

Electroquímica orgánica y transferencia electrónica.

Fundamentos.

El estudio de las propiedades redox de átomos y moléculas es parte fundamental del análisis de estructura, estabilidad, y mecanismo de reacción en sistemas moleculares. Las reacciones de transferencia electrónica están ampliamente extendidas en procesos químicos, en procesos de conversión de energía y en procesos fotoquímicos.

En este curso se abarcarán tres temáticas muy interesantes: procesos electroquímicos, procesos fotoinducidos y procesos térmicos, focalizados en la transferencia electrónica en moléculas orgánicas, su reactividad y la caracterización de los transientes que se (foto)generan. Las implicancias de la transferencia electrónica se estudiarán desde los conceptos básicos de electroquímica, fotoquímica y reactividad térmica molecular, desarrollando el análisis instrumental, los requerimientos experimentales, consideraciones teóricas y métodos de cálculo y simulación. Se presentarán diversas técnicas en estado estacionario y resuelto en el tiempo como la espectroelectroquímica, láser flash fotólisis y RMN para estudiar, detectar y caracterizar transientes e intermediarios de reacción que permitirán proponer los mecanismos de transferencia electrónica involucrados en los diferentes procesos.

Los contenidos mínimos abarcarán: Conceptos de electroquímica molecular, reacciones químicas acopladas, catálisis sobre electrodos y modelado de propiedades redox, transferencia electrónica fotoinducida, fotocatalisis y fotoorganocatálisis de compuestos orgánicos, fotorreacciones orgánicas de acoplamiento vía transferencia electrónica (Csp^3-O , Csp^3-Csp^2 , Csp^2-O , Csp^2-S , Csp^2-N , Csp^2-CN , $Csp^2-^{18}F$, entre otros) y elucidación de los mecanismos de reacción involucrados. De esta manera se espera que el estudiante pueda abrir sus horizontes y ampliar sus capacidades de comprensión del material de estudio con relación a la transferencia electrónica que abordarán en su trabajo futuro.

Programa Analítico

Tema 1: Conceptos de electroquímica. Cinética de la transferencia electrónica. Teoría de Marcus.

Tema 2: Acoplamiento de transferencia electrónica del electrodo con reacciones químicas homogéneas. Clasificación y ejemplos de transferencia electrónica. PCET. Instrumental y electrodos. Armado experimental. Solventes y electrolitos.

Tema 3: Espectroelectroquímica. Ejemplos y aplicaciones. Tipos de catálisis de reacciones electroquímicas. TOF, TON, sobrepotencial y diagramas de Tafel.

Tema 4: Modelado y Simulación. Modelos y métodos de cálculo. Cálculos de potenciales redox. Análisis y aplicaciones.

Tema 5: Transferencia electrónica fotoinducida. Transientes ion radicales y radicales. Factibilidad termodinámica (Rehm – Weller). Estado excitado fotorreactivo. Propiedades fotofísicas y cinéticas. Correlación entre propiedades fotofísicas y electroquímicas. Modelo de Marcus. Aplicación de la técnica de Láser Flash Fotólisis.

Tema 6: Fotocatálisis y fotoorganocatálisis. Ciclos de Quencheo Oxidativo y Reductivo. Fotocatalizadores. Propiedades luminiscentes y redox. Reactividad fotoquímica. Aplicación de técnicas en estado estacionario y resuelto en el tiempo para su caracterización.

Tema 7: Reacciones orgánicas por transferencia electrónica fotoinducida. Conceptos básicos, reactividad y aplicaciones. Reacciones de acoplamiento vía transferencia electrónica (Csp^3-O , Csp^3-Csp^2 , Csp^2-O , Csp^2-S , Csp^2-N , Csp^2-CN , $Csp^2-^{18}F$, entre otros) y elucidación de los mecanismos de reacción involucrados. Alquenilación de ácidos trifluoroborato de potasio, alquilación de halogenuros de arilo, fotooxidación (Tipo II) de tioéteres, aminación, cianación, radiofluoración, tiolación, hidroxilación de (hetero)arenos, entre otras. Mecanismos de reacciones. Análisis de resultados en estado estacionario y resuelto en el tiempo.

Tema 8: Síntesis electroquímica orgánica. Aproximación retrosintética en Síntesis electroquímica. Umpolung en Síntesis electroquímica. Mediadores en transferencia electrónica. Ejemplos con sales de amonio y TEMPO. Ejemplos de Oxidación. Formación de Uniones C-C. Ejemplos de reacciones de Diels Alder y Cicloadiciones intramoleculares [3+2]. Transformaciones electroquímicas enantioselectivas. Comparación entre reacciones térmica, fotoquímicas y electroquímicas vía transferencia electrónica.

Bibliografía.

Electroquímica.

- 1.- Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications, Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. 2nd Ed. John Wiley & Sons, **2001**.
- 2.- Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry. An Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry, Jean-Michel Savéant and Cyrille Costentin. 2nd Ed. John Wiley & Sons, **2019**.
- 3.- Organic Electrochemistry: Revised and Expanded, 5th Edition, Ole Hammerich and Bernd Speiser, CRC Press, **2016**.
- 4.- Encyclopedia of Electrochemistry, Organic Electrochemistry, Wiley-VCH, **2010**.
- 5.- Spectroelectrochemistry, Wolfgang Kaim and Axel Klein, RSCPublishing, **2008**.

Transferencia Electrónica Fotoinducida.

- 1.- Turro, N. J. Ramamurthy, V. Scaiano, J.C. Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules University Science Book, CA, **2010**.
- 2.- Klessinger M, Michl J. Excited states and photochemistry of organic molecules. VCH. **1995**.
- 3.- Fox M. A, Channon M (eds.) Photoinduced electron transfer. Elsevier, **1988**.
- 4.- Albin, A.; Fagnoni, M. Handbook of Synthetic Photochemistry, Chapter 4. Oxidative single electron transfer fragmentation reaction; Wiley: VCH, **2010**.
- 5.- Klan, P.; Wirz, J. Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice; Wiley: Chichester, UK **2009**.
- 6.- Albin, A.; Fagnoni, M., Photochemically-Generated Intermediates in Synthesis, Wiley, **2013**.
- 7.- Ravelli, D.; Protti, S.; Fagnoni, M., Applied Photochemistry. When Light Meets Molecules. Chapter 6. Visible light in Organic Synthesis; vol. 92, **2016**.
- 8.- Scaiano JC (ed.) Handbook of organic photochemistry. CRC Press, **1987**.
- 9.- Michl J, Bonacic-Koutecky V. Electronic aspects of organic photochemistry. Wiley, **1990**.

Síntesis electroquímica orgánica.

- 1.- Ming Yan, Yu Kawamata, Phil S. Baran. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13230–13319
- 2.- Joel M. Smith, Stephen J. Harwood, Phil S. Baran. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 8, 1807–1817.
- 3.- Anton Wiebe, Tile Gieshoff, Sabine Möhle, Eduardo Rodrigo, Michael Zirbes, Siegfried R. Waldvogel. *Angew. Chemie, Int. Ed.* **2018**, *57*, 5594–5619.
- 4.- Jinjian Liu, Lingxiang Lu, Devin Wood, Song Lin. *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 1317–1340.
- 5.- Phil Baran. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 545–546.
- 6.- Evan J. Horn, Brandon R. Rosen, Phil S. Baran. *ACS Cent Sci* **2016** *25*, 302–308.
- 7.- R. Daniel Little. *J. Org. Chem.* **2020**, *6*, 13375-13390.