



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE ITACO-PERINONA
FRENTE A PRECURSORES DE RUTENIO(II)

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO

PRESENTA:

NUÑEZ BAHENA ERICK



CDMX.

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dr. Noé Zúñiga Villarreal

VOCAL: Dra. Itzel Guerrero Ríos

SECRETARIO: Dr. Ronan Marie Le Lagadec

1^{er} SUPLENTE Dr. David Morales Morales

2^o SUPLENTE Dr. Juan Manuel German Acacio

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS

Instituto de Química, laboratorio de inorgánica 2
Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX

Asesor: Dr. Ronan Marie Le Lagadec _____

Sustentante: Erick Nuñez Bahena _____

AGRADECIMIENTOS

A DGAPA-PAPIIT proyecto IN207316 por el financiamiento a la investigación realizada y por la beca otorgada (folio 072217).

ÍNDICE

1. Introducción	6
2. Antecedentes	7
2.1 Perinonas	7
2.1.1 Propiedades electrónicas del anillo de perimidina	10
2.1.2 Itaco-perinona	12
2.1.3 Métodos de síntesis de perinonas	15
2.1.4 Síntesis de itaco-perinona	18
2.2 Compuestos organometálicos	21
2.2.1 Rutenio	21
2.2.2 Complejos π -alilo	23
3. Hipótesis	27
4. Objetivos	28
5. Sección experimental	29
5.1 Reactivos	29
5.2 Disolventes	29
5.3 Equipos	29
5.4 Síntesis de materias primas	30
5.4.1 Síntesis de $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-benceno})]_2$	30
5.4.2 Síntesis de $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$	30
5.4.3 Síntesis de $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$	31
5.4.4 Síntesis de $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$	31
5.4.5 Síntesis de itaco-perimidina (IPm)	32
5.4.6 Síntesis de itaco-perinona (IP)	33
5.4.7 Síntesis de citraco-perinona-2 (CP-2)	33
5.5 Síntesis de DHPPm	34
5.6 Síntesis de complejos organometálicos de rutenio(II) usando itaco-perinona como precursor de ligante	35
5.6.1 Síntesis de $[\text{RuCl}(\eta^3\text{-C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2\text{O})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]$	35
5.6.2 Síntesis de $[\text{RuCl}(\eta^3\text{-C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2\text{O})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$	36

6. Resultados y análisis	38
6.1 Estabilidad de itaco-perinona	38
6.1.1 Estabilidad de itaco-perinona en disolución	38
6.1.2 Estabilidad de itaco-perinona en sílica y alúmina	39
6.1.2.1 Caracterización de DHPPm	41
6.1.2.2 Mecanismo propuesto de formación de citraco-perinona-2 y de DHPPm en sílica y alúmina	48
6.2 Reactividad de itaco-perinona frente a precursores metálicos de rutenio(II).	51
6.2.1 Reactividad de itaco-perinona frente a $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NCCH}_3)_3]\text{PF}_6$	51
6.2.2 Reactividad de itaco-perinona frente al precursor metálico $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$.	52
6.2.2.1 Mecanismo de isomerización de itaco-perinona promovida por el precursor metálico $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$.	53
6.2.3. Reactividad de itaco-perinona frente al precursor metálico $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ en presencia de hidróxido de sodio	56
6.2.3.1 Caracterización del complejo 2, $[\text{RuCl}(\eta^3\text{-C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2\text{O})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]$	58
6.2.4 Reactividad de itaco-perinona frente al precursor metálico $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-benceno})]_2$.	65
6.2.4.1 Caracterización del complejo 3 $[\text{RuCl}(\eta^3\text{-C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2\text{O})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$	66
6.2.5 Mecanismo de formación de los complejos alílicos $[\text{RuCl}(\eta^3\text{-C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2\text{O})(\eta^6\text{-areno})]$	72
7. Conclusiones	74
8. Perspectivas	75
9. Referencias	76
10. Anexo	79

1. INTRODUCCIÓN

Las perinonas, también conocidas como pirroloperimidinas son compuestos orgánicos conocidos por sus diversas aplicaciones, tales como pigmentos y colorantes industriales, sensores colorimétricos fluorescentes y concentradores solares luminiscentes.

Específicamente, la itaco-perinona (**IP**) despertó interés en nuestro grupo de investigación debido a que ésta presenta propiedades excepcionales entre otras pirroloperimidinas, tales como fluorescencia, emisión de luz blanca y paramagnetismo.

Por otro lado, nuestro grupo de trabajo posee un especial interés por la síntesis de nuevos compuestos organometálicos de rutenio debido a su amplio rango de aplicaciones, por lo que en este trabajo se evaluó la reactividad de IP frente a diversos precursores de rutenio(II) y se caracterizaron a los compuestos resultantes de dichas reacciones.

La reacción entre la IP y el precursor metálico $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$ no resultó en la formación de algún producto, mientras que la reacción de IP con precursores metálicos del tipo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})]_2$ resultó en la formación de las especies alílicas $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-areno})(\eta^3\text{-C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2\text{O})]$.

Adicionalmente, se identificó y se estudió a la formación de la especie DHPPm, resultado de la reacción entre 2 moléculas de itaco-perinona en presencia de alúmina o silica.

2. ANTECEDENTES

2.1 PERINONAS

Las perinonas son una familia de compuestos heterocíclicos fusionados, provenientes de la doble condensación entre 1,2-fenilendiamina o 1,8-diamin-arilenos y diácidos carboxílicos o sus derivados.

Originalmente, las perinonas eran pigmentos provenientes de la fusión del ácido naftalen-1,4,5,8-tetracarboxílico o su anhídrido, con o-diaminas aromáticas [1]. Sin embargo, en la actualidad, también se designan como perinonas a las moléculas resultantes de la fusión de 1,8-diamin-naftaleno (NDA) con una amplia variedad de diácidos carboxílicos o sus derivados, siendo el nombre usual de este tipo de compuestos la raíz de nombre del ácido carboxílico del cuál proviene seguido del prefijo perinona (**figura 1**) [2].

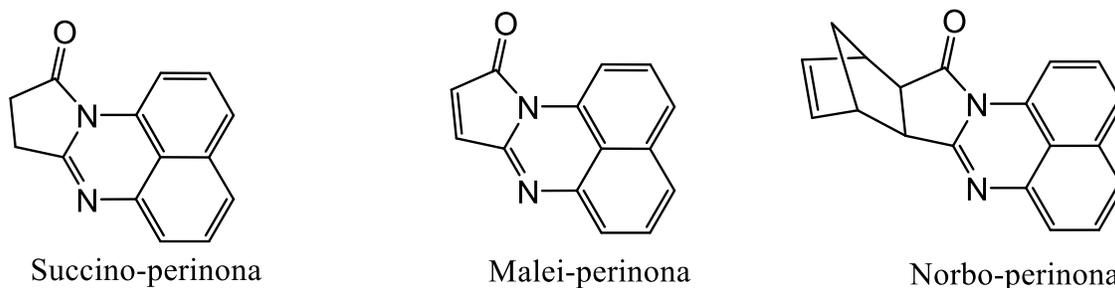


Figura 1. Succino-perinona, malei-perinona y norbo-perinona son moléculas provenientes de la condensación entre 1,8-diamin-naftaleno (NDA) y anhídrido succínico, anhídrido maleíco y anhídrido 5-norbonen-2,3-dicarboxílico respectivamente.

Los compuestos provenientes de la fusión de NDA con diácidos carboxílicos o sus derivados se caracterizan por contener un anillo tipo pirimidina y uno tipo pirrolidona en su estructura (**figura 2**) por lo que este tipo de perinonas son también conocidos como pirroloperimidinas.

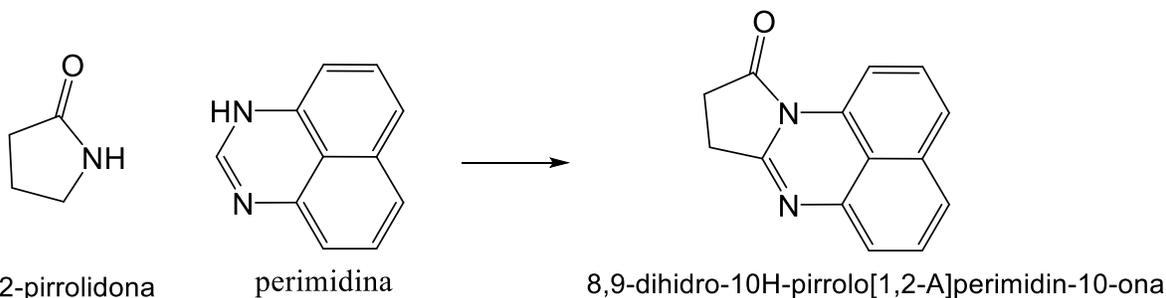


Figura 2. El nombre IUPAC de las perinonas o pirroloperimidinas tiene su base en el fragmento pirrolidona y perimidina que componen al heterociclo.

Cabe destacar que compuestos conteniendo un anillo de bencimidazol en lugar del anillo de perimidina en su estructura, son también conocidos como perinonas y de hecho, su campo de aplicaciones es muy similar al de las pirroloperimidinas.

Debido a que las perinonas presentan una estructura π conjugada a lo largo de toda su estructura, éstas presentan colores brillantes muy característicos que van desde el naranja hasta el rojo violáceo y que se conservan aún bajo exposición prolongada al calor y a la luz [3], por lo que las perinonas son base de varios pigmentos y colorantes de un amplio rango de plásticos, fibras sintéticas y fibras naturales. Ejemplos de estos son el pigmento naranja 43 (PO43) y su isómero, el pigmento rojo 194 (PR194) (**figura 3**) [4].

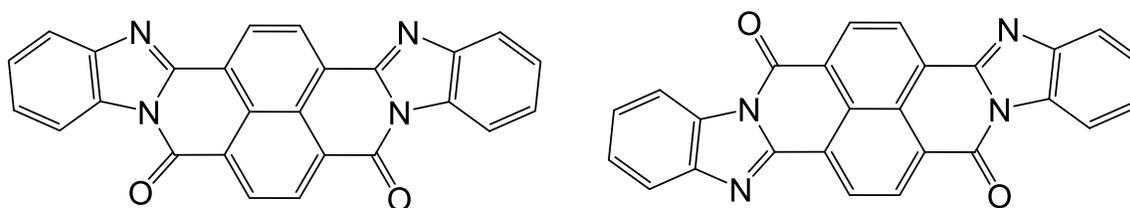


Figura 3. PO43 (izquierda) y PR194 (derecha) son moléculas tipo perinona utilizadas como pigmentos de fibras y plásticos industriales.

Por otra parte, debido a que algunas perinonas presentan fenómenos de fotoluminiscencia, la investigación de este tipo de moléculas está enfocada en la actualidad en el desarrollo de sistemas organo-luminiscentes, pues estos son preferidos a sus contrapartes inorgánicas debido a su bajo costo y facilidad de procesabilidad.

Ejemplos de este tipo de aplicaciones se encuentran en el uso de perileno-perinonas (**figura 4**) como concentradores solares luminiscentes (LSC) en celdas solares [5], es decir, sistemas capaces de absorber luz solar y re-emitirla como luz de longitud de onda más larga.

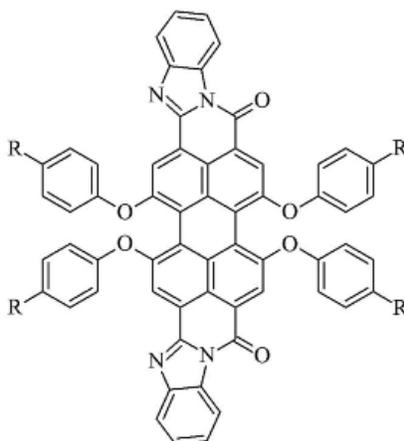


Figura 4 Una serie de perileno-perinonas demostraron mejorar significativamente la reemisión de luz de concentradores luminiscentes solares al mezclarse con el pigmento comercial Lumogen F Red 305, comparado con la emisión del pigmento Lumogen F Red 305 cuando este es usado por sí solo [5].

De la misma forma, las propiedades fotoluminiscentes de las perinonas han sido aprovechadas para el desarrollo de sensores colorimétricos fluorescentes para la detección y cuantificación de Cu^{2+} [6]. Debido a que las perinonas poseen tres sitios potenciales de coordinación, constituidos por 2 nitrógenos del anillo perimidínico y un oxígeno de un grupo carbonilo, las perinonas son capaces de enlazarse a un metal de radio adecuado (en este caso Cu^{2+}) y proporcionar un efecto quelato

(**figura 5**). Este tipo de enlaces provocan una inducción de transferencia de carga ligante-metal (de nitrógenos donadores a cobre(II) aceptor) y metal-ligante (de cobre(II) donador a oxígeno aceptor), lo cual resulta en una perturbación significativa de las propiedades luminiscentes del ionóforo perinona. Cabe destacar que en la mayoría de ionóforos, la perturbación resultante de enlazarse a Cu^{2+} es el cese de la luminiscencia del ionóforo (fenómeno conocido como *fluorescence quencher*) debido a la naturaleza paramagnética del Cu^{2+} . Sin embargo, en el caso de los ligantes tipo perinona, la fluorescencia se intensifica debido a las transferencias de carga mencionadas con anterioridad [6].

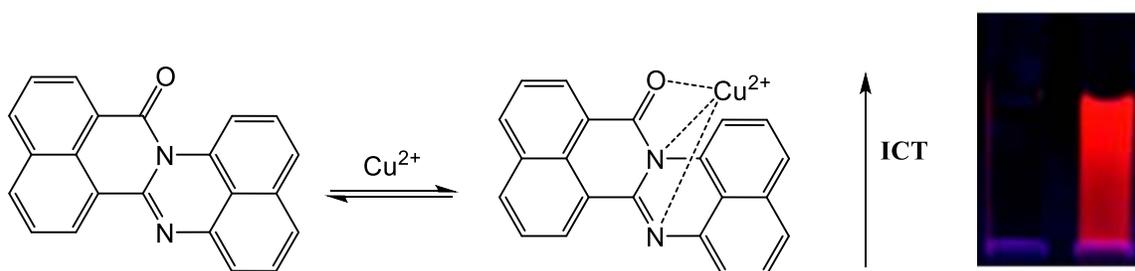


Figura 5. Los complejos de Cu^{2+} con un ligante tridentado tipo perinona, son altamente fluorescentes. Dicho fenómeno es útil en la cuantificación de Cobre por la sensibilidad de la espectroscopía de fluorescencia y la alta selectividad hacia los iones Cu^{2+} [6].

2.1.1 Propiedades electrónicas del anillo de pirimidina

La mayor parte de los compuestos heterocíclicos aromáticos pueden ser fácilmente clasificados en compuestos con un exceso de electrones π (e.g. pirrol) y compuestos con una deficiencia de electrones π (e.g. pirimidina). Sin embargo, algunos compuestos heterocíclicos aromáticos entre los cuales destaca la 1*H*-pirimidina, también conocida como 1*H*-nafto-(1,8)-pirimidina o benzoquinazolina (**figura 6**), presentan un comportamiento anfótero al poseer simultáneamente características de sistemas con un exceso y deficiencia de electrones π , lo cual hace a este tipo de moléculas objetos de estudio interesantes [7].

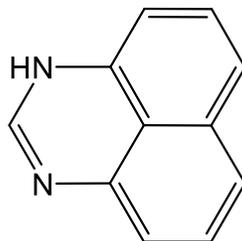


Figura 6. Estructura de 1*H*-nafto-(1,8)-pirimidina

La molécula de 1*H*-pirimidina es formalmente un sistema de 14 electrones π , de los cuáles uno no se encuentra deslocalizado, lo que provoca un decremento en la aromaticidad. Por otro lado, debido a que en el anillo que contiene a los heteroátomos hay un exceso formal de electrones π (7 electrones/ 6 átomos), existe una tendencia a la expulsión del “electrón superfluo de Hückel” desde el fragmento heterocíclico al fragmento naftaleno, lo cual provoca una polarización de la nube electrónica a lo largo de la molécula (**figura 7**), tal como demuestran cálculos de mecánica cuántica hechos por diferentes métodos (e.g. método de Hückel, método de Pariser-Parr-Pople) [8].

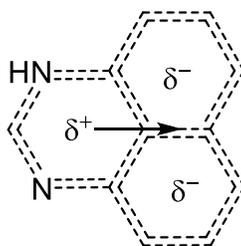


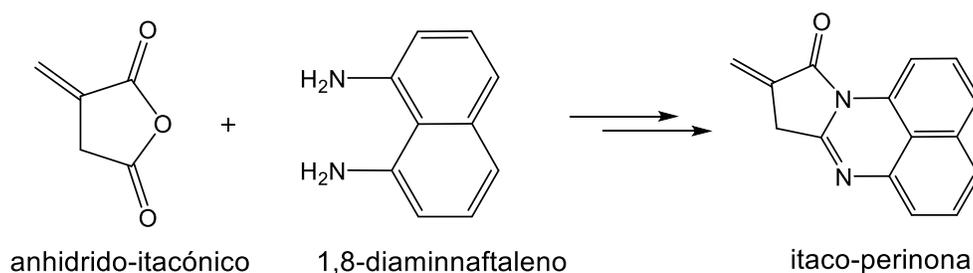
Figura 7. Representación de la polarización de carga en la pirimidina por el efecto del “electrón superfluo de Hückel”.

Típicamente el espectro de absorción de los sistemas tipo pirimidina consiste en 2 bandas anchas de alta intensidad, con un máximo a 230 nm (banda γ) y 330 nm (banda β) aproximadamente, correspondientes a las transiciones electrónicas dentro del grupo naftilo, y a la transferencia de un par libre de electrones del nitrógeno pirimidínico con hibridación sp^3 hacia el orbital de anti-enlace del grupo

naftilo, respectivamente. Adicionalmente, algunos sistemas tipo perimidina exhiben una tercera banda de absorción de baja intensidad, con un máximo a 400 nm (banda α), asociada a una transferencia de carga del grupo naftilo (π donador) hacia el fragmento heterocíclico (π aceptor) [7].

2.1.2 Itaco-perinona

Impulsados por el prometedor campo de aplicaciones de las perinonas recientemente un grupo de trabajo del instituto de materiales de la UNAM sintetizó nuevas moléculas de esta familia, entre las cuáles una de ellas, itaco-perinona (IP) despertó un interés especial debido a sus propiedades inusuales (**esquema 1**) [9].



Esquema 1. Itaco-perinona proviene de la doble ciclación de anhidrido-itacónico y 1,8-diaminnaftaleno

Entre las perinonas sintetizadas, IP destacó debido a que presentó una fluorescencia bajo irradiación con luz UV alta en comparación a otras pirroloperimidinas, y más importante aún, IP presentó una emisión de luz blanca en disolución de diclorometano con un máximo a 560 nm, significando una emisión que cubre prácticamente toda la región del espectro visible desde 390 nm a 700 nm.

El espectro de UV-Visible de itaco-perinona consiste en las 2 bandas principales esperadas con un desplazamiento de 245 nm (banda γ) y 370 nm (banda β), las cuáles presentan un fuerte desplazamiento batocrómico con respecto a las bandas

de absorción de los isómeros de itaco perinona: citraco-perinona-1 (CP-1) y citraco-perinona-2 (CP-2) (**figura 8**). Cabe destacar que los isómeros CP's muestran una banda de absorción adicional de baja intensidad a 480 nm, banda de absorción ausente en itaco-perinona.

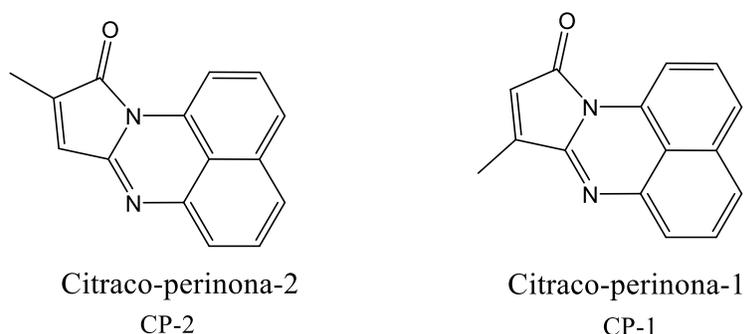
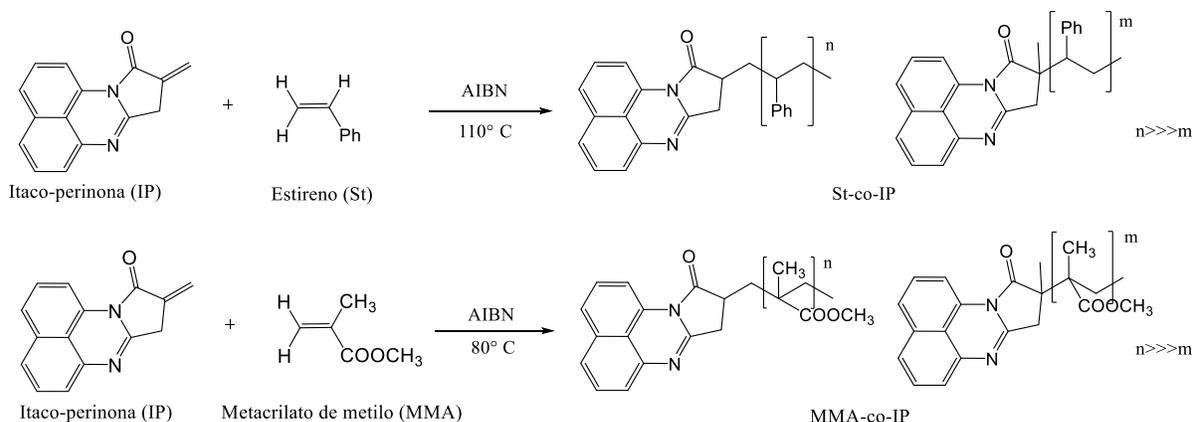


Figura 8. Isómeros de itaco-perinona

Debido a la doble ligadura C=C que presenta itaco-perinona, exo al anillo tipo pirrolidona, el interés principal en la síntesis de esta molécula fue en un principio obtener una molécula fluorescente capaz de co-polimerizarse en un mecanismo vía radicales libres con estireno (St) o metacrilato de metilo (MMA) para generar polímeros fluorescentes. Tal como se predijo, el grupo metileno exocíclico de IP logró co-polimerizarse con los monómeros St y MMA (**esquema 2**) mediante un mecanismo de radicales libres, obteniéndose películas de polímeros que conservaron las propiedades mecánicas de pSt y pMMA individualmente, tal como flexibilidad, fácil manejo y aún más importante, emitieron luz blanca con un máximo a 560 nm, tal como IP por sí misma (**figura 9**).



Esquema 2. Polímeros resultantes de la co-polimerización de itaco-perinona con estireno (arriba) y de la co-polimerización de itaco-perinona con metacrilato de metilo (abajo) [9].

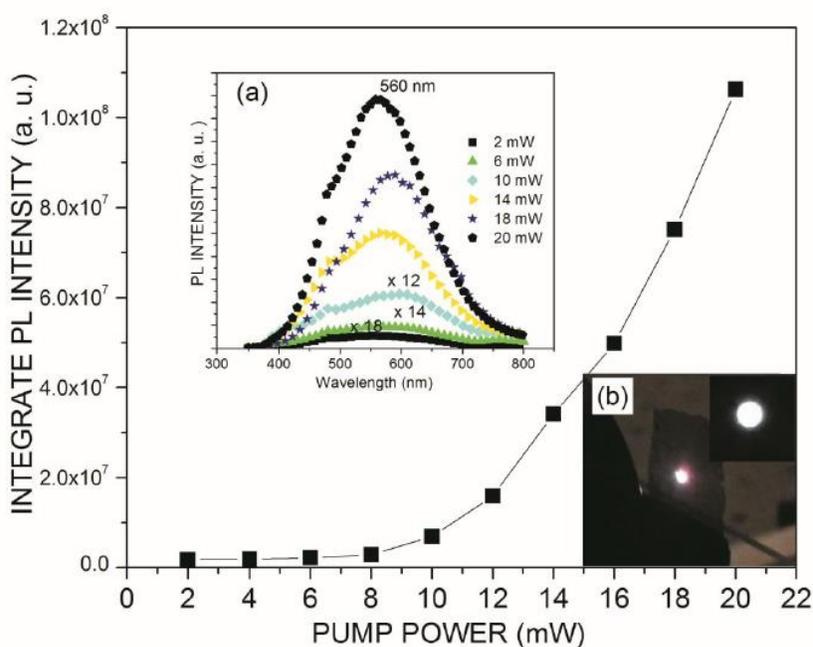


Figura 9. Tendencia exponencial de la intensidad de fotoluminiscencia con respecto a la fuente de poder, de un co-polímero (MMA-co-IP) al 0.6% mol de IP. (a) Intensidad de fotoluminiscencia en función de la longitud de onda utilizada a distintas fuentes de poder. (b) Fotografía de la emisión de MMA-co-IP (0.6% mol de IP) [9].

Aunado a lo anterior se determinó que itaco-perinona forma un radical orgánico en disolución, pues el estudio de resonancia paramagnética de electrón (EPR) mostró

una banda singulete con $g = 2.0027$, distintivo de los radicales orgánicos (**figura 10**). El estudio de susceptibilidad magnética de IP arrojó una susceptibilidad magnética de masa $\chi_g = 1.7158 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$ y un $\mu_{\text{eff}} = 0.98 \text{ MB}$ a 24°C , con lo cual se determinó que la concentración del radical orgánico en disolución de diclorometano es aproximadamente el 50% de la concentración inicial de itaco-perinona.

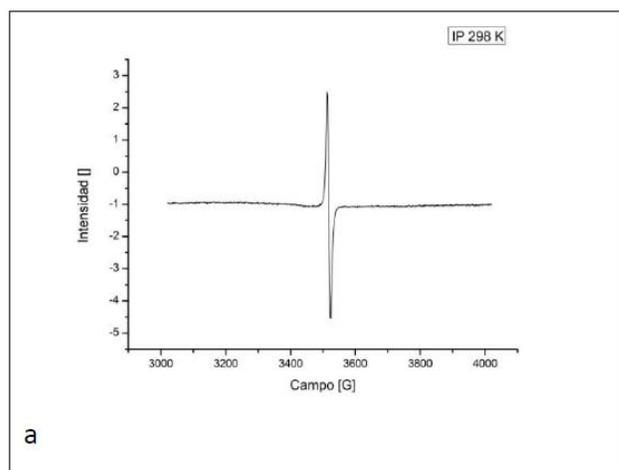


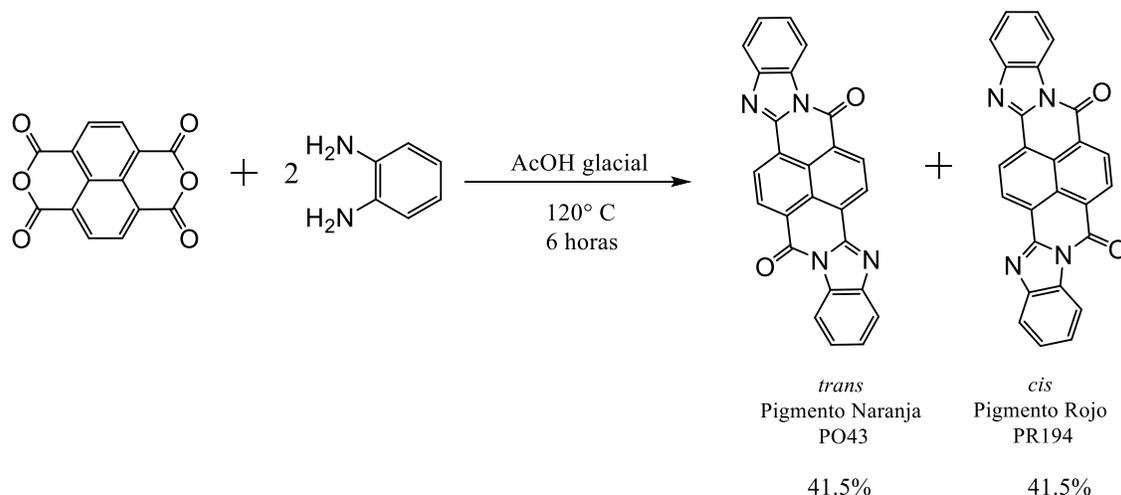
Figura 10. Espectro de EPR de itaco-perinona a 25°C , desde 2900 hasta 4100 Gauss

Inesperadamente, el análisis por EPR del copolímero de MMA con IP presentó una banda con factor de Landè $g = 2.0042$, el cuál puede ser atribuido a la presencia de un radical orgánico. Lo anterior es un indicativo confiable de que el radical orgánico de IP, persiste incluso después de copolimerizar la doble ligadura del grupo metileno.

2.1.3 Métodos de síntesis de perinonas

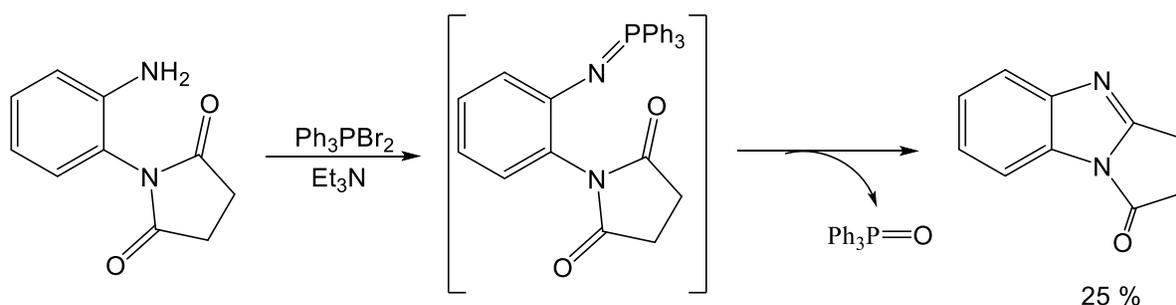
Uno de los primeros métodos de síntesis de perinonas fue térmico e involucra el calentamiento a 120°C de las materias primas por 6 horas en ácido acético glacial. Un ejemplo del uso de este método, se encuentra en la primera síntesis de los colorantes PO43 y PR194, los cuáles son isómeros y se obtienen con un

rendimiento de 83% como mezcla en proporciones equivalentes, en la reacción entre 1, 2-fenilendiamina y anhídrido naftalen-1, 4, 5, 8- tetracarboxílico (**esquema 3**) [9].



Esquema 3. Obtención de las perinonas PO43 y PR194 con reflujo de ácido acético [9].

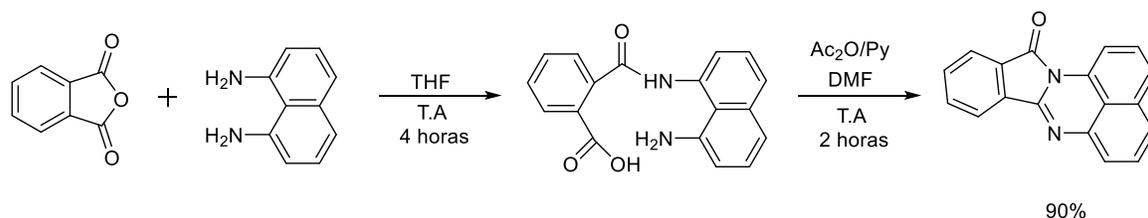
Adicionalmente, Zimmer & Al-Kathlan reportaron la síntesis de perinonas utilizando un método de síntesis análogo al método de ciclación intermolecular de Wittig [10] (**esquema 4**). Dicho método se basa en la reacción intramolecular entre una fosfinimina y una imida con la generación posterior de la perinona y un óxido de fósforo.



Esquema 4. Método de síntesis de perinonas basado en la ciclación de Wittig [10].

Debido a que el rendimiento general de la síntesis de perinonas basado en el la ciclación de Wittig presenta rendimientos bajos (25%), no es un método usual en la síntesis de los compuestos tipo perinona.

Alternativamente a los métodos de síntesis previamente mencionados, Likhatchev y Granados [11] implementaron una ruta de síntesis para la obtención de perinonas a temperatura ambiente en disolventes orgánicos, con un rendimiento del 90%, el cual es ligeramente mayor al obtenido en la síntesis por reflujo en ácido acético glacial, en la cual se reporta un rendimiento del 80%. Este método de síntesis se basa en el aislamiento del producto de la primera condensación entre las materias primas (1,8-diaminnaftaleno y el anhídrido del ácido carboxílico correspondiente) la cual se lleva a cabo en THF, y su posterior doble-ciclación utilizando una mezcla de anhídrido acético (Ac_2O) y piridina (Py) en dimetil-formamida (DMF) (**esquema 5**).



Esquema 5. Método de síntesis a temperatura ambiente de perinonas [11].

Una de las principales ventajas del método de síntesis a temperatura ambiente es que este permite obtener perinonas con dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$ (por ejemplo, las perinonas mostradas en la **figura 11**), lo cual no es posible empleando el método de reflujo en ácido acético glacial debido a la alta reactividad de los alquenos en medio ácido para formar alcoholes [12].

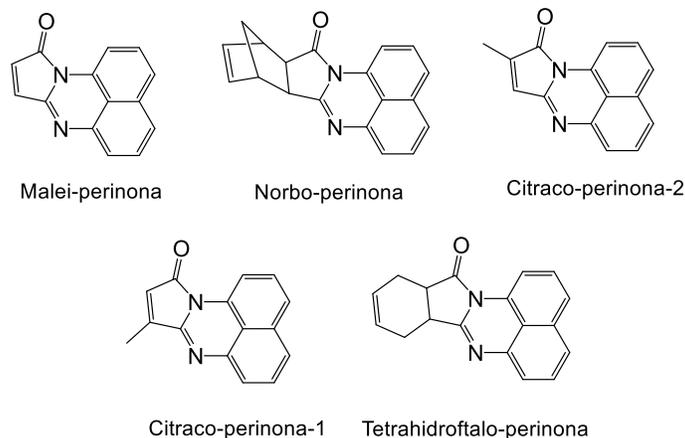


Figura 11. Perinonas obtenidas mediante el método de síntesis a temperatura ambiente.

2.1.4 Síntesis de itaco-perinona

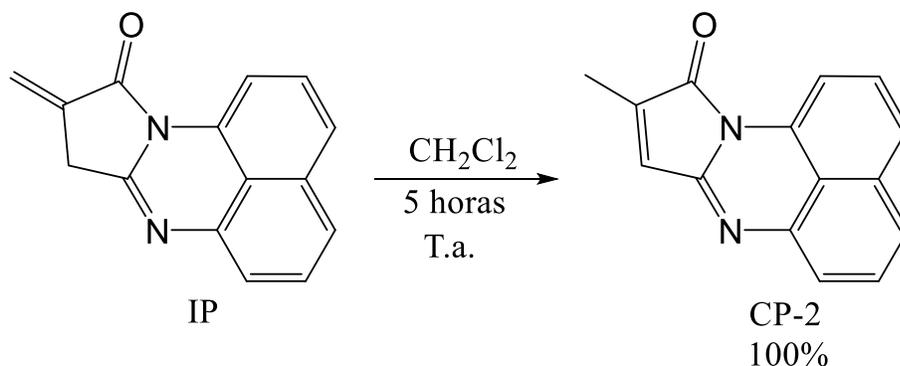
Los métodos de síntesis de perinonas anteriormente descritos son inefectivos en la síntesis de itaco-perinona debido principalmente a que la isomerización de itaco-perinona a citraco-perinona-2 puede ocurrir en diversas condiciones (**esquema 6**).

Debido a que la tasa de isomerización en disolución de IP – CP-2 es alta a temperaturas mayores a 50°C, los métodos que involucran el calentamiento de las materias primas no son convenientes para la síntesis de IP y por consecuencia el método de síntesis más efectivo se lleva a cabo a temperatura ambiente.

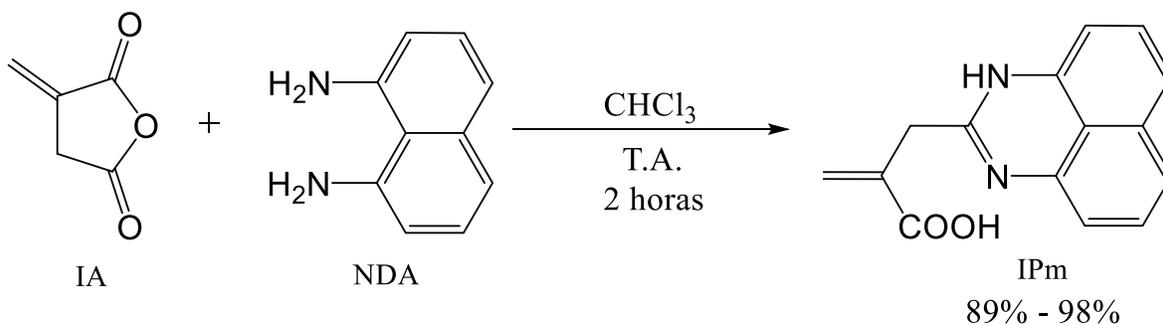
Cabe mencionar que el método a temperatura ambiente desarrollado por Likhatchev y Granados, el cual involucra el uso de una mezcla deshidratante de anhídrido acético en piridina, tampoco es efectivo, pues la reacción entre anhídrido- itacónico (IA) y 1,8-diaminnaftaleno (NDA) no produce la itaco-perinona, sino que produce a sus 2 isómeros citraco perinona-1 y citraco perinona-2.

La síntesis de itaco-perinona más efectiva involucra una síntesis de 2 pasos, en la que el producto de la primera condensación entre IA y NDA, itaco-perimidina (IPm), es aislado y posteriormente la segunda condensación para obtener IP se realiza en presencia de una mezcla deshidratante de anhídrido acético y acetato de sodio anhidro. En primera instancia, la síntesis de itaco-perimidina puede realizarse en una amplia variedad de disolventes, tales como THF, acetato de etilo o cloroformo,

entre los cuales el rendimiento más alto (98%) se obtiene utilizando este último (**esquema 7**).

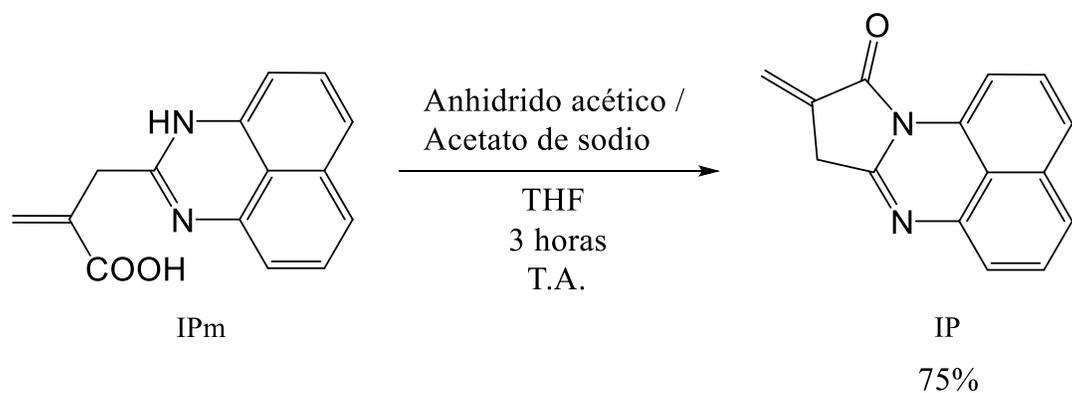


Esquema 6. La isomerización total de itaco-perinona a citraco-perinona-2 puede ocurrir, por ejemplo, en disolventes clorados como diclorometano a temperatura ambiente.



Esquema 7. Síntesis de itaco-perimidina

Cabe destacar que la misma reacción entre anhídrido-itacónico y 1,8-diaminonafaleno en disolventes polares no resulta en la formación de IPm, sino en una mezcla de los compuestos citraco-perimidina y CP-2 debido a la isomerización itaco-citraco, la cual ocurre incluso antes del primer paso de ciclación. El segundo paso de ciclación se lleva a cabo con facilidad y sin afectar al enlace π exocíclico de la itaco-perinona, usando una mezcla deshidratante de anhídrido acético y acetato de sodio anhidro en THF (**esquema 8**).



Esquema 8. Síntesis de itaco-perinona a partir de itaco-perimidina

El aislamiento de itaco-perinona de esta mezcla de reacción se realiza por precipitación al añadir agua y posteriormente filtrando al vacío. La itaco-perinona se obtiene como un polvo de un color naranja muy característico.

2.2 COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS

2.2.1 Rutenio

Nuestro grupo de trabajo posee un especial interés en la síntesis de nuevos complejos organometálicos de rutenio debido a su amplio campo de aplicaciones que va desde la catálisis hasta complejos con propiedades anticancerosas. Es importante mencionar que, después de realizar una revisión exhaustiva de la literatura, no se encontraron reportes de complejos organometálicos de rutenio con un ligante tipo pirroloperimidina o perimidina en su estructura.

El rutenio (Ru) es el elemento con número atómico 44, posee una masa atómica de 101.04 uma y se encuentra en la familia 8, en el segundo periodo de metales de transición, debajo del hierro y arriba del osmio.

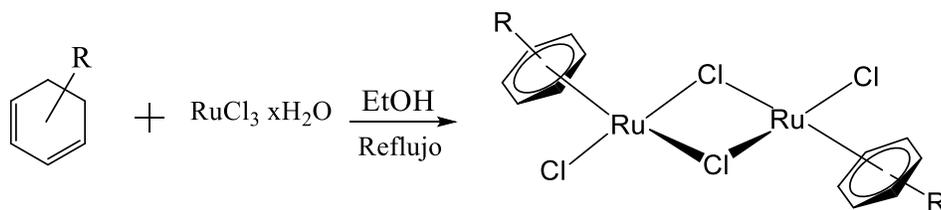
Su configuración electrónica es $[\text{Kr}]4d^75s^1$, por lo que sus estados de oxidación más estables son 0, 2+ y 3+. El rutenio forma enlaces más estables con ligantes como carbonilos, olefinas y arenos, que los enlaces que estos ligantes forman con metales de transición de la primera serie como níquel, cobalto, hierro y cobre. Debido a lo mencionado, la química de los enlaces Ru-C es extensa y una amplia variedad de complejos organometálicos de rutenio son conocidos.

Un compuesto organometálico es aquel que presenta al menos un enlace metal-carbono. Desde los orígenes de la química organometálica marcados por el descubrimiento de la sal de Zeise en 1827, varios métodos de síntesis de complejos organometálicos han sido reportados. Entre ellos, la complejación de hidrocarburos insaturados a metales de transición constituye una herramienta ampliamente utilizada para la síntesis de complejos organometálicos.

2.2.2.1 Complejos del tipo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})\text{L}_n\text{X}_m]$

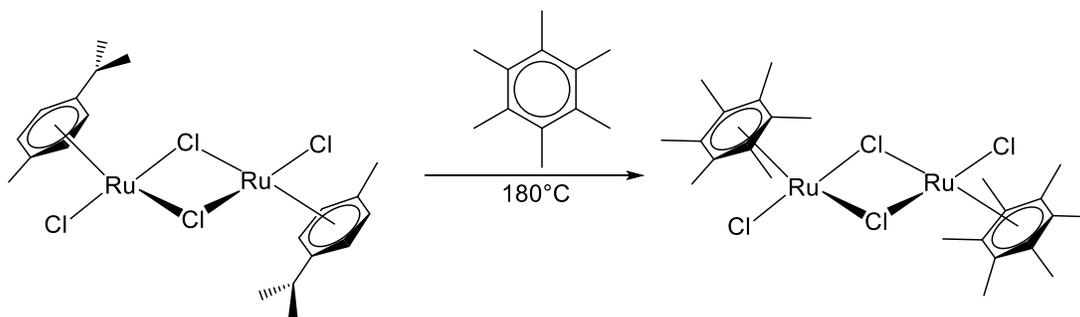
Los complejos bimetalicos areno-rutenio(II), $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})]_2$, poseen propiedades cataliticas interesantes y son precursores comunes en la síntesis de complejos tipo areno del tipo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})\text{L}_n\text{X}_m]$ [13].

Uno de los métodos de síntesis más usuales de preparación de complejos del tipo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})]_2$ involucra el calentamiento de 1,3 o 1,4-ciclohexadienos en disoluciones etanólicas de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Dicho método produce complejos dinucleares de rutenio unidos por cloruros puente (**esquema 9**).



Esquema 9. Síntesis de complejos del tipo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})]_2$

Otro método utilizado en la síntesis de complejos del tipo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})]_2$, es el desplazamiento del *p*-cimeno del complejo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ por otro areno (e.g. hexametilbenceno). Dicha sustitución de areno se lleva a cabo cuantitativamente cuando una mezcla de $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ es calentada a 180°C en presencia del areno (**esquema 10**) [14].



Esquema 10. Síntesis de $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-hexametilbenceno})]_2$ a partir de $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$

En este tipo de complejos, el anillo aromático estabiliza el estado de oxidación del complejo rutenio(II), por lo que dichos compuestos suelen ser estables al aire [15].

Debido a que la fuerza del enlace $\mu\text{Cl-Ru}$ es débil, dicho puente puede ser roto fácilmente en presencia de ligantes L capaces de formar complejos mononucleares del tipo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})\text{L}]$.

2.2.2 Complejos π -alilo

Los ligantes del tipo alilo son ligantes tridentados de carácter LX, en donde los 3 electrones que forman el enlace $\text{M-}\eta^3\text{-alilo}$, se encuentran deslocalizados entre los 3 átomos del fragmento alílico (**figura 12**). En los complejos organometálicos π -alilo, los 3 carbonos constituyentes del fragmento alílico son esencialmente coplanares y el ángulo formado entre ellos es próximo a 120° [16]. Cabe mencionar que, el fragmento $\eta^3\text{-alilo}$ es capaz de intercambiar la conformación *sin* y *anti* de sus sustituyentes (nomenclatura respecto al enlace C-R del carbono central); debido al equilibrio en disolución representado en la **figura 13** [17].

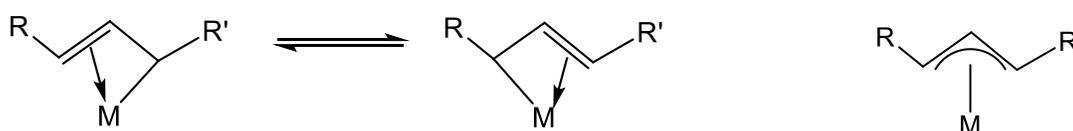


Figura 12. Los complejos del tipo π -alilo poseen 2 formas resonantes (izquierda). La representación más usual consiste en el enlace apuntado a una línea curvada ubicada entre los 3 átomos del ligante (derecha).

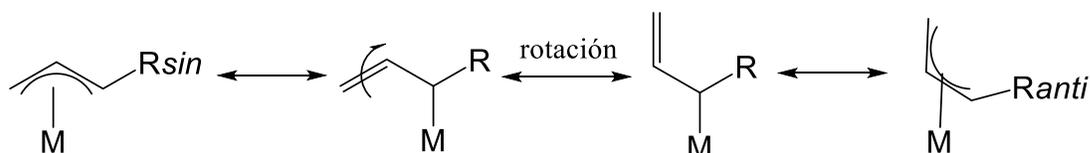
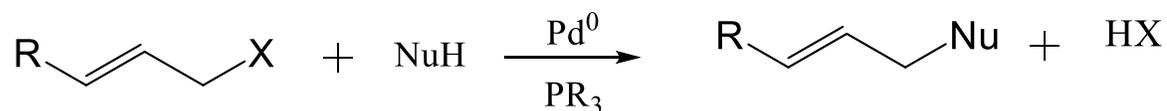


Figura 13. Un fragmento $\eta^3\text{-alilo}$ con rotación libre presenta un equilibrio en disolución en donde sus sustituyentes se alternan entre la conformación *sin* y *anti*.

2.2.1.1 Reactividad de los complejos π -alilo

La reactividad de los complejos alílicos es en esencia la activación del fragmento η^3 -alil para ser atacado por compuestos nucleofílicos o electrofílicos, aspecto que depende de la naturaleza del centro metálico [18]. Por un lado, los complejos del tipo η^3 -alil-paladio han demostrado mediar con efectividad el ataque exclusivamente de nucleófilos al fragmento alílico, tal como se observa en la sustitución alílica de Tsuji-Trost, en donde usando como materias primas un nucleófilo y una olefina sustituida en la posición alílica por un grupo X, se da una reacción de sustitución, en la cual el nucleófilo queda incorporado en el producto final al fragmento alílico (**esquema 11**) [19].



Esquema 11. Sustitución alílica de Tsuji-Trost

En contraste, los compuestos η^3 -alilo de metales de níquel, titanio, y molibdeno reaccionan exclusivamente ante electrófilos como aldehídos y cetonas [20,21,22]. Por otro lado, existen reportes de complejos alílicos de níquel y hierro que son capaces de reaccionar con especies nucleofílicas y electrofílicas. Debido a que las reacciones de electrófilos con dichos complejos proceden vía adición oxidante del sustrato y posterior eliminación reductora para formar el producto electrófilo-alil, no se considera que el fragmento alílico de este tipo de compuestos muestre una reactividad anfifílica [18].

2.2.2.2 Complejos del tipo $[\text{Ru}(\eta^3\text{-alil})\text{LnX}_m]$

Aunque la química de los complejos $[\text{Ru}(\eta^3\text{-alil})\text{LnX}_m]$ no ha sido tan ampliamente estudiada como aquella que involucra a los metales Pd, Ni y Mo, complejos alílicos de Ru(II) y Ru(IV) con aplicaciones en transformaciones catalíticas de sustratos orgánicos han sido reportados en la literatura [23, 24, 25].

En contraste con la reactividad típica de los complejos alílicos mencionados en la sección 2.2.1.1, los fragmentos $\eta^3\text{-alil}$ de complejos de rutenio(II) con ligandos carbonilo, han demostrado poseer una reactividad nucleofílica y electrofílica a la vez, permitiendo el uso de una amplia gama de sustratos (**figura 14**) [18].

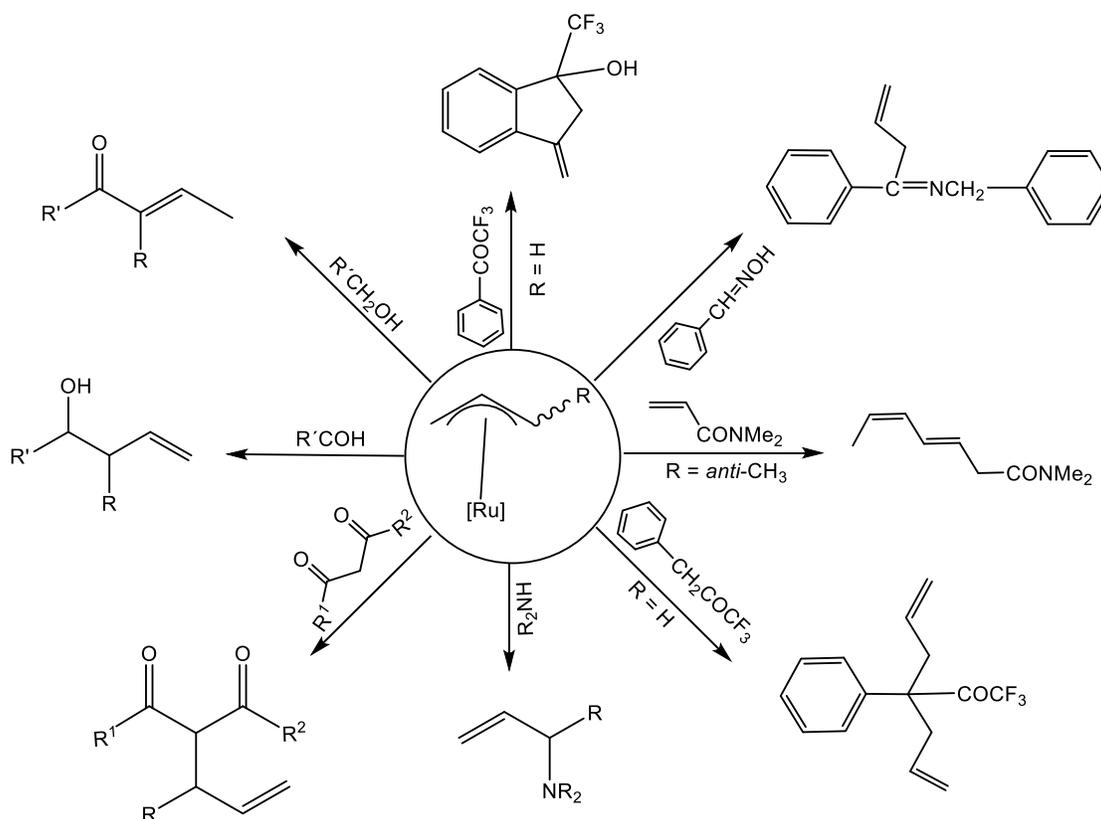


Figura 14. Reacciones llevadas a cabo por una amplia variedad de complejos $\eta^3\text{-alil}$ -rutenio(II).

Además de las reacciones mostradas en la **figura 14**, los complejos η^3 -alil rutenio han demostrado ser catalizadores eficientes en la isomerización de alcoholes alílicos a compuestos carbonílicos; un ejemplo de esto se encuentra en el compuesto catiónico de 16 electrones $[\text{Ru}(\eta^3\text{-2-C}_3\text{H}_4\text{Me})(\text{CO})(\text{dppf})][\text{SbF}_6]$ (dppf =1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno), el cual demostró poseer una alta eficiencia como catalizador en el rearrreglo de Meyer-Schuster de alcoholes propargílicos a compuestos carbonílicos α,β insaturados, o bien, el caso de los compuestos de Ru(IV) $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{16})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$, $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\text{Cl}_2(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3, \text{CNR}, \text{NCR}$) y $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\text{Cl}(\text{NCMe})_2][\text{SbF}_6]$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ =2,7-dimetilocta-2,6-dieno-1,8-dil), los cuáles han probado ser catalizadores eficientes de la isomerización de alcoholes alílicos a cetonas y aldehídos (**figura 15**) [23,24].

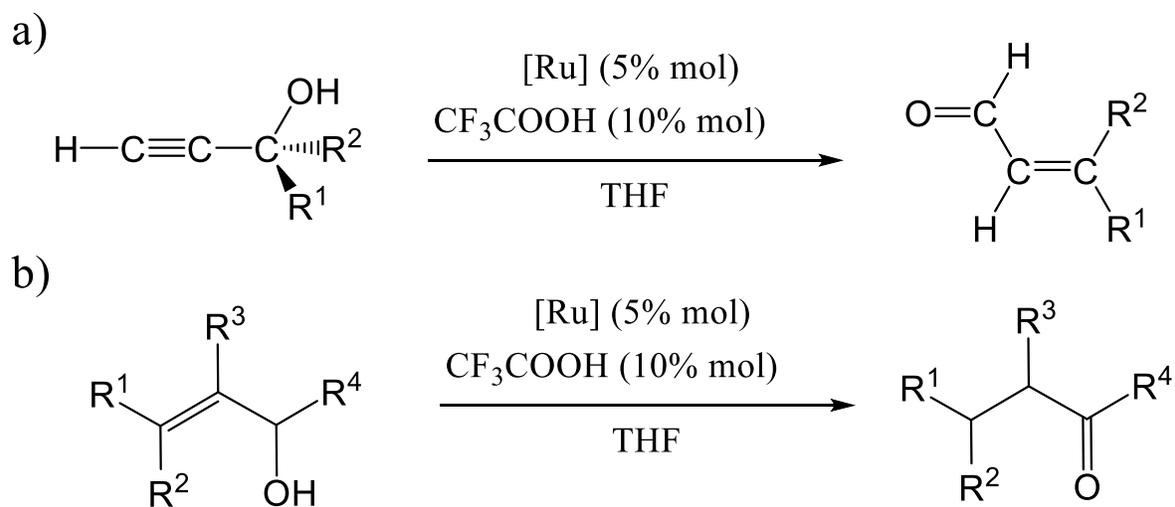


Figura 15. a) Rearreglo de Meyer-Schuster de alcoholes propargílicos a compuestos carbonílicos α,β insaturados, donde $[\text{Ru}] = [\text{Ru}(\eta^3\text{-2-C}_3\text{H}_4\text{Me})\text{CO}(\text{dppf})][\text{SbF}_6]$. b) isomerización catalítica de alcoholes alílicos a compuestos carbonílicos, donde $[\text{Ru}] = [\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{16})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$, $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\text{Cl}_2(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3, \text{CNR}, \text{NCR}$) ó $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{16})\text{Cl}(\text{NCMe})_2][\text{SbF}_6]$,

Adicionalmente, compuestos alílicos de rutenio han sido reportados como catalizadores eficientes de la ciclación $[2 + 2 + 2]$ de alquinos internos y terminales, en la hidratación de nitrilos e hidrólisis de amidas, así como en la desprotección de *N*-alilamidas y lactamas en medio acuoso [25,26,27].

3. HIPÓTESIS

- Debido a la existencia de 1 grupo naftilo en la estructura de itaco-perinona, se espera que la reacción entre el precursor $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NCCH}_3)_3]\text{PF}_6$ e IP, resulte en la formación de uno o más complejos tipo sándwich $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-itaco-perinona})]\text{PF}_6$.
- Debido a la labilidad del enlace $\mu\text{-Cl-Ru}$ en los complejos $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})]_2$, se espera que la reacción entre dichos precursores e IP resulte en la formación de complejos organometálicos del tipo $[\text{RuCl}(\eta^1\text{-itaco-perinona})(\eta^6\text{-areno})]$.

4. OBJETIVOS

Objetivos generales

- Evaluar la reactividad de la itaco-perinona frente a distintos precursores de rutenio(II).
- Sintetizar y caracterizar complejos organometálicos de rutenio(II) con la itaco-perinona como ligante o precursor de ligante.

Objetivos particulares

- Estudiar la estabilidad de itaco-perinona en distintos disolventes y determinar las condiciones de reacción para evitar la isomerización de IP a CP-2.
- Estudiar la reactividad de itaco-perinona en presencia de alúmina y silica.

5. SECCIÓN EXPERIMENTAL

5.1 Reactivos

Los reactivos 1,8-diaminnaftaleno, anhídrido itacónico, hexafluorofosfato de potasio, 2,4-ciclohexadieno, γ -terpineno, hidróxido de sodio, zinc metálico y ciclopentadieno fueron adquiridos con Sigma Aldrich, mientras que el reactivo tricloruro de rutenio trihidratado fue adquirido con Strem Chemical. Al menos que se indique lo contrario, todos los reactivos indicados previamente fueron utilizados sin ninguna purificación o tratamiento adicional.

5.2 Disolventes

Los disolventes acetonitrilo, acetona, metanol, etanol y THF fueron adquiridos con Sigma Aldrich.

El disolvente diclorometano fue destilado bajo una atmósfera de nitrógeno, en presencia de pentóxido de fósforo (5 g por cada 2 L de diclorometano) como agente desecante.

5.3 Equipos

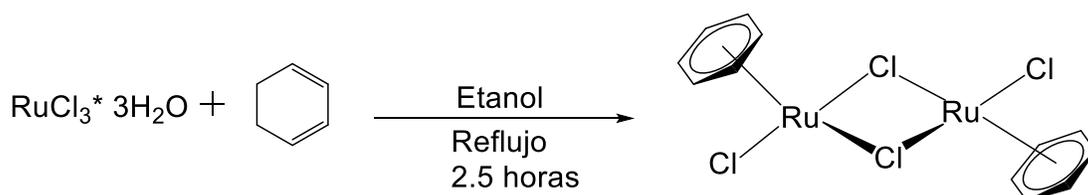
Al menos que se indique lo contrario, las reacciones realizadas bajo atmósfera de nitrógeno se llevaron a cabo utilizando una línea de Schlenk (también conocida como línea de vacío-nitrógeno).

Los análisis de RMN ^1H y RMN ^{13}C se llevaron a cabo con un equipo de resonancia magnética nuclear Bruker de 300 MHz y un equipo Bruker de 400 MHz.

Los análisis de IR se llevaron a cabo en un equipo Bruker Alpha-ATR con la técnica de reflexión total atenuada. La difracción de rayos X de monocristal se llevó a cabo en un equipo Bruker Smart Apex CCD.

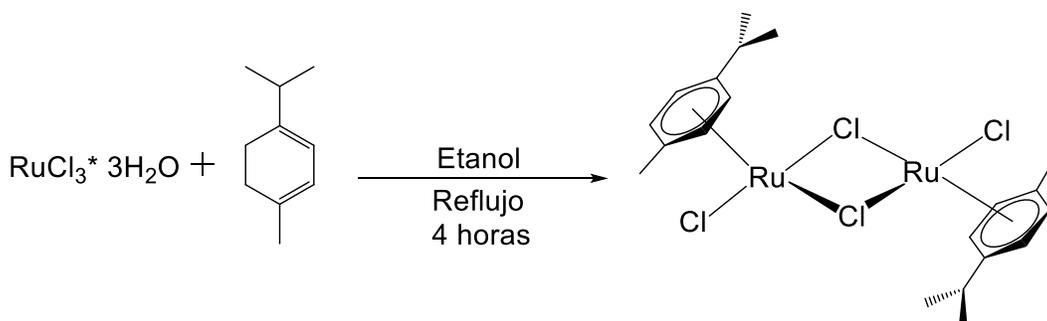
5.4 Síntesis de materias primas

5.4.1 Síntesis de $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-benceno})]_2$



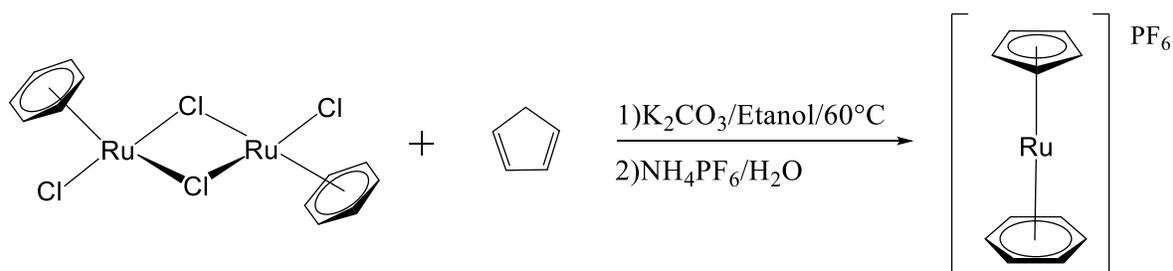
En un matraz de bola se disolvieron 4.0 g (15.3 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 80 mL de etanol y posteriormente 14.4 mL (145 mmol) de 1,3-ciclohexadieno ($\rho = 0.81 \text{ g/mL}$) fueron añadidos. La mezcla de reacción se dejó agitando por 2.5 horas, bajo reflujo. Concluido el tiempo de reacción, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y un sólido café correspondiente a la especie $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-benceno})]_2$, precipitó de la mezcla de reacción. El producto fue aislado mediante filtración, lavado con acetato de etilo (50 mL) y secado al vacío hasta peso constante. Se obtuvieron 3.52 g (7.1 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-benceno})]_2$ correspondiente a un rendimiento de 93%. La caracterización fue congruente con lo reportado [28].

5.4.2 Síntesis de $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$



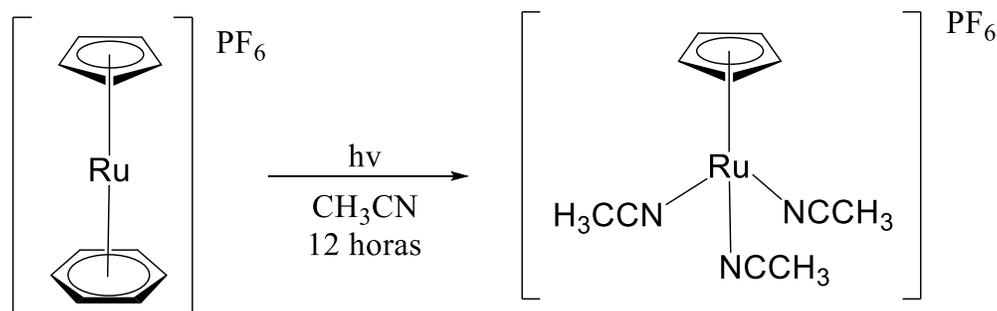
En un matraz de bola se disolvieron 5.0 g (19.1 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 80 mL de etanol y posteriormente 27 mL (167 mmol) de α -terpineno ($\rho = 0.84 \text{ g/mL}$) fueron añadidos. La mezcla de reacción se dejó agitando por 4 horas, bajo reflujo. Concluido el tiempo de reacción, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se almacenó toda la noche en un congelador a aproximadamente 0°C . Al día siguiente, cristales rojizos correspondiente a la especie $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$, precipitaron de la mezcla de reacción. El producto fue aislado mediante filtración, lavado con hexano (50 mL) y secado al vacío hasta peso constante. Se obtuvieron 4.7 g (7.7 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ correspondiente a un rendimiento de 81%. La caracterización fue congruente con lo reportado [28].

5.4.3 Síntesis de $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$



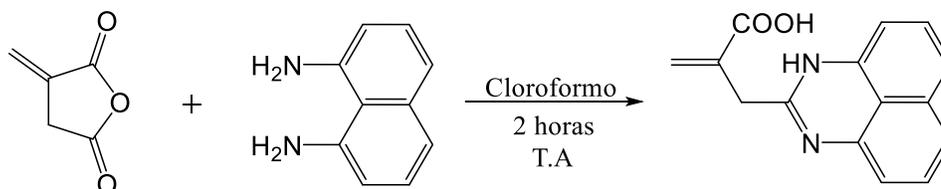
Se colocaron 4.0 g (19.3 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en un matraz de Schlenk bajo atmósfera de $\text{N}_2(\text{g})$, posteriormente se agregaron 80 mL de etanol y se colocó en agitación hasta disolver el tricloruro de rutenio. Se agregaron 14.4 mL (154.4 mmol) de 1,3 -ciclohexadieno previamente destilado. La mezcla de reacción se dejó a reflujo durante 2.5 horas y al concluir el tiempo de reacción, se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente y se filtró el sólido precipitado. El producto filtrado se lavó con 90 mL de etanol y se dejó secando al vacío durante una noche. Se obtuvieron 3.53 g de un sólido café rojizo correspondiente a $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$. La caracterización fue congruente con lo reportado [29].

5.4.4 Síntesis de $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$



Se colocaron en un reactor fotoquímico 1.19 g (3.06 mmol) del compuesto $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$ y se añadieron 200 mL de acetonitrilo. La disolución fue burbujeada con $\text{N}_2(\text{g})$ durante 20 minutos y posteriormente se dejó en agitación y se irradió con una lámpara de UV de 450 W durante 12 horas. Concluido el tiempo de reacción, se detuvo la irradiación y se dejó enfriar la disolución. El disolvente fue evaporado al vacío y se obtuvieron 1.29 g de un polvo naranja sensible al aire, correspondiente a la especie $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$. El rendimiento obtenido fue de 97%. La caracterización fue congruente con lo reportado [29].

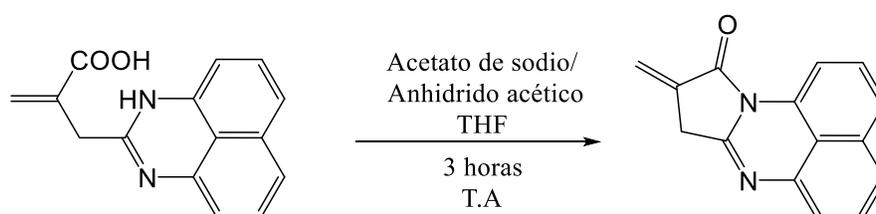
5.4.5 Síntesis de itaco-perimidina (IPm)



Se colocó en un matraz de bola, 1.0 g (8.93 mmol) de anhídrido itacónico (IA) y posteriormente se añadió una disolución de 1.4 g (8.93 mmol) de 1,8-diaminnaftaleno (NDA) en 50 mL de cloroformo. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante 2 horas a temperatura ambiente. Un polvo amarillo correspondiente a la especie itaco-perimidina precipitó de la mezcla de reacción y

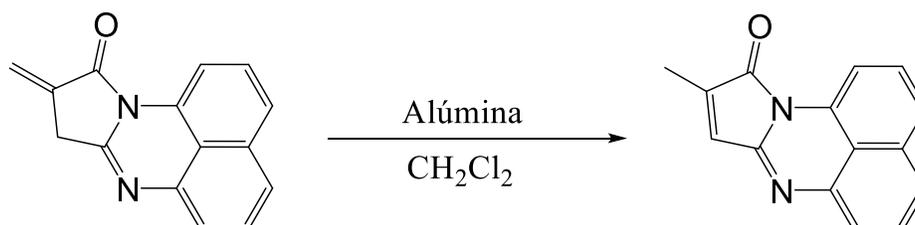
se filtró. Posteriormente, el producto obtenido se suspendió en 200 mL de etanol y se dejó en agitación por una hora para remover la materia prima remanente. El producto IPm se filtró y se secó al vacío hasta peso constante. Se obtuvieron 1.8 g (7.14 mmol) de itaco-perimidina, correspondiente a un rendimiento del 80%. La caracterización del producto fue congruente con lo reportado.

5.4.6 Síntesis de itaco-perinona (IP)



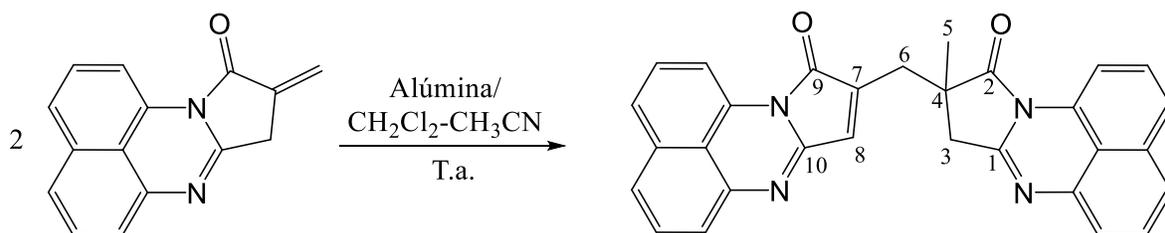
En un matraz se colocó 1.0 g (3.968 mmol) de itaco-perimidina y se añadió una disolución de 0.278 g (3.389 mmol) de acetato de sodio en 120 mL de THF. Posteriormente, 5 mL (52.9 mmol) de anhídrido acético fueron añadidos y la mezcla de reacción se dejó en agitación durante 3 horas a temperatura ambiente. Concluido el tiempo de reacción, se añadieron 200 mL de agua destilada para precipitar al producto. El precipitado naranja correspondiente a la especie itaco-perinona, se filtró, se lavó con agua destilada y se dejó secar al vacío hasta alcanzar un peso constante. Se obtuvieron 0.697 g (2.976 mmol) de itaco-perinona, correspondientes a un rendimiento de 75%. La caracterización del producto fue congruente con lo reportado.

5.4.7 Síntesis de citraco-perinona-2 (CP-2)



Se colocaron 500 mg (2.13 mmol) de itaco-perinona en una columna empacada de alúmina y posteriormente IP fue eluido usando diclorometano como fase móvil. Se recolectó la primera fracción que salió de la columna y se evaporó el disolvente a sequedad. Se obtuvieron 400 mg de un sólido rojo correspondiente a la especie citraco-perinona-2, equivalente a un rendimiento del 80%. La caracterización del producto fue congruente con lo reportado.

5.5 Síntesis de, DHPPm

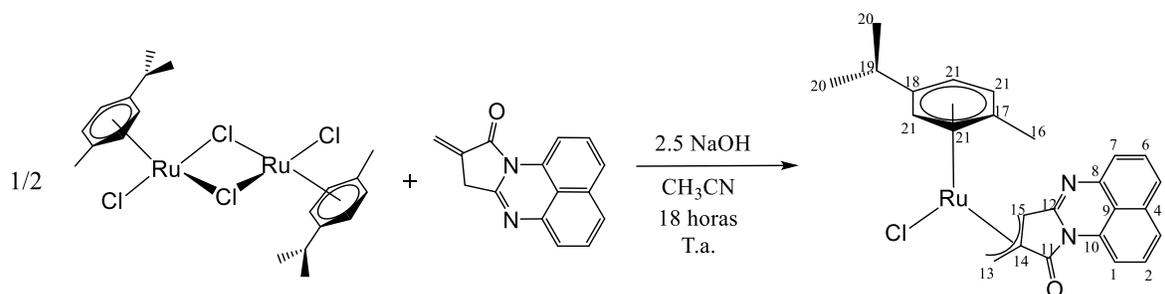


Se colocaron 500 mg (2.13 mmol) de itaco-perinona en una columna empacada de alúmina y posteriormente se eluyó a IP utilizando diclorometano como fase móvil. Se obtuvo una primera fracción correspondiente a la especie citraco-perinona-2 y la fase remanente en la columna se eluyó utilizando una mezcla de diclorometano-acetonitrilo 95:5. Se evaporó el disolvente a sequedad de la fracción obtenida y se obtuvo un aceite, el cual fue triturado con hexano y secado al vacío. Se obtuvieron 100 mg (1.06 mmol) de un polvo rojizo correspondiente a DHPPm, equivalente a un rendimiento del 20%; **IR (ATR):** 1405 cm^{-1} (C-N), 1414 cm^{-1} (C-N), 1600 cm^{-1} (C=N), 1655 cm^{-1} (C=N), 1705 cm^{-1} (C=O), 2916 cm^{-1} (C-H); 2956 cm^{-1} (C-H), 3061 cm^{-1} (C-H); **RMN ^1H** (400 MHz, CH_3Cl , δ ppm): 1.53 (s, 3H) (H5), 2.76 (d, $J = 18.1$ Hz, 1H) (H3), 3.06 (dd, $J = 4.1$ Hz, 1.2 Hz, 2H) (H6), 3.15 (d, $J = 18.1$ Hz, 1H) (H3), 6.99 (dd, $J = 7.3$ Hz, 1.1 Hz, 1H) (Hnaftilo), 7.06 (t, $J = 1.2$ Hz, 1H) (H8), 7.37 (m, 7H) (Hnaftilo), 7.49 (dd, $J = 8.4$ Hz, 1.2 Hz, 1H) (Hnaftilo), 7.58 (dd, $J = 8.3$ Hz, 1.3 Hz, 1H) (Hnaftilo), 8.25 (dd, $J = 7.6$ Hz, 1.1 Hz, 1H) (Hnaftilo); **RMN ^{13}C** (400 MHz, CH_3Cl ,

δ ppm): 25.45 (C5), 32.91 (C6), 38.16 (C3), 44.12 (C4), 109.75 (Cnaftilo), 117.90 (Cnaftilo), 118.89 (Cnaftilo), 119.96 (Cnaftilo), 122.91 (Cnaftilo), 123.69 (Cnaftilo), 124.03 (Cnaftilo), 124.11 (Cnaftilo), 127.10 (Cnaftilo), 127.35 (Cnaftilo), 127.95 (Cnaftilo), 128.06 (Cnaftilo), 128.21 (Cnaftilo), 131.00 (Cnaftilo), 131.13 (C8), 131.72 (Cnaftilo), 133.84 (Cnaftilo), 134.36 (Cnaftilo), 139.25 (Cnaftilo), 139.46 (Cnaftilo), 139.77 (C7), 150.95 (C10), 154.75 (C1), 166.77 (C9), 177.78 (C2).

5.6 Síntesis de complejos organometálicos de rutenio(II) usando itaco-perinona como precursor de ligante

5.6.1 Síntesis de $[\text{RuCl}(\eta^3\text{-C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2\text{O})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]$

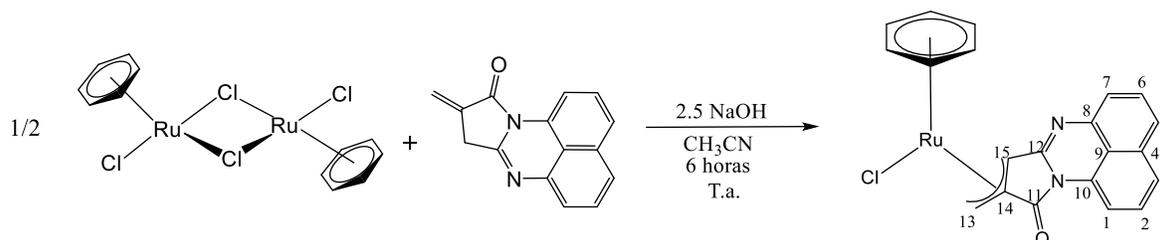


En un matraz de Schlenk se colocaron 250 mg (0.408 mmol) del precursor metálico $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ y 192 mg (0.817 mmol) de itaco-perinona, junto con una barra de agitación. Posteriormente, se añadieron 82 mg (2.05 mmol) de hidróxido de sodio e inmediatamente se purgó la mezcla de reacción 3 veces y se dejó bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron 30 mL de acetonitrilo anhidro al matraz de Schlenk y se dejó la mezcla de reacción en agitación durante 18 horas.

Al finalizar el tiempo de reacción, el disolvente se evaporó al vacío. La mezcla de reacción se solubilizó en 5 mL de diclorometano y se transfirió a una columna de cromatografía de alúmina como fase estacionaria. La mezcla de reacción se eluyó utilizando diclorometano como fase móvil para extraer una fracción roja correspondiente a CP-2. Posteriormente, se eluyeron las fracciones remanentes en la columna con una mezcla de diclorometano:acetonitrilo (97:3) y se aisló una

fracción color naranja, correspondiente al complejo alílico $[\text{RuCl}(\eta^3\text{-C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2\text{O})(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})]$. Dicha fracción fue evaporada y secada al vacío hasta peso constante obteniéndose 60 mg de producto, correspondiente a un rendimiento de 15%; **IR (ATR):** 1401 cm^{-1} (C-N), 1629 cm^{-1} (C=N), 1721 cm^{-1} (C=O) 2960 cm^{-1} (C-H); **RMN ^1H** (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 1.37 (t, $J = 6.4$ Hz, 6H) (H20), 2.22 (s, 3H) (H16), 2.88 (m, $J = 6.9$ Hz, 1H) (H19), 3.11 (1H) (Halílico) , 4.44 (1H) (Halílico), 4.49 (dd, $J = 5.9$ Hz, 1.3 Hz, 1H) (H21) , 4.81 (1H) (Halílico) , 4.95 (dd, $J = 5.9$ Hz, 1.3 Hz, 1H) (H21) , 4.98 (dd, $J = 5.9$ Hz, 1.3 Hz, 1H) (H21) , 5.18 (dd, $J = 5.9$ Hz, 1.3 Hz, 1H) (H21), 7.47 (m, 5H) (H2,H3,H5,H6,H7), 8.23 (dd, $J = 7.7$ Hz, 0.9 Hz, 1H) (H1); **RMN ^{13}C** (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 18.31 (C16), 23.11 (C20), 23.94 (Calílico), 31.87 (C19), 53.00 (Calílico) , 63.11 (Calílico), 85.22 (C21), 86.98 (C21), 88.21 (C21), 89.30 (C21), 89.64 (C17), 106.94 (C18), 109.31 (C1), 118.39 (C7), 120.82 (C9), 123.32 (C5), 124.34 (C3), 127.66 (C2), 128.86 (C6), 131.18 (C10), 134.42 (C4), 140.14 (C8), 157.48 (C12), 169.98 (C11)

5.6.2 Síntesis de $[\text{RuCl}(\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$



En un matraz de Schlenk se colocaron 250 mg (0.5 mmol) del precursor metálico $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-benceno})]_2$ y 235 mg (1.002 mmol) de itaco-perinona junto con una barra de agitación. Posteriormente, se añadieron 100 mg (2.5 mmol) de hidróxido de sodio e inmediatamente se purgó la mezcla de reacción 3 veces y se dejó bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron 30 mL de acetonitrilo anhidro al matraz de Schlenk con ayuda de una cánula y se dejó la mezcla de reacción en agitación durante 6 horas.

Al finalizar el tiempo de reacción, el disolvente se evaporó al vacío. La mezcla de reacción se solubilizó en 5 mL de diclorometano y se transfirió a una columna de cromatografía de alúmina como fase estacionaria. La mezcla de reacción se eluyó utilizando diclorometano como fase móvil para extraer una fracción roja correspondiente al citraco-perinona-2. Posteriormente, se eluyeron las fracciones remanentes en la columna con una mezcla de diclorometano:acetonitrilo (97:3) y se aisló una fracción color naranja, correspondiente al complejo alílico $[\text{RuCl}(\eta^3\text{-C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2\text{O})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$. Dicha fracción fue evaporada y secada al vacío hasta peso constante obteniéndose 133 mg de producto, correspondiente a un rendimiento de 30%; **IR (ATR):** 1433 cm^{-1} (C-N), 1634 cm^{-1} (C=N), 1700 cm^{-1} (C=O); **RMN ^1H** (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 3.03 (t, $J = 1.2\text{ Hz}$, 1H) (Halílico), 4.62 (s, 1H) (Halílico), 5.26 (t, $J = 1.2\text{ Hz}$, 1H) (Halílico), 5.51 (s, 6H) (Hbenceno), 7.48 (m, 5H) (H2,H3,H5,H7), 8.24 (dd, $J = 7.7\text{ Hz}, 1.0\text{ Hz}$, 1H) (H1)

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1 Estabilidad de itaco-perinona

Debido a que la isomerización de itaco-perinona a citraco-perinona-2 puede ocurrir en un amplio rango de condiciones, se estudió la estabilidad de IP en diferentes disolventes, temperaturas y presencia de otras sustancias (alúmina y sílica) mediante la técnica de RMN ^1H . El objetivo principal de este estudio fue discriminar las transformaciones de itaco-perinona impulsadas por el disolvente o sustancias usadas para purificación (alúmina o gel de sílice), de aquellas impulsadas por un precursor metálico.

6.1.1 Estabilidad de itaco-perinona en disolución

El objetivo secundario de este estudio preliminar fue determinar un disolvente en el cuál no ocurriera la isomerización de itaco-perinona a citraco-perinona-2 (CP-2), al menos en el tiempo necesario para que IP pudiese reaccionar con distintos precursores de rutenio.

El estudio de estabilidad se efectuó disolviendo 20 mg de itaco-perinona en distintos disolventes deuterados y realizando la RMN ^1H inmediatamente después de preparar la muestra y a las 2, 5, 12 y 48 horas después.

El estudio de RMN ^1H llevado a cabo a temperatura ambiente, arrojó que la tasa de isomerización de itaco-perinona en disolventes orgánicos clorados es alta, pues en cloroformo, itaco-perinona se isomeriza completamente al isómero citraco-perinona-2 en 24 horas, mientras que en diclorometano dicho proceso ocurre en 5 horas.

Por otro lado, se encontró que en presencia de alcoholes como metanol y etanol, después de 5 horas, itaco-perinona se transforma a varios productos entre los

cuáles se identificó una cantidad mínima de citraco-perinona-2, mientras que el resto de los productos no fueron identificados.

El estudio de estabilidad en acetonitrilo mostró que IP es estable a temperatura ambiente en dicho disolvente, pues no se observó formación del isómero CP-2 o de otro producto aún después de 2 días. Sin embargo, IP se isomeriza completamente a CP-2 en cuestión de 2 horas al cuando la disolución de IP en acetonitrilo es calentada a 50°C.

Con base en lo anterior, se decidió que las mejores condiciones de reacción implicaban el uso de acetonitrilo a temperatura ambiente.

6.1.2 Estabilidad de itaco-perinona en silica y alúmina

Puesto que existen reportes anteriores de la transformación de itaco-perinona en presencia de gel de dióxido de silicio u óxido de aluminio, a citraco-perinona-2 y otros compuestos no identificados, se estudió la estabilidad de IP en presencia de silica y alúmina con el objetivo de decidir la fase estacionaria a utilizar en la cromatografía en columna a emplear para purificar los productos obtenidos en las reacciones de IP con distintos precursores de rutenio.

El estudio reveló que al eluir itaco-perinona a través de una columna empacada de alúmina usando diclorometano como fase móvil, no se recupera IP, si no que se obtiene en un 80% a su isómero citraco-perinona-2 y, al eluir la fracción remanente en la columna con una mezcla de diclorometano-acetonitrilo (95:5), se obtiene en un 20% respecto a la cantidad de IP inicial, un producto no reportado en la literatura el cuál después de ser caracterizado se identificó como al **compuesto** 9-((9-metil-10-oxo-9,10-dihidro-8H-pirrolo[1,2-a]perimidin-9-il)metil)-10H-pirrolo[1,2-a]perimidin-10-ona, abreviado como **DHPPm (figura 16)**.

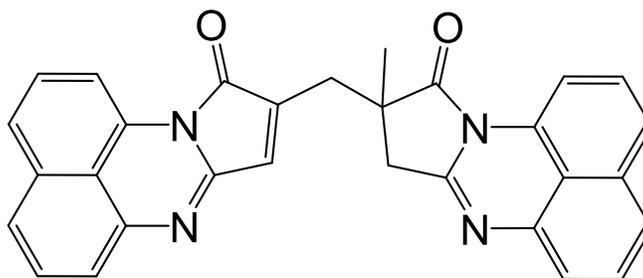


Figura 16. DHPPm, producto de la dimerización de itaco-perinona en presencia de alúmina o sílica.

Por otro lado, al eluir itaco-perinona a través de una columna empacada de sílica usando diclorometano como fase móvil, se recuperó, respecto a la cantidad inicial de IP, un 40%, mientras que el resto correspondía a DHPPm y a CP-2 en una proporción 1:5.

Adicionalmente, con el objetivo de entender el mecanismo de formación de DHPPm, se colocó a la especie citraco-perinona-2 en alúmina y se eluyó con diclorometano. La única fracción aislada fue la correspondiente a la especie CP-2, por lo que se concluyó que la formación de DHPPm ocurre exclusivamente a partir de IP.

6.1.2.1 Caracterización de DHPPm

IR

Se caracterizó a DHPPm mediante la técnica de IR (ATR) y el espectro resultante concuerda en su totalidad con lo esperado.

Por un lado, la presencia de bandas de alta intensidad a 1705 cm^{-1} (estiramiento C=O), 1655 cm^{-1} (estiramiento C=N), 1600 cm^{-1} (estiramiento C=N), 1414 cm^{-1} (estiramiento C-N) y 1405 cm^{-1} (estiramiento C-N), confirman la presencia de 2 anillos de tipo pirroloperimidina en DHPPm. Adicionalmente, se observan bandas de baja intensidad a 2956 cm^{-1} y 2916 cm^{-1} correspondientes a los estiramientos C-H de los grupos metilo y $-\text{CH}_2-$ de DHPPm. Además, a 3061 cm^{-1} se observa una banda de banda intensidad correspondiente al estiramiento $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ y que confirma la presencia de una doble ligadura en uno de los anillos tipo perinona de DHPPm.

RMN

El compuesto DHPPm fue caracterizado usando la técnica de RMN. Para efectuar dicho análisis, se solubilizaron 20 mg de DHPPm en CDCl_3 y posteriormente en un equipo de 400 MHz se adquirieron los espectros de RMN ^1H y RMN ^{13}C , así como los espectros resultantes de los experimentos de DEPT-135, HSQC, HMBC y COSY.

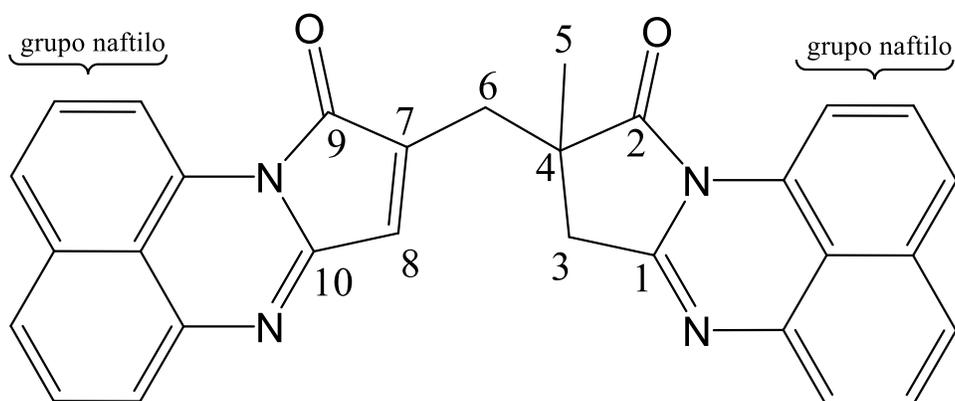


Figura 17. Numeración utilizada en la asignación de señales de los espectros de RMN ^1H y RMN ^{13}C de DHPPm.

RMN ^1H

Tabla 1. Señales del espectro de RMN ^1H de DHPPm

δ (ppm)	Multiplicidad	$J_{\text{H-H}}$ (Hz)	Integración	H asignado
1.53	s	-----	3H	H5
2.76	d	18.1	1H	H3
3.06	dd	4.1, 1.2	2H	H6
3.15	d	18.1	1H	H3
6.99	dd	7.2, 1.1	1H	Hnaftilo
7.06	t	1.2	1H	H8
7.36	m	-----	7H	Hnaftilo
7.49	dd	8.4, 1.2	1H	Hnaftilo
7.58	dd	8.3, 1.3	1H	Hnaftilo
8.25	dd	7.6, 1.1	2H	Hnaftilo

En el espectro de RMN ^1H de DHPPm se observan señales correspondientes a 20 protones, congruentes con la especie postulada en la **figura 17**, la cual proviene de la dimerización de 2 moléculas de IP.

Como es de esperarse, se observan señales correspondientes a 12 protones en la zona aromática, pertenecientes a los 12 hidrógenos de los grupos naftilo de DHPPm.

En la zona alifática se puede encontrar una señal de multiplicidad singulete a 1.56 ppm que integra para 3 protones, correspondiente al grupo metilo de DHPPm, así como una señal de multiplicidad doble de dobles a 3.06 ppm que integra para 2 protones y que, con base en los experimentos de COSY, HSQC Y HMBC se puede asignar a los hidrógenos enlazados al carbono que une a los 2 anillos tipo perinona (C6 de la **figura 17**). Además, a 2.76 ppm y 3.15 ppm se pueden encontrar señales que integran para un protón cada una y que poseen la misma constante de acoplamiento J_{H-H} (18.1 MHz). Tal como se observa en el experimento HSQC, los hidrógenos correspondientes a estas señales están enlazados al carbono del grupo metileno que forma parte de uno de los ciclos de DHPPm (C3 de la **figura 17**). A pesar de que dichos hidrógenos están enlazados al mismo carbono, esta separación significativa de las señales es de esperarse debido a la naturaleza diasterotópica de dichos hidrógenos. Aunque los hidrógenos enlazados al C6 y al C3 poseen un carácter diasterotópico, puesto que el ambiente electrónico que rodea a los hidrógenos enlazados a C3 es muy diferente, la separación entre estas señales es significativamente más grande que aquella separación de los hidrógenos enlazados al C6, en donde el ambiente electrónico es similar para ambos hidrógenos.

Por otro lado, a 7.06 ppm se puede observar una señal de multiplicidad triplete que integra para un protón y que, con base en los experimentos bidimensionales de RMN, se puede asignar al hidrógeno enlazado al C8 de la **figura 17**. El experimento COSY demuestra que la multiplicidad triplete de esta señal se debe a un acoplamiento de largo alcance (4 enlaces de distancia) entre el hidrógeno asignable a dicha señal y los 2 hidrógenos enlazados al C6.

RMN ¹³C

Tabla 2. Señales del espectro de RMN ¹³C de DHPPm

δ (ppm)	C asignado
25.45	C5
32.91	C6
38.16	C3
44.12	C4
131.13	C8
139.77	C7
150.95	C10
154.75	C1
166.77	C9
177.78	C2
109.75, 117.90, 118.89, 119.96, 122.91, 123.69, 124.03, 124.11, 127.10, 127.35, 127.95, 128.06, 128.21, 131.00, 131.72, 133.84, 134.36, 139.25, 139.46,	Cnaftilo

El espectro de RMN ¹³C muestra todas las señales esperadas para DHPPm. Con base en el experimento HSQC, la señal a 25.45 ppm corresponde al carbono del grupo metilo, mientras que la señal a 38.16 ppm corresponde al carbono del grupo metileno que forma parte de uno de los anillos de DHPPm (C3 de la **figura 18**) y la señal a 32.91 corresponde al otro grupo metileno (C6 de la **figura 17**). Por otro lado, el experimento DEPT 135 en conjunto con la RMN ¹³C, demuestran la existencia de un carbono cuaternario alifático, cuya señal asociada aparece a 44.12 ppm y corresponde al C4.

Adicionalmente, el experimento HSQC demuestra que el carbono asociado a la señal a 131.13 ppm corresponde al C8 de DHPPm. Con base en el experimento HMBC (el cual muestra acoplamiento de largo alcance C-H), se pueden asignar las señales correspondientes a los 2 carbonos de los grupos carbonilo de DHPPm,

pues se espera que el acoplamiento entre H8 solo se dé con el C9 y no con el C2. Realizando análisis similares, se asignaron las señales de la **tabla 2**.

Difracción de rayos X

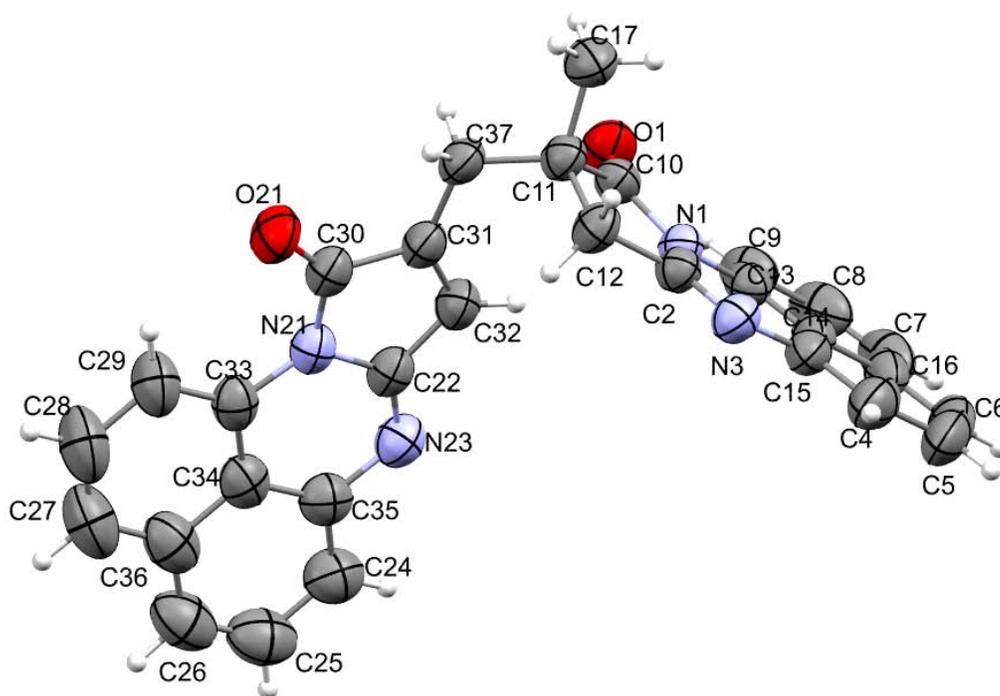


Figura 18. Diagrama ORTEP de DHPPm dibujado a un nivel de 50% de probabilidad.

Tabla 3. Distancias de enlaces relevantes.

Enlace	Distancia (Å)
C(31) - C(37)	1.490(2)
C(11) - C(37)	1.532(2)
C(11) - C(17)	1.531(2)
C(31) - C(32)	1.341(2)
C(11) - C(12)	1.541(2)
C(30) - O(21)	1.211(2)
C(10) - O(1)	1.202(2)

Átomos	Ángulo(°)
C(31) – C(32) - C(37)	133.0(1)
C(37) - C(11) - C(17)	109.41(1)
C(30) - C(31) - C(32)	107.20(1)
C(10) – C(11) – C(12)	103.42(1)
C(30) – C(31) – C(37)	119.70(1)

Tabla 4. Ángulos de enlace relevantes

Los cristales de DHPPm se obtuvieron añadiendo una capa de hexano a una disolución concentrada del compuesto en diclorometano; la difusión del hexano hacia el diclorometano permitió la formación de cristales después de 2 días.

El diagrama ORTEP de DHPPm confirma la estructura postulada en la **figura 16**.

DHPPm cristaliza en un sistema ortorrómbico. Es interesante notar que los 2 fragmentos provenientes de itaco-perinona se encuentran en una disposición prácticamente paralela uno respecto al otro (ángulo entre los planos de cada anillo de 83.68°).

En la **tabla 3**, se muestran distancias de enlace relevantes de DHPPm. En estas, se puede apreciar la presencia de una doble ligadura *endo* a uno de los anillos heterocíclicos del compuesto, mientras que en el otro anillo dicha doble ligadura no se observa tal como evidencia la distancia de enlace C(11)-C(10) de 1.541 Å (longitud típica de un enlace C-C sencillo) y la distancia de enlace C(31)-C(32) de 1.341 Å (longitud típica de un enlace C-C doble). Adicionalmente, los ángulos de enlace reportados en la **tabla 4** confirman las hibridaciones propuestas para los átomos.

Tabla 5. Parámetros cristalográficos

Fórmula empírica	C ₃₀ H ₂₀ N ₂ O
Masa molar	468.50
Temperatura	298 K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbca
Dimensiones de la celda unitaria	a=9.1427(5) Å α=90° b=21.3859(11) Å β=90° c=26.4965(14) Å γ=90°
Volumen	5180.7(5) Å ³
Z	8
Densidad (calculada)	1.201 g/cm ³
Coefficiente de absorción	0.077 mm ⁻¹
F (000)	1952.0
Rango θ de colección de datos	2.103° a 30.099°
Rango de índices	-12<h<12, -30<k<30, -37<l<37
Reflexiones colectadas	4018
Reflexiones independientes	7572
Corrección de absorción	Semiempírico
Índices R	R1=0.0545, wR2=0.1639

6.1.2.2 Mecanismo propuesto de formación de citraco-perinona-2 y de DHPPm en silica y alúmina

La dimerización y oligomerización de moléculas conteniendo una doble ligadura C=C en presencia de silica o alúmina ha sido reportada por diversos grupos de investigación. Por ejemplo, la oligomerización de 1-hexeno reportada por Johan A. Martens et al. [30], así como la dimerización de propileno reportada por Uchida Heroshi et al. [31].

La estructura de la alúmina y de la silica se caracteriza por poseer grupos OH puentes (**figura 19**), los cuáles son capaces de actuar como ácidos de Brönsted y por ende es de esperarse que sustancias básicas se protonen en presencia de estas 2 fases estacionarias comúnmente usadas en purificaciones por cromatografía en columna. A diferencia de los protones solvatados, los cuáles se mueven libremente en disolución, los protones en sólidos ácidos son estabilizados en la superficie del material y por lo tanto, se ha observado que los procesos que involucran la protonación de moléculas por alúmina o silica, ocurren exclusivamente en esta zona [31].

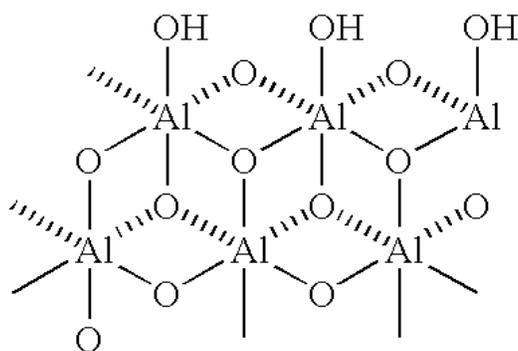
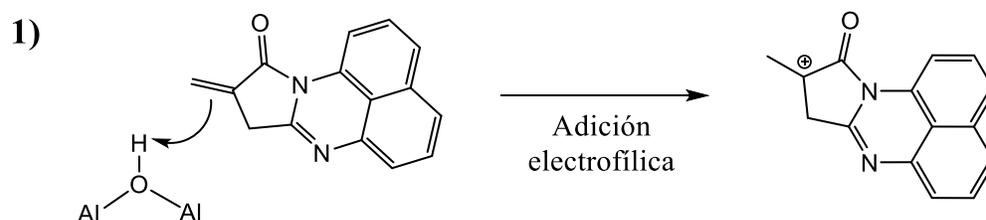


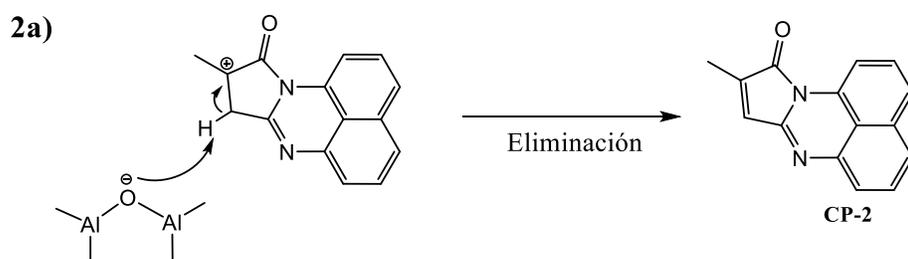
Figura 19. Representación de la red de óxido de aluminio (alúmina). Los grupos OH de la alúmina son capaces de actuar como ácidos de Brönsted.

Con base en lo anterior, es factible proponer que el primer paso del mecanismo de reacción es la adición electrofílica de un protón de la alúmina (o gel de sílice) a la doble ligadura de IP y la consecuente formación de un carbocatión terciario (**esquema 12**). Es preciso mencionar que la adición electrofílica de un protón a la doble ligadura C=C, ocurre selectivamente en el carbono menos sustituido de itaco-perinona debido a la mayor estabilidad de los carbocationes terciarios respecto al carbocatión primario que se formaría en caso de protonarse el carbono más sustituido.



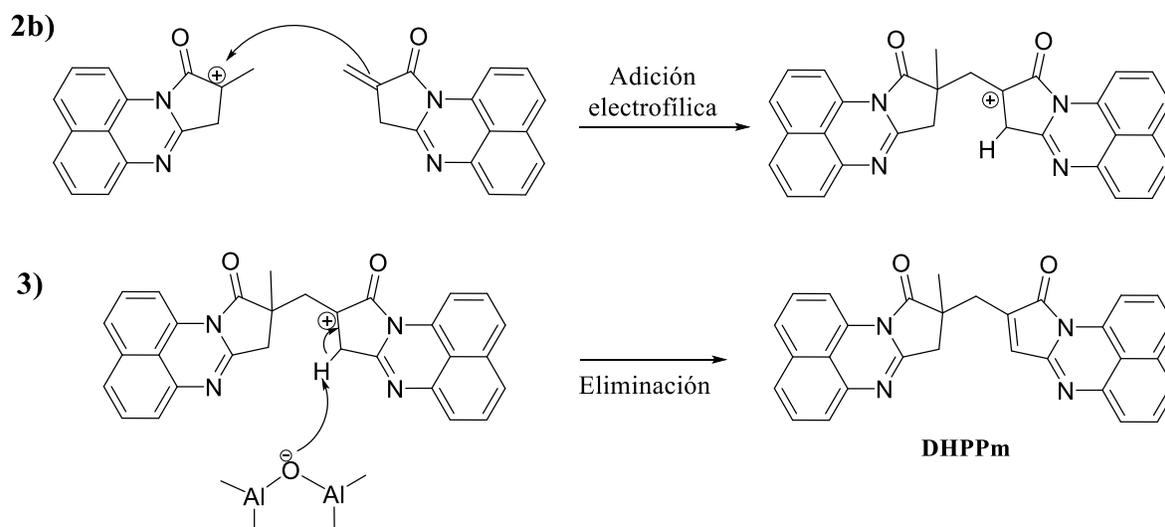
Esquema 12. Primer paso del mecanismo propuesto de la formación de CP-2 y de DHPPm en presencia de alúmina o gel de sílice.

Posteriormente, la reacción de eliminación de uno de los hidrógenos α al carbocatión, forma el isómero citraco-perinona-2 (inciso **2a**, **esquema 13**), mientras que la adición electrofílica del carbocatión formado a otra molécula de IP, forma a DHPPm después de una posterior reacción de eliminación (incisos **2b** y **3**, **esquema 14**).



Esquema 13.

Segundo paso del mecanismo propuesto de la formación de CP-2.



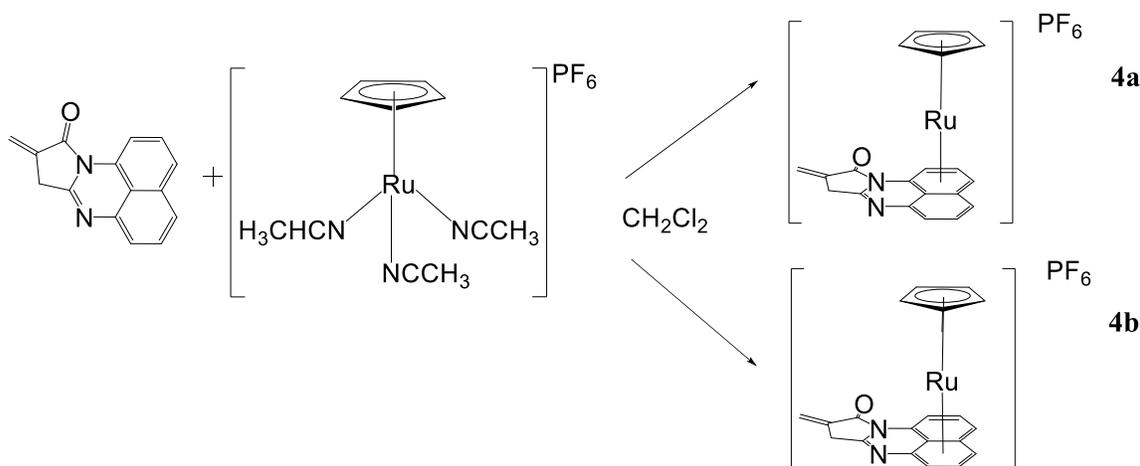
Esquema 14. Segundo paso del mecanismo propuesto de la formación del DHPPm

Como es de esperarse, la reacción de eliminación del carbocatión terciario formado al protonarse IP y la consecuente formación de citraco-perinona-2, es cinéticamente más favorecida que la adición electrofílica de dicho carbocatión a la doble ligadura de otra molécula de IP; lo anterior mencionado se traduce en una mayor producción de CP-2 que de DHPPm. Cabe destacar que el mecanismo propuesto explica con efectividad el por qué DHPPm solo puede ser formado a partir de IP y no de CP-2.

6.2 Reactividad de itaco-perinona frente a precursores metálicos de rutenio(II)

6.2.1 Reactividad de itaco-perinona con $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NCCH}_3)_3]\text{PF}_6$

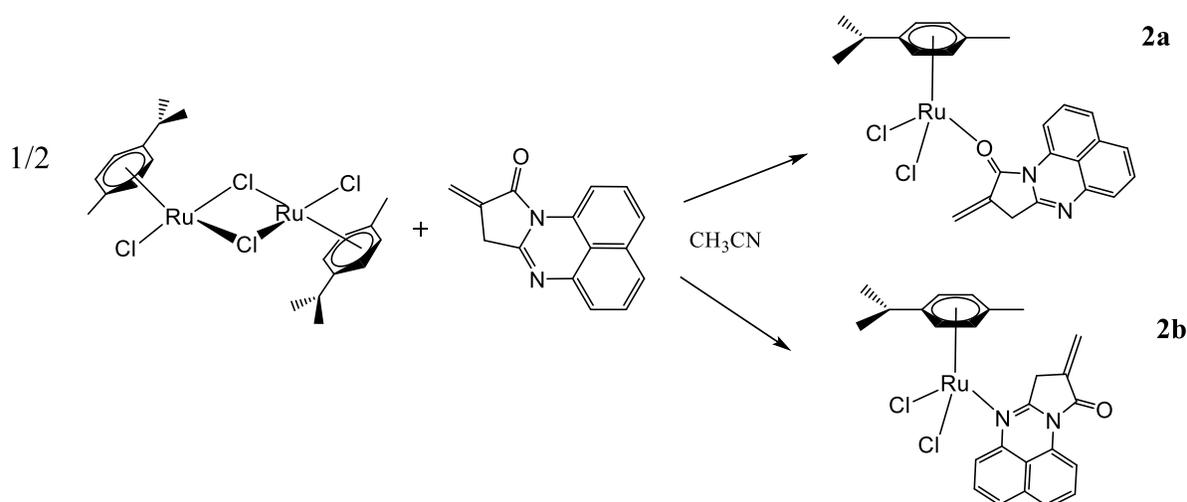
Debido a la labilidad de los ligantes acetonitrilo en el precursor metálico $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NCCH}_3)_3]\text{PF}_6$, la obtención de complejos metálicos de tipo sándwich $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-areno})]\text{PF}_6$ puede ser llevada a cabo fácilmente incluso a temperatura ambiente al agregar un exceso del correspondiente areno [32]. Con base en lo anterior, se propuso que la reacción entre IP y el precursor arenófilo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NCCH}_3)_3]\text{PF}_6$ produciría alguna de las especies **4a** y **4b** del **esquema 15**. La reacción entre dicho precursor metálico con IP no produjo algún complejo organometálico usando diclorometano o acetonitrilo como disolvente y solo se observó al final de la reacción, la isomerización de IP a CP-2 al usar diclorometano. La imposibilidad de generar un complejo areno de rutenio, se atribuye al alto grado de deslocalización de la nube de electrones π , pues tan solo el fragmento perimidinil de IP posee un número de Hückel $n = 3$, lo cual imposibilita la interacción de dichos electrones con los orbitales d del rutenio.



Esquema 15. Especies hipotéticas resultantes de la reacción entre itaco-perinona y $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NCCH}_3)_3]\text{PF}_6$

6.2.2. Reactividad de itaco-perinona frente al precursor metálico $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$.

Debido a la imposibilidad de generar un compuesto tipo sandwich $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-itaco-perinona})]\text{PF}_6$, se decidió intentar la complejación de itaco-perinona por medio de uno de sus heteroátomos. Dada la facilidad de romper el enlace $\mu\text{-Cl}$ con rutenio en el dímico $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$, originalmente se tuvo la hipótesis de que la reacción entre itaco-perinona y dicho precursor metálico en presencia de acetonitrilo produciría algún compuesto de la forma $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\eta^1\text{-itaco-perinona})]$, en donde el átomo formador del enlace σ entre IP y rutenio, sería uno de los heteroátomos del itaco-perinona (**esquema 16**).



Esquema 16. Especies postuladas resultantes de la reacción entre $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ e itaco-perinona.

Sin embargo, el espectro de RMN ^1H del crudo de la reacción descrita, demostró que incluso después de 24 horas de reacción, solo se observa la presencia de las materias primas y de CP-2. Cabe destacar que, tal como se demostró en el estudio de estabilidad de IP, ésta no sufre algún tipo de transformación en presencia de

acetonitrilo a temperatura ambiente después de 72 horas, por lo que la isomerización de IP a CP-2 se adjudica al precursor metálico $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$.

El uso de diclorometano o acetona como disolventes en la reacción entre IP y $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ no indujo a la formación de algún producto y solo se observó la isomerización total de itaco-perinona a citraco-perinona-2. Adicionalmente, la reacción entre itaco-perinona y $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ a reflujo de acetonitrilo por 18 horas solo provocó la isomerización total de IP a CP-2.

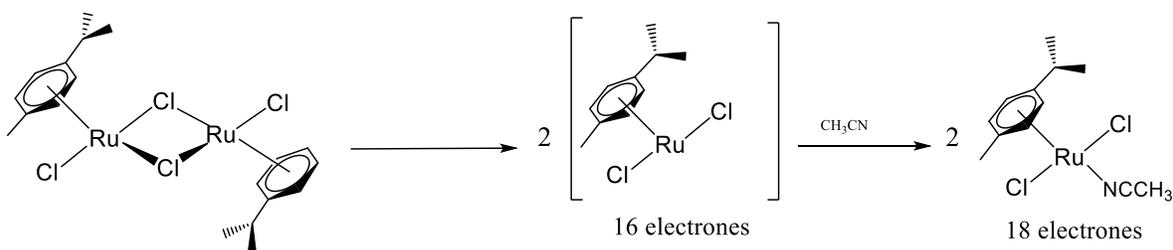
6.2.2.1 Mecanismo de isomerización de itaco-perinona promovida por el precursor metálico $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$.

Diversos complejos de rutenio(II), entre los cuales destaca el catalizador de Grubbs de segunda generación [33], han demostrado ser catalizadores eficientes de la isomerización de alquenos. La isomerización de alquenos promovida por metales de transición, generalmente ocurre mediante un mecanismo de inserción-eliminación, en donde ya se cuenta desde un inicio con un hidruro metálico y por lo tanto se le considera como un mecanismo intermolecular [34].

Por otro lado, un mecanismo π -alílico involucra a un metal que no contiene a un hidruro y que contiene 2 sitios de coordinación vacantes. En el mecanismo π -alílico, una olefina se coordina al metal y se lleva a cabo una adición oxidante del fragmento C-H alílico para formar un intermediario π -alil metal hidruro. La posterior transferencia del hidruro a la posición terminal de la α -olefina mediante una eliminación reductora, produce la olefina isomerizada. Debido a que la generación del hidruro metálico se da a partir de la olefina, dicho mecanismo se considera intramolecular [35].

Con base en lo mencionado, se espera que la isomerización de IP se lleve a cabo mediante un mecanismo π -alílico, pues el precursor metálico $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})]_2$ no contiene un hidruro inicialmente.

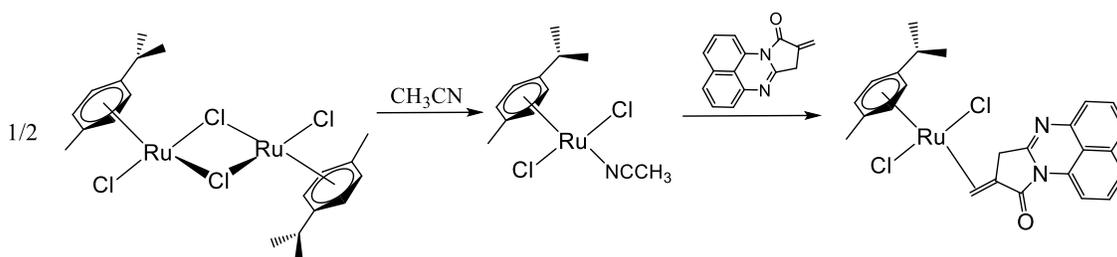
Por otro lado, anteriormente, se ha reportado que los dímeros de tipo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})]_2$ pueden disociarse fácilmente en disolventes coordinantes (e.g. acetonitrilo, DMSO) capaces de estabilizar a la especie de 16 electrones formada en el rompimiento del cloruro puente de $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})]_2$ (**esquema 17**). Es preciso mencionar que en el caso de disolventes no coordinantes como cloroformo o diclorometano, la disociación solo ocurre en presencia de otro compuesto capaz de coordinarse a la especie de 16 electrones formada en la disociación de $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})]_2$ (e.g. en presencia de fosfinas) [28].



Esquema 17. Disociación de $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ en presencia de acetonitrilo. La disociación de los complejos del tipo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})]_2$ solo puede ocurrir en presencia de compuestos capaces de estabilizar a la especie intermedia de 16 electrones, $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})]$.

Con base en lo anterior, es lógico suponer que el primer paso del mecanismo de isomerización de IP, es la sustitución disociativa del cloruro puente del complejo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ por IP, es decir, la disociación del dímero $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})]_2$ y la posterior formación de un complejo de la forma $[\text{RuCl}_2(\eta^2\text{-itaco-perinona})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]$ con la doble ligadura como el fragmento donador de IP (**esquema 18**).

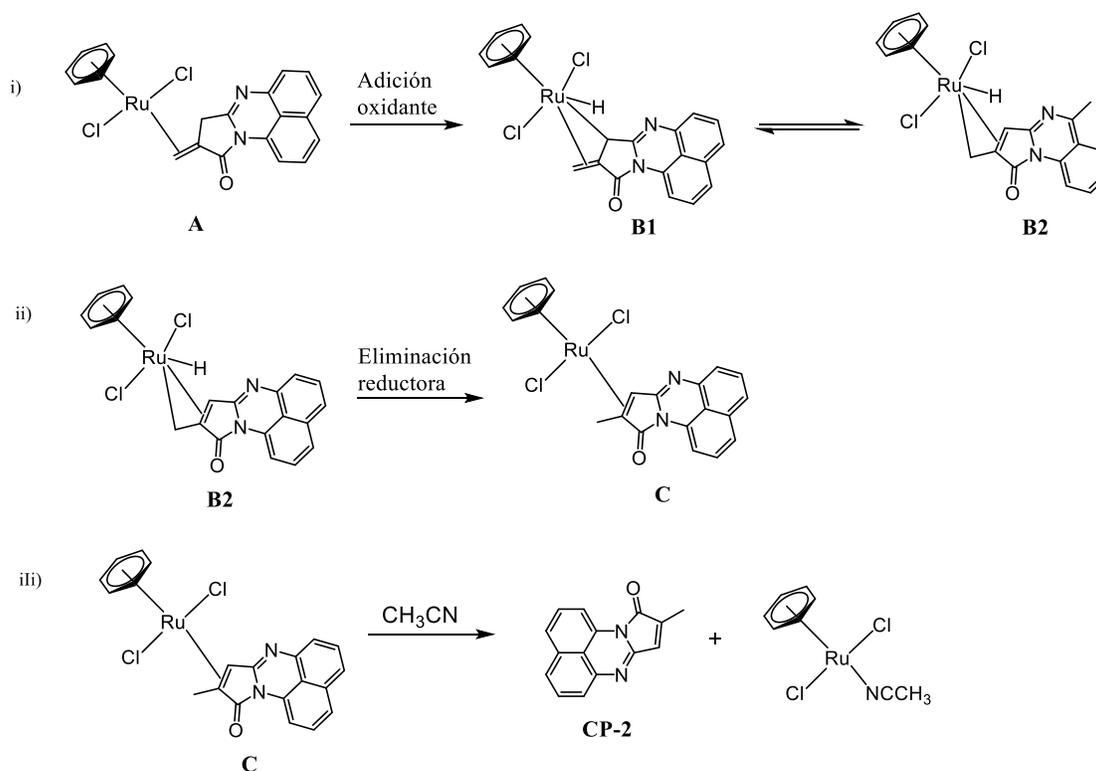
1) Sustitución de ligante por mecanismo disociativo



Esquema 18. Primer paso del mecanismo propuesto para la isomerización de IP a CP-2 en presencia del precursor metálico $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$

Posteriormente, se espera que la adición oxidante del fragmento C-H alílico de IP, genere un intermediario π -alil hidruro de rutenio(IV), el cuál después de una eliminación reductora genera a la especie CP-2 (**esquema 19**).

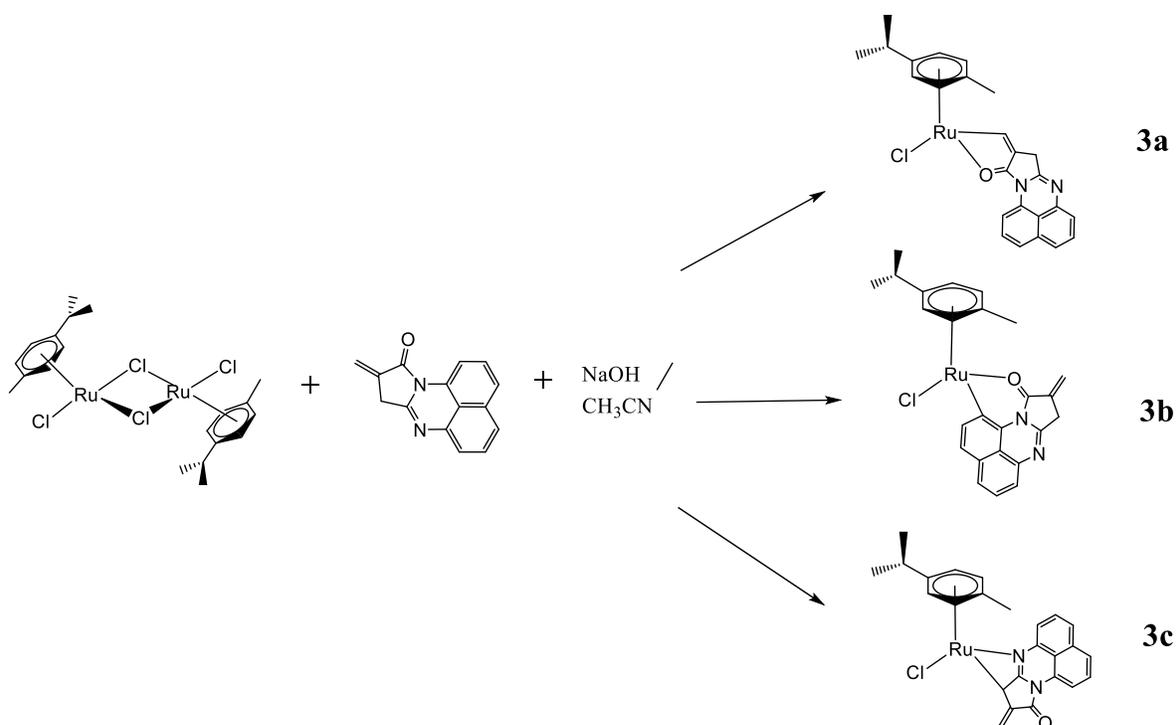
2) Adición-eliminación



Esquema 19. Mecanismo propuesto para la isomerización de IP a CP-2 en presencia del precursor $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$

6.2.2.3. Reactividad de itaco-perinona frente al precursor metálico $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ en presencia de hidróxido de sodio

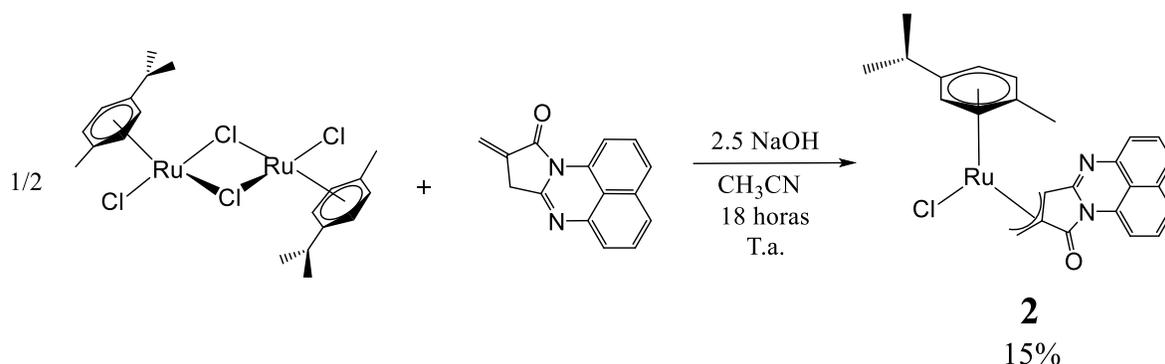
Debido a que los intentos previos para generar un complejo de rutenio usando como ligante a IP no fueron exitosos, se decidió efectuar la reacción de IP con el precursor $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ adicionando 2.5 equivalentes de la base fuerte hidróxido de sodio con la intención de generar un complejo ciclometalado. Puesto que itaco-perinona posee más de un sitio potencial para la formación de una especie ciclometalada, no se tenía una hipótesis clara sobre la especie que se formaría al efectuar la reacción. Las especies **3a**, **3b** y **3c** del **esquema 20** se postularon inicialmente como posibles productos de reacción.



Esquema 20. Especies postuladas resultantes de la reacción entre $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ e itaco-perinona en presencia de una base fuerte.

La reacción entre itaco-perinona y $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ en presencia de hidróxido de sodio y acetonitrilo como disolvente no produjo ninguna de las especies

predichas **3a**, **3b** o **3c**, si no que generó la especie alílica **2** (esquema 21) en un rendimiento de 15% después de 18 horas de reacción a temperatura ambiente.



Esquema 21. Síntesis del complejo alílico **2**.

Cabe destacar que a pesar de que la estructura del complejo alílico **2** sugiere fuertemente que éste puede ser formado a partir de itaco-perinona o de su isómero, citraco-perinona-2, el hecho de que el rendimiento no fue significativamente diferente cuando el tiempo de reacción fue de 8 horas o 18 horas (rendimiento de 13% y 15% respectivamente), fue un indicio claro de que el complejo alílico **2** solo puede ser formado a partir de IP, pues al cabo de 8 horas, la RMN ^1H en CDCl_3 del crudo de reacción demostró que una parte de itaco-perinona no reaccionante se había isomerizado y después de 18 horas dicha isomerización fue total. Para demostrar esta hipótesis, se efectuó la reacción de CP-2 y $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ bajo las mismas condiciones y como era de esperarse, no se obtuvo ningún producto aún después de 18 horas, lo cual confirmó la hipótesis anterior.

6.2.3.1 Caracterización del compuesto 2, [RuCl(η^6 -*p*-cimeno)(η^3 -C₁₅H₉N₂O)]

Espectroscopía IR

El espectro de infrarrojo del complejo **2** presenta las bandas esperadas para dicho compuesto. A 2960 cm⁻¹ se observa una banda estrecha correspondiente al estiramiento del enlace C-H de los grupos CH₃ de los sustituyentes isopropilo y metilo del ligante *p*-cimeno.

Por otra parte, la presencia de un anillo del tipo pirroloperimidina es confirmada por la presencia de una banda de alta intensidad a 1721 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento del grupo carbonilo, y también es confirmada por las bandas a 1629 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento C=N, así como por una banda intensa a 1401 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento C-N.

RMN Se realizó el análisis de RMN ¹H y RMN ¹³C del **compuesto 2**. Dicho análisis se efectuó disolviendo 10 mg del compuesto en CDCl₃ y posteriormente, los espectros de RMN fueron adquiridos en un equipo de 300 MHz.

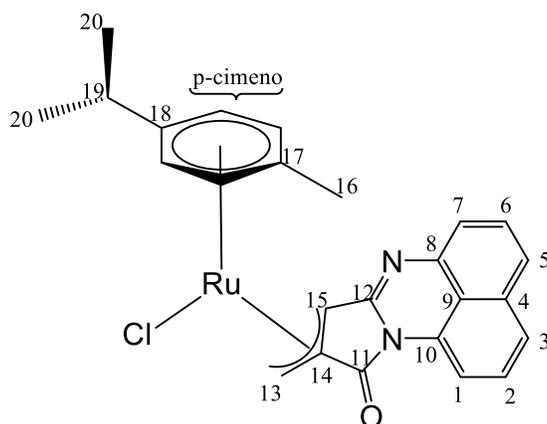


Figura 20. Numeración utilizada en la asignación de señales de la RMN ¹H y RMN ¹³C del **compuesto 2**.

RMN ¹H

Tabla 6. Señales del espectro de RMN ¹H del compuesto 2

δ (ppm)	Multiplicidad	J_{H-H} (Hz)	Integración	H asignado
1.37	t	6.4	6H	H20
2.22	s	-----	3H	H16
2.88	m	6.9	1H	H19
3.11	---	-----	1H	Halílico
4.44	---	-----	1H	Halílico
4.81	---	-----	1H	Halílico
4.49	dd	5.9, 1.3	1H	H <i>p</i> -cimeno
4.95	dd	5.9, 1.3	1H	
4.98	dd	5.9, 1.3	1H	
5.18	dd	5.9, 1.3	1H	
7.47	m	-----	6H	H1,H2,H3,H5,H6,H7
8.23	dd	7.7, 0.9	1H	H1

Donde Halílico corresponde a los hidrógenos H13 ó H15

El espectro de RMN ¹H del complejo alílico **2** concuerda en su totalidad con la estructura propuesta. Por un lado, se cuenta con los protones correspondientes al ligante *p*-cimeno, es decir, se encuentran los protones correspondientes al grupo isopropilo y metilo de dicho anillo, así como a los 4 protones unidos directamente a los carbonos sp² del fragmento aromático. Cabe destacar que en contraste a los hidrógenos del fragmento aromático del *p*-cimeno en el precursor metálico [RuCl₂(η^6 -*p*-cimeno)]₂, en el compuesto alílico **2** los 4 hidrógenos no son equivalentes entre sí. Lo anterior es un claro indicio de que el ligante *p*-cimeno del complejo alílico no presenta libre rotación, pues de lo contrario se presentarían 2 señales de multiplicidad doblete en lugar de las 4 señales de multiplicidad doble de dobles que se observan en el espectro de RMN ¹H.

Por otro lado, los 6 protones correspondientes al grupo naftilo en el ligante proveniente de itaco-perinona, se pueden encontrar en un desplazamiento similar al que estos aparecen en la especie itaco-perinona (entre 7.4 y 8.2 ppm).

Tal como era de esperarse, la formación del complejo alílico **2** se refleja en el espectro de RMN ^1H , por un lado, en la pérdida de uno de los 4 protones del fragmento heterocíclico de itaco-perinona, y por otro lado, en el desplazamiento de las 3 señales correspondientes a los hidrógenos del fragmento alílico, los cuáles se encuentran entre 3.11 y 4.81 ppm, desplazamientos usuales de los protones alílicos de carbonos unidos a metales.

RMN ^{13}C

Tabla 7. Señales del espectro de RMN ^{13}C del compuesto 2

δ (ppm)	C asignado
18.31	C16
23.11	C20
23.94, 53.00, 63.11	Calílicos (C13, C14, C15)
31.87	C19
85.22, 86.98, 88.21, 89.30	<i>Cp</i> -cimeno
89.64	C17
106.94	C18
109.31, 118.39, 120.82, 123.32, 124.34, 127.66, 128.86, 131.18, 134.42, 140.14	Cnaftilo (C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10)
157.48	C12
169.98	C11

En el espectro de RMN ^{13}C pueden ser encontradas todas las señales correspondientes al ligante *p*-cimeno, así como las señales del ligante proveniente de itaco-perinona. Como es de esperarse, la variación en el desplazamiento de las señales del grupo naftilo del ligante tipo perinona es mínimo y estas pueden ser asignadas con facilidad a partir del espectro de RMN ^{13}C de itaco-perinona. La asignación de las señales correspondientes a los carbonos del fragmento alílico, no es difícil de elucidar debido a que, a pesar de estar relativamente cerca de las señales correspondientes al grupo isopropilo y metilo del *p*-cimeno, estas últimas pueden ser asignadas a partir del espectro de RMN ^{13}C de $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cimeno})]_2$ y por lo tanto las 3 señales a 23.94 ppm, 53.00 ppm y 63.11 ppm son por descarte, las correspondientes al fragmento alílico. Cabe mencionar que el desplazamiento a un campo alto de estas 3 señales es una prueba contundente de la presencia del fragmento alílico en el complejo **2**.

Difracción de rayos X de monocristal

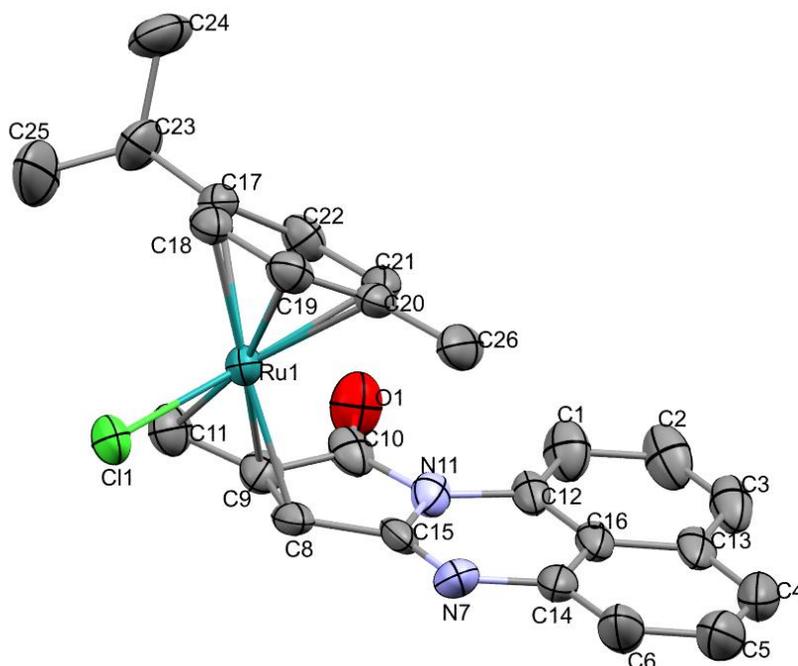


Figura 21. Diagrama ORTEP del compuesto **2** dibujado a un nivel de 50% de probabilidad. Los hidrógenos se omiten por claridad.

Tabla 8. Distancias de enlaces relevantes.

Enlace	Distancia (Å)
Ru(1) - Cl(1)	2.405(2)
Ru(1) - C(*)	1.718
Ru(1) - C(8)	2.20(1)
Ru(1) - C(9)	2.136(9)
Ru(1) - C(11)	2.191(7)
C(9) - C(11)	1.37(1)
C(8) - C(9)	1.43(1)

Donde C(*) denota el centroide del anillo definido por C17-C18-C19-C20-C21-C22

Tabla 9. Ángulos de enlace relevantes

Átomos	Ángulo(°)
C(8) - Ru(1) - Cl(1)	84.9(2)
C(9) - Ru(1) - Cl(1)	100.0(2)
C(11) - Ru(1) - Cl(1)	84.2(2)
C(8) - Ru(1) - C(*)	138.69
C(9) - Ru(1) - Cl(*)	135.47
C(11) - Ru(1) - C(*)	135.65
C(8) - C(9) - C(11)	124.4(8)

Donde C(*) denota el centroide del anillo definido por C17-C18-C19-C20-C21-C22

Los cristales del complejo **2** fueron obtenidos preparando una disolución concentrada del compuesto en diclorometano y posteriormente, añadiendo una capa de hexano. La difusión del hexano a la disolución del complejo **2** provocó la formación de cristales después de 2 días.

El diagrama ORTEP del compuesto **2** confirma la estructura propuesta. Como es de esperarse, el sustituyente metilo del ligante *p*-cimeno se encuentra dirigido hacia el mismo lado que el ligante proveniente de itaco-perinona, pues el sustituyente isopropilo es lo suficientemente voluminoso para ejercer un impedimento estérico

considerable (**figura 22**). El espectro de RMN ^1H confirma que la orientación del ligante *p*-cimeno en el complejo **2** no cambia en disolución.

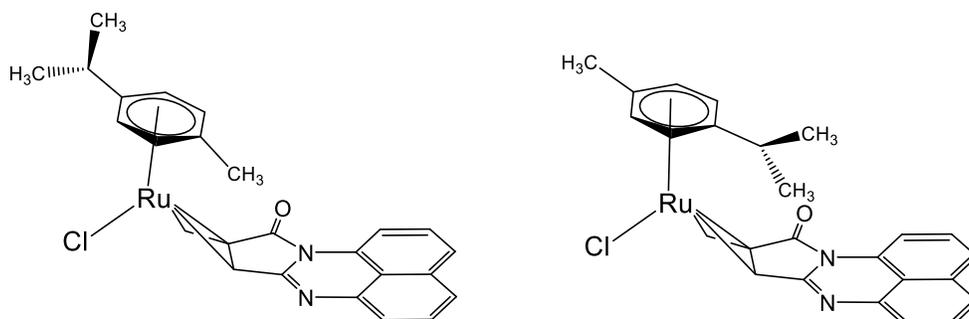


Figura 22. La estructura más favorecida es aquella donde el sustituyente metilo del ligante *p*-cimeno está dirigido al mismo lado que el fragmento alílico.

Tabla 10. Parámetros cristalográficos

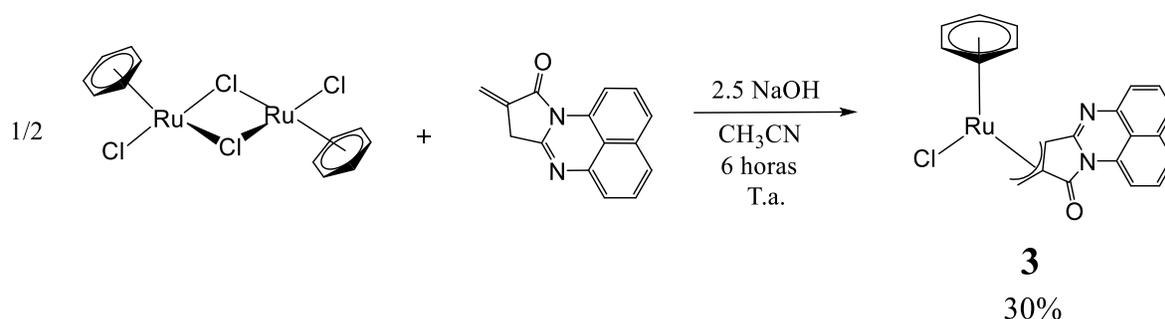
Fórmula empírica	C ₂₅ H ₂₃ CIN ₂ ORu
Masa molar	503.97
Temperatura	298 K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unitaria	a=8.5534(8) Å α=82.169 b=10.4481(11) Å β=80.330 c=12.8075(13) Å γ=70.368
Volumen	1058.78(19) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1.581 g/cm ³
Coefficiente de absorción	0.886 mm ⁻¹
F (000)	512.0
Rango θ de colección de datos	2.103° a 30.099°
Rango de índices	-12<h<12, -14<k<14, -18<l<18
Reflexiones colectadas	18119
Reflexiones independientes	29074
Corrección de absorción	Semiempírico
Índices R	R1=0.0921, wR2=0.1209

6.2.4 Reactividad de itaco-perinona frente al precursor metálico $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-benceno})]_2$.

Con la intención de comprobar la generalidad de la reacción anterior, se decidió evaluar la reactividad de itaco-perinona con $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-benceno})]_2$ en presencia de hidróxido de sodio bajo las mismas condiciones utilizadas para la síntesis del complejo **2** (temperatura ambiente, acetonitrilo como disolvente y 18 horas de reacción).

Al finalizar el tiempo de reacción no se identificó la presencia del complejo alílico esperado y en su lugar, solo pudo ser aislado un sólido negro el cual no pudo ser caracterizado debido a su nula solubilidad en acetonitrilo, cloroformo, acetona, agua e incluso DMSO.

Para evitar la formación del sólido negro, se decidió disminuir el tiempo de reacción a 6 horas. El complejo alílico **3** pudo ser aislado después de este tiempo en un rendimiento de 30% (**esquema 22**).



Esquema 22. Síntesis del complejo **3**.

El mayor rendimiento en la síntesis del complejo **3** es atribuido a que en el compuesto **2** el impedimento estérico del grupo isopropilo del ligante *p*-cimeno provoca un requerimiento especial de la geometría de itaco-perinona y el precursor metálico al momento de formarse el fragmento alílico, mientras que, en contraste,

este requerimiento geométrico no es necesario en el compuesto **3** debido a que no se presenta algún tipo de impedimento estérico entre el benceno e itaco-perinona.

6.2.4.1 Caracterización del complejo **3** [RuCl(η^3 -C₁₅H₉N₂O)(η^6 -C₆H₆)]

Espectroscopía IR

El espectro IR del complejo **3** concuerda en su totalidad con lo esperado. La ausencia de bandas alrededor de 2800-3200 cm⁻¹ indica que no hay presencia de grupos CH₂ o CH₃, tal como se debería observar al formarse el fragmento alílico. Por otra parte, la presencia de bandas de alta intensidad a 1700 cm⁻¹, 1634 cm⁻¹ y 1433 cm⁻¹ correspondientes a los estiramientos C=O, C=N y C-N respectivamente, confirman la presencia en el compuesto de un anillo de tipo pirroloperimidina.

RMN

Se realizó el análisis de RMN ¹H del complejo **3**. Dicho análisis se efectuó disolviendo 10 mg del compuesto en CDCl₃ y posteriormente, el espectro de RMN fue adquirido en un equipo de RMN de 300 MHz.

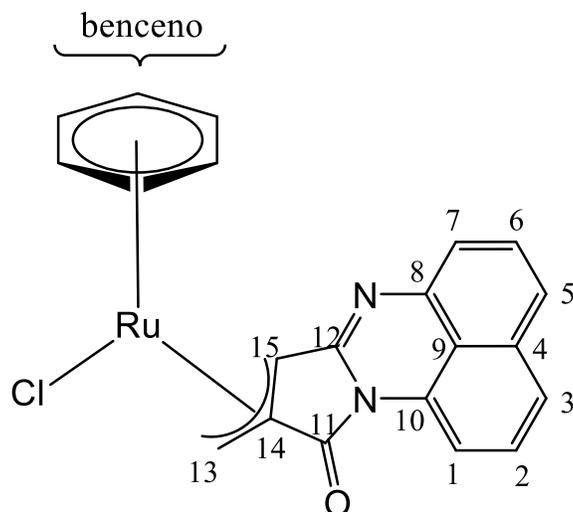


Figura 23. Numeración utilizada en la asignación de señales de la RMN ^1H del complejo **3**.

RMN ^1H

Tabla 11. Señales del espectro de RMN ^1H del compuesto **2**

δ (ppm)	Multiplicidad	$J_{\text{H-H}}$ (Hz)	Integración	H asignado
3.03	t	1.2	1H	Halílico
4.62	t	0.9	1H	Halílico
5.26	m	-----	1H	Halílico
5.51	s	-----	6H	Hbenceno
7.47	m	-----	6H	H1,H2,H3,H5,H6,H7
8.23	dd	7.7, 0.9	1H	H1

Donde Halílico corresponde a los hidrógenos H13 ó H15

El espectro de RMN ^1H del complejo **3** es congruente con la estructura análoga al complejo **2**. Al igual que en el caso del complejo alílico **2**, las señales correspondientes a los 6 hidrógenos del grupo naftilo del ligante proveniente del

anillo de itaco-perinona mantienen un desplazamiento similar al que poseen en la especie IP.

Por otro lado, tal como en el caso del complejo **2**, se presentan 3 señales correspondientes al fragmento alílico del ligante tipo perinona. El desplazamiento de una de estas señales es de 3.03 ppm, el cual es similar al de una de las señales del compuesto **2**, mientras que las 2 señales restantes se encuentran a un campo más bajo respecto a aquellas del compuesto **2** (figura 24).

Lo anterior es de esperarse debido a que los sustituyentes metilo e isopropilo del ligante *p*-cimeno aumentan su carácter σ -donador respecto al ligante benceno, por lo tanto existe una mayor retrodonación de los orbitales *d* del Ru al orbital π^* del fragmento alílico en la especie $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2\text{O})(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]$ que en la especie $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2\text{O})(\eta^6\text{-benceno})]$, lo que se traduce en una mayor densidad electrónica en el fragmento alílico del complejo **2** que del complejo **3**.

Por otro lado, se presenta una señal de multiplicidad singulete correspondiente a los 6 hidrógenos del benceno

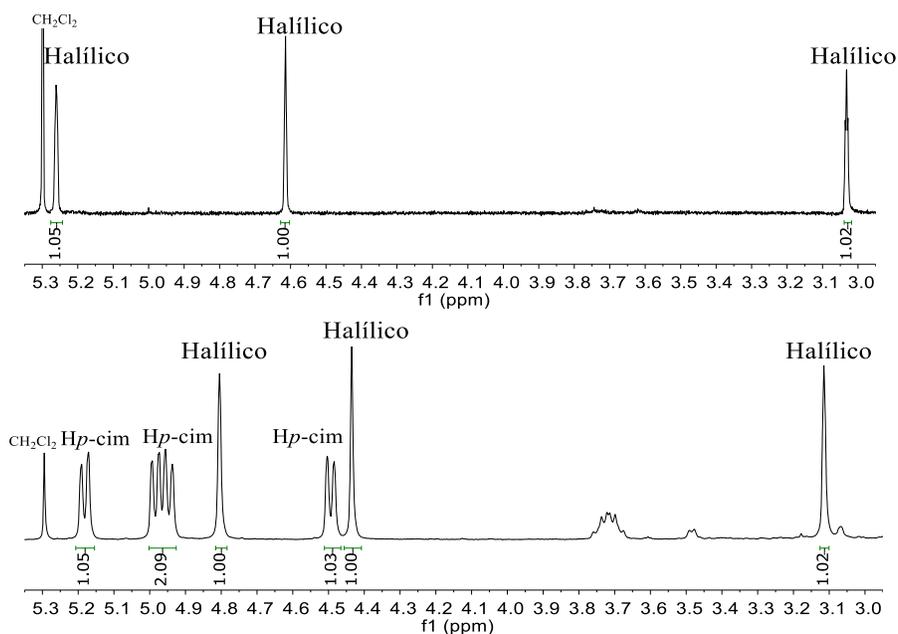


Figura 24. Ampliación de la zona de 5.3 ppm a 2.9 ppm de los espectros de RMN ^1H del compuesto **2** (abajo) y el compuesto **3** (arriba).

Difracción de rayos X de monocristal

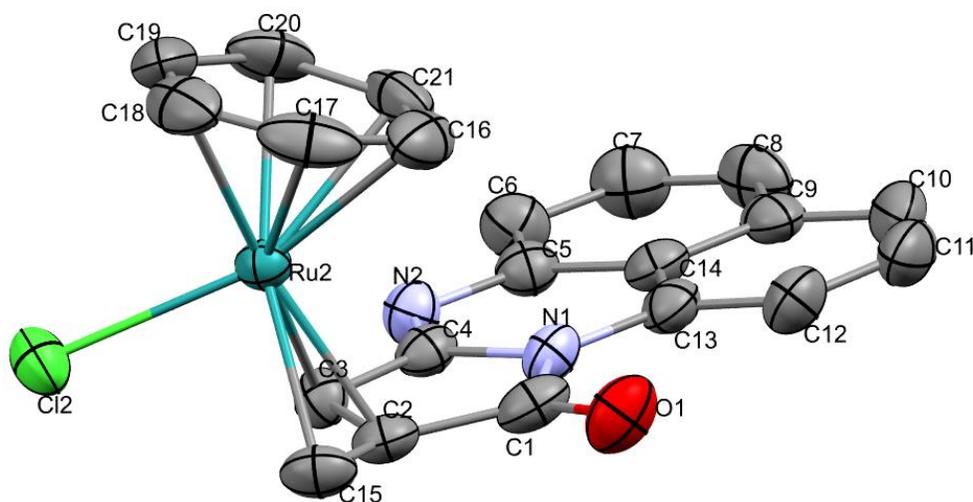


Figura 25. Diagrama ORTEP del compuesto **3** dibujado a un nivel de 50% de probabilidad. Los hidrógenos se omiten por claridad.

Tabla 12. Distancias de enlaces relevantes.

Enlace	Distancia (Å)
Ru(2) - Cl(2)	2.412(1)
Ru(2) - C(*)	1.716
Ru(2) - C(3)	2.218(5)
Ru(2) - C(2)	2.146(5)
Ru(2) - C(15)	2.215(6)
C(3) - C(2)	1.417(7)
C(2) - C(15)	1.398(7)

Donde C(*) denota el centroide del anillo definido por C16-C17-C18-C19-C20-C21

Tabla 13. Ángulos de enlace relevantes

Átomos	Ángulo(°)
C(3) - Ru(2) - Cl(2)	84.3(1)
C(2) - Ru(2) - Cl(2)	99.6(1)
C(15) - Ru(2) - Cl(2)	84.6(2)
C(3) - Ru(2) - C(*)	138.69
C(2) - Ru(2) - C(*)	135.47
C(15) - Ru(2) - C(*)	135.03
C(15) - C(2) - C(3)	125.3(5)

Donde C(*) denota el centroide del anillo definido por C16-C17-C18-C19-C20-C21

Para generar monocristales del complejo alílico, se preparó una disolución concentrada del compuesto en diclorometano y se adicionó lentamente una capa de hexano. Al cabo de 2 días, la difusión del hexano hacia la disolución del complejo alílico permitió obtener los monocristales deseados.

Cabe notar que las distancias de enlace entre el centro metálico y los carbonos del fragmento alílico, no son significativamente diferentes a las distancias de enlace del **compuesto 2**.

Por otro lado, los complejos alílicos 2 y 3 poseen un centro metálico quiral, pues la geometría de estas moléculas es de tipo “taburete de piano”, con 4 sustituyentes diferentes.

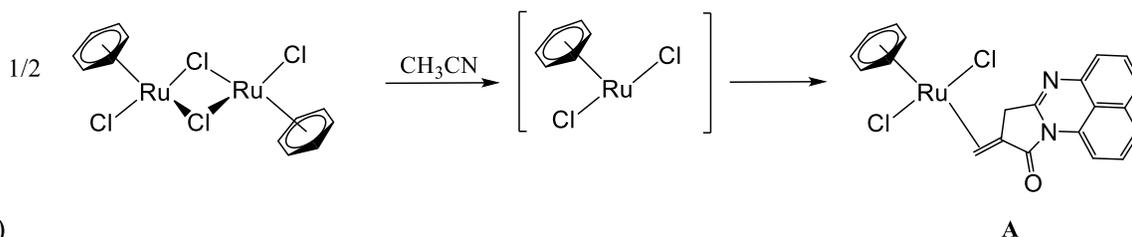
Tabla 14. Parámetros cristalográficos

Fórmula empírica	C ₂₁ H ₁₅ CIN ₂ ORu
Masa molar	447.87
Temperatura	298 K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unitaria	a=7.7271(2) Å α=67.0789° b=15.5885(6) Å β=88.7202° c=15.7415(6) Å γ=78.2673°
Volumen	1706.52(10) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.743 g/cm ³
Coefficiente de absorción	1.088 mm ⁻¹
F (000)	896.0
Tamaño del cristal	0.278 x 0.125 x 0.045 mm ³
Rango θ de colección de datos	2.386° a 25.373°.
Rango de índices	-8<=h<=9, -18<=k<=18, -18<=l<=18
Reflexiones colectadas	26572
Reflexiones independientes	6242
Corrección de absorción	Semiempírico de equivalentes
Método de refinamiento	Cuadrados mínimos sobre F ²
Datos/restricciones/parámetros	6242 / 0 / 487
Calidad del ajuste en F²	1.216
Índices finales R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0499, wR2 = 0.0759
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0675, wR2 = 0.0847
Máximo-mínimo de densidad electrónica residual	0.524 y -0.475 e.Å ⁻³

6.2.5 Mecanismo de formación de los complejos alílicos $\text{RuCl}(\eta^3\text{-C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2\text{O})(\eta^6\text{-areno})$

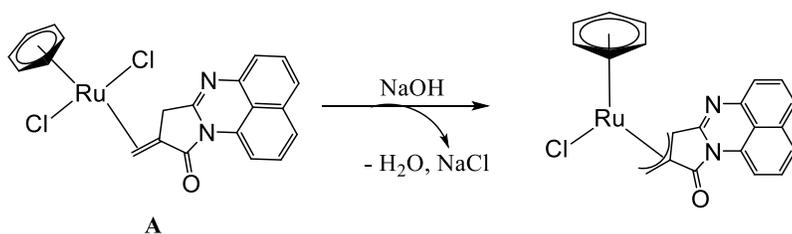
Debido a que previamente se demostró en la **sección 6.2.2.1** que IP forma complejos del tipo $[\text{RuCl}_2(\eta^2\text{-itaco-perinona})(\eta^6\text{-areno})]$ (**A**, **figura 32**) en presencia de precursores metálicos $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-areno})]$, es lógico suponer que dicha especie está involucrada en el primer paso del mecanismo de formación de las especies $[\text{RuCl}(\eta^3\text{-C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2\text{O})(\eta^6\text{-areno})]$. En un segundo paso de reacción, es de esperarse que la activación del enlace C-H alílico de IP y la eliminación de un cloruro de dicho complejo, produzca los complejos alílicos **2** y **3** (según el precursor utilizado) (**esquema 23**).

1) Sustitución de ligante por mecanismo disociativo



2)

Activación C-H

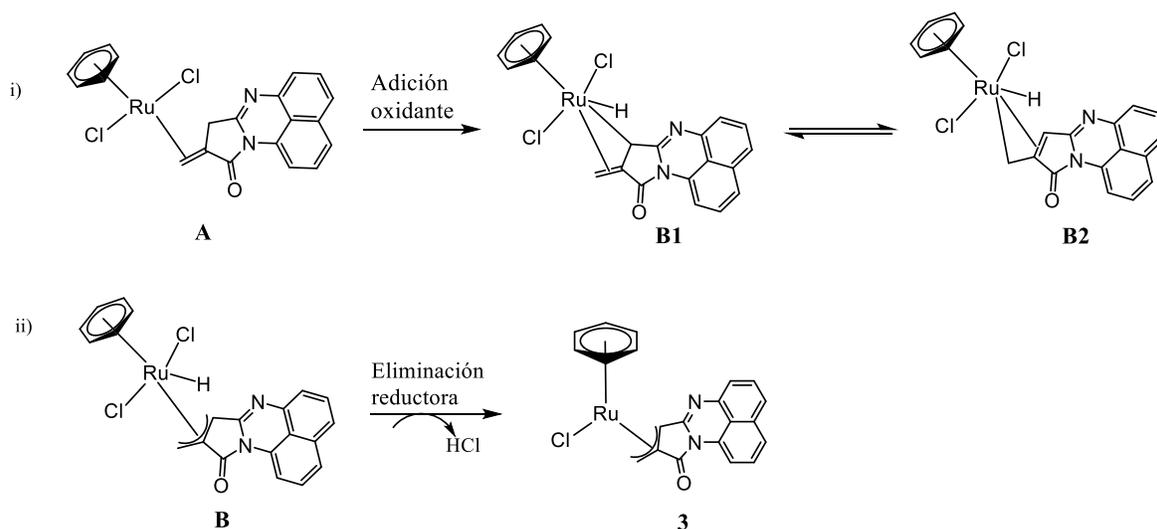


Esquema 23. Mecanismo propuesto de la formación de los complejos alílicos **2** y **3**.

Aunque se conocen varios mecanismos de activación de enlace C-H en complejos de rutenio(II), con base en los antecedentes previos de la isomerización de IP, se espera que dicho mecanismo transcurra vía adición-eliminación.

Tal como en la isomerización de IP catalizada por $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$, la adición oxidante del fragmento alílico C-H del intermediario de reacción **A** de la **figura 29** genera una especie π -alil metal hidruro (intermediario **B1** del **esquema 24**), en el cuál existe una deslocalización de los 3 electrones que forman el fragmento alílico (intermediario **B** del **esquema 24**). Es de esperarse que la presencia de hidróxido de sodio en el medio, favorezca la eliminación reductora de HCl del intermediario alílico **B** en lugar de la eliminación reductora que generaría a la especie **CP-2** (**esquema 24**).

2a) Activación C-H mediante un mecanismo de adición-eliminación



Esquema 24. Mecanismo propuesto de la formación de los complejos alílicos **2** y **3**.

7. CONCLUSIONES

IP se isomeriza en una gran variedad de condiciones al isómero CP-2, y, en presencia de silica o alúmina, forma el compuesto DHPPm, probablemente mediante un mecanismo que involucra adiciones electrofílicas a la doble ligadura de IP.

Por otro lado, itaco-perinona no fue capaz de formar compuestos organometálicos en las reacciones efectuadas con el precursor arenófilo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NCCH}_3)_3]\text{PF}_6$, lo cual es atribuido a que el alto grado de deslocalización de IP no permite la interacción de la nube de electrones π con los orbitales d del rutenio. Adicionalmente, se demostró que el precursor metálico $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ promueve la isomerización de IP, probablemente a través de un mecanismo π -alílico, y la adición de hidróxido de sodio a la reacción entre $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})]_2$ e IP, permite la obtención de complejos alílicos $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-areno})(\eta^3\text{-C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2\text{O})]$, probablemente a través de un mecanismo que involucra un intermediario hidruro de rutenio(IV).

8. PERSPECTIVAS

Se tiene como perspectivas, la evaluación de las propiedades magnéticas de DHPPm y de los complejos alílicos obtenidos mediante la técnica de susceptibilidad magnética y resonancia paramagnética de electrón (EPR), así como la evaluación de las propiedades electrónicas de dichos compuestos, mediante la técnica de espectroscopía de UV-Vis y estudios electroquímicos.

Adicionalmente, con el objetivo de obtener rendimientos de reacción más altos, se buscará efectuar la síntesis de los complejos alílicos en presencia de bases distintas.

9. REFERENCIAS

- [1] Lomax, S. Q., Learner, T., *J. Am. Inst. Conserv.* **2006**, 45, 107-125.
- [2] Alfredo, N. V., Likhatchev, D., Ramirez, S. B., Vazquez, J. R., Valverde, G. C., Alexandrova, L., *Polymer.* **2008**, 49, 3654-3662.
- [3] Fernández-Gijón, C. A., del Rio-Portilla, F., Rios-Jara, D., Fomine, S., Santana, G., Alexandrova, L., *Tetrahedron.* **2015**, 71, 7063-7069.
- [4] Mizuguchi, J., *J. Phys. Chem. B.* **2004**, 108, 8926-8930.
- [5] Debije, M. G., Verbunt, P. P., Nadkarni, P. J., Velate, S., Bhaumik, K., Nedumbamana, S. Hoeks, T. L., *Appl. Optics.* **2011**, 50, 163-169.
- [6] Goswami, S., Sen, D., Das, N. K., Hazra, G., *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 5563-5566.
- [7] Pozharskii, A. F., Dal'Nikovskaya, V. V., *Russ. Chem. Rev.* **1981**, 50, 816-835.
- [8] Pozharskii, A. F., Borovlev, I. V., Kashparov, I. S., *Chem. Heterocyc. Compd.* **1975**, 11, 480-485.
- [9] Fernández-Gijón, C. A., “*Síntesis de 9-metilen-8,9-dihidro-pirrolo[1,2-a]pirimidin-10-ona (itaco perinona) y su copolimerización con monómeros vinílicos*” (Tesis doctoral). **2016**, Programa de doctorado en ciencias químicas, UNAM.
- [10] Al-Khathlan, H., Zimmer, H., *J. Heterocyclic. Chem.* **1988**, 25, 1047-1049
- [11] Likhatchev, D., Granados-Focil, S., Gaviño, R., Canseco, M., Alexandrova, L., *High Perform. Polym.* **1999**, 11, 405-415.

- [12] L. G. Wade Jr., *Química Orgánica*. Pearson Educación, Madrid, **2004**.
- [13] Bennet, M. A., Smith, A. K., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233-241.
- [14] Bennett, M. A., Huang, T. N., Matheson, T. W., Smith, A. K., Ittel, S., Nickerson, W., *Inorg. Synth.* **2007**, 21, 74-78.
- [15] Therrien, B., *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 493-519.
- [16] Crabtree, R. H. *The organometallic chemistry of the transition metals*. John Wiley & Sons, **2009**.
- [17] Astruc, D., *Organometallic chemistry and catalysis* (Vol. 291). Heidelberg: Springer, **2007**.
- [18] Kondo, T., Ono, H., Satake, N., Mitsudo, T. A., Watanabe, Y., *Organometallics*. **1995**, 14, 1945-1953.
- [19] Tsuji, J., Takahashi, H., Morikawa, M., *Tetrahedron Lett.* **1965**, 6, 4387-4388.
- [20] Corey, E. J.; Semmelhack, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2755-2757.
- [21] Collins, S.; Dean, W. P.; Ward, D. G. *Organometallics*. **1988**, 7, 2289-2293.
- [22] Faller, J. W.; Linebarrier, D. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1937-1939.
- [23] Cadierno, V., García-Garrido, S. E., Gimeno, J., *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 101-110.
- [24] Cadierno, V., García-Garrido, S. E., Gimeno, J., Varela-Álvarez, A., Sordo, J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1360-1370.
- [25] Cadierno, V., García-Garrido, S. E., Gimeno, J., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15094-15095.

- [26] García-Álvarez, R., García-Garrido, S. E., Díez, J., Crochet, P., Cadierno, V., *Eur. J. Inorg. Chem.* , **2012**, 2012, 4218-4230.
- [27] Cadierno, V., Gimeno, J., Nebra, N., *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 6590-6594.
- [28] Bennett, M. A.; Smith, A. K. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233-241.
- [29] Gill, T. P.; Mann, K. R. *Organometallics.* **1982**, 1, 485-488.
- [30] Pater, J. P., Jacobs, P. A., Martens, J. A., *J. Catal.* **1999**, 184, 262-267.
- [31] Imai, H., Hasegawa, T., Uchida, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, 41, 45-48.
- [32] Nolan, S. P., Martin, K. L., Stevens, E. D., Fagan, P. J., *Organometallics.* **1992**, 11, 3947-3953.
- [33] Donohoe, T. J., O'Riordan, T. J., Rosa, C. P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, 48, 1014-1017.
- [34] Van Leeuwen, P. W., *Homogeneous catalysis: understanding the art.* Springer Science & Business Med. **2006**. 101-103.
- [35] Courchay, F. C., Sworen, J. C., Ghiviriga, I., Abboud, K. A., Wagener, K. B., *Organometallics.* **2006**, 25 , 6074–6086.

10. ANEXO

DHPPm. 9-((9-metil-10-oxo-9,10-dihidro-8H-pirrolo[1,2-a]perimidin-9-il)metil)-10H-pirrolo[1,2 a]perimidin-10-ona

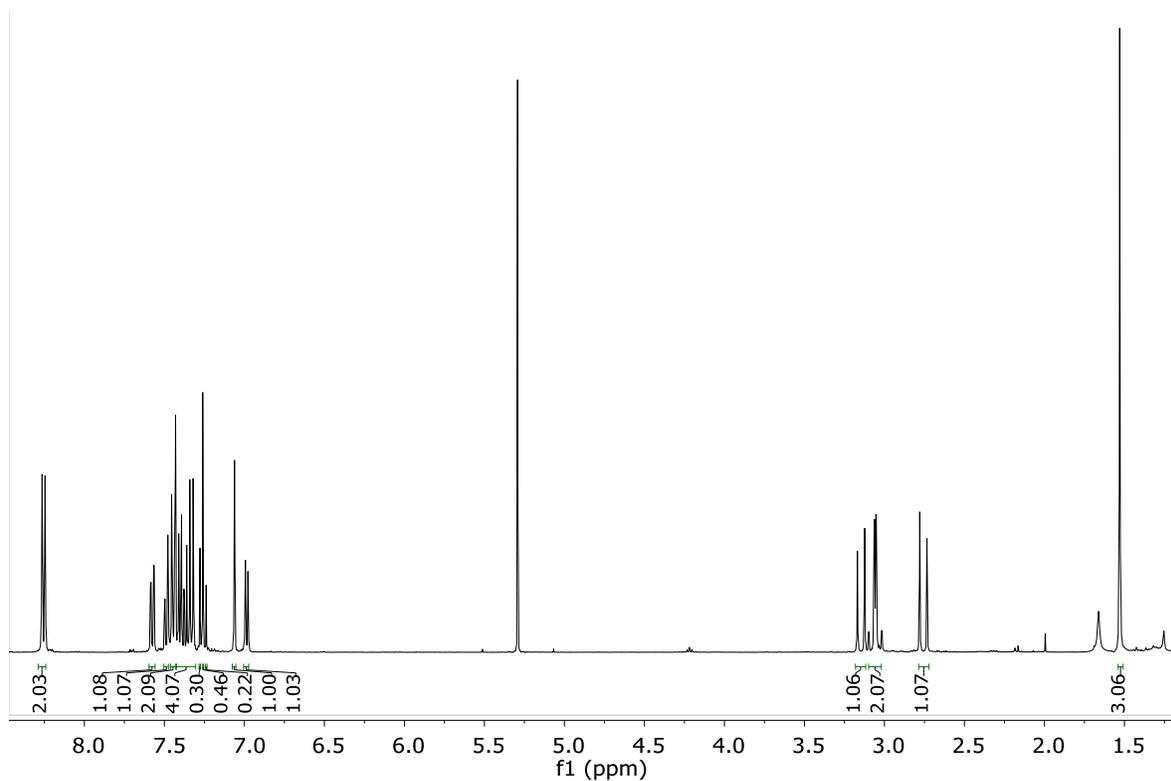
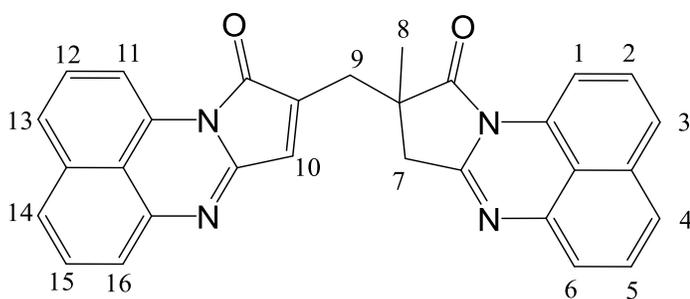


Figura A1. Espectro de RMN ¹H de DHPPm en CDCl₃ (400 MHz).

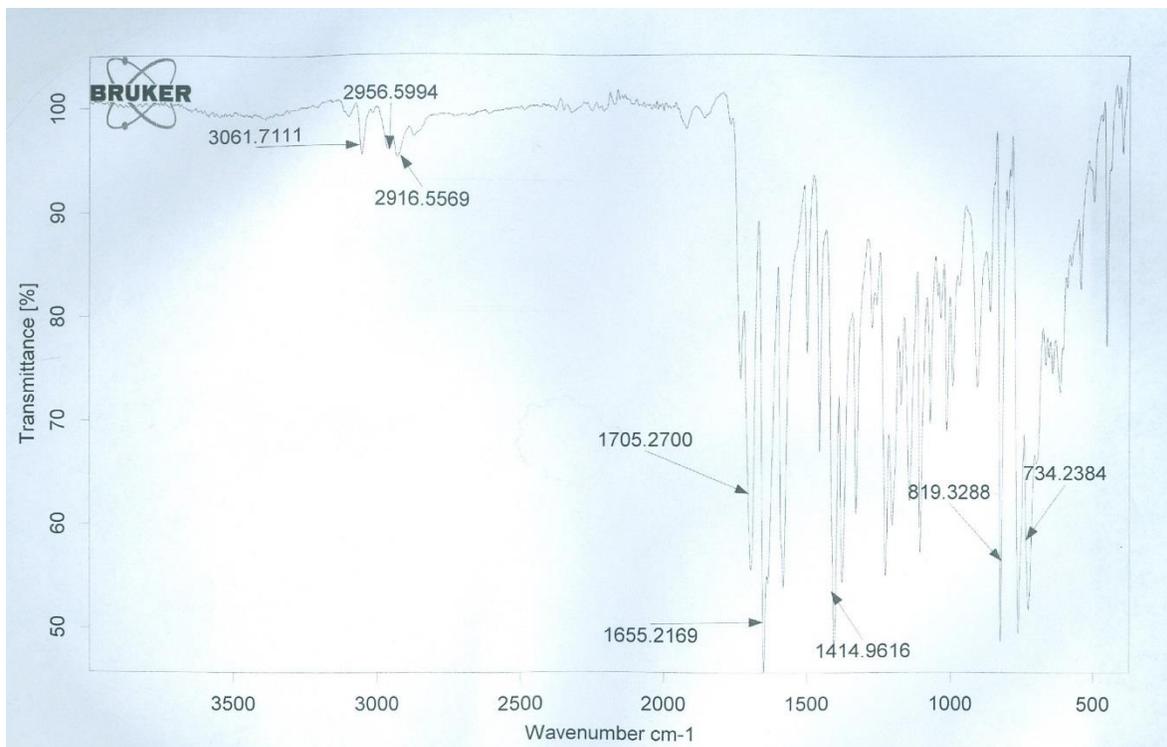


Figura A2. Espectro de IR (ATR) de DHPPm

Compuesto 2. $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-p-cimeno})(\eta^3\text{-C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2\text{O})]$

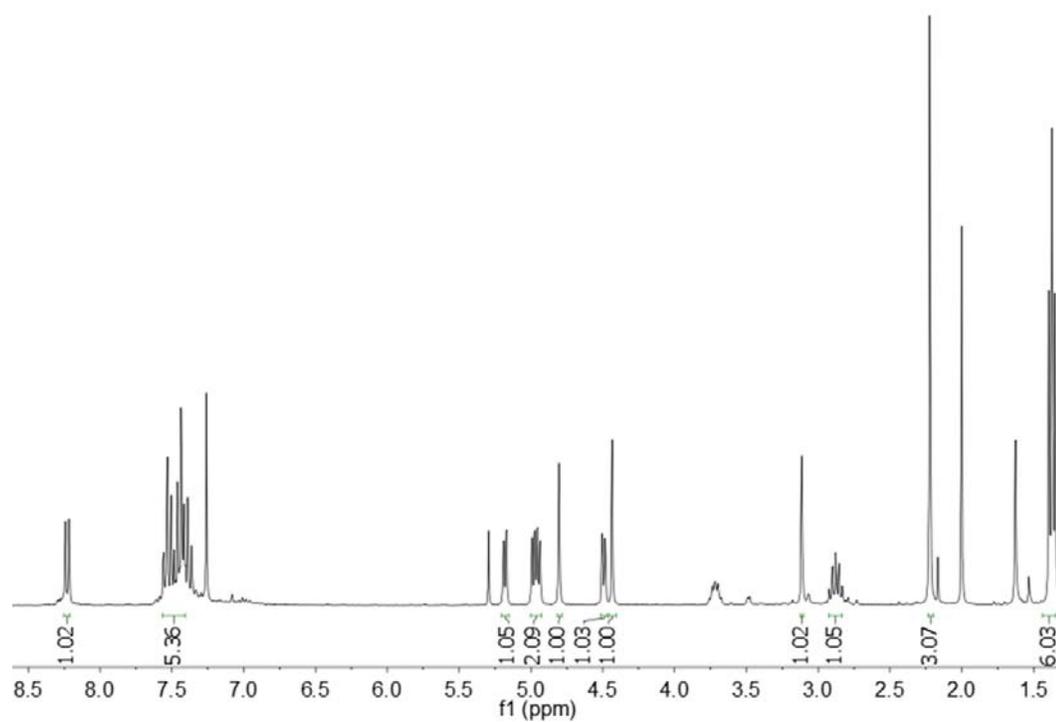
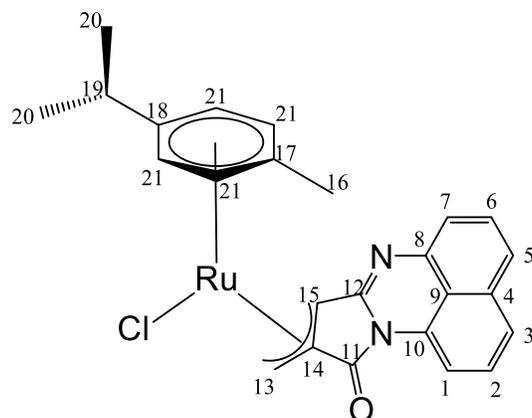


Figura A3. Espectro de RMN ¹H del compuesto 2 en CDCl₃ (300 MHz)

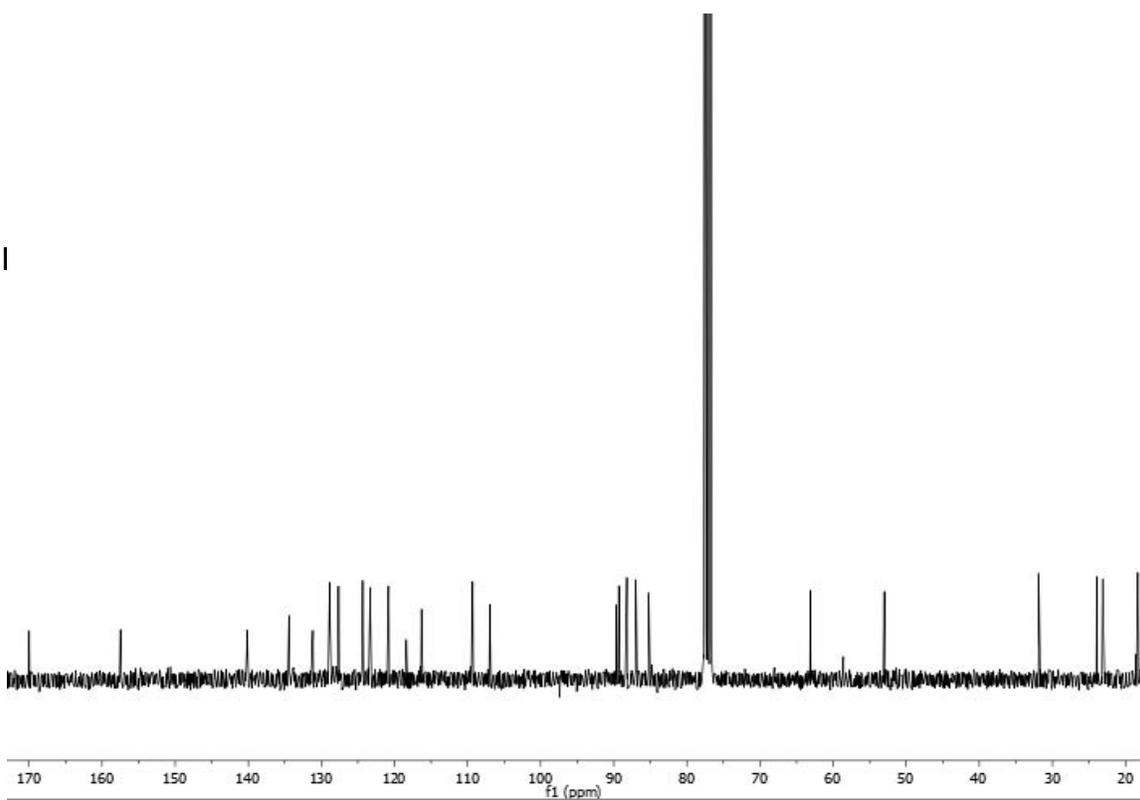


Figura A4. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 2 en CDCl_3 (300 MHz).

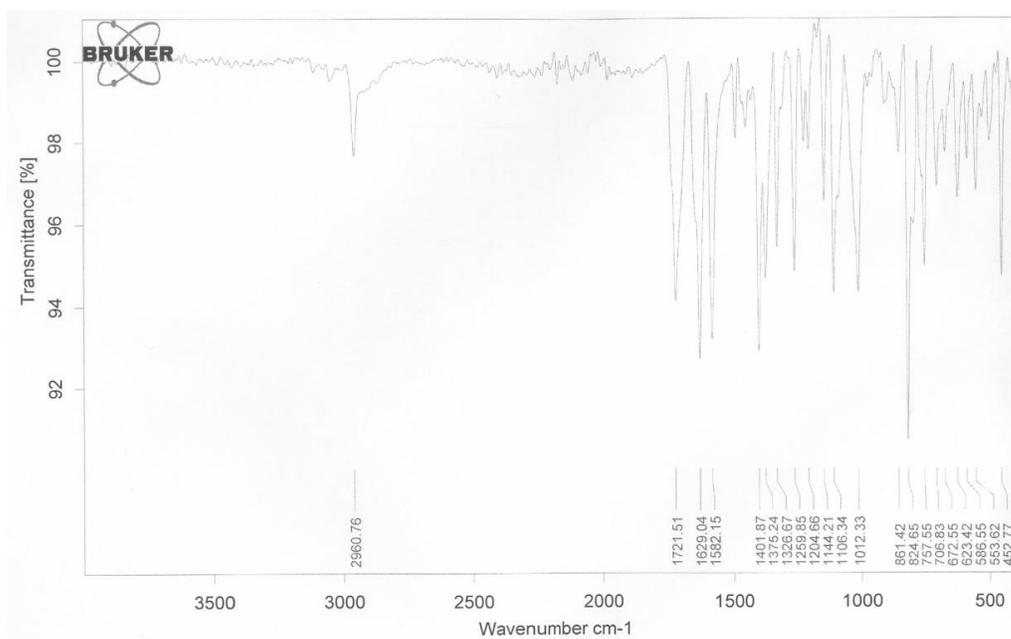


Figura A5. Espectro de IR (ATR) del compuesto 2

Compuesto 3. $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-benceno})(\eta^3\text{-C}_{15}\text{H}_9\text{N}_2\text{O})]$

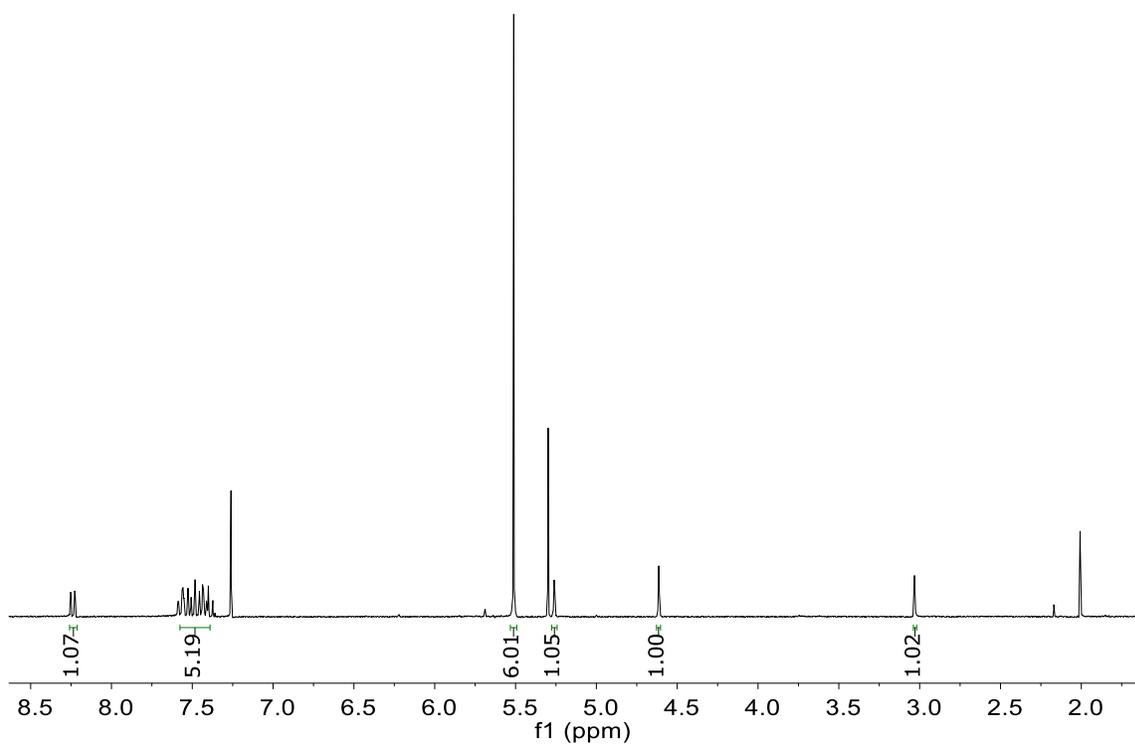
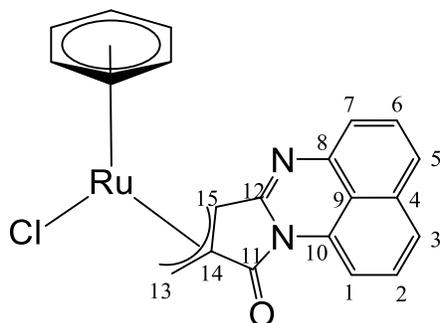


Figura A6. Espectro de RMN ^1H del compuesto 3 en CDCl_3 (300 MHz).

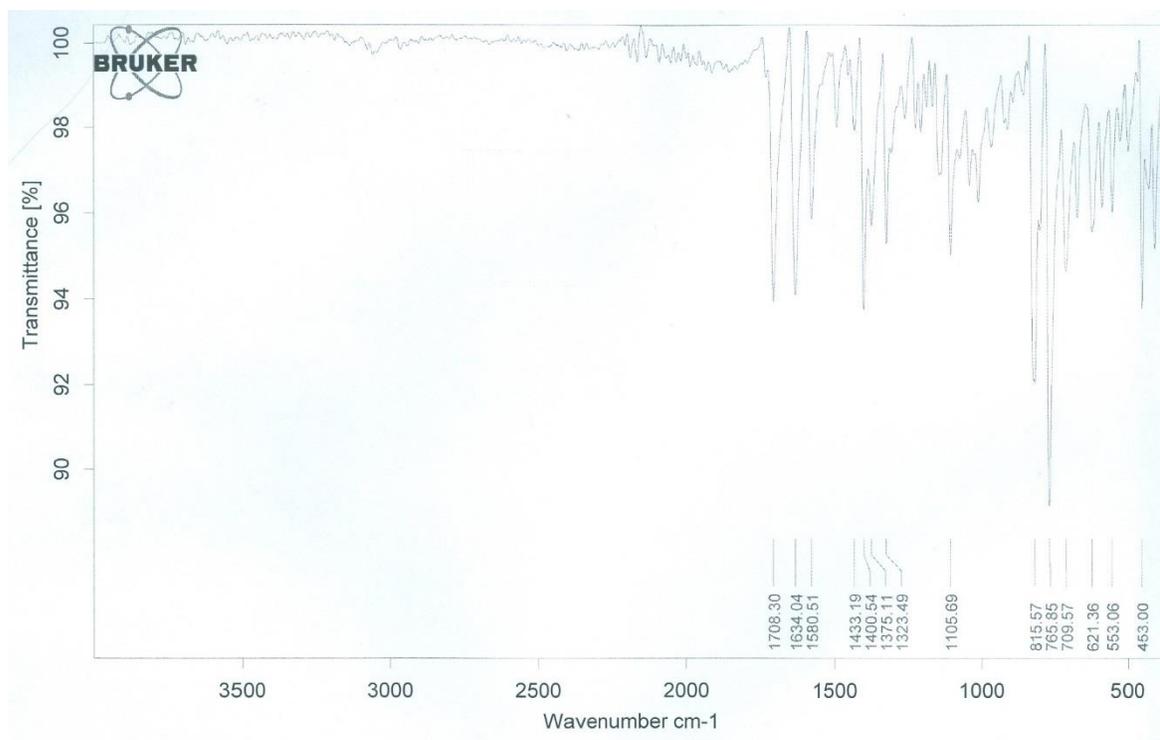


Figura A7. Espectro de IR (ATR) del compuesto 3