethylammonium salts followed by the reaction with Me₃SnNa (1) in liquid ammonia, is described. The results obtained clearly indicate that the stannylation reactions proceed through an SRN1 mechanism.

2. “Selective Synthetic Routes to Sterically Hindered Unsymmetrical Diaryl Ketones via Arylstannanes”, Marcos J. Lo Fiego, Gustavo F. Silbestri, Alicia B. Chopra y María T. Lockhart* J. Org. Chem. , en revisión

Abstract

Bulky arylstannanes and bulky aroyl chlorides are good reaction partners for the synthesis of two-, three- and even four-ortho-substituted benzophenones, in good to excellent isolated yields (47-91%). Three simple and direct routes, with differential advantages, are proposed: i. a catalyst-free protocol, in o-dichlorobenzene (ODCB) at 180°C; ii. a room temperature protocol, using AlCl₃ (0.5 eq.), in dichloromethane (DCM); iii. a solvent-free, indium-promoted procedure. A radical mechanism is proposed for the indium-mediated reactions

7.4 TRABAJOS TERMINADOS Y AUN NO ENVIADOS PARA SU PUBLICACION.

Incluir un resumen de no más de 200 palabras de cada trabajo.

7.5 COMUNICACIONES. *Incluir únicamente un listado y acompañar copia en papel de cada una. (No consignar los trabajos anotados en los subtítulos anteriores).*

7.6 INFORMES Y MEMORIAS TECNICAS. *Incluir un listado y acompañar copia en papel de cada uno o referencia de la labor y del lugar de consulta cuando corresponda.*

8. TRABAJOS DE DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS.

8.1 DESARROLLOS TECNOLÓGICOS. *Describir la naturaleza de la innovación o mejora alcanzada, si se trata de una innovación a nivel regional, nacional o internacional, con qué financiamiento se ha realizado, su utilización potencial o actual por parte de empresas u otras entidades, incidencia en el mercado y niveles de facturación del respectivo producto o servicio y toda otra información conducente a demostrar la relevancia de la tecnología desarrollada.*

8.2 PATENTES O EQUIVALENTES. *Indicar los datos del registro, si han sido vendidos o licenciados los derechos y todo otro dato que permita evaluar su relevancia.*

8.3 PROYECTOS POTENCIALMENTE TRANSFERIBLES, NO CONCLUIDOS Y QUE ESTAN EN DESARROLLO. *Describir objetivos perseguidos, breve reseña de la labor realizada y grado de avance. Detallar instituciones, empresas y/o organismos solicitantes.*

8.4 OTRAS ACTIVIDADES TECNOLÓGICAS CUYOS RESULTADOS NO SEAN PUBLICABLES *(desarrollo de equipamientos, montajes de laboratorios, etc.).*

8.5 Sugiera nombres (e informe las direcciones) de las personas de la actividad privada y/o pública que conocen su trabajo y que pueden opinar sobre la relevancia y el impacto económico y/o social de la/s tecnología/s desarrollada/s.

9. **SERVICIOS TECNOLÓGICOS.** *Indicar qué tipo de servicios ha realizado, el grado de complejidad de los mismos, qué porcentaje aproximado de su tiempo le demandan y los montos de facturación.*

10. **PUBLICACIONES Y DESARROLLOS EN:**

10.1 DOCENCIA

10.2 DIVULGACIÓN

11. **DIRECCION DE BECARIOS Y/O INVESTIGADORES.** *Indicar nombres de los dirigidos, Instituciones de dependencia, temas de investigación y períodos.*

Bioqco. Marcos Lo Fiego, Beca de Formación de posgrado, CONICET, 2007-2012
Tema: "Aplicaciones Sintéticas de Arilestannanos a través de Reacciones de Sustitución Electrofílica. Síntesis y Reactividad de Arilestannanos Soportados sobre Polímeros"

Dra. María Teresa Lockhart. Defendió su Tesis de Doctor en Marzo de 2002.
Investigador principal del grupo. Profesora Adjunta, UNS.

Dra. Mercedes Badajoz. Jefe de Trabajos Prácticos, UNS. Se incorporó al grupo de trabajo en marzo de 2000. Está desarrollando investigaciones relacionadas con las reacciones entre arilestannanos y electrofilos.

Dr. Gustavo F. Silbestri. Profesor adjunto. Defendió su Tesis Doctoral en diciembre de 2006. Se reincorporó al grupo de investigación en febrero de 2010 luego de una estancia posdoctoral (2008/2009) en la Universidad de Alcalá, España, bajo la dirección del Dr. Ernesto de Jesús Alcañiz, especializándose en síntesis de catalizadores y reacciones en medio acuoso. Concluyó las investigaciones relacionadas con síntesis de arilestannanos.

Dra. Viviana Dorn. Jefe de Trabajos Prácticos. Defendió su tesis doctoral en febrero de 2008. Entre abril 2008/marzo 2010, realizó una estancia posdoctoral en la Universidad de Córdoba, Argentina, bajo la dirección de la Dra. Adriana Pierini, especializándose en cálculos computacionales. Estuvo a cargo de los estudios computacionales.

12. **DIRECCION DE TESIS.** *Indicar nombres de los dirigidos y temas desarrollados y aclarar si las tesis son de maestría o de doctorado y si están en ejecución o han sido defendidas; en este último caso citar fecha.*

Tesis en ejecución.

Bioqco. Marcos Lo Fiego

Tesis para optar al título de Doctor en Química. Tema: "Aplicaciones Sintéticas de Arilestannanos a través de Reacciones de Sustitución Electrofílica. Síntesis y Reactividad de Arilestannanos Soportados sobre Polímeros", iniciada en agosto de 2007.

13. **PARTICIPACION EN REUNIONES CIENTIFICAS.** *Indicar la denominación, lugar y fecha de realización, tipo de participación que le cupo, títulos de los trabajos o comunicaciones presentadas y autores de los mismos.*

SINAQO XVII, Mendoza, Argentina, 15-18 Noviembre 2009

1. "Síntesis de benzofenonas estéricamente impedidas via arilestannanos", Lo Fiego, M.J.; Fernández Hurst, N.; Silbestri, G.F.; Lockhart, M.T.; Chopa, A.B. SO - 104.

2. "Reacciones de acilación de arilestannanos. Efecto del sustituyente vs el átomo de estaño", Badajoz, M.A.; Lo Fiego, M.J.; Domínguez, M.; Lockhart, M.T.; Chopa, A.B. SO - 9

3. Estudio teórico de la reacción de cloroarildietilfosfatos isómeros frente a trimetilestañosodio en NH₃(l)", Dorn, V.B.; Lockhart, M-T.; Chopa, A.B.; Pierini, A.B. FQO - 35

XXVIII Congreso Argentino de Química, Lanús, Argentina, Septiembre 2010.

4. "Síntesis regioselectiva de alquilarilcetonas catalizada por indio metálico vía arilestannanos", Lo Fiego, M. J.; Badajoz, M. A.; Lockhart, M. T.; Chopa, A. B. Química Orgánica - 018

5. "Síntesis regioselectiva de diarilsulfonas asimétricas vía arilestannanos", Lo Fiego, M.J.; Lockhart, M.T.; Chopa, A.B. Química Orgánica - 017

14. CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC. *Señalar características del curso o motivo del viaje, período, instituciones visitadas, etc.*

15. SUBSIDIOS RECIBIDOS EN EL PERIODO. *Indicar institución otorgante, fines de los mismos y montos recibidos.*

Este proyecto de investigación forma parte del "Programa de Investigaciones en Química Orgánica y Organometálica". En este programa participan tres líneas de investigación con un total de veinte integrantes. Ha sido subsidiado por la UNS. Los montos que se indican a continuación son globales:

- UNS, 24/Q024, 2007 - 2010
- Año 2009: \$ 7.020, efectivizado en octubre de 2009
- Año 2010: \$ 5.262, efectivizado en octubre de 2010

Asimismo, he recibido un subsidio otorgado por la CIC a sus investigadores:

Proyecto: "Síntesis de compuestos organometálicos via mecanismos de sustitución nucleofílica. Aplicaciones en síntesis orgánica y organometálica"

CIC, Res. 578, 2009.

Monto: \$3930 Efectivizado en febrero de 2009.

CIC, 2010. Resol. 1150/09

Monto: \$3.930,00. Efectivizado octubre de 2010.

16. OTRAS FUENTES DE FINANCIAMIENTO. *Describir la naturaleza de los contratos con empresas y/o organismos públicos.*

17. DISTINCIONES O PREMIOS OBTENIDOS EN EL PERIODO.

18. ACTUACION EN ORGANISMOS DE PLANEAMIENTO, PROMOCION O EJECUCION CIENTIFICA Y TECNOLÓGICA. *Indicar las principales gestiones realizadas durante el período y porcentaje aproximado de su tiempo que ha utilizado.*

Las actividades que a continuación menciono me han demandado, aproximadamente, un 10% de mi tiempo. El porcentaje indicado es global.

- 2011 Miembro de la Comisión Asesora de Ciencias Químicas, CIC
2009 y 2010 Integrante del Consejo Asesor de Investigación de la Secretaría General de Ciencia y Tecnología (CAICYT) de la UNS.
2009 y 2010 Miembro de la Comisión del Area Temática "Ciencias Exactas" para la evaluación de Informes de Becas otorgadas por la UNS.
2009 Vice-Director-Decano del Departamento de Química

19. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO. *Indicar el porcentaje aproximado de su tiempo que le han demandado.*

He tenido a mi cargo el dictado de las asignaturas:

- "Química Orgánica Avanzada", para la carrera de Farmacia. Segundo cuatrimestre 2009 y 2010, UNS.
- "Química Orgánica Analítica", para la carrera de Licenciatura en Química. Segundo cuatrimestre 2009 y 2010, UNS.

La labor docente me ha demandado, aproximadamente, un 15% de mi tiempo.

20. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TITULOS ANTERIORES. *Bajo este punto se indicará todo lo que se considere de interés para la evaluación de la tarea cumplida en el período.*

- 1998 - actual Coordinador responsable del Laboratorio de Instrumental de Uso Compartido (LIUC) del Departamento de Química, UNS.
2004 - 2011 Miembro del Consejo del Departamento de Química, UNS.
2001 - actual Par consultor de la Comisión Asesora de Ciencias Químicas. CONICET
2002 - actual Evaluador de proyectos de la Universidad de Buenos Aires.
2006 - actual Referato de publicaciones científicas en Journal of Organic Chemistry, Organometallics.

21. TITULO Y PLAN DE TRABAJO A REALIZAR EN EL PROXIMO PERIODO. *Desarrollar en no más de 3 páginas. Si corresponde, explicita la importancia de sus trabajos con relación a los intereses de la Provincia.*

Título: "Síntesis y aplicaciones de compuestos organometálicos. Estrategias hacia una química sustentable"

1. Síntesis de vinilestannanos.

Con el objeto de determinar el alcance de estas reacciones, continuaremos con las investigaciones dirigidas a: A) encontrar el método que permita definir el diseño de nuevos derivados vinílicos capaces de reaccionar via TE; B) completar el estudio para la síntesis de vinilestannanos funcionalizados.

A) Se continuará con la aplicación de cálculos computacionales a sistemas vinílicos.[1] Para ello se diseñarán nuevos sustratos de partida para definir la compatibilidad del resultado experimental con el teórico. El objetivo es definir el alcance y las limitaciones del análisis computacional en la predicción de la reactividad de enol fosfatos frente a aniones de estaño, considerando que podría ser éste un camino ideal para asistirnos en el diseño de nuevos derivados capaces de ser sustituidos por TE.

B) Dada la importancia de encontrar nuevos caminos de síntesis de vinilestannanos funcionalizados, se continuará con el estudio de la reactividad de vinil fosfatos β -funcionalizados (CO, CN, COOR) frente a aniones de estaño,[2] utilizando distintos solventes de reacción. Cabe mencionar que los diferentes sustratos se sintetizan a partir de compuestos comunes, comercialmente accesibles, tales como β -dicetonas, β -cetoésteres, β -cetonitrilos y de las correspondientes 4-hidroxicumarinas.[3]

2 Síntesis de derivados aromáticos poliestannilados.

Se completarán los estudios teóricos-computacionales relacionados con la triestannilación de anillos aromáticos.

3. Reacciones de sustitución electrofílica.

Se continuará con el estudio de reacciones de alcanoilación de anillos aromáticos mediadas por $\text{In}(0)$. Asimismo, se completarán las investigaciones relacionadas con la síntesis de diarilsulfonas en ausencia de catalizadores.

En base a nuestra experiencia en reacciones de sustitución electrofílica, consideramos de interés extender el estudio de la reactividad de arilestannanos frente a diversos electrofilos, con el objetivo final de definir los alcances y limitaciones de estas reacciones de sustitución para la introducción de diversas funciones en el anillo aromático. Investigaremos la reactividad de arilestannanos frente a cloruro de oxalilo, cloruros de carbamoilo y dietilclorofosfato, entre otros, que permitiría la síntesis de α -dicetonas, benzamidas y arildietilfosfonatos. Todos estos compuestos presentan importantes aplicaciones.[4 -6]

Se estudiará la factibilidad de introducir más de una función partiendo de bi- y triestannilarenos.

4. Reactividad de derivados organoestánnnicos anclados en resinas poliméricas.

Uno de los mayores inconvenientes que presenta el uso de compuestos organoestánnnicos como intermediarios en síntesis, es la generación de residuos de estaño tóxicos. Un número importante de referencias bibliográficas está relacionado con métodos para la disposición de dichos residuos.[7] Una de las alternativas exploradas ha sido el diseño de nuevos reactivos de estaño que puedan ser fácilmente removidos mediante modificaciones estructurales que no alteren su reactividad.[8] La síntesis de derivados soportados sobre polímeros emerge como una de las más atractivas no sólo para obtener los compuestos deseados completamente libres de residuos organoestánnnicos, sino también para minimizar la polución con la recuperación del derivado de estaño y su reutilización.[9] Los antecedentes encontrados se refieren al uso de los derivados organoestánnnicos soportados sobre polímeros en reacciones de reducción [10] y acoplamiento de Stille.[11-13] El desarrollo de nuevas metodologías que permitan la unión de moléculas reactivas a los conectores del soporte polimérico es un área de permanente interés. Cabe mencionar que no hemos encontrado antecedentes bibliográficos relacionados con estudios sistemáticos sobre la reactividad de compuestos organoestánnnicos soportados sobre polímeros frente a electrofilos, evitando el uso de catalizadores de paladio.

Teniendo en cuenta estos antecedentes y sobre la base de los resultados obtenidos en fase homogénea, consideramos importante estudiar la reactividad de arilestannanos soportados sobre polímeros, frente a diversos electrofilos. Los arilestannanos inmovilizados se sintetizarán a partir de reactivos organometálicos (ArLi , ArMgX , ArZnX) y cloruros de estaño soportados sobre una resina de Merrifield (1,5-2 mmol/g, 1% DVP). Hemos sintetizado algunos arilestannanos soportados sobre polímeros; estudios preliminares sobre su reactividad frente a electrofilos tales como cloruros de sulfonilo y de aroilo, son promisorios.

Cabe mencionar que estamos en contacto con el Dr. Ernesto Mata (IQUIOS, Rosario)-de reconocida experiencia en el campo de la síntesis orgánica en fase sólida- quien nos brinda el asesoramiento necesario para cubrir aspectos técnicos y experimentales relacionados con esta metodología no convencional.

5. Una de las principales fuentes de contaminación y riesgo de la actividad química son los solventes convencionales. Debido a su alto impacto medioambiental, evitar su uso y/o reemplazarlos por otros menos nocivos, más seguros y en lo posible recuperables, ha sido una prioridad en los objetivos de la química sustentable. En este sentido, y en virtud de sus propiedades especiales, los líquidos iónicos emergen como una alternativa prometedora

En función de lo expuesto y sobre la base de la experiencia que el grupo posee en temas relacionados con la química de compuestos organoestánicos, nos proponemos implementar el uso de líquidos iónicos como solventes alternativos a los empleados convencionalmente en los métodos tradicionales de síntesis de arilestannanos como así también en el estudio de su reactividad en reacciones de desplazamiento electrofílico.

De manera específica se abordará esta propuesta a través del estudio de las siguientes reacciones:

A. Síntesis de arilestannanos (R_3SnAr ; $R=Me, n-Bu$).

- i. A partir de cloruros organoestánicos (R_3SnCl) y reactivos de Grignard.
- ii. A partir de cloruros organoestánicos u óxido de bis(tributilestaño) y haloarenos en presencia de magnesio metálico bajo condiciones de Barbier.
- iii. A partir de diestannanos (R_6Sn_2) y haloarenos en presencia de catalizadores de paladio.

B. Sustitución electrofílica aromática tipo Friedel-Crafts: acilaciones y sulfonilaciones

6. Complejos de oro hidrosolubles. Aplicaciones catalíticas. La insolubilidad en agua de muchos productos orgánicos facilita los procesos de separación y, en el caso de catalizadores hidrosolubles, abre la vía al reciclado y reutilización de los mismos. Cabe mencionar que, independientemente del disolvente utilizado, la mejora de los procesos catalíticos mediante el desarrollo y ensayo de nuevos ligandos y complejos es un aspecto clave en la catálisis organometálica.

Los objetivos específicos de esta nueva línea de investigación son:

- a. Desarrollo de métodos de síntesis de nuevos complejos de oro hidrosolubles con ligandos carbeno N-heterocíclico (NHC).
- b. Estudio de sus propiedades en agua (estabilidad, solubilidad, reactividad, etc.).
- c. Estudio de su comportamiento en procesos catalíticos en fase acuosa, con especial énfasis en el reciclaje y reutilización de los catalizadores.

Referencias bibliográficas

1. Dorn, V.B.; Badajoz, M.; Lockhart, M.T.; Chopa, A.B.*, Pierini, A.B.* J.Organometal.Chem. 2008, 63, 2458
2. Dorn, V.B.; Badajoz, M.; Lockhart, M.T.; Chopa, A.B.*, Primer Simposio Iberoamericano de Química Orgánica (SIBEAQO I) y SINAQO XVI, Mar del Plata, Argentina, 11-16 Noviembre 2007
3. Dittmer, D.C.; Li, Q.; Avilov, D.V. J.Org.Chem. 2005, 70, 4682
4. Noroozi-Pesyan, N.; Dabbagh, A.H. Molecules, 2005,10, 1364.
5. Jackson, M.M.; Leverett, C.; Toczko, J.F.; Roberts, J.C. J. Org. Chem., 2002, 67, 5032

6. Engel, R. Handbook of Organophosphorus Chemistry, Ed. Marcel Dekker, NY, 1992, Capítulo 11.
7. Salomon, C.J.; Danelon, G.O.; Mascaretti, O.A. J.Org.Chem. 2000, 65, 9220 y referencias allí citadas.
8. a) Solubles en agua: Clive, D.L.J.; Waing, J. J. Org. Chem., 2002, 67, 1192; b) solubles en ácidos: Clive, D.L.J.; Yang, W. J. Org. Chem., 1995, 60, 2607; c) fluorados: Curran, D.P.; Hadida, S.; Kim, S.Y.; Luo, Z.Y. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 6607.
9. (a) Hernán, A.G.; Guillot, V.G.; Kuvshinov, A.; Kilburn, J.D. Tetrahedron Lett. 2003, 44, 8601; (b) Hernán, A.G.; Kilburn, J.D. Tetrahedron Lett. 2004, 45, 831; (c) Chrétien, J-M.; Zammattio, F.; Le Grogne, E.; Paris, M.; Cahing, B.; Montavon, G.; Quintard, J-P. J.Org.Chem., 2005, 70, 2870.
10. Dumartin, G.; Ruel, J.; Kharboulti, J.; Delmond, B.; Connil, M.F.; Josseaume, B.; Pereyre, M. Synlett, 1994, 952.
11. Lerebours, R.; Camacho-Soto, A.; Wolf, C. J. Org. Chem., 2005, 70, 8601.
12. Hernán, A.C.; Guillot, V.; Kuvshinov, A.; Kilburn, J.D. Tetrahedron Lett., 2003, 44, 8601.
13. Kuhn, H.; Neumann, W.P. Synlett, 1993, 123.

Condiciones de la presentación:

- A. El Informe Científico deberá presentarse dentro de una carpeta, con la documentación abrochada y en cuyo rótulo figure el Apellido y Nombre del Investigador, la que deberá incluir:
 - a. Una copia en papel A-4 (puntos 1 al 21).
 - b. Las copias de publicaciones y toda otra documentación respaldatoria, en otra carpeta o caja, en cuyo rótulo se consignará el apellido y nombres del investigador y la leyenda "Informe Científico Período"
 - c. Informe del Director de tareas (en los casos que corresponda), en sobre cerrado.
- B. Envío por correo electrónico:
 - a. Se deberá remitir por correo electrónico a la siguiente dirección: infinvest@cic.gba.gov.ar (puntos 1 al 21), en formato .doc zipeado, configurado para papel A-4 y libre de virus.
 - b. En el mismo correo electrónico referido en el punto a), se deberá incluir como un segundo documento un currículum resumido (no más de dos páginas A4), consignando apellido y nombres, disciplina de investigación, trabajos publicados en el período informado (con las direcciones de Internet de las respectivas revistas) y un resumen del proyecto de investigación en no más de 250 palabras, incluyendo palabras clave.

Nota: El Investigador que desee ser considerado a los fines de una promoción, deberá solicitarlo en el formulario correspondiente, en los períodos que se establezcan en los cronogramas anuales.