

## Premio a las Mejores Tesis en Ciencias Químicas "Rafael Illescas Frisbie" 2017 en Doctorado: Dra. Erandi Bernabé Pablo



Dra. Erandi Bernabé Pablo.

La Dra. Erandi Bernabé Pablo realizó sus estudios de maestría en el Instituto de Química de la UNAM en 2011 obteniendo la medalla "Alfonso Caso" otorgada a los estudiantes más destacados de maestría. Obtuvo el doctorado con Mención Honorífica en el Instituto de Química / Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UNAM-UAEM, y ganadora del Premio a las Mejores Tesis en Ciencias Químicas "Rafael Illescas Frisbie" en la categoría de doctorado, edición 2017 con la tesis "ESTUDIO ESTRUCTURAL Y DE REACTIVIDAD DE GALOXANOS MOLECULARES FUNCIONALIZADOS" bajo la asesoría de la Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera.

### Resumen de la tesis:

El interés en la química de los compuestos de aluminio y galio con enlaces M-O (hidróxidos, alcóxidos, óxidos) se debe en gran medida a su uso potencial como catalizadores, cocatalizadores y precursores de materiales, etc. Sin embargo, su estudio a nivel molecular ha sido limitada por su tendencia hacia la oligomerización, lo que hace que la síntesis de entidades monoméricas represente un reto sintético.

El grupo de investigación del que es parte informó sobre la preparación de los primeros ejemplos de alumoxanos moleculares (con una unidad Al-O-Al) funcionalizados con grupos -H, -OH y -SH y estabilizados por el ligante  $\beta$ -dicetiminato  $^{\text{Me}}\text{L}(\text{CH}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Ar})_2]_2, \text{Ar} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ . Inspirados en estos resultados, se enfocaron en el diseño de rutas de síntesis para la obtención

de los galoxanos moleculares funcionalizados análogos, a partir de los precursores de galio disponibles. En su tesis doctoral se describe la síntesis del primer galoxano molecular funcionalizado  $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$  obtenido mediante la reacción de hidrólisis de  $^{\text{Me}}\text{LGaCl}_2$  de forma controlada en presencia de un agente aceptor del HCl.<sup>1</sup> La formación del galoxano con grupos -H,  $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$  se obtuvo por la reacción de transferencia del átomo de hidrógeno  $\beta$  de la sal  $\text{Li}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)]$  de forma directa a cada uno de los átomos de galio de  $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})]$ . Otro producto aislado de la reacción anterior fue el galosiloxano  $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}\}_2(\mu\text{-O})\{\mu\text{-O}\}_2\{\text{SiMe}_2\}]$  el cual presenta el menor grado de asociación conocido para compuestos con la unidad Ga-O-Si.

Al probar la reacción de inserción de S en los enlaces Ga-H de  $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$  con el fin de generar grupos -SH. utilizando un sistema bifásico  $\text{NH}_3(\text{l})/\text{tolueno}$  como medio de reacción, se identificó el intermediario asimétrico  $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{H})\}(\mu\text{S})\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{OH})\}]$  que demuestra la participación de  $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{H})\}_2(\mu\text{-O})]$  en una reacción de intercambio de oxígeno (Ga-O-Ga) por azufre (Ga-S-Ga). Este intermediario finalmente pierde el grupo -H por hidrólisis para formar el producto  $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-S})]$ .

La síntesis directa de este sulfuro de digalio funcionalizado se diseñó partiendo de  $^{\text{Me}}\text{LGaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  y  $\text{NaNH}_2$  (los últimos dos preparados *in situ* en amoníaco líquido) para formar en un primer paso  $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{NH}_2)\}_2(\mu\text{-S})]$  cuyos enlaces Ga-N altamente reactivos se hidrolizan generando finalmente los grupos -OH. Con el acceso a los compuestos  $[\{^{\text{Me}}\text{LGa}(\text{OH})\}_2(\mu\text{-E})]$  (E = O, S) se llevaron a cabo una diversidad de pruebas de reactividad con el fin de comparar el efecto en los grupos funcionales al sustituir el grupo *oxo* por el grupo *sulfuro*.

A partir de estas pruebas se sintetizaron sistemas heterobimetálicos monoquelato<sup>1</sup> y espirocíclicos, galoboratos moleculares<sup>2</sup> e hidruros, fluoruros y cloruros de galio moleculares, por mencionar lo más sobresaliente. En general, esta tesis muestra que existe una complejidad sintética superior para acceder a sistemas moleculares funcionalizados de galio análogos a los correspondientes para su congénere más ligero, el aluminio.

Con estos resultados se hace una contribución concerniente a estrategias de síntesis de galoxanos y compuestos moleculares de galio y su uso como metaloligantes quelatantes.

### Referencias

- [1] E. Bernabé-Pablo, V. Jancik, M. Moya-Cabrera, *Inorg. Chem.* 52 (12), 2013, 6944-6950
- [2] E. Bernabé-Pablo, V. Jancik, D. Martínez-Otero, J. Barroso-Flores, M. Moya-Cabrera, *Inorg. Chem.* 2017, enviado.