



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“Síntesis de cromóforos útiles para el  
estudio de procesos de transferencia  
de Energía”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**Q U Í M I C O**

P R E S E N T A:

**PEDRO NAVARRO PÉREZ**



**MÉXICO, D. F.**

**2008**



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	Prof. Elvira Santos Santos
Vocal	Prof. José Federico del Río Portilla
Secretario	Prof. Jorge Peón Peralta
1er. Suplente	Prof. Rosa Isela del Villar Morales
2°. Suplente	Prof. Daniel Méndez Iturbide

El presente trabajo se desarrolló en el Instituto de Química.  
Departamento de Fisicoquímica. CU. UNAM.

Asesor  
Dr. Jorge Peón Peralta

Sustentante  
Pedro Navarro Pérez

“Porque la vida es dura, hoy sonrío”.

**P.I.T**

No olvides que la causa de tu presente es tu pasado  
así como la causa de tu futuro será tu presente.

Triste época la nuestra. Es más fácil desintegrar un átomo que un prejuicio.

La teoría es asesinada tarde o temprano por la experiencia

Los conceptos y principios fundamentales de la ciencia  
son invenciones libres del espíritu humano

# **AGRADECIMIENTOS**

Universidad Nacional Autónoma de México

Instituto de Química de la UNAM Departamento de FisicoQuímica Dr. Jorge Peón Peralta.

Laboratorio de espectroscopia LASER

A todo el apoyo otorgado por el CONACyT, a través del Proyecto 42663, por apoyarme con una beca de tesista para gastos personales, también cubriendo todos los requerimientos experimentales de materias primas y equipo

A mis compañeros del grupo de femtoscopía LASER, William, Jimena, Rodrigo, Eli, Eliza, Eddy de todo el instituto por siempre aportar su opinión en los problemas enfrentados a lo largo de mi estancia allí

Mi familia, y mis amigos que son parte de ella, porque sin ellos me hubiera costado más trabajo

Mi buena vibra

# ÍNDICE

Glosario	5
Resumen	8
Introducción	9
Objetivos	17
Justificación	20
Antecedentes	
Perimidinas en el tiempo	27
CicloTriFosfazenos en el tiempo	30
Metodología experimental	34
Resultados experimentales	
Ácido 4(1-H-perimidin-2-il)benzóico Espectroscopia	36
1-hidroxiantraceno Espectroscopia	42
hexa(2-naftiloxi)ciclotrifosfazeno Espectroscopia	49
Análisis de Resultados	58
Conclusiones	60
Objetivos a Futuro	63
Bibliografía	65

## GLOSARIO

- Nanoestructurado: Arreglo molecular que presenta una función en conjunto, y que se encuentra en una escala dimensional del orden de nanómetros.
- Antenas colectoras de luz: Sistemas moleculares capaces de percibir y absorber la región visible del espectro, y transferirla hasta un aceptor común, en donde dicha energía será transformada o canalizada para darle un futuro uso.
- Estado electrónico basal: Es como se comporta y las propiedades que presenta un átomo o molécula cuando ésta tiene la mínima cantidad de energía interna, la cual tiene asociada una función de onda y depende de su configuración electrónica.
- Estado electrónico excitado: Se genera cuando un átomo o molécula recibe un estímulo electromagnético que aumenta la energía interna, entonces viene una transición electrónica entre los orbitales HOMO y LUMO provocándose un cambio total en las propiedades de la molécula.
- Mecanismo de relajación: Es la manera en que una molécula puede recuperar su estado electrónico basal después de haber sido estimulada electrónicamente, existen los radiativos y los no radiativos.
- Cromóforos: Son moléculas orgánicas aromáticas que tienen la propiedad de sufrir cambios electrónicos al interactuar con la región del espectro electromagnético en la zona del Visible, o sea de 400 – 800nm.
- Coeficiente de Transferencia energética: Es una relación matemática que nos permite determinar que tan eficiente resulta una molécula al momento de analizar cuanta energía es capaz de transferir, y se obtiene del cociente de la intensidad final que emite entre la intensidad inicial con la que se estimula
- Transferencia de Electrones: el proceso se llama así cuando existe una transferencia de energía entre dos moléculas, y finalmente se obtiene un par iónico como en la fotosíntesis.

- Transferencia de energía electrónica: este proceso se caracteriza porque no hay un intercambio de electrones, sino la energía es transferida a través del espacio y provoca un estímulo en la molécula vecina, y se puede dar de dos formas:
  - Proceso radiativo. Se presenta la emisión de un fotón de menor energía del que fue absorbido, pero debe poder excitar a la molécula aceptora, casi siempre se distingue un traslape entre los espectros de emisión y absorción respectivamente
  - Proceso no radiativo. La energía se transfiere por una aproximación de las dos moléculas sin llegar a tocarse ni a combinar orbitales moleculares, responde a una interacción dipolar, para explicar este tipo de transferencia existen dos postulados
    - Coulómbico (Förster)
    - Intercambio (Dexter)
  
- CI: Conversión interna, se da una relajación del estado electrónico excitado vibracionalmente, sin que se presente un cambio en la multiplicidad del sistema
  
- ISC: Cruzamiento entre sistemas, hay pérdida de energía del estado electrónico excitado debido a un cambio en la multiplicidad del sistema, pero la transición es isoenergética
  
- Excímero: Es un complejo formado entre dos moléculas aromáticas *iguales* el cual es estable en el estado excitado, pero resulta disociativo en el estado basal. Dicho complejo difiere del monómero en sus propiedades electrónicas particulares como multiplicidad, además de cambiar sus propiedades Redox y su polarizabilidad
  
- Exciplete: Este es un complejo formado por una molécula aromática en su estado electrónico excitado con cualquier otra molécula que presente los requerimientos fisicoquímicos para participar en una transferencia de energía y desactivar a la molécula. También se forma una entidad totalmente nueva con características electrónicas propias.
  
- Migración excitónica: Es un estado de resonancia electrónica entre 2 moléculas, en la que una de ellas ha sido directamente excitada y posteriormente a transferido esta energía íntegramente a un orbital vacío de la molécula vecina, esto se puede presentar entre varias moléculas isoenergéticas ordenadas de manera adecuada, y a una distancia razonable hasta que ocurre la desactivación
  
- Base De Schiff: Un compuesto orgánico que contiene en su estructura una unión C=N, y que es altamente susceptible a ataques nucleofílicos.



- Aducto de sulfonación de un aldehído: Técnica en síntesis orgánica para aumentar el carácter electrofílico de un compuesto carbonílico (aldehído) y favorecer las reacciones de condensación,
- Heterociclos aromáticos: Moléculas que forman ciclos, y están conformados por átomos de diferentes elementos, como son el carbono, nitrógeno, oxígeno, azufre, fósforo
- Anfótero: Las sustancias clasificadas como anfóteras tienen la particularidad de que la carga eléctrica de la parte hidrofílica cambia en función del pH del medio. Actúan como bases en medios ácidos y como ácidos en medios básicos.
- Sitios de Formación de Excímeros (ESF): Definición dada por Sigler luego de determinar las formas de plegamiento de cadenas poliméricas que contienen unidades fenólicas a ciertas distancias; dicho plegamiento depende totalmente de la formación de excímeros intracatenarios.
- SN<sub>2</sub>: Se refiere a un mecanismo de sustitución en química orgánica, en este caso existen 2 pasos, la formación de un intermediario y finalmente el producto.
- Ccf: Cromatografía en capa fina, técnica analítica cualitativa utilizada para hacer seguimiento de reacciones orgánicas al momento.

#### Referencias:

- Gilbert, Baggott. "Essentials of Molecular photochemistry". CRC Press. 1<sup>st</sup> ed.
- Klessinger. "Excited States and Photochemical of Organic Molecules". 1995 VCH Pubs

## RESUMEN

El objetivo principal del trabajo en espectroscopia láser del Instituto de Química de la UNAM es estudiar y entender el comportamiento de moléculas que han sido llevadas a un estado electrónico excitado, así como los procesos de relajación de los mismos. En particular se busca caracterizar dos tipos de procesos: El de transferencia de energía electrónica y el de formación de excímeros intramoleculares (transferencia no radiativa). Con estos objetivos generales, en esta tesis se realizó la síntesis de dos moléculas que serán útiles en el estudio de los procesos mencionados. Por un lado, se realizó la síntesis de una perimidina con un grupo carboxilo libre, la cual será empleada en estudios futuros sobre el fenómeno de transferencia de energía. En segundo lugar, se sintetizó un ciclotrifosfazeno ariloxisustituido como un sistema modelo para el estudio de la formación de excímeros intramoleculares. Para lograr los objetivos de síntesis fue necesario llevar a cabo una revisión bibliográfica detallada así como adaptar los métodos de preparación de los compuestos.

Después de múltiples ensayos se lograron determinar que las condiciones óptimas para la síntesis del ácido 4(1-H-perimidin-2-il)benzóico. Para esto, fue necesario en primer lugar preparar el derivado de condensación bisulfhídrica del 4-carboxifenilaldehído, y luego de disolver el 1,8-diaminonaftaleno en etanol caliente, se adicionaron lentamente a un matraz bola y se mantuvo en reflujo hasta terminar la reacción. Luego de una purificación, se caracterizó usando la espectroscopia de Masas, el FT-IR, un estudio de Absorción y fluorescencia de UV-Vis, y una RMN de  $H^1$  y  $C^{13}$ .

También se estableció la mejor ruta para sintetizar los ciclotrifosfazenos hexasustituidos. El proceso comienza con el tratamiento del alcohol correspondiente (B-Naftol) con una base fuerte ( $Na_3PO_4$ ,  $NaH$ ,  $Na^{\circ}$ ) en proporciones estequiométricas elevadas (de 7:1), en un disolvente totalmente seco ( $CNCH_3$ , THF) y bajo condiciones de atmósfera inerte ( $N_2$ ). Una vez que se tuvo a reflujo y la base dejó de burbujear violentamente se adicionó muy lentamente el hexaclorociclotrifosfazeno, disuelto en más THF y manteniendo el flujo de  $N_2$ ; finalmente se dejó a reflujo por 36 horas. Después de una purificación, el producto se caracterizó espectroscópicamente utilizando FT-IR, espectrometría de Masas, una RMN de  $P^{31}$  y sus espectros de absorción y fluorescencia de UV-Vis; encontrándose en éste último la evidencia que confirma la formación de excímeros, y que además está favorecida por la estructura del compuesto.

Luego de estos óptimos resultados se propuso obtener un derivado similar al de naftaleno pero en el que el cromóforo fuera antraceno, (debido a que estos derivados de antraceno no son accesibles en casas comerciales nos dimos a la tarea de sintetizarlo). Esta última se trató de una síntesis complicada debido a que entre la materia prima 1-aminoantraceno y el producto 1-hidroxiantraceno, existe un estado de equilibrio que pasa por al menos un intermediario estable y por lo cual el rendimiento es bajo. Aún así se logró sintetizar el 1-hidroxiantraceno al tratar a la amina primero con un electrófilo que atacara al anillo ( $NaHSO_3$ ), y luego de un tratamiento básico (con  $NaOH$ ) se lograra eliminar al amoniaco y llevar la reacción fuera del equilibrio hacia la forma cetónica del derivado, para que finalmente un tratamiento ácido regenerara la aromatizidad del anillo y estabilizara la estructura del 1-hidroxiantraceno.

Gracias al trabajo descrito en esta tesis, se cuenta en el laboratorio con dos moléculas que presentan una aplicación inmediata para nuestros estudios de transferencia de energía.

# INTRODUCCIÓN

El progreso y desarrollo de la humanidad siempre se ha impulsado por novedades en el área científica y tecnológica, como los diseños increíbles pero alentadores de Leonardo D`Vinci que hicieron evolucionar a la sociedad hasta alcanzar el sueño más absurdo que era volar. Ahora, desde hace 50 años el desarrollo tecnológico ha ido en un sentido de miniaturización de los dispositivos que conforman una máquina y se ha logrado aumentar la eficiencia de los mismos<sup>1</sup>. Pero en este sentido de miniaturización existe un límite físico que no permite llegar más allá de una organización de varios o miles de moléculas, hasta que Richard Feynman<sup>2</sup> en 1959 enunció una idea diferente.

En los últimos 20 años una visión nueva por parte de los químicos, que siempre se han ubicado en el fondo de los problemas a nivel molecular y atómico, han propuesto contrario al enfoque de los físicos, contemplar a las moléculas como el punto de partida para desarrollar sistemas funcionales nanoestructurados, y a partir de ahí desarrollar sistemas macroscópicos, esta tendencia ha sido llamada “the bottom – up aproach”

De esta manera, los estudios a nivel molecular de algunos sistemas naturales se han usado como punta de flecha para hacer las primeras propuestas de sistemas nanoestructurados y estudiarlos en un ambiente controlado de laboratorio; aunque los químicos han tratado de imitar estos sistemas, están conscientes de su gran complejidad, así que los trabajos que se han desarrollado involucran sistemas más sencillos, pero que presentan la eficiencia que poseen los sistemas vivos. A pesar de aplicar la palabra sencillo, un gran reto en desarrollar estos sistemas es la habilidad sintética del químico orgánico, y a su ingenio para relacionar la estructura del compuesto pensado con la propiedad esperada del mismo.

Un ejemplo práctico que se ha estado desarrollando con mucho interés es el de los nanosistemas conocidos como Antenas colectoras de luz<sup>3</sup>, éste es un sistema complejo compuesto por varios cromóforos que absorben la luz incidente y canalizan la energía de excitación hasta un aceptor común P (ver fig. 1), y pueden ser aplicados en la construcción de sensores captadores de fluorescencia y pilas fotovoltaicas, entre otros. La idea de estos sistemas está basada en los organismos fotosintéticos que utilizan antenas para convertir la energía luminosa en energía química.

Para poder escalar estos nanosistemas a niveles supramoleculares deben cumplirse 3 condiciones dimensionales:

- Organización temporal. La molécula que absorbe la luz debe transferir ésta energía a su vecino antes de decaer al estado electrónico basal por algún mecanismo de relajación, llámese radiativo o no radiativo
- Organización energética. Para que la transferencia de energía ocurra espontáneamente, la energía del estado excitado de la molécula aceptora debe ser menor, o al menos igual que la energía del estado excitado de la molécula donadora.
- Organización espacial. Todos los pasos sucesivos de la transferencia donador-aceptor deben finalizar en un componente común para todo el arreglo de antenas.

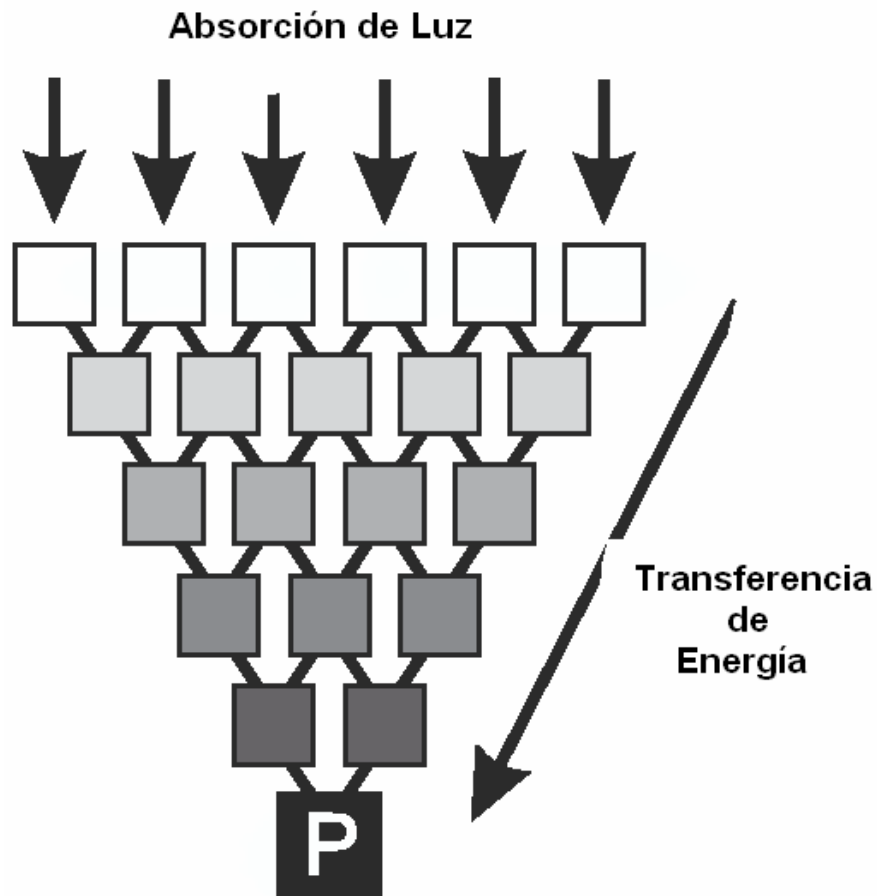


Fig 1. Esquematzación de un nanosistema colector de luz, primero aparece el arreglo de cromóforos que desembocan en un aceptor común "P"

La eficiencia de estos sistemas colectores radica en las características de cada uno de sus componentes, que son la antena, el puente y el aceptor; en este rubro mi trabajo se ha enfocado en obtener cromóforos eficientes que actúen como excelentes antenas; buscando que éstas capten la radiación de la región visible y la transfieran al aceptor que inicialmente no presenta ninguna absorción en esta zona, y lo óptimo esperado es que su coeficiente de transferencia energética se acerque a 1.

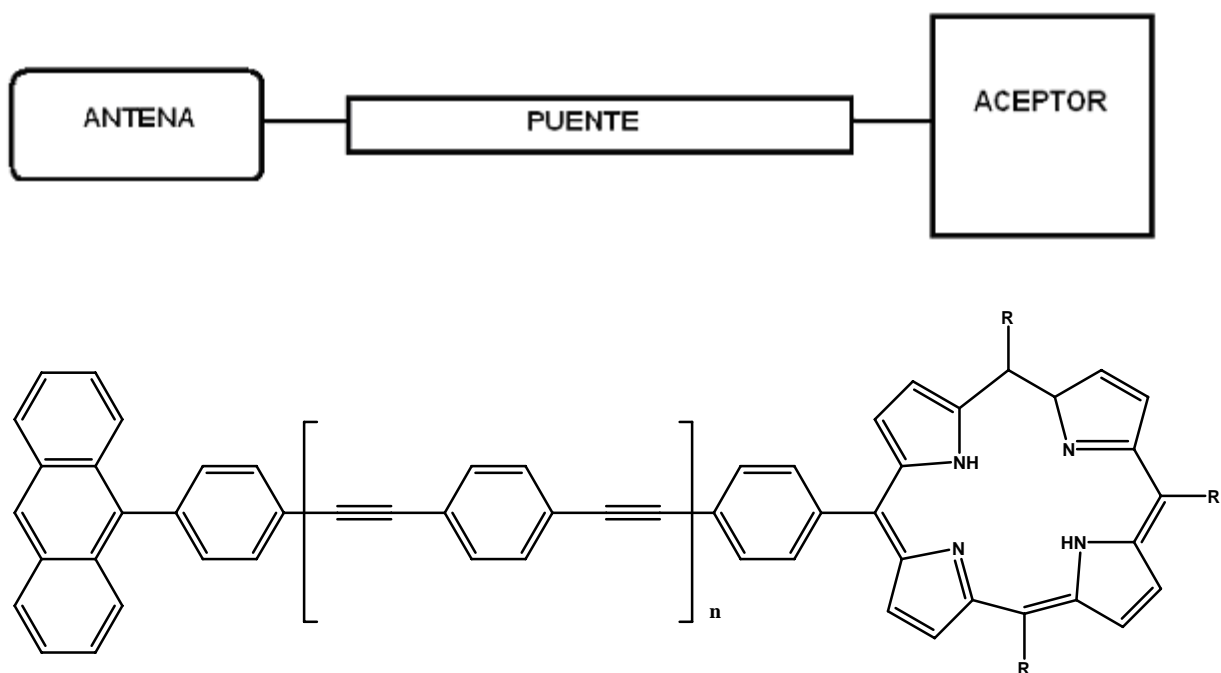


Fig 2. Ejemplo de un sistema antena-puente-aceptor, capaz de ser estudiado mediante espectroscopia LASER con resolución temporal de femtosegundos.

Cuando uno se refiere al proceso de transferencia de energía, éste se considera como el proceso Fotofísico de desactivación general<sup>4</sup> para una molécula en su estado electrónicamente excitado, en el cual existe una disipación de la energía que ha absorbido la molécula hacia otra vecina o al medio circundante, pero existen varios procesos particulares de desactivación que son comúnmente considerados para determinar una ecuación cinética completa:

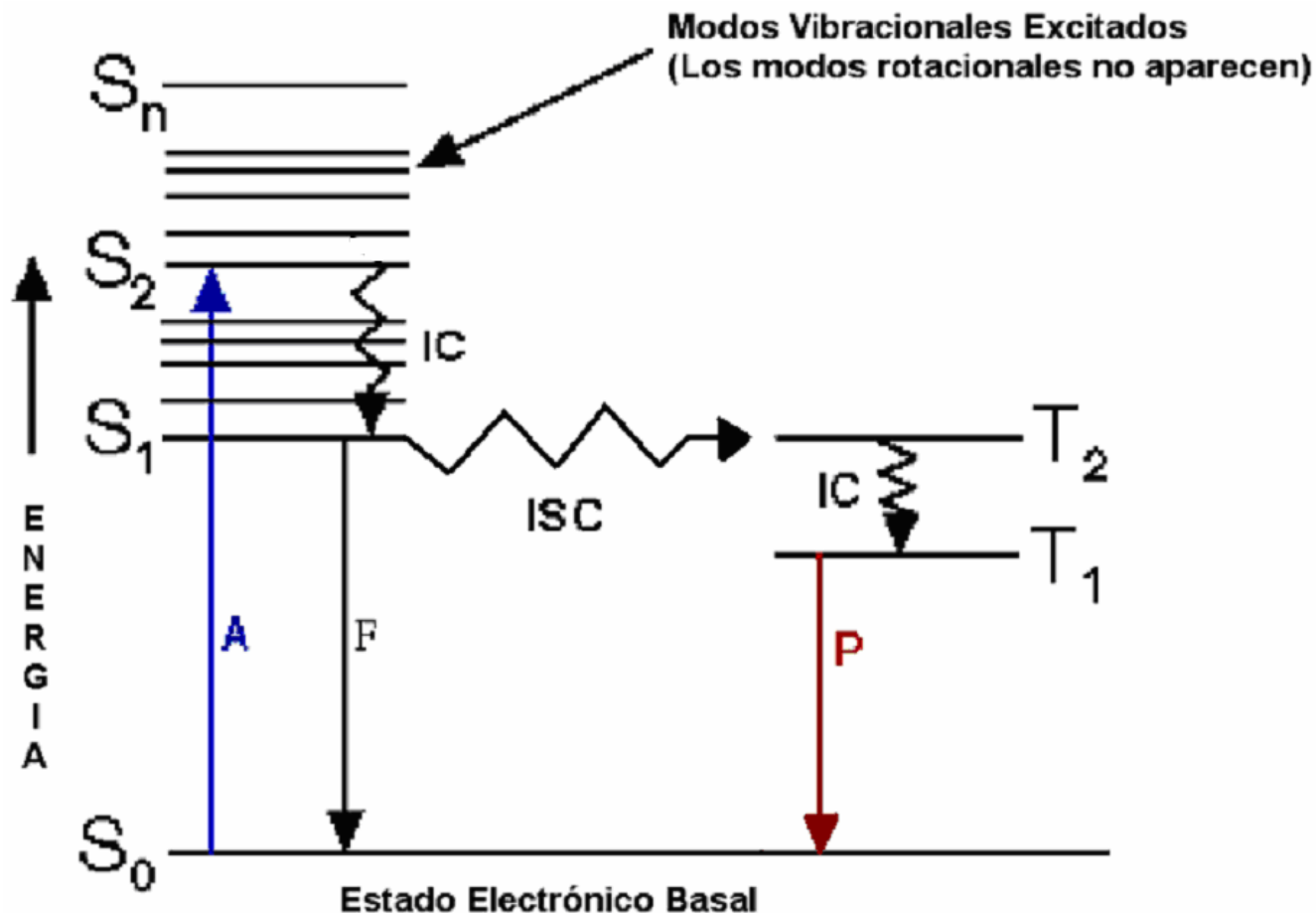


Fig 3. Diagrama de Jablonski – Perrin, representando los procesos fotofísicos de desactivación para un sistema unimolecular después de la A= Absorción. F= fluorescencia, P= fosforescencia, IC = conversión interna, ISC = entrecruzamiento de sistemas, S= estado singulete, T= estado triplete. <sup>ref 4, pag 24</sup>

Para sistemas unimoleculares existen

- Procesos No Radiativo: La Conversión Interna (IC) ocurre si durante el proceso de relajación no se presenta un cambio en la multiplicidad del sistema (de  $S_n$  -----  $S_{n-1}$ ), en el cruzamiento entre sistemas (ISC) el fenómeno presenta un cambio de multiplicidad (de S ----- T pero de la misma energía; en ambos procesos ocurre una relajación vibracional posterior por colisión de las moléculas con las moléculas del medio.

- Procesos Radiativos : Existe una Emisión de fotones con menor energía de los que fueron absorbidos, y hay dos procesos la Fluorescencia (**F**) que se da desde un estado singulete, y la Fosforescencia (**P**) que ocurre desde un estado triplete.

Para sistemas bimoleculares además se presenta<sup>5</sup>

- Desactivación del Estado excitado: Puede ocurrir por la presencia de cualquier compuesto que absorbe la energía de excitación electrónica, y ésta energía se disipa vibracionalmente al medio regresando a la molécula a su estado basal.
- Formación de Excímeros: Es una asociación bimolecular entre una molécula  $M^*$  en uno de sus estados electrónicamente excitados con otra molécula igual  $M$ , pero que está en su estado electrónico basal, formándose un complejo excitado  $(MM)^*$  con energía intermedia, entre  $M^*$  y  $M$ , que finalmente regresará a su estado basal por medio de alguno de los procesos fotofísicos anteriores.
- La formación de Excipletes, es también una asociación bimolecular con transferencia de energía, pero difiere en que las moléculas que interaccionan son diferentes, aunque deben guardarse ciertas condiciones fisicoquímicas para que ocurra la interacción y la transferencia.

Entre estos tipos de sistemas bimoleculares, se han distinguido que existen al menos 2 procesos de transferencia de energía<sup>4</sup>, los cuales se han definido como:



**transferencia de electrones** en la que como principal producto se tiene un par iónico aunque la ecuación global considera la formación del exciplete y los potenciales redox de los iones producidos (según teoría de Marcus 1964 y después Sèller 1970); deben cumplir que  $E_{exc}^{don} > E_{exc}^{acep}$ . La temperatura afecta a la constante de difusión ( $k_{diff}$ ) a la que están sujetas las moléculas para formar el exciplete y la polaridad del disolvente en el que se encuentran afecta tanto a la difusión, como a otro proceso muy importante, la solvatación y estabilización de los iones en solución lo que favorece termodinámicamente la transferencia.

En el caso en el que el donador en estado excitado  $D^*$  regresa a su estado basal  $D$  y un instante después una molécula vecina  $A$ , absorbe esta energía para llegar a su estado electrónicamente excitado  $A^*$ , se habla de una **transferencia de energía electrónica**; el proceso se monitorea mediante alguna propiedad competente a la especie  $A^*$ , por lo que se dice que está sensitizado.

Para esto se han definido 2 tipos de mecanismos por los cuales se da el proceso de transferencia de energía electrónica:

- Uno se da mediante un proceso **radiativo** en el que se distinguen 2 pasos, primero la emisión del fotón de  $D^*$  seguida de la absorción del fotón por  $A$ , debiéndose cumplir que la energía de dicho fotón emitido sea suficiente para hacer que  $A$  sea excitada. No es necesaria una interacción tan marcada entre moléculas, por lo que se estudia continuamente en solución. Cuando las energías de los estados excitados es cercana o igual, se presenta una reacción de transferencia reversible entre  $D$  y  $A$ , y el fenómeno se refleja en un largo tiempo de luminiscencia llamado fosforescencia.

- El otro es mediante un proceso *no radiativo*, el cual ocurre en un solo paso y requiere que las transiciones entre estados basal y excitado de cada molécula sean isoelectrónicas, lo que implica que exista un traslape entre el espectro de emisión del donador y el de absorción del aceptor. Así que el acoplamiento total esta dado por la energía de intercambio y por la energía coulombica generada en el sistema. Luego de varias consideraciones teóricas Förster y Dexter definieron la constante de velocidad para el proceso cinético de transferencia de energía de un proceso no radiativo.<sup>1,4,5</sup>

\* **Mecanismo Coulombico o de Förster** que se basa en el clásico concepto de interacciones dipolo-dipolo, y cuánticamente no considera que haya un cambio de espín en ninguna de las moléculas.

\* **Mecanismo de Intercambio o de Dexter** que es menos representativo porque el término disminuye exponencialmente con la separación entre las moléculas, así que se propuso la formación de un complejo por colisión en el medio.

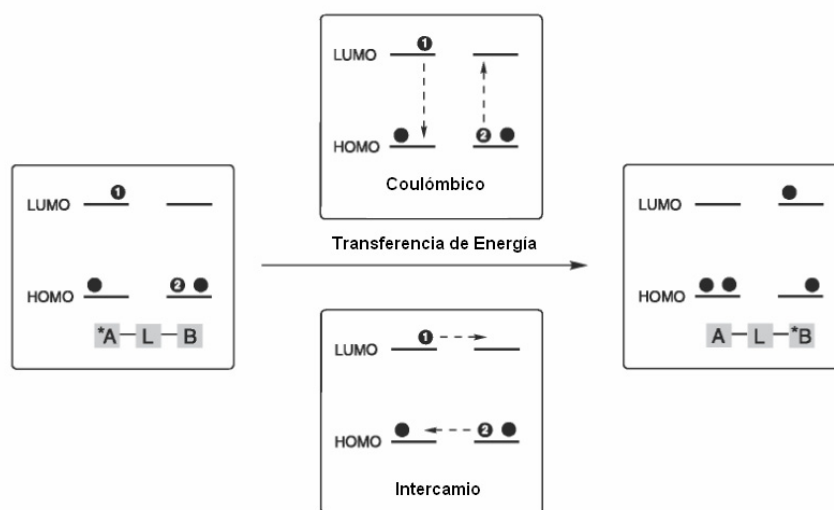


Fig 4. Posibles mecanismos de transferencia de energía electrónica. El sistema A-L-B, A se refiere al aceptor que es excitado, L al medio o a la molécula puente, y B es la molécula aceptora; HOMO es el orbital molecular ocupado de mayor energía, LUMO es el orbital molecular desocupado de menor energía.

# OBJETIVOS

## GENERALES

El interés de la investigación (IQ) es resolver en una escala de tiempo real la dinámica seguida por una molécula en un estado electrónico excitado justo después que ésta ha sido energizada por un haz luminoso, tomando en cuenta las ideas expuestas previamente.

Para lograr los objetivos debemos enfrentar situaciones de índole de diseño, que se presentan al llevar a cabo las síntesis de las moléculas deseadas, así que éste trabajo se propone determinar las condiciones de reacción necesarias para la síntesis de 2 compuestos los cuales han sido considerados tomando en cuenta varias suposiciones teóricas <sup>ref 15,19,23,24</sup> y que nos dan pie para esperar un comportamiento adecuado en un futuro estudio de transferencia de energía.

Cabe mencionar que el estudio de los fenómenos de transferencia de energía, se realizarán en mi siguiente etapa como estudiante de maestría dentro del grupo de fotoquímica del Dr Jorge Peón en el instituto de Química de la UNAM

## PARTICULARES

Como primer objetivo inmediato tendremos que sintetizar una antena colectora de luz llamada ácido 4(1-H-perimidin-2-il)benzóico para coordinarla axialmente a una ftalocianina de estaño, y finalmente ver si la ftalocianina presenta algún cambio en sus propiedades espectroscópicas, sufriendo alteraciones en su espectro de absorción provocado por una Transferencia Intramolecular de Energía (TIE).

Además se caracterizará al ácido 4(1-H-perimidin-2-il)benzóico mediante las técnicas espectroscópicas de Masas, Infrarrojo, absorción y emisión de UV-Vis así como las Resonancias Magnéticas de  $H^1$  y  $C^{13}$ .

Como segundo objetivo está el sintetizar el hexa(2-naftiloxi)ciclotrifosfazeno y establecer las condiciones de síntesis que favorecen esta reacción para finalmente extrapolarla a la ulterior síntesis de más derivados de fosfazeno. Será importante caracterizarlo por la espectroscopia adecuada, como las masas, el Infrarrojo y espectroscopia de absorción y emisión. Será necesaria también una Resonancia Magnética de  $P^{31}$  para determinar la estructura y el nivel de sustitución.

Una vez que tengamos este compuesto podremos observar experimentalmente la emisión de fluorescencia de un excímero presente en la molécula de fosfazeno y esto nos permitirá comenzar a establecer las condiciones necesarias para nuestro estudio de transferencia de energía en la formación de excímeros intramoleculares. Esto será una gran aportación a dicho estudio.

Finalmente éste último objetivo se planteó por varias situaciones experimentales a las que nos enfrentamos a lo largo de este mismo trabajo, porque debido a que no se tiene gran variedad de cromóforos útiles para nuestro objetivo general de estudiar la formación de excímeros, se acordó desarrollar una ruta de síntesis y establecer las condiciones favorables para un derivado de antraceno útil como materia prima para ser utilizado en la ulterior síntesis del fosfazeno correspondiente. Será necesario caracterizarlo mediante espectrometría de Masas, Infrarrojo, y absorción de UV-Vis; además completaremos con la resonancia Magnética de  $H^1$  y de  $C^{13}$  para poder asegurarnos que se logró el objetivo. Además tendremos que determinar la pureza del compuesto ya que éste será usado para otra síntesis.

## Justificación del Trabajo

### Transferencia coulombica de energía electrónica

Para poder estudiar a este nivel, este tipo de fenómenos fisicoquímicos debemos tener en el laboratorio sistemas que se comporten de una manera ejemplar y controlada, para así poder interpretar con mayor claridad los resultados y es por eso que se presentan aquí las ideas que se han considerado para desarrollar a las perimidinas

El Ácido 4-(1-H-perimidin-2-il)benzóico podrá ser coordinado a un sistema de ftalocianina de Estaño a través del grupo carboxilato libre, el hecho de ser Estaño es muy relevante debido a que ésta ftalocianina no tiene al átomo de estaño totalmente incrustado en el macrociclo, sino que debido a su tamaño queda coordinado como si estuviera postrado (fig 6), lo que deja expuesta casi la mitad de la superficie del metal, y es así que esperamos que los grupos carboxilo interaccionen y transfieran la energía.

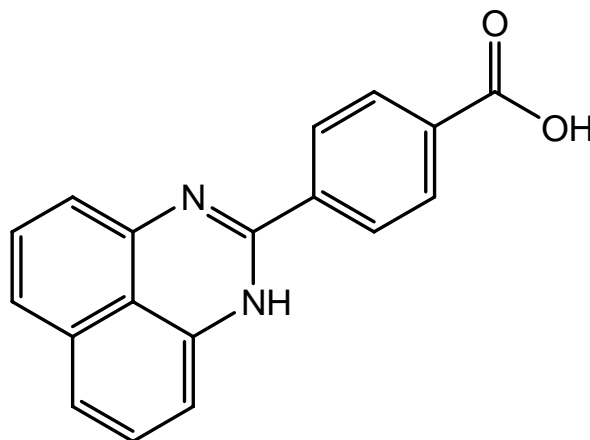


Fig 5. Ácido 4(1-H-perimidin-2-il)benzóico

Después de que se tenga identificado al complejo, se someterá a los estudios de espectroscopia de absorción y de fluorescencia para determinar si dicho complejo esta actuando como un sistema antena-puente-aceptor, y la energía que logra absorber la perimidina de la región del visible está siendo transferida o no al macrociclo. Lo relevante en este diseño está en la orientación entre el anillo y las antenas; que es de esperarse que sea con un momento dipolar total diferente de cero lo que nos permite decir que existirá una transferencia.

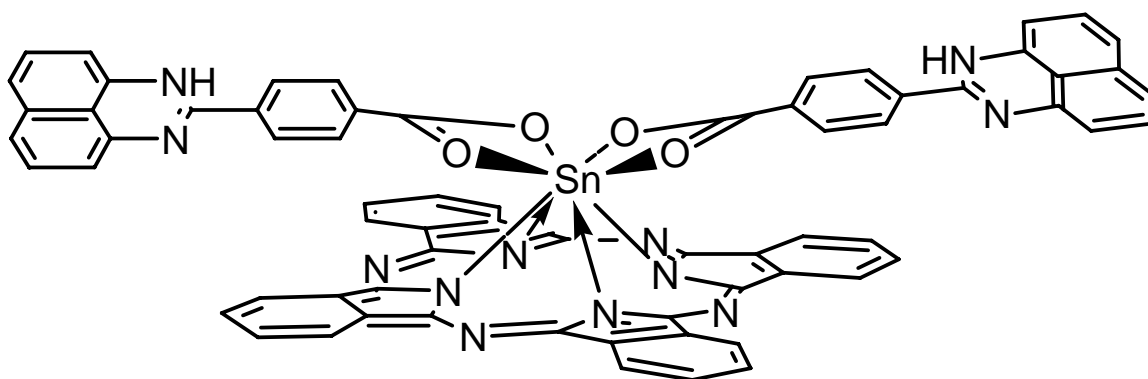


Fig 6. Ftalocianina de estaño coordinada al ácido 4(1-H-perimidin-2-il)benzóico.

La evidencia experimental que buscaremos para determinar si existe la transferencia será observar en un espectro de absorción de las ftalocianinas de estaño, donde se ven bandas de absorción en 360 nm y otra en 680 nm normalmente, que:

Hipótesis 1. Aparecerá una banda de absorción en el intervalo del visible entre 400 nm y 600 nm que es donde absorben las perimidinas. Fig 7

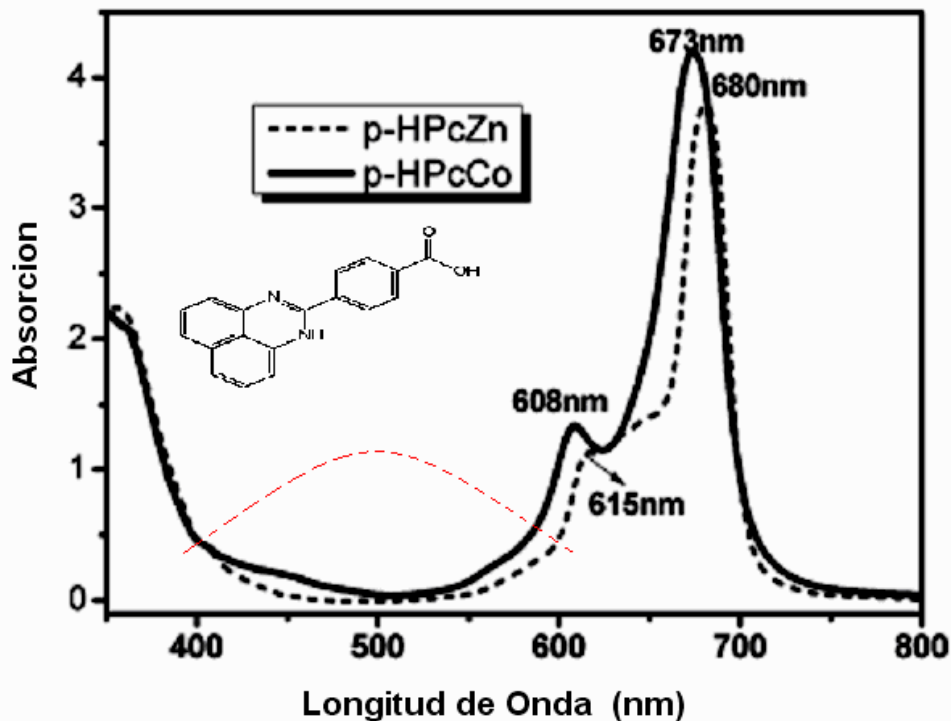


Fig 7. Espectros de Absorción de dos ftalocianinas, la línea punteada es una ftalocianina coordinada a Zinc (p-hPcZn) y la línea continua es de Cobalto (p-hPcCo); la zona punteada indica el rango del espectro (400-600nm) que podría ser transferido al macrociclo mediante la inclusión de la pirimidina en el arreglo.

### Formación de excímeros

- Por otro lado, pero continuando con el objetivo de nuestro grupo de trabajo que es estudiar procesos de transferencia de energía, hemos pensado en algunos ciclotrifosfazenos ariloxisustituídos, y el porqué, quedará asentado a continuación. En estos compuestos se ha observado en algunos estudios<sup>23,24,25</sup> una banda de emisión correspondiente a un excímero que se forma entre los anillos aromáticos y se ha propuesto que la proporción entre monómero y excímero esta totalmente volcada hacia formar el excímero, y lo relevante que queremos demostrar en la molécula de ciclotrifosfazeno es que al encontrarse los cromóforos tan cerca entre sí y estar unidos mediante un enlace (-P-O-C-) que



puede girar libremente, la formación del excímero ya no estará sujeta a la probabilidad de que los cromóforos se encuentren sino que existe un pre ordenamiento estructural, y dadas estas circunstancias estaremos en posición de hacer un estudio de cinética o dinámica molecular en tiempo real y seremos capaces de determinar el tiempo de formación y el tiempo de vida media del complejo; así como determinar si existe una migración excitónica<sup>glosario</sup> o una barrera energética para formar el mismo.

La hipótesis 2 es que:

- cuando el cromóforo absorba el fotón de luz, buscará inmediatamente al cromóforo más cercano y formará el excímero, reflejándose en una emisión de un fotón con energía menor al que absorbió
- habrá una migración excitónica de cromóforo en cromóforo en busca del sitio más favorable para formar el excímero, para después de darse la transferencia emitir el fotón.... La prueba será el tiempo de formación del excímero así como la E del fotón emitido.

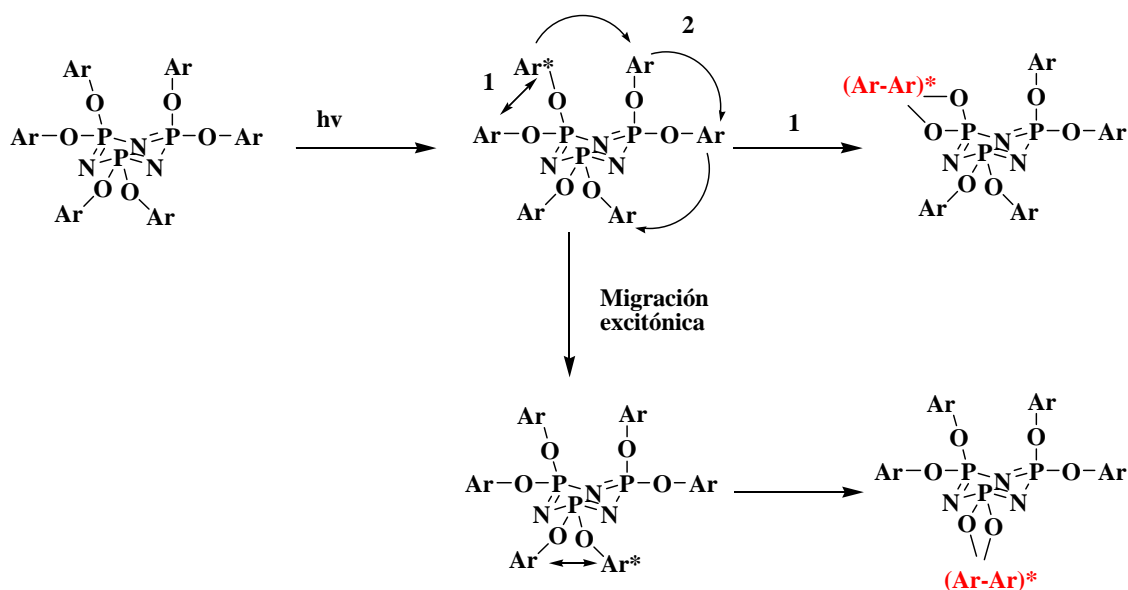


Fig 8. Representación esquemática de la hipótesis propuesta cinéticamente para la formación de excímeros en una molécula de ciclotrifosfazeno ariloxisustituido.

En esta figura podemos apreciar como existe un pre acomodo de los anillos en una orientación coplanar, la cual favorece enormemente la formación de los excímeros.

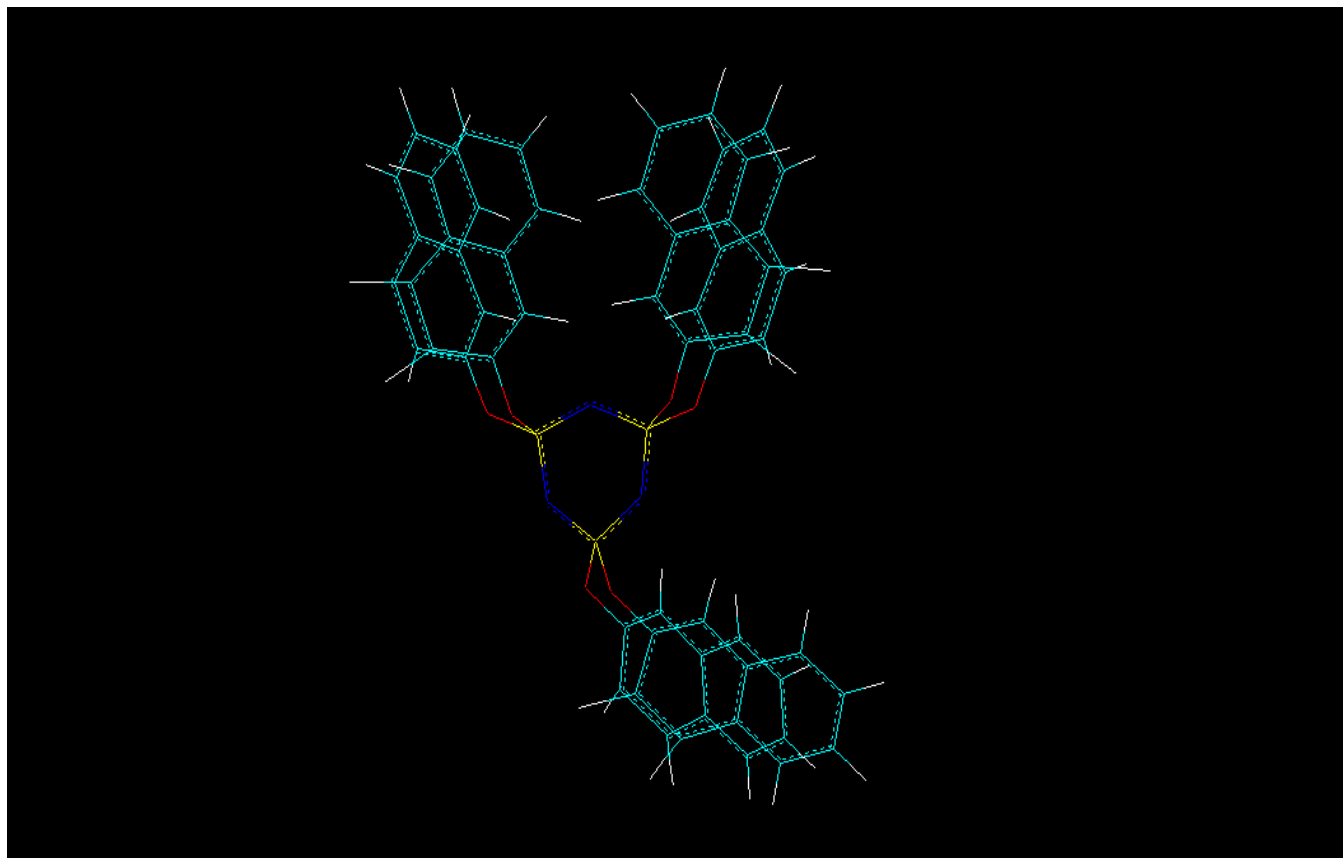


Fig 9. Optimización de geometría con HyperChem (AM1), para la molécula de hexa(2-naftiloxi)ciclotrifosfazeno

## ANTECEDENTES

### Perimidinas en el tiempo

El primer trabajo registrado sobre las perimidinas fue llevado a cabo por *Franz Sachs*<sup>1</sup> quien trabajaba en el Instituto de Química de la Universidad de Berlín, y reportó la primer ruta sintética para algunas perimidinas y propuso también una nomenclatura particular como 1-H-Nafto-[1,8-d,e]pirimidina, 1,3-diazafenaleno. Esta ruta utilizaba principalmente diaminas como la 1,8-diaminonaftaleno u orto-diaminobenceno, y las combinaba con derivados carbonílicos como ácidos o halogenuros de acilo.

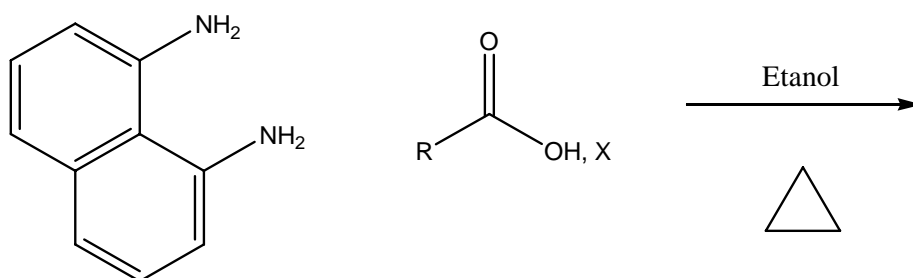


Fig 10. Fundamento de la reacción de Sachs reportada en 1909. ref 6

Pero esta técnica presentó severas limitaciones ya que pueden obtenerse varios subproductos que son muy difíciles de separar y los rendimientos consecuentemente son bajos.

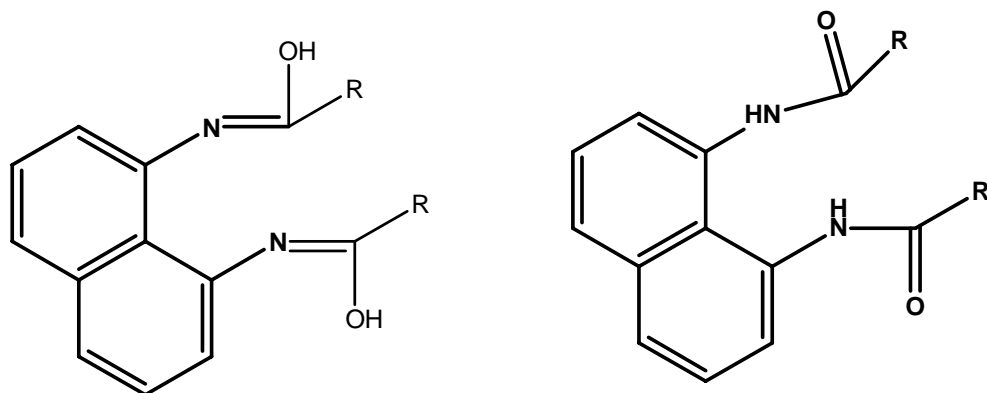


Fig 11. Subproductos de la reacción con ácidos carboxílicos aromáticos o alifáticos

Subproductos de la reacción con halogenuros de ácido

Para que esta reacción funcione y se pueda llegar a formar un heterociclo, se debe pasar por un intermediario que es una base de Schiff, y después debe darse el ataque nucleofílico sobre el carbono imínico

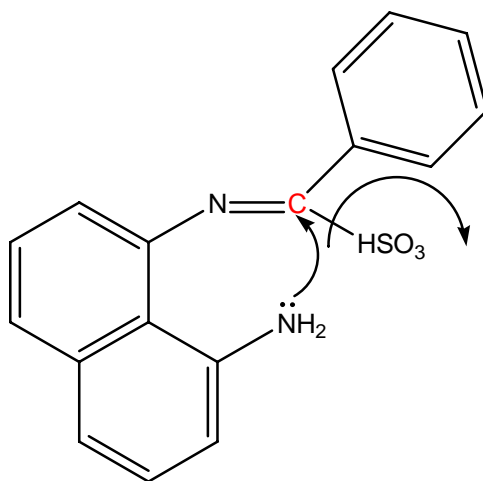


Fig 12. Base de Schiff intermediaria en la reacción de Sachs

Este intermediario debe aislarse para después de una reacción de ciclización oxidativa dar el producto final, pero todo este trabajo es demasiado tedioso y la imina es muy inestable, puede sufrir reacciones de descomposición como la hidrólisis por humedad del medio y otras reacciones por lo que un cambio era necesario a la ruta original

Entonces para 1965 los estadounidenses Ridley, Spickett and Timmis<sup>7</sup> reportaron una síntesis alterna que consta de un solo paso y cuyas condiciones de reacción son muy suaves para la obtención de benzimidazoles, ésta consistió en la condensación entre el orto-diaminobenceno y el aducto de sulfonación de un aldehído. A partir de este trabajo, se ha desarrollado bastante química relacionada con estos compuestos, se han implementado nuevas rutas y algunas modificaciones a la ruta original con el objetivo de incrementar la variedad de derivados de perimidinas así como el optimizar las síntesis ya establecidas.

En nuestro caso particular ampliaremos la variedad de perimidinas al obtener el Ácido 4-(1-H-perimidin-2-il)benzóico.

Para 1981, los rusos Pozharskii y Dal'nikovskaya<sup>8</sup> publicaron una revisión bibliográfica de 266 referencias relacionadas con propiedades físicas, químicas, métodos de síntesis y algunas aplicaciones prácticas de las perimidinas pero en todo este trabajo nunca hablan de la reacción que nosotros hemos llevado a cabo, pero si presentan algunas propiedades fotoquímicas interesantes.

Aquí se presentan varios métodos alternos para síntesis de perimidinas pero resaltan las limitaciones y problemas que presenta cada uno, la mayoría parten del 1,8-diaminonaftaleno que reacciona con algún derivado de un compuesto carbonílico, para el caso de halogenuros de acilo los rendimientos de perimidina son buenos a pesar de poder obtener N,N'-diacil derivados<sup>9</sup> y algunas dihidroperimidinas<sup>10</sup>, luego aparece la condensación con diésteres<sup>11</sup> la cual fue un intento fallido dentro de nuestro trabajo dado que forma diperimidinas; siguen con la condensación con algunos grupos difuncionales como nitrilos, anhídridos y amidas con lo cual se llegan a formar en mayor proporción lactonas u otros ciclos extraños unidos al heterociclo, como en los ejemplos:

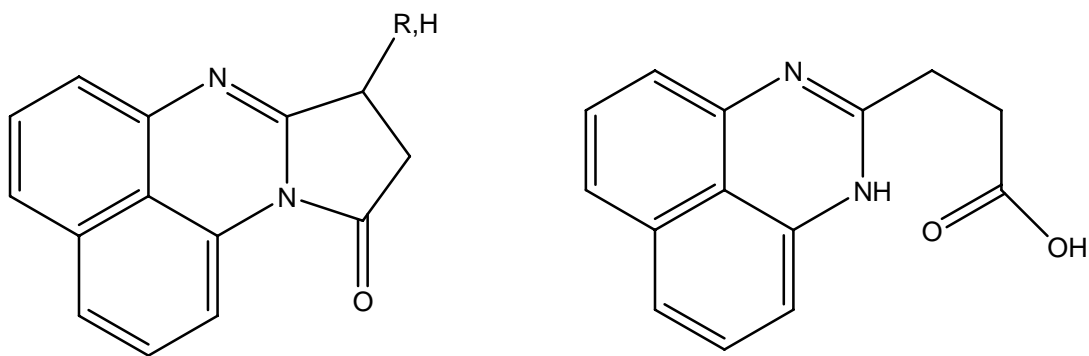


Fig 13. Posibles productos al reaccionar diamino naftaleno con moléculas electrofílicas bifuncionales, como anhídridos o nitrilos.

Además existen las condensaciones con aldehídos y cetonas directamente, y el resultado de dichas reacciones son dihidroperimidinas o perimidinas 2,2-sustituidas; para las dihidroperimidinas es posible llevar a cabo la deshidrogenación para llegar a la perimidina, como por ejemplo usar yoduros<sup>12</sup>, percloratos<sup>12</sup> ó 1,3,5-trinitrobenceno<sup>13</sup>. De hecho hasta este punto, en el artículo<sup>ref 8</sup> se comenta el uso del piro sulfito de sodio como agente deshidrogenante para las dihidroperimidinas obtenidas a partir de la condensación con aldehídos<sup>14</sup> aunque existen otros métodos<sup>15</sup>; pero como anotaremos más adelante éste procedimiento no es el adecuado para el uso del piro sulfito.

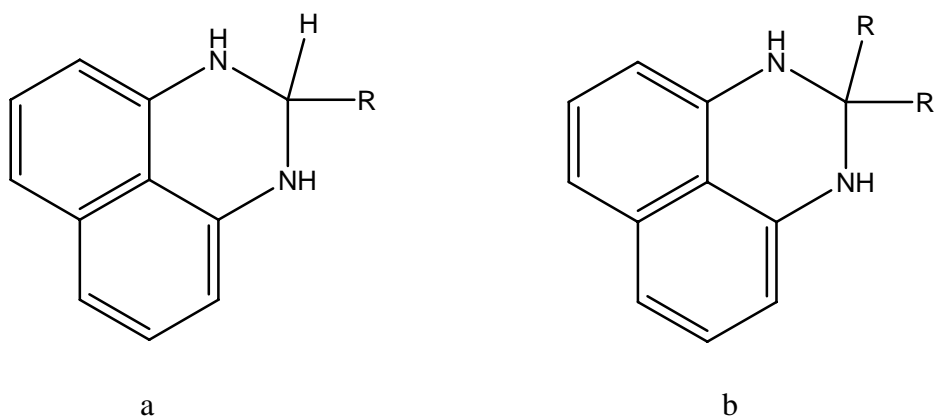


Fig 14. En *a* se muestra el producto de condensación con un aldehído, y en *b* el producto con una cetona ya sea aromática o alifática. Estas 2 reacciones ocurren en condiciones estándar de T y P con buenos rendimientos.

Un apartado muy interesante para nosotros es la capacidad como donador  $\pi$  de las perimidinas, por lo cual son capaces de formar complejos que presentan transferencia de energía electrónica, y esto se explica luego de observar el bajo potencial de ionización calculado<sup>16</sup> del orbital HOMO  $\pi$ , además esto se observa igualmente en las dihidroperimidinas.

En otro trabajo más reciente, otras consideraciones teóricas han demostrado que la molécula posee características adecuadas para lograr una eficiente transferencia de energía, debido a que una perimidina es un compuesto heterocíclico aromático con 14 e-  $\pi$  y es un anfótero, presenta en el anillo heterocíclico un exceso de electrones  $\pi$  ( $7e^-$ ) y esto provoca una exclusión de dicha densidad hacia el anillo de naftaleno con lo cual se provoca una separación intramolecular de cargas que afectan el momento dipolar de la molécula intensificándolo<sup>17</sup> y así se forman canales vacíos o huecos redox, y la existencia de estos canales nos encamina a creer que las perimidinas pueden ser buenos cromóforos para transferir energía electrónica

Todos estos antecedentes nos han llevado a desarrollar la perimidina que se describe en el capítulo 6 sección 6.1 de este trabajo, pensando que en el futuro podremos estudiar procesos de transferencia de energía.

## Ciclo tri Fosfazenos en el tiempo

El primer reporte de un cicl trifosfazeno alcoxisustituido fue hecho por J. Dishon<sup>19</sup> (1949), y la síntesis se basó en una reacción de sustitución nucleofílica bimolecular  $SN_2$ , en la cual utilizando como reactivo el hexa-(cloro)cicl trifosfazeno se pudo lograr que un grupo alcoxi- sustituyera a los cloros; a ésta técnica se le han hecho varias modificaciones<sup>22,21,22,23</sup> tanto en las condiciones de reacción como en los métodos utilizados para formar la sal del alcohol inicial. En general, luego de revisar dichos trabajos encontramos que los cicl trifosfazenos ariloxisustituidos, tienen algunas ventajas y desventajas en cuanto a su síntesis se refiere, porque aunque los respectivos alcoholes son más ácidos y es más fácil obtener la sal, el efecto estérico (en las reacciones  $SN_2$ ) afecta en mayor proporción la sustitución.

A pesar de esto se han logrado obtener algunos cicl trifosfazenos ariloxisustituidos interesantes fotoquímicamente; como fue el caso de Bortolus y Minto<sup>24</sup> (1981) que haciendo un estudio de caracterización del hexa(1-naftiloxi)cicl trifosfazeno y su homólogo hexa(2-naftiloxi)cicl trifosfazeno descubrieron en el espectro de emisión de fluorescencia de ambos que aparecía una banda en una longitud de onda menor que no era observable en una muestra de naftol libre en solución, o que al menos esta banda era mucho más grande, entonces determinaron que esta nueva banda que no pertenecía a ningún modo vibracional de naftaleno y que aparece después de darse la absorción electrónica por las moléculas, debía de ser lo que se conoce hoy como la emisión de un excímero. Este hecho ahora posee una expresión fisicoquímica simplificada en una curva de energía potencial con la que se entienden muchas cosas.



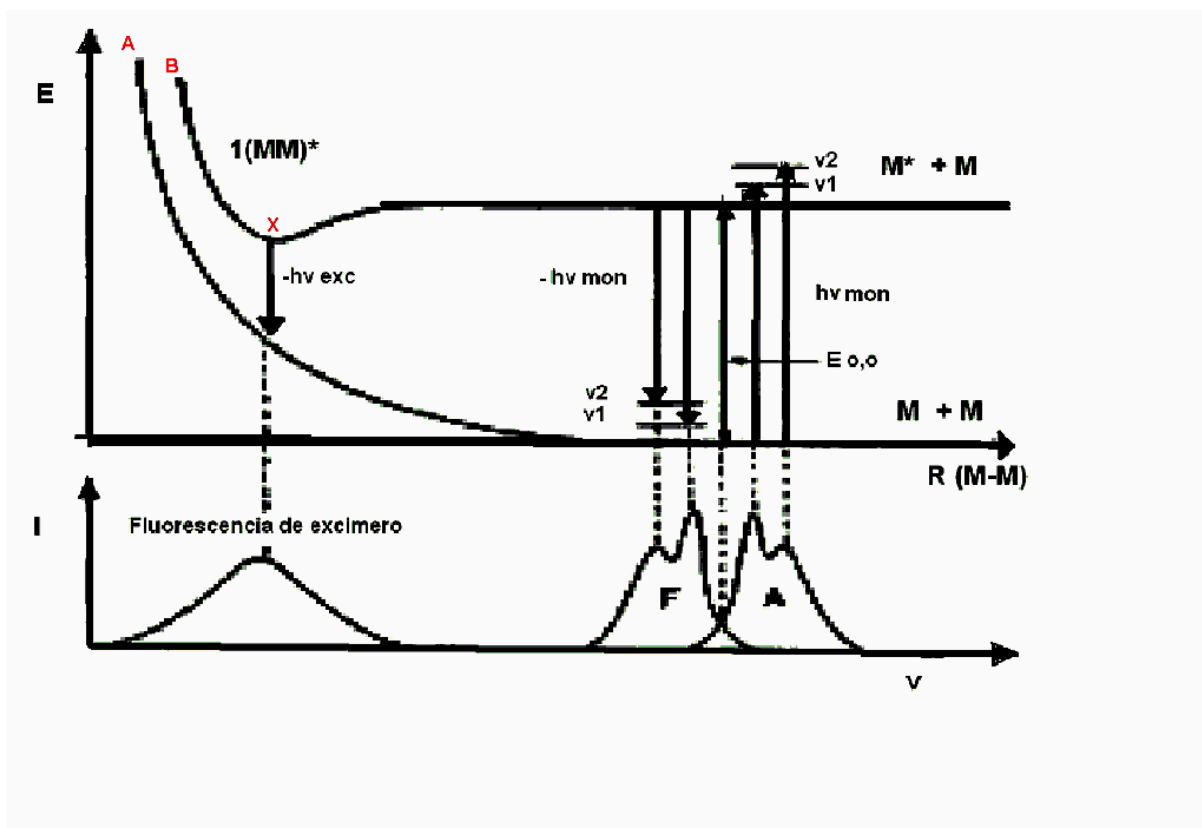


Fig 15. Se presentan las 2 curvas de E potencial, una para el caso de 2 monómeros en estado basal (A), en la cual existe un aumento en la E hasta el infinito conforme se acercan entre sí; pero en B hay una molécula en un estado singulete excitado ( $M^*$ ) y otra igual pero en su estado basal (M), se ve claramente como existe un pozo de energía potencial (X) a una cierta distancia a la cual llega a haber una transferencia de energía electrónica hacia la molécula en estado basal; este fenómeno se refleja en la ancha banda de emisión del excímero que ocurre a una menor energía que la banda de emisión del monómero aislado, porque está dándose una desactivación de  $M^*$ .

A este descubrimiento siguieron algunos estudios enfocados en las propiedades termodinámicas y a observar como se afectan éstas si existen cambios en las condiciones del medio, como hizo Singler<sup>25</sup> en (1989), que además gracias a sus resultados pudo definir lo que son los sitios de formación de un excímero (EFS) tanto en muestras del polímero como en el trímero, y concluyó que en los ciclotrifosfazenos la emisión de fluorescencia del excímero se debía principalmente a una asociación intramolecular entre anillos unidos al mismo átomo de fósforo por lo que nosotros pensamos que la formación del excímero se facilitará y dejará de estar sujeta a su constante de difusión.

Entonces para 1995, Allcock<sup>20</sup> obtuvo algunos ciclotrifosfazenos ariloxisustituidos y obtuvo cristales monoclinicos con los cuales pudo obtener difractogramas de rayos-X y determinar con cierta precisión si la formación de los excímeros estaba favorecida o no. Sin embargo, este enfoque considera un sistema inmovilizado en el que los anillos tienen una única orientación espacial, y de no ser la adecuada, el excímero tiene bajas posibilidades de formarse; en contraste a este antecedente nosotros creemos que al estar en solución el enlace P-O-C posee libertad de rotar, y esto permitirá que el excímero se forme en casi cualquier condición. Finalmente un estudio hecho en el 2005 por N. Chattopadhyay<sup>26</sup> sobre la formación de excímeros, directamente sobre el hexa(2-naftiloxi)ciclotrifosfazeno, variando los disolventes para encontrar efectos de anisotropía, concluyó que el excímero resultante era trinuclear, o sea que 3 anillos de naftaleno se ubicaban por encima del plano del anillo de fosfazeno y otros 3 por debajo, para así formar el excímero aunque creemos que existe poca evidencia dentro de su trabajo que fundamente estas conclusiones.

Todos estos hechos, sobre la existencia y la formación de un excímero es lo que nos han llevado a ponernos como otro futuro objetivo el estudio en tiempo real de dicho proceso, y determinar si existe una barrera energética para su formación. Pero para poder tener suficientes puntos de referencia y racionalizar bien nuestros resultados, hemos decidido armar una serie homóloga de ciclotrifosfazenos ariloxisustituidos en los que incluiremos estos grupos aromáticos:

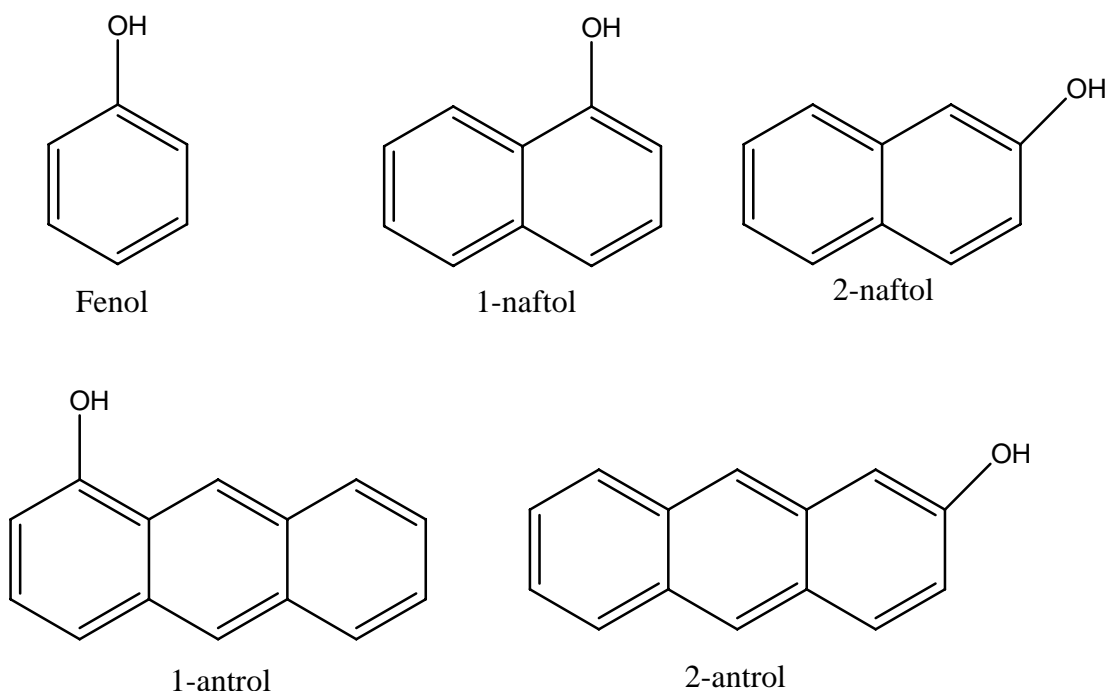


Fig 16. Serie de cromóforos escogidos para realizar el estudio de formación de excímeros en moléculas de ciclotrifosfazenos sustituidos

Ya que comercialmente los derivados de antraceno que desearíamos tener no están disponibles, se volvió parte central de nuestro trabajo la síntesis de éstos ya que experimentalmente existen requerimientos técnicos por los cuales ahora no es posible llevar a cabo el experimento de espectroscopia LASER para los derivados de naftaleno pero sí para los de Antraceno.

Además será de gran importancia el llevar a cabo la síntesis de un ciclotrifosfazeno reportado<sup>29,30</sup> el hexa(B-Naftiloxi)CTP para ganar experiencia técnica en esta síntesis, y en su momento obtener los (antriloxi)CTP, además de apreciar experimentalmente la emisión de fluorescencia correspondiente a un excímero intramolecular.

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

- *Técnicas espectroscópicas:* Se utilizaron equipos comercialmente accesibles; los espectros de IR se tomaron en pastilla de KBr (Bruker-Tensor 27/FT-IR), las RMN se tomaron en diferentes equipos, para el PeriCOOH se usó un Varian-Uniti 300 MHz (tanto para el de H<sup>1</sup> como el de C<sup>13</sup>), para el 1-Hidroxiantraceno un Jeol- Eclipse 300 MHz (solo H<sup>1</sup>), y para el CTP-6(β-Na) un Bruker- Avance de 300 MHz (únicamente P<sup>31</sup>) todos fueron tomados en CDCl<sub>3</sub>. Las espectrofotometrías de masas por impacto electrónico se tomaron en un Jeol / JMS-AX505HA, para PeriCOOH y para 1-Hidroxiantraceno; para tomar la del CTP-6(β-Na) se usó un Jeol / JMS-SX102A que es un espectrómetro de FAB+. Los espectros de UV-Vis todos se tomaron en un equipo Varian / Cary-50 Bio, en el disolvente indicado; y los espectros de fluorescencia en un Varian / Cary Eclipse. Los puntos de fusión se tomaron en un Fisher (T max 300°C).
- *Ácido 4-(1-H-perimidin-2-il)benzónico.* Este compuesto se obtuvo mediante una condensación en un solo paso, entre el 1,8-diaminonaftaleno y el aducto de sulfonación del 4-carboxibenzaldehído, y fue purificado mediante una columna cromatográfica utilizando gradiente de polaridad de la fase móvil.

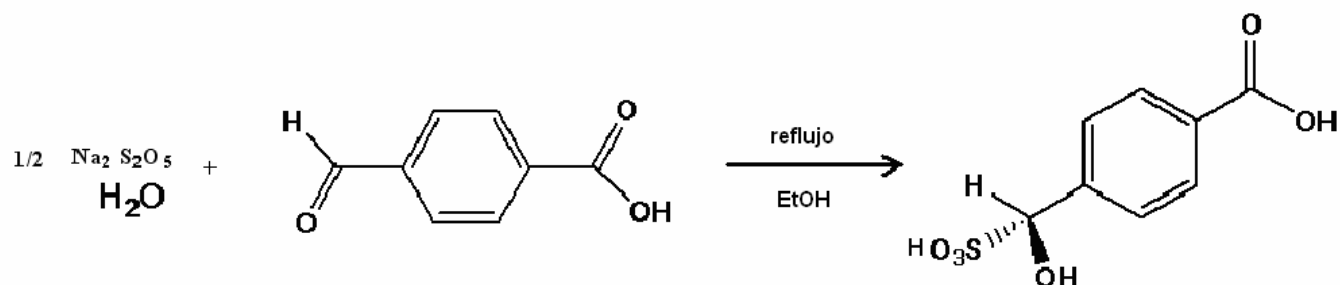
- *1-hidroxiantraceno ó 1-antrol*. Este compuesto se obtuvo transformando el 1-aminoantraceno mediante una reacción invertida de Bucherer, para lo cual se hizo una adición electrofílica de un H<sup>+</sup> sobre el anillo, y después un ataque nucleofílico del sulfito sobre el anillo de naftaleno δ<sup>+</sup>, así la posición 1 donde está la amina pasó a formar una imina cuyo Carbono actúa como un centro electrofílico, y es aquí donde mediante un tratamiento con NaOH se da la sustitución y desprendimiento de NH<sub>3</sub> gaseoso. La neutralización final de la mezcla hace que se precipite el antrol con pureza suficiente para usarse en la síntesis del CTP. Nota: en cada paso intermedio, si aparece algún precipitado debe eliminarse.
  
- *Hexa(B-Naftiloxi)ciclotrifosfazeno*. Este se obtuvo luego de una sustitución nucleofílica bimolecular S<sub>N</sub>2 por parte de la sal del 2-naftol sobre los átomos de cloro unidos inicialmente a los Fósforos de la materia prima, hexaclorociclotrifosfazeno; la sal se obtuvo tratando al naftol con fosfato tribásico en acetonitrilo seco en condiciones totalmente anhídras.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

### *Ácido 4-(1-H-perimidin-2-il)benzóico.*<sup>31</sup>

Se colocó el  $K_2 S_2 O_5$  (0.3699g , 1.66mmol) en 10 ml de agua hasta formar una solución traslúcida, posteriormente se disolvió el 4-carboxibenzaldehído (0.5 g 3.33 mmol) en 5 ml de etanol y se adicionó lentamente a la solución de piro sulfito, resultando una mezcla amarilla clara; posteriormente se adicionó el 1,8-diaminonaftaleno (0.526g, ó 3.33mmol) disuelto en etanol y se comenzó el reflujo hasta que la mezcla cambió a un naranja fuerte, en algunas ocasiones apareció un sólido al enfriarse la mezcla. De aquí en adelante se dejó agitando a T ambiente por 1 hr, monitoreando mediante ccf el avance de la reacción. Al finalizar la reacción se filtró un sólido anaranjado que se lavó con mezclas de polaridad creciente de hexano-etOH (max 60:40), hasta corroborar con una ccf en acetato de etilo que solo existía un compuesto. Se purificó por recristalización de acetato de etilo caliente y un mínimo de hexano. Finalmente se obtienen 0.543 g lo que corresponde a un rendimiento de 56.42 %, color naranja pardo con un p.f. > 300 °C.

PRIMER PASO. La condensación bisulfhídrica ( $HSO_3$ ), sobre el grupo aldehído ( $O=CHR$ ), es una técnica muy utilizada en reacciones de sustitución nucleofílica, ya que su efecto es aumentar el carácter electrofílico del carbono, además de favorecer termodinámicamente la reacción por ser un buen grupo saliente (estable); y por si fuera poco actúa de cierta manera como catalizador, ya que cumple la propiedad de ser recuperado tal cual al final de la síntesis, y es fácil de separar del seno de reacción por ser hidrofílico.



SEGUNDO PASO. Ahora ocurre una reacción de adición-eliminación, donde una amina ataca sobre un carbono electrofílico (C-SO<sub>3</sub>H), en el cual ocurre primero la formación de una hidroxilamina que esta en equilibrio tautomérico con la imina correspondiente. Un segundo ataque electrofílico pero ahora sobre el carbono imínico, queda estabilizado por la energía de resonancia de todo el anillo pero finalmente debe haber un reacomodo electrónico para recuperar la aromaticidad, así que se eliminan 2 átomos de Hidrógeno (un H<sup>+</sup> y un H<sup>-</sup> que forman una molécula de H<sub>2</sub>) y se obtiene la perimidina.

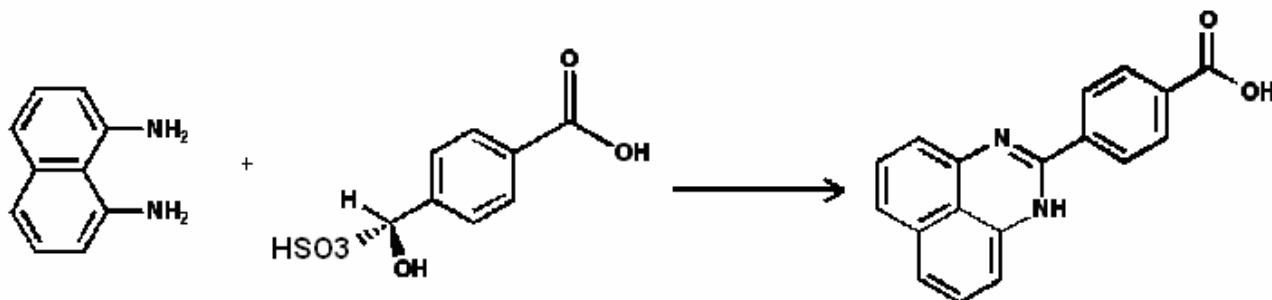


Fig 17. Ruta sintética para la obtención del ácido 4(1-H\_perimidin-2-il)benzóico.

La caracterización del producto se hizo a través de una Resonancia Magnética Nuclear de H<sup>1</sup> y de C<sup>13</sup> (fig 18 y 19), además de las espectroscopias de IR (fig 20), la espectrometría de masas (fig 21) y por Absorción de UV-Vis (fig 22)

Instituto de Química UNAM XZ  
 Dr. Jorge Peón/Pedro N.  
 Clave: Per/Fen3  
 DMSO  
 Bruker-Avance 300MHz-F  
 1H  
 No. registro: 2780  
 18-X-06

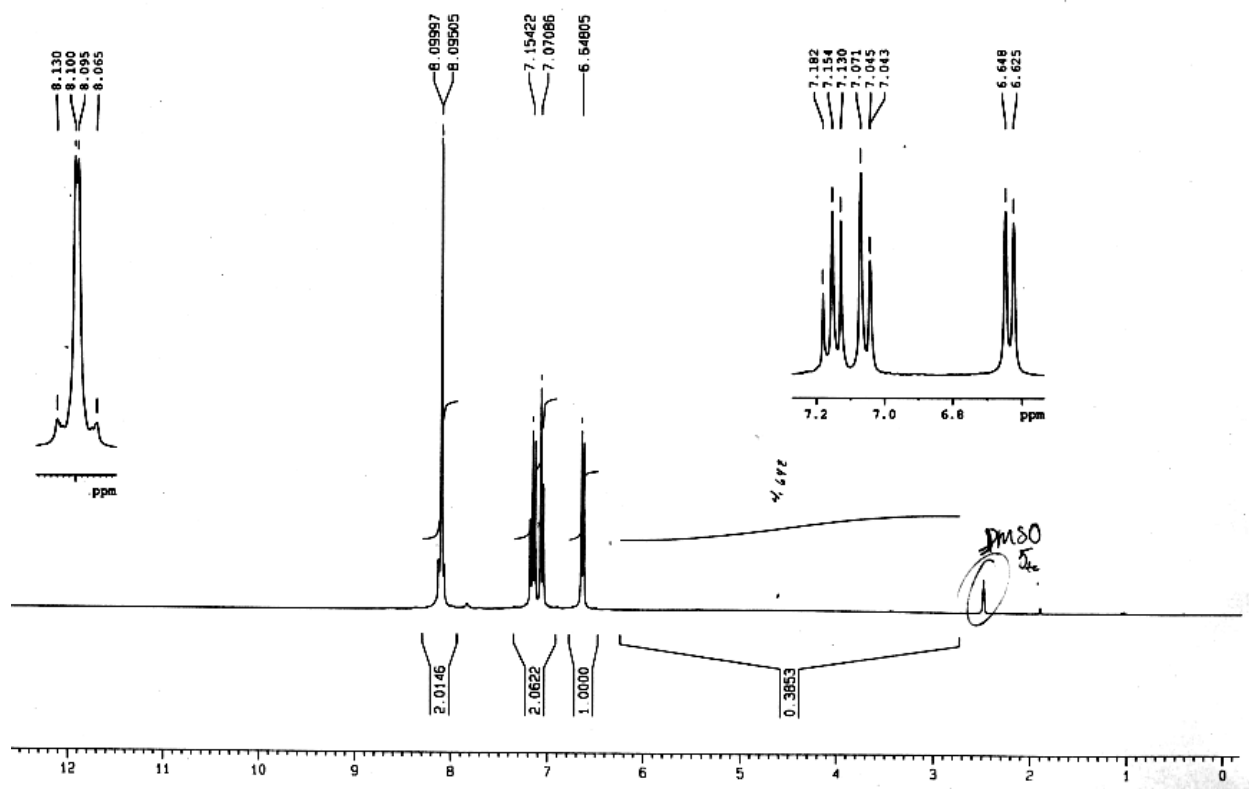


Fig 18. RMN  $H^1$  (300 MHz, en  $CDCl_3$ ) :  $\delta$  8.10 ppm (2H, dd,  $^3J = 8.21$  Hz para H del benceno cercanos al carbonilo),  $\delta$  7.1 ppm (m, para los protones 4,6,7 y 9 de la perimidina)  $\delta$  6.648 ppm (d,  $^2J = 8.00$  Hz para el  $H^5$   $H^8$  de la perimidina); en 2.5 aparece un quintuplete al verlo con gran ampliación que corresponde al DMSO utilizado como disolvente. Comparando con la ref 33, en TFA aparecen en 8.5 d, 8.1 d, 7.5 m y 7.0 dd, desplazadas debido al disolvente usado.



Instituto de Quimica UNAM NZ  
Dr. Jorge Peon/Pedro N.  
Clave: PeriFen3  
DMSO  
Bruker-Avance 300MHz-F  
13C  
No. registro: 2780  
18-X-06

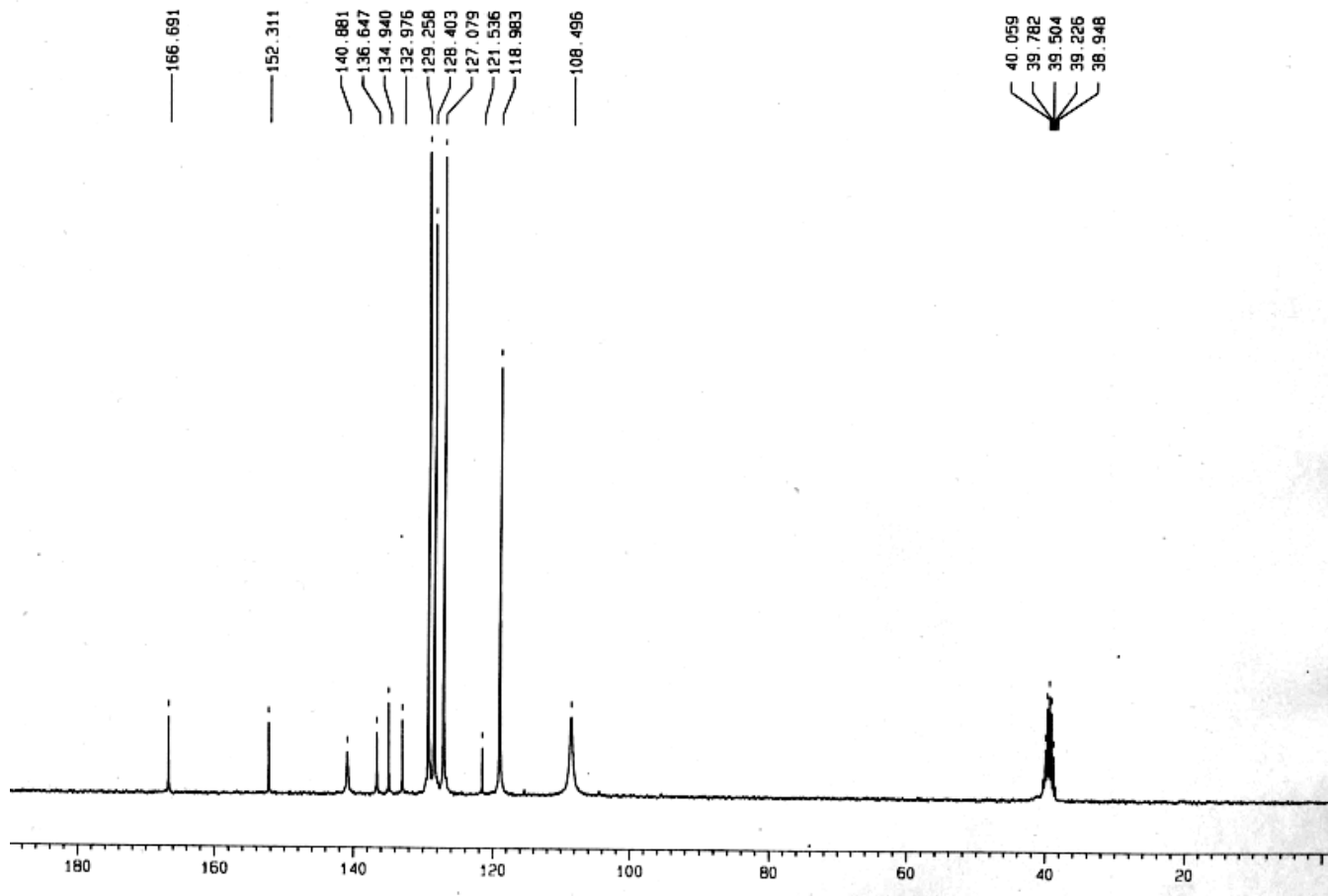


Fig 19. RMN  $\text{C}^{13}$  [300 MHz, en DMSO ( $q$ , 39 ppm)]: Aparece en 166.691 ppm C carbonílico del ácido libre, en 152 ppm aparece C cuaternario unido a N del heterociclo, y de 129 - 127 ppm es un cuadruplete que indica anillo aromático disustituido, finalmente de 122-100 ppm aparecen los C-H del naftaleno que están poco desprotegidos debido a la lejanía de los heteroátomos.

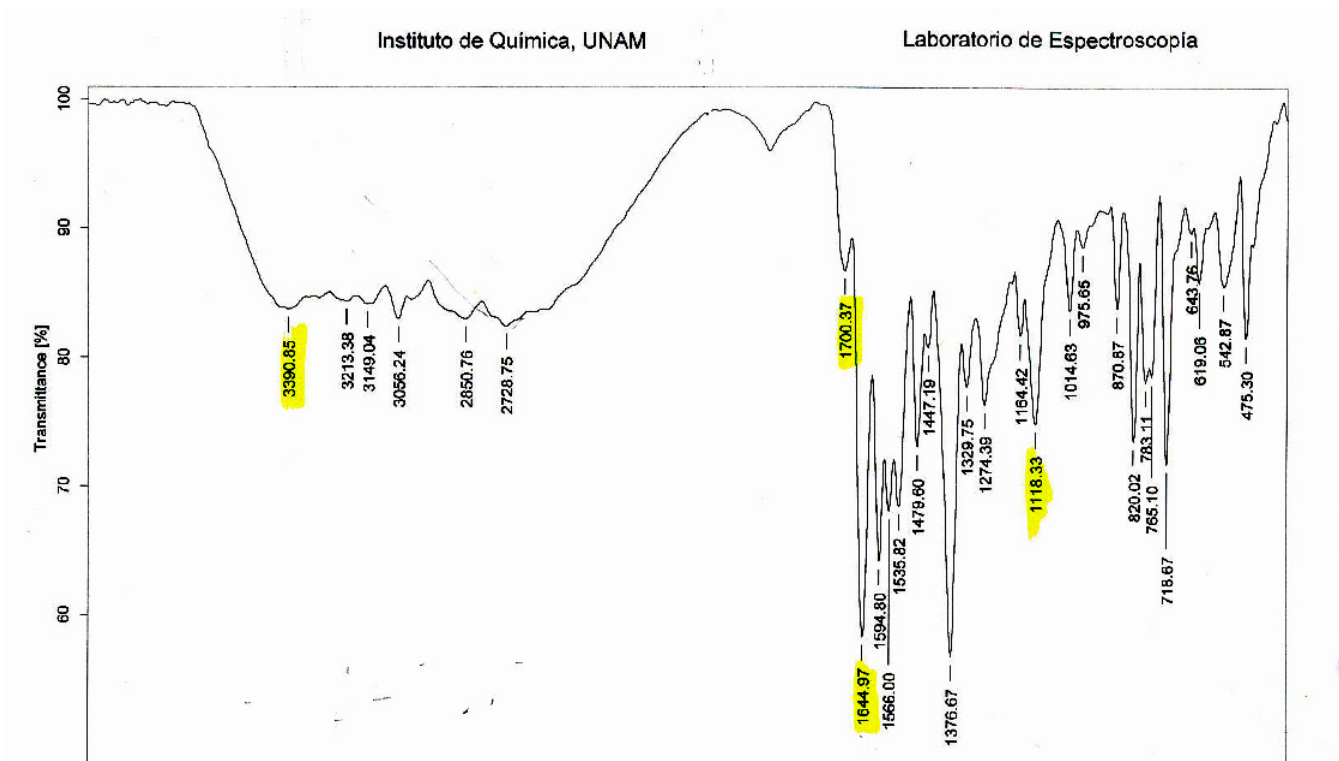


Fig 20. IR (pastilla de KBr): Observamos un pico en  $3390.85\text{ cm}^{-1}$  de N-H, además tenemos una amplia absorción desde  $2100\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al OH del ácido y a asociaciones de puentes de Hidrógeno intermoleculares, en  $1700\text{ cm}^{-1}$  es de C=N , y justo en  $1644.97\text{ cm}^{-1}$  el C=O de un ácido aromático, también se distingue la banda ancha en  $1118.33\text{ cm}^{-1}$  para el C-O, la señal característica de aromáticos no aparece debido al ácido, pero sí vemos en  $718.67\text{ cm}^{-1}$  un singulete que indica aromático para sustituido. Comparando con ref 33, donde se tienen señales en  $3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $3300\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ ,  $1700\text{ cm}^{-1}$  (sh) y  $1630\text{ cm}^{-1}$

[ Mass Spectrum ]  
 Date : Dr-Peon-Jorge-099 Date : 07-Aug-07 17:34  
 Sample: 1457 M215 Peri COOH JeolFX505HR  
 Note : Javier-Perez  
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+  
 Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)  
 RT : 0.80 min Scan# : (18,25) Temp : 248.1 deg.C  
 BP : m/z 288.0000 Int. : 358.43  
 Output m/z range : 17.0326 to 326.4688 Cut Level : 0.00 %

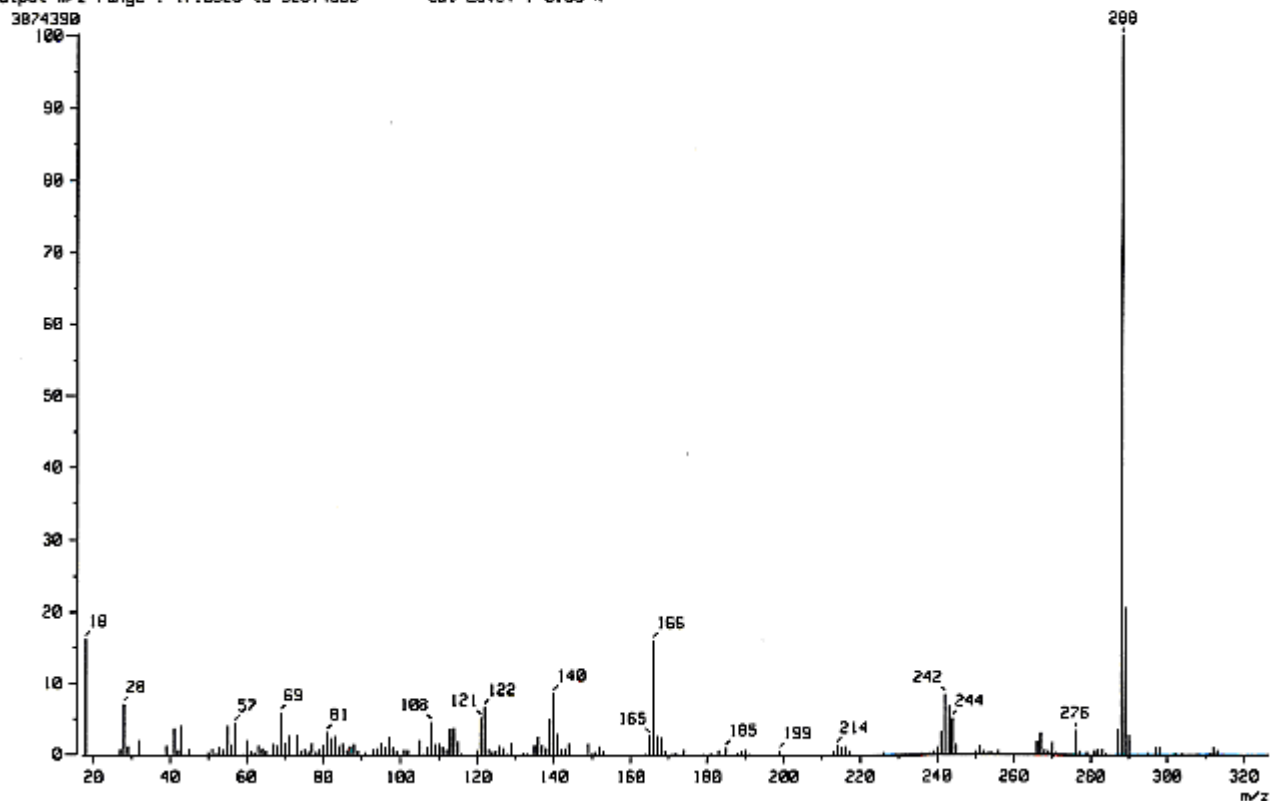


Fig 21. E M (ionización por impacto electrónico): Se observa el ión molecular y pico base en 288 m/z, además de que existe la pérdida de 45 que indica COOH; como segundo pico más intenso se tiene el ión 166 m/z que es el fragmento de pirimidina. Ref 33

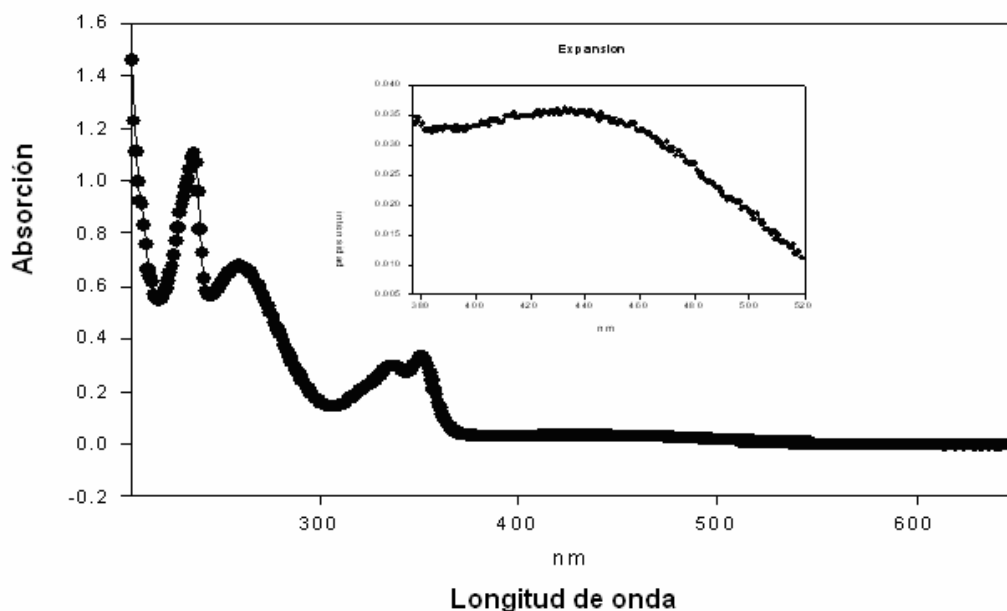


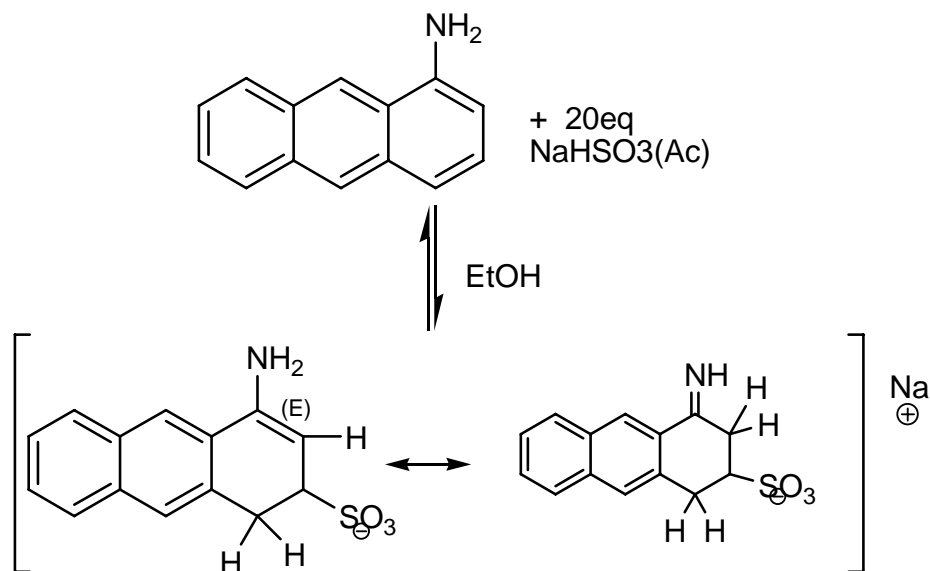
Fig 22. UV-Vis (en EtOH) : Aparecen 3 bandas de absorción, la primera muy débil en 447 nm corresponde a la transición electrónica de los e-  $\pi$  del naftaleno hacia el orbital  $\pi^*$  del heterociclo, ésta es la transición que le da el color a las perimidinas; luego en 350 nm corresponde a la transferencia del par libre del N hacia el orbital  $\pi^*$  del anillo de naftaleno; y finalmente dentro del UV aparecen las transiciones correspondientes a los modos normales del anillo de naftaleno. No reportado.

### *1-hidroxiantraceno ó 1-antrol*<sup>26,27</sup>

Se comenzó colocando el 1-aminoantraceno (0.5038 g, 2.61 mmol) en un matraz bola de 250 ml y se disolvió en 15 ml de etanol, lo que formó una solución café muy oscura, después se agregó la mitad del volumen pero de agua para formar una suspensión café más clara; la suspensión se calentó a 50°C. Mientras se preparó una solución saturada de NaHSO<sub>3</sub> (2.61 g, 10 equivalentes) en agua y se adicionó muy lentamente a la suspensión formándose una solución naranja transparente. Se dejó a reflujo por 24 horas, y la mezcla pasó a un color más rojo, en algunos casos apareció un precipitado que se filtró en caliente. A la solución se le adicionó gota a gota una solución 6 M de NaOH hasta llegar a un pH de 12, y se dejó agitando por 2 horas a 40° C para provocar que el amoniaco se desprendiera y saliera de la

mezcla; luego de esto, apareció un precipitado el cual se filtró dejando una solución roja muy oscura, esta se neutralizó utilizando HCl 3 M pero sin mover para nada la solución roja; finalmente se dejó reposar 30 minutos y se filtró al vacío obteniéndose un sólido café muy claro (casi beish). En total se obtuvieron 0.2417 g de 1-hidroxiantraceno, lo que corresponde a un 47.72 % de rendimiento, experimentalmente el p.f.= 149-150°C (lit 150-152°C).

PRIMER PASO. Utilizamos nuevamente una condensación bisulfídrica ( $\text{NaHSO}_3$ ); con la cual quitamos el carácter aromático de uno de los anillos del antraceno y provocamos una carga parcialmente positiva, la cual es estabilizada por varias estructuras resonantes, la que es más favorecida termodinámicamente es la imina que se forma en la posición 1 del anillo, y éste actúa como el centro electrofílico para hacer la adición del grupo hidroxilo (OH).



SEGUNDO PASO. Ahora ocurre una reacción de adición-eliminación, por el ataque del grupo OH sobre la imina lo cual provoca el desprendimiento de NH<sub>3</sub> y la formación del alcoholato, que se encuentra estabilizado por la resonancia del anillo y gracias al equilibrio ceto-enólico, un posterior tratamiento con ácido diluido precipita al 1-Hidroxiantraceno y extrae al bisulfito, regresándole la aromaticidad al sistema.

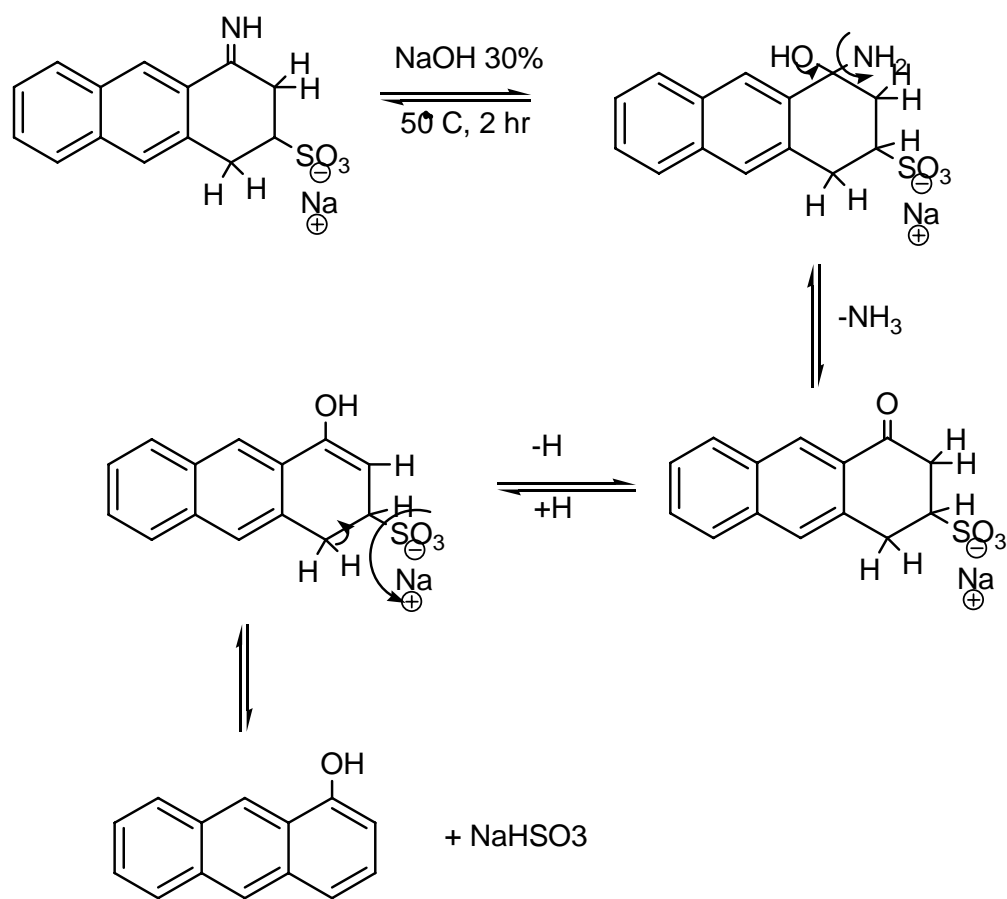


Fig 23. Ruta Sintética para obtener el  $\alpha\text{AnOH}$

Para caracterizar el 1-hidroxiantraceno utilizamos una Resonancia Magnética Nuclear de H<sup>1</sup> (fig 24) y también espectroscopia de IR (fig 25), una espectrometría de masas acoplada a un cromatógrafo de gases (fig 27 y 26 respectivamente) y finalmente un espectro de Absorción UV-Vis (fig 28).

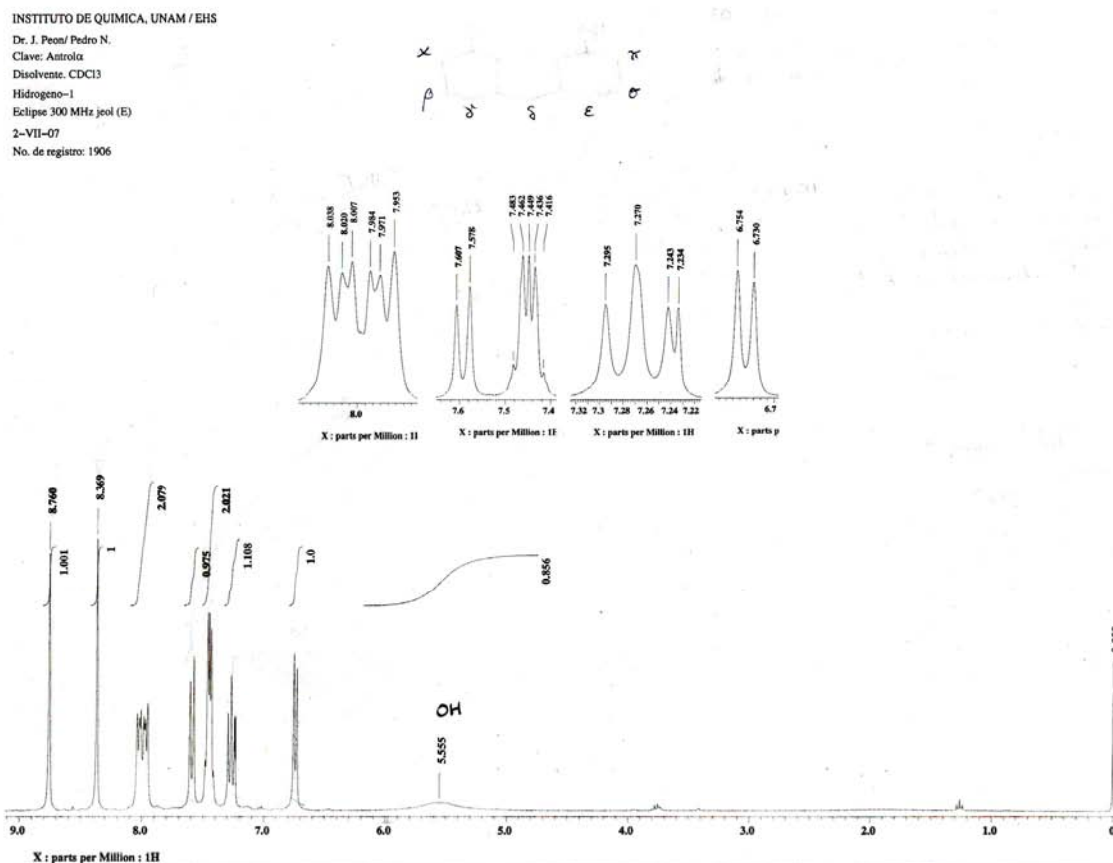


Fig 24. RMN H<sup>1</sup>: (300 MHz en CDCl<sub>3</sub>). A  $\delta$  8.76 ppm (s, 1H), en 8.369 ppm (s, 1H), en 8 ppm (m, 2H no equivalentes que se acoplan a 2 núcleos vecinos cada uno), luego en 7.585 ppm (d, 1H), en 7.499 ppm (m, 2 H, <sup>3</sup>J = 7.01 Hz acoplamiento fuerte entre H en posición 7-8) en 7.27 ppm (dd, 1H, que se acopla con <sup>3</sup>J = 8.07 Hz es el H en 3 acoplado con 2 y con 4 muy cercanos al OH), en 6.74 ppm (d, 1H, <sup>3</sup>J = 7.70 Hz entre 2-3, y aparece a muy bajo campo por el OH) finalmente aparece una señal ancha que intercambia con agua deuterada en 5.555 ppm lo cual indica la presencia del grupo OH . Comparativo con la ref 27.

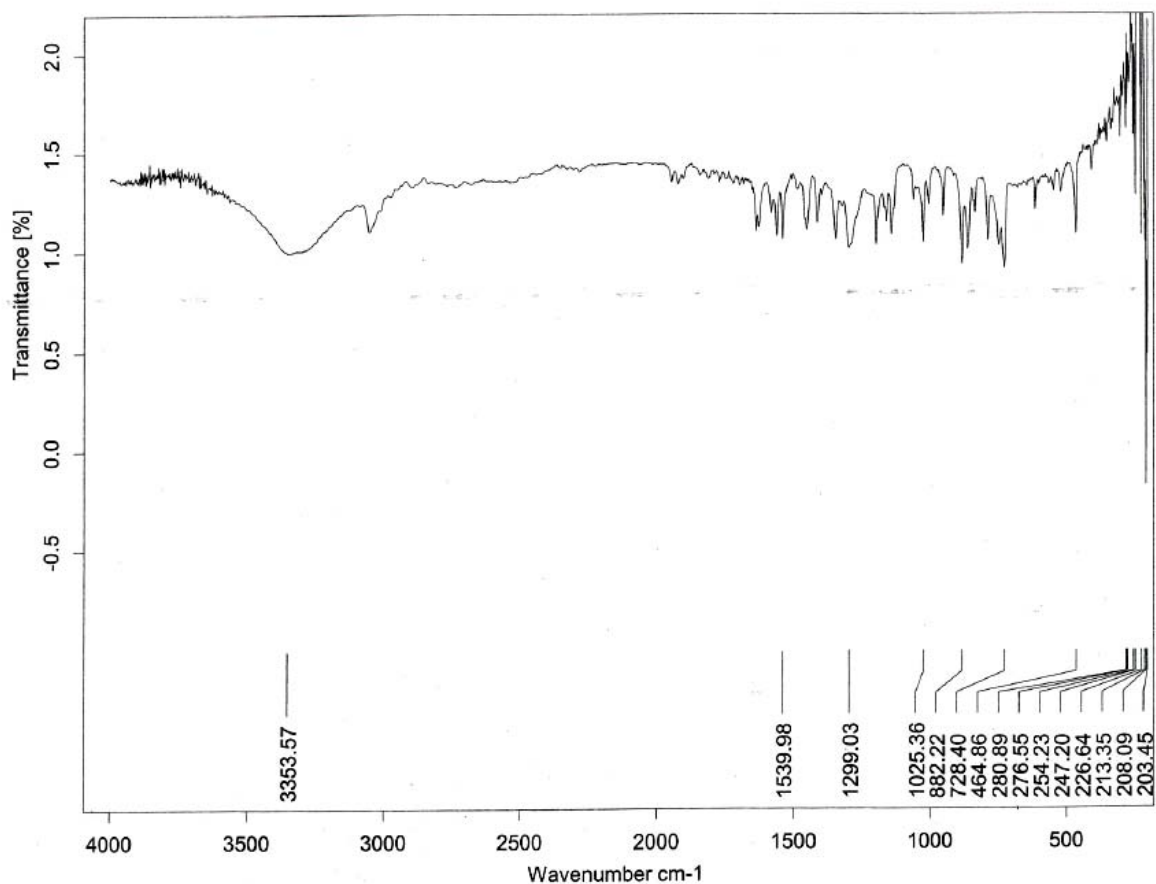


Fig 25 IR: (pastilla KBr). Aparece banda ancha desde 2900 – 3500  $\text{cm}^{-1}$ , con máximo en 3353.57  $\text{cm}^{-1}$  lo que corresponde al grupo OH; luego una banda en 1620  $\text{cm}^{-1}$ , también en 1539.98  $\text{cm}^{-1}$ , otra en 1299.03  $\text{cm}^{-1}$ , la que corresponde al C-O en 1025.36  $\text{cm}^{-1}$ , finalmente 2 dobletes en 882.22 y 728.40  $\text{cm}^{-1}$  que indican la sustitución en la posición 1 del antraceno. (Todos estos valores se comparan con la base de datos de SADTLER.1976. num reg. 46260P tomado en KBr).



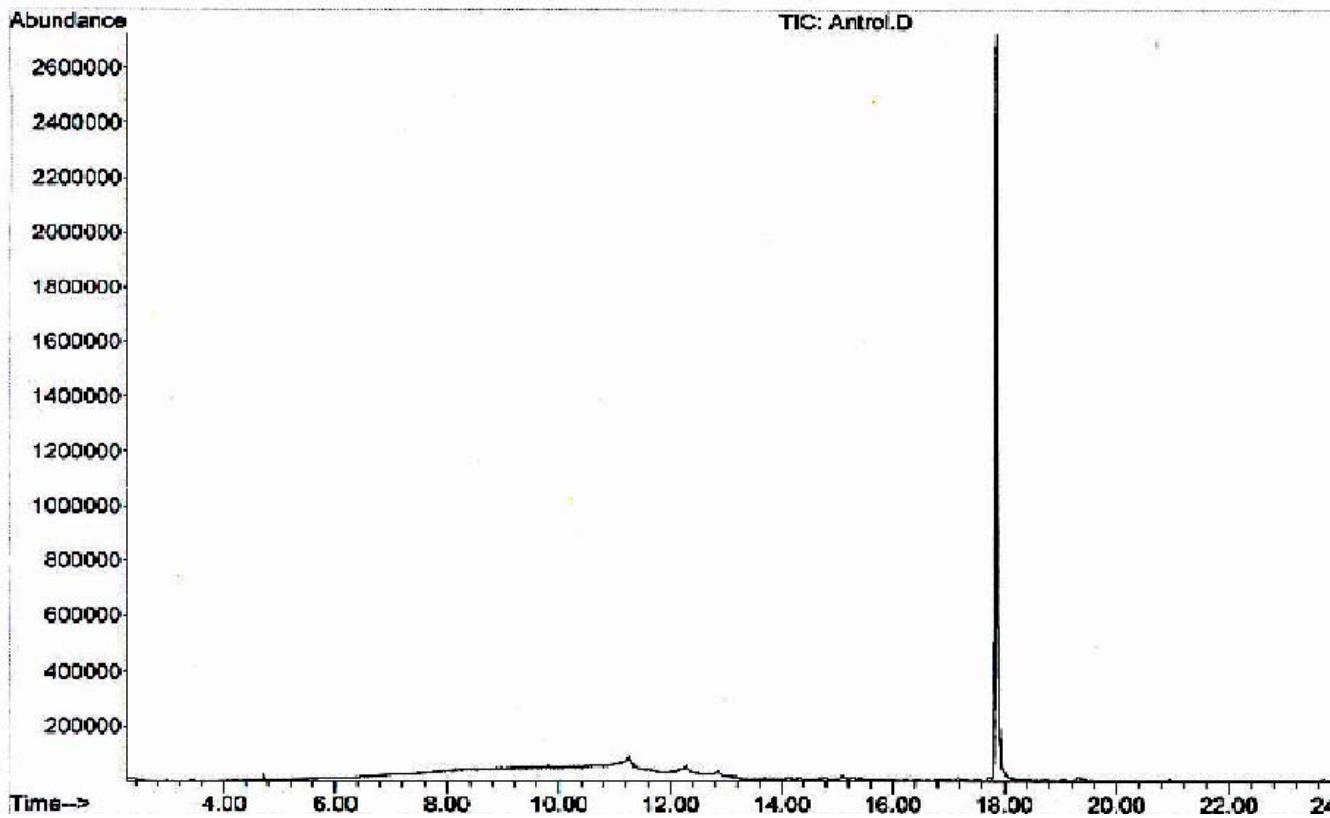


Fig 26. CG. En la cromatografía únicamente aparece un pico con abundancia significativa con un tiempo de retención de 17.863 min esto nos indica una buena pureza de nuestro compuesto

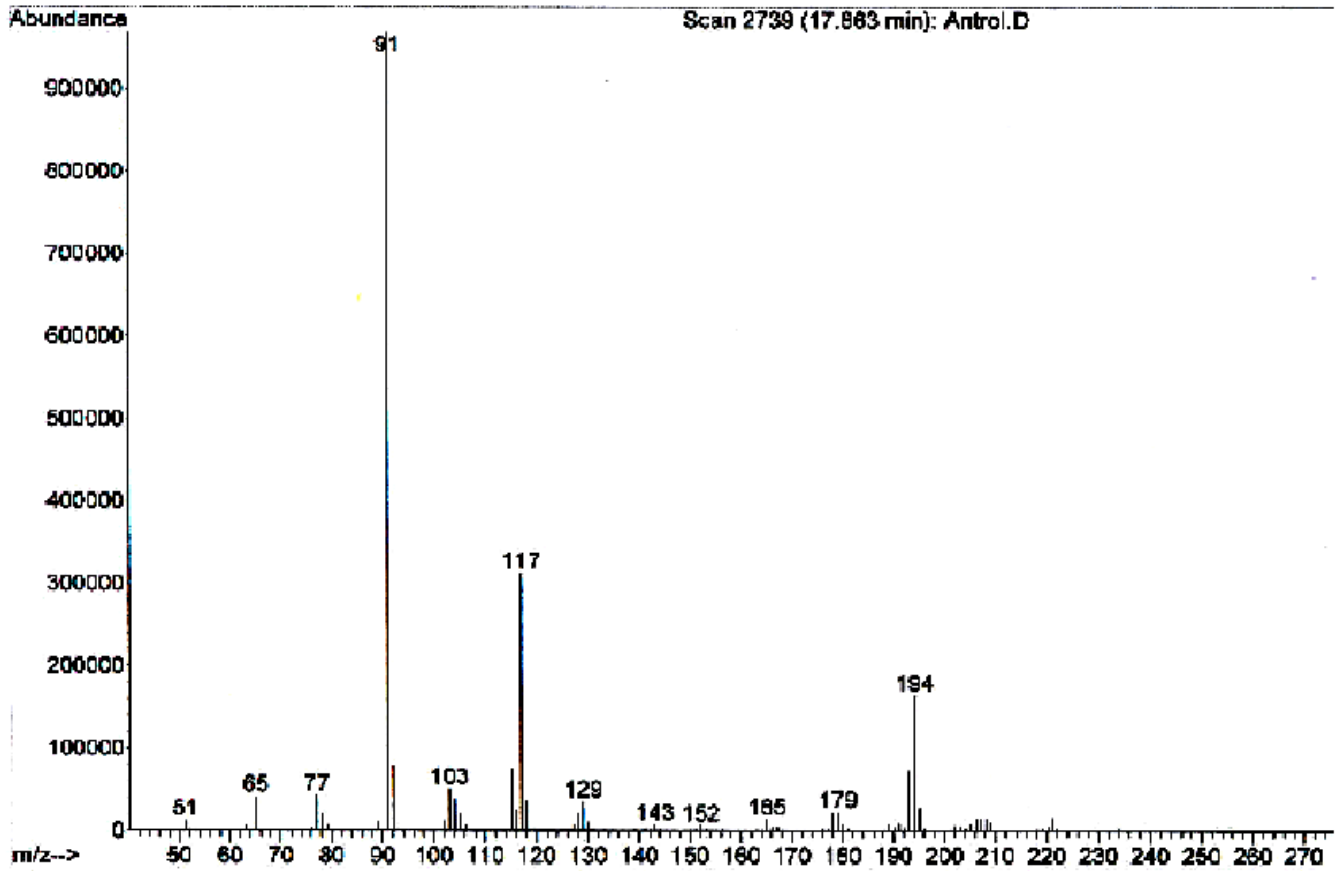


Fig 27. EM: Al compuesto que apareció en el pico del cromatógrafo se le aplicó la espectroscopia de masas, el resultado fue un ión molecular de 194 m/z, además aparece el pico base en 91 perteneciente al ión tropilio que se forma en grandes cantidades al fragmentarse el anillo de antraceno.

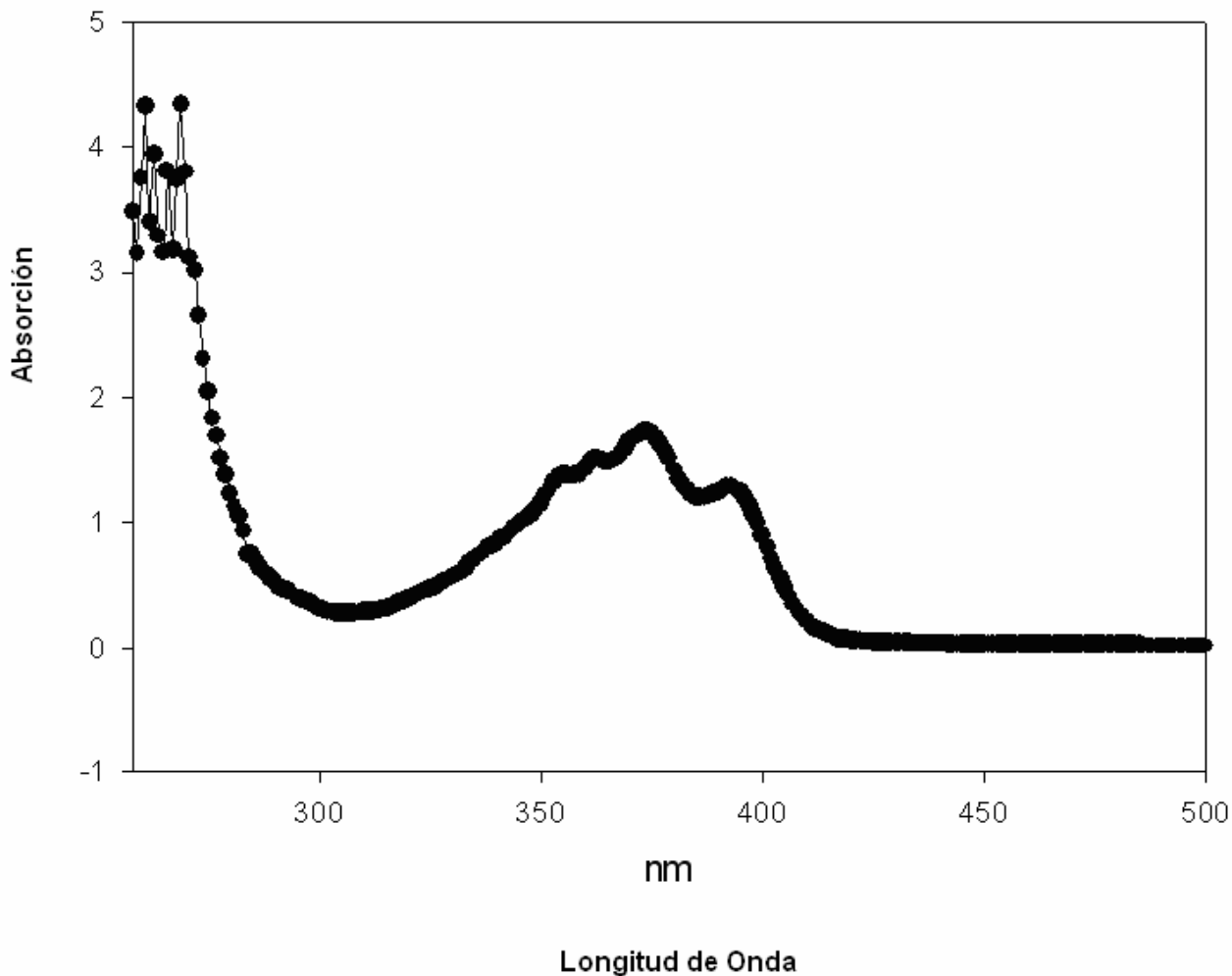


Fig 28. UV-Vis (en diclorometano): Aparece una banda aislada en 391 nm, y después 4 transiciones electrónicas correspondientes a los 4 modos vibracionales del antraceno; aparecen a 371nm, 362nm, 353nm y 344nm; mientras que se presenta un mínimo donde no hay transiciones permitidas justo en 303nm y finalmente se regresa a otro máximo ya en la zona del UV en 265nm. (la comparación con el espectro en la página <http://www.NIST.gov>)

*hexa(2-naftiloxi)ciclotrifosfazeno*<sup>30</sup>:

Se tienen bastantes preparativos previos al montaje de la síntesis, como conseguir lo necesario para montar una reacción en atmósfera de N<sub>2</sub>, en nuestro caso fue un dispositivo experimental 100% improvisado pero que dio muy buenos resultados.

Además, se deben tener los disolventes como el acetonitrilo totalmente anhídrido<sup>32</sup> y recién destilado, y el fosfato tribásico también debe ser anhídrido y pasar una noche antes en la estufa a 85°C. El hexaclorociclotrifosfazeno es almacenado en condiciones anhidras en atmósfera de N<sub>2</sub> y al pesarse debe hacerse lo más rápido posible para evitar que capture humedad del medio.

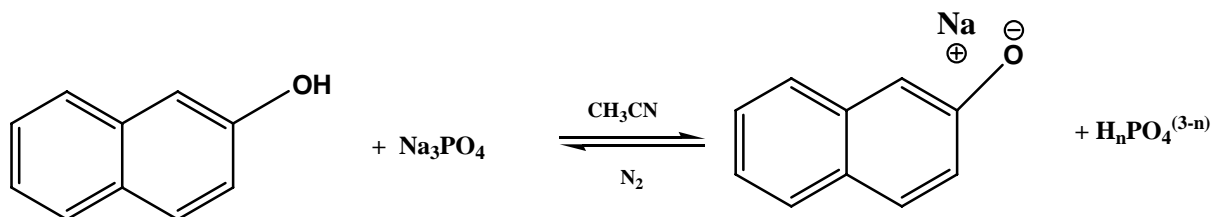
El primer paso fue la formación del naftolato, se colocó el naftol (1.264g, o 8.96 mmol) en el matraz de 3 bocas con el fosfato de sodio anhídrido (3.473g, ó 2.69 mmol) bajo atmósfera de N<sub>2</sub> en 50 ml de acetonitrilo seco, durante 1.5 horas con agitación vigorosa y calentamiento de 50°C; al principio es una mezcla amarilla clarita, en la que se observó el fosfato en el fondo pero conforme se van disolviendo los sólidos y avanza la reacción la mezcla se va tornando verdosa. Posteriormente se adicionó muy lentamente (en 45 min) el hexaclorociclotrifosfazeno (0.5 g, 1.43 mmol) disuelto en 20 ml de acetonitrilo manteniendo el flujo de N<sub>2</sub> en el sistema, esta adición provocó que la mezcla se enturbiara mucho y pasara a un color amarillo pálido, además apareció un precipitado; esto se dejó a reflujo por 3 horas monitoreando con ccf las materias primas, y hasta que casi todo el sólido había desaparecido.

Se dejó enfriar hasta temperatura ambiente lo que permitió la precipitación de un sólido café claro el cual se filtró y se lavó con acetonitrilo (30 ml) para finalmente ser eliminado, estos son restos de sal de fosfato y naftolato, los lavados se juntaron con las aguas madres en un matraz bola de 100 ml y se llevó a sequedad en el rotavapor lo que dejó un sólido blanco con trazas de un subproducto café oscuro.

La purificación se hizo mediante una extracción liq-liq re disolviendo todo en acetato de etilo y lavando con una solución al 10 % de NaOH lo que eliminó restos de naftol y sales de fosfato, esta fase acuosa fue eliminada, presentaba una coloración amarillenta pero translúcida. Quedó un sólido blanco

en el acetato de etilo, este acetato se eliminó en el rotavapor a 40°C y quedó nuevamente el sólido blanco con un leve tono café. Entonces se hizo otra purificación re disolviendo al producto en cloroformo y luego filtrando al vacío con lo cual se logró la eliminación del sólido café, a este cloroformo se le agregó acetona con lo cual se promovió la precipitación de nuestro producto como un sólido blanco. Se dejó 1 noche para cristalizar la mayor cantidad de producto. Finalmente la mezcla de re cristalización se filtró al vacío en un papel previamente pesado, y luego se puso en la estufa a 50 °C por 24 hrs para secar el producto. Finalmente por diferencia de peso se determinó el % R que fue de 5.04 % (es decir 0.072 g).

PRIMER PASO. Aquí trabajamos con una reacción ácido base de Brønsted-Lowry, por lo que es posible usar otras bases fuertes como Na<sup>o</sup>, NaH, alcóxidos o boratos.



SEGUNDO PASO. Ahora presentamos una reacción de sustitución mediante un mecanismo  $\text{S}_{\text{N}}2$ , en el que el alcoholato va a expulsar al Cl, formándose la sal NaCl; y en este paso debe considerarse el efecto estérico que se presenta debido al cromóforo porque entre más grande sea el anillo aromático que deseamos introducir al ciclo, mayor impedimento existirá.

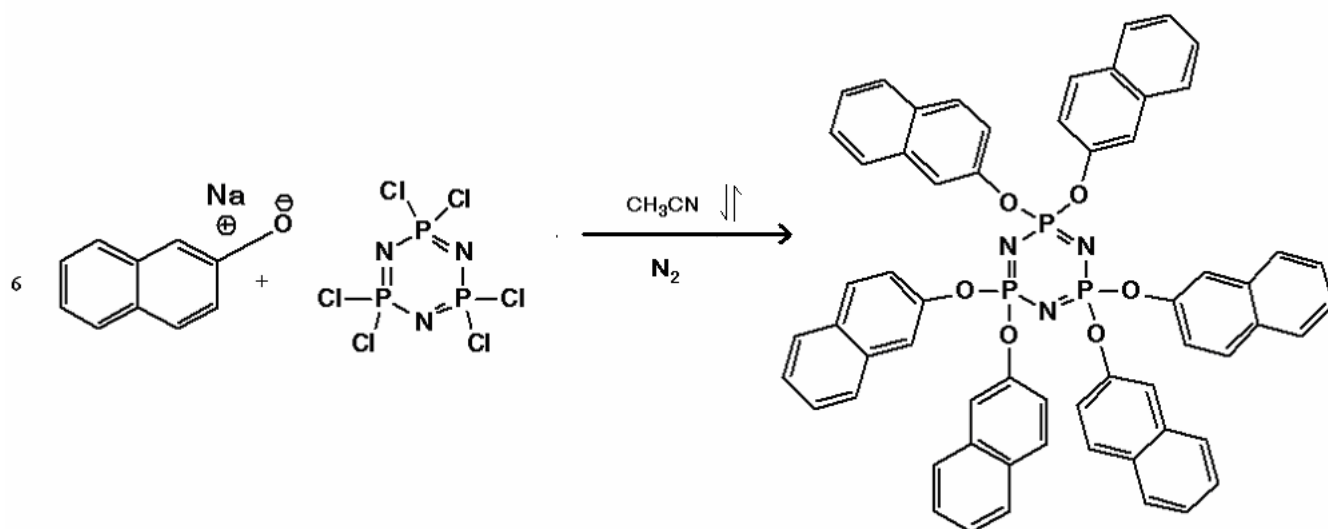


Fig 29. Ruta sintética para la obtención del CTP-(βNa)<sub>6</sub>

La existencia del compuesto esperado se corroboró gracias a una Resonancia Magnética Nuclear de  $P^{31}$  (fig 30), además de una espectrometría de masas por la técnica de FAB+ (fig 31), el espectro de IR tomado en pastilla (fig 32), también una Absorción de UV-Vis (fig 33) y la prueba más reveladora que fue la emisión de Fluorescencia (fig 34).

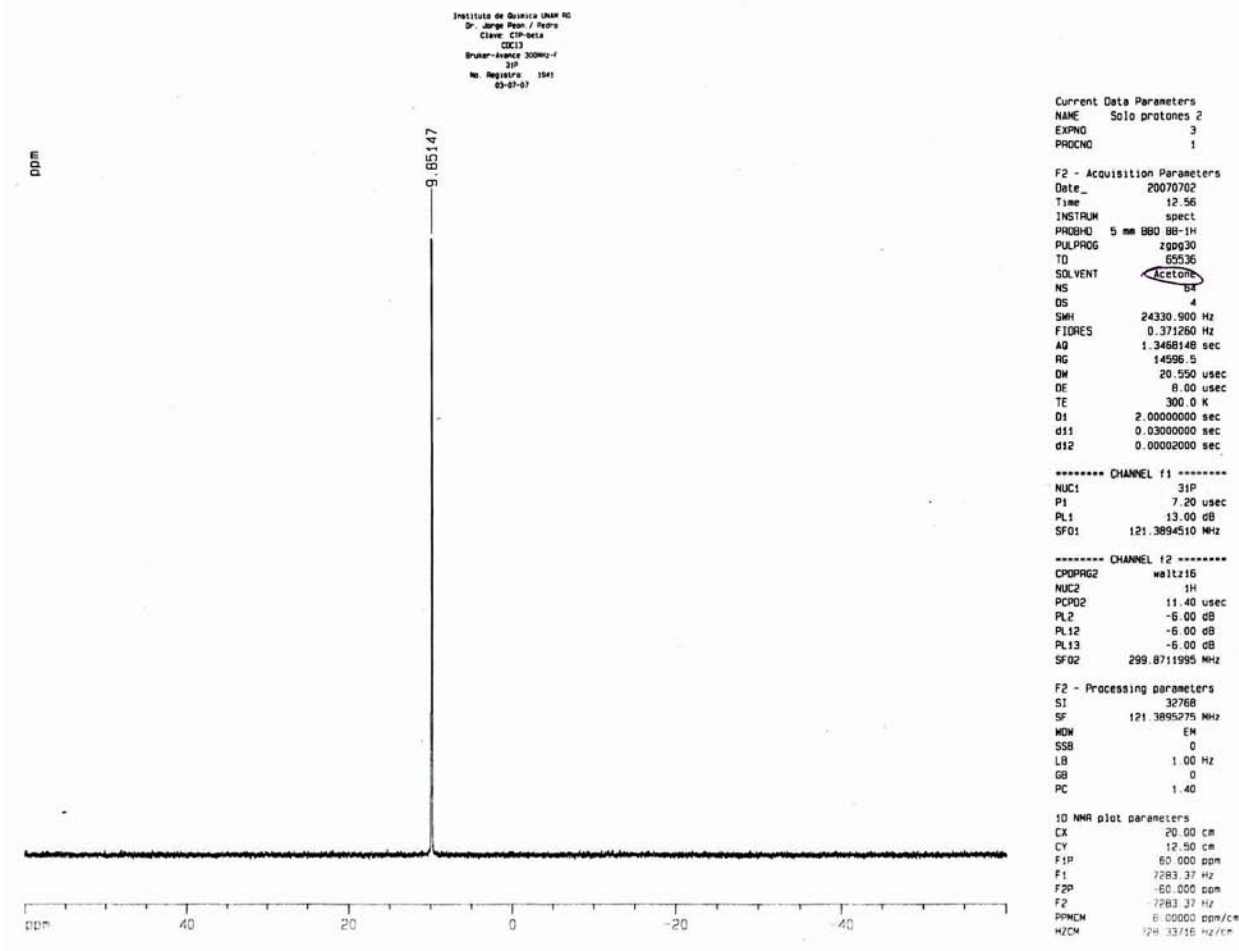


Fig 30. RMN P<sup>31</sup> (en CDCl<sub>3</sub>): La presencia de un *singlete* indica que la sustitución fue total ya que todos los átomos de fósforo presentan el mismo desplazamiento químico, se consideran químicamente iguales. El desplazamiento de 9.85147 ppm nos indica que está unido a átomos de Oxígeno ya que si comparamos con la materia prima que tiene 8.25 ppm, concluimos que el oxígeno desprotege más al P que lo que lo hace el Cl.

[ Mass Spectrum ]  
Data : Dr-Jorge-Peon267 Date : 09-Aug-2007 11:32  
Sample: 1458 CTP(BNA) JEOL-102  
Note :  
Inlet : Direct Ion Mode : FAB+  
Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)  
RT : 1.24 min Scan# : (2,8)  
BP : m/z 154.0000 Int. : 67.60  
Output m/z range : 0.0000 to 1330.8605 Cut Level : 0.00 %  
815359

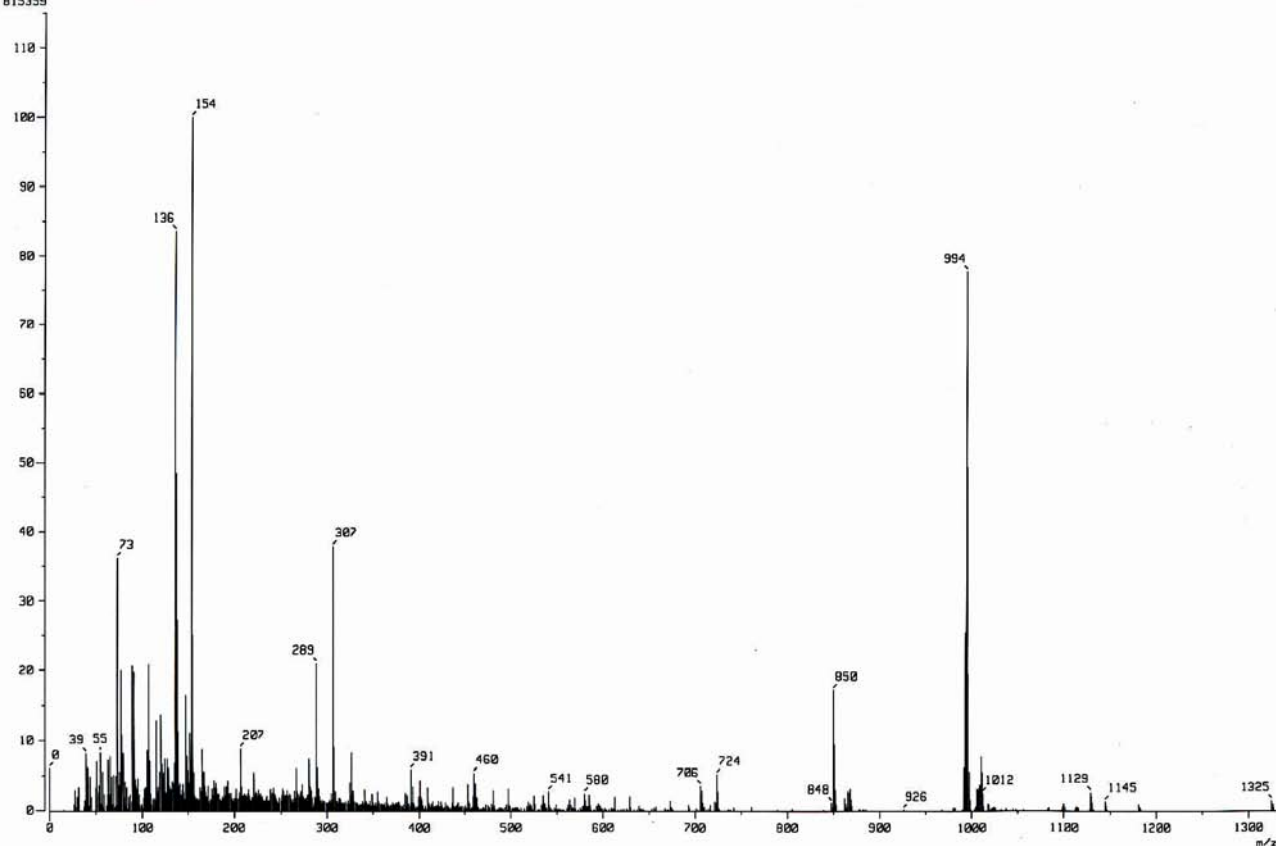


Fig 31. EM (FAB+): Se encuentra un ión molecular específicamente en  $994 m/z$  lo que corresponde exactamente a la masa esperada para el compuesto de hexa(2-naftiloxi)CTP. Además encontramos como pico base el fragmento 154 que es un ciclofosfazeno que contiene un átomo de O el cual es el iniciador de la fragmentación y muy cercano el 136 que corresponde al anillo de fosfazeno sólo, también muy abundante.



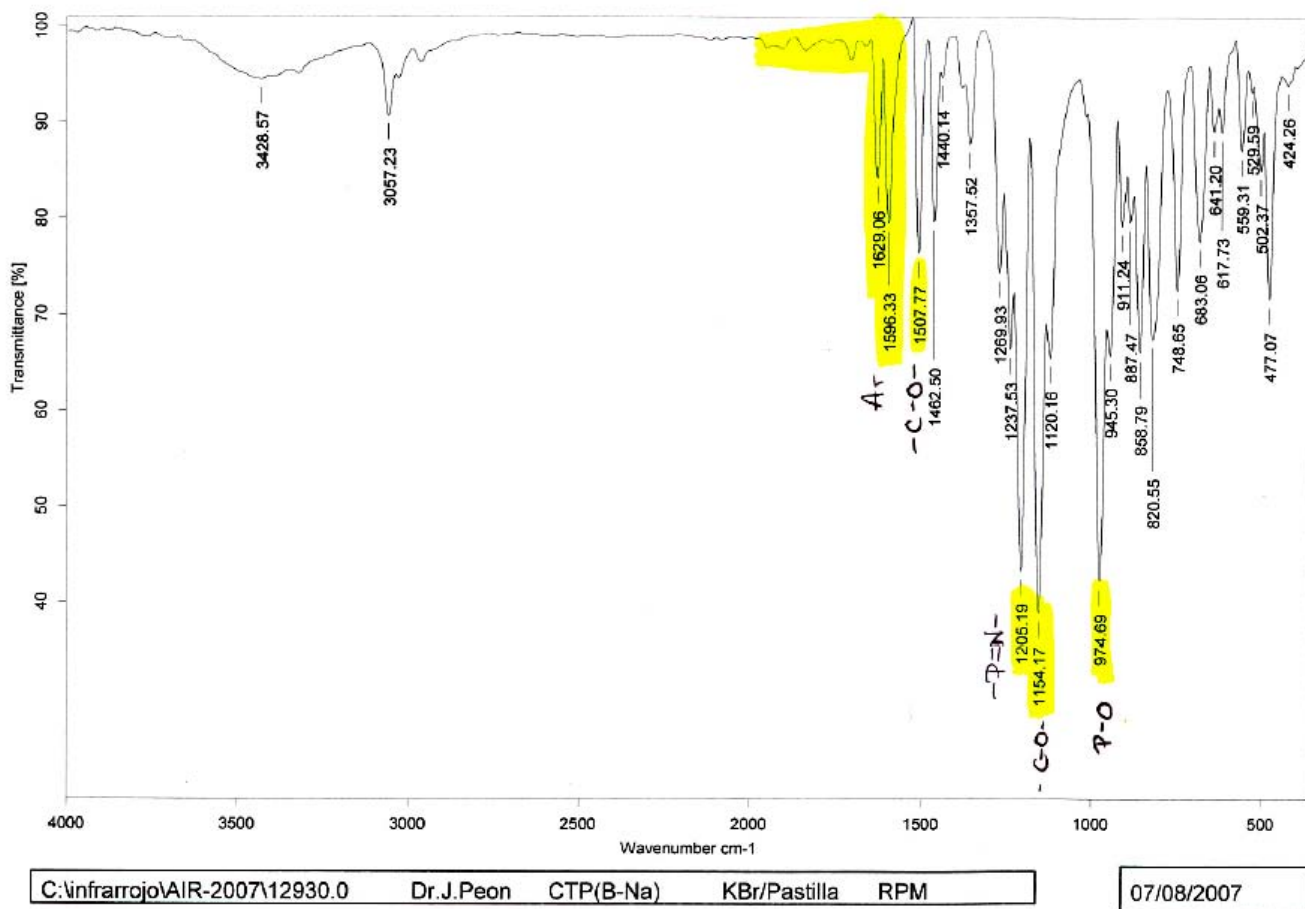


Fig 32. IR (pastilla KBr): Se observan 5 picos que identifican al producto, en 1629 y 1596  $\text{cm}^{-1}$  aparecen señales de anillo aromático de naftaleno, más abajo en 1507 y 1154  $\text{cm}^{-1}$  (bandas gruesas) corresponden a unión C-O, también aparecen la banda de la materia prima de P=N en 1205  $\text{cm}^{-1}$ , pero finalmente la banda que confirma nuestro producto es la unión P-O en 974  $\text{cm}^{-1}$  que no aparece en ninguna de las materias primas.

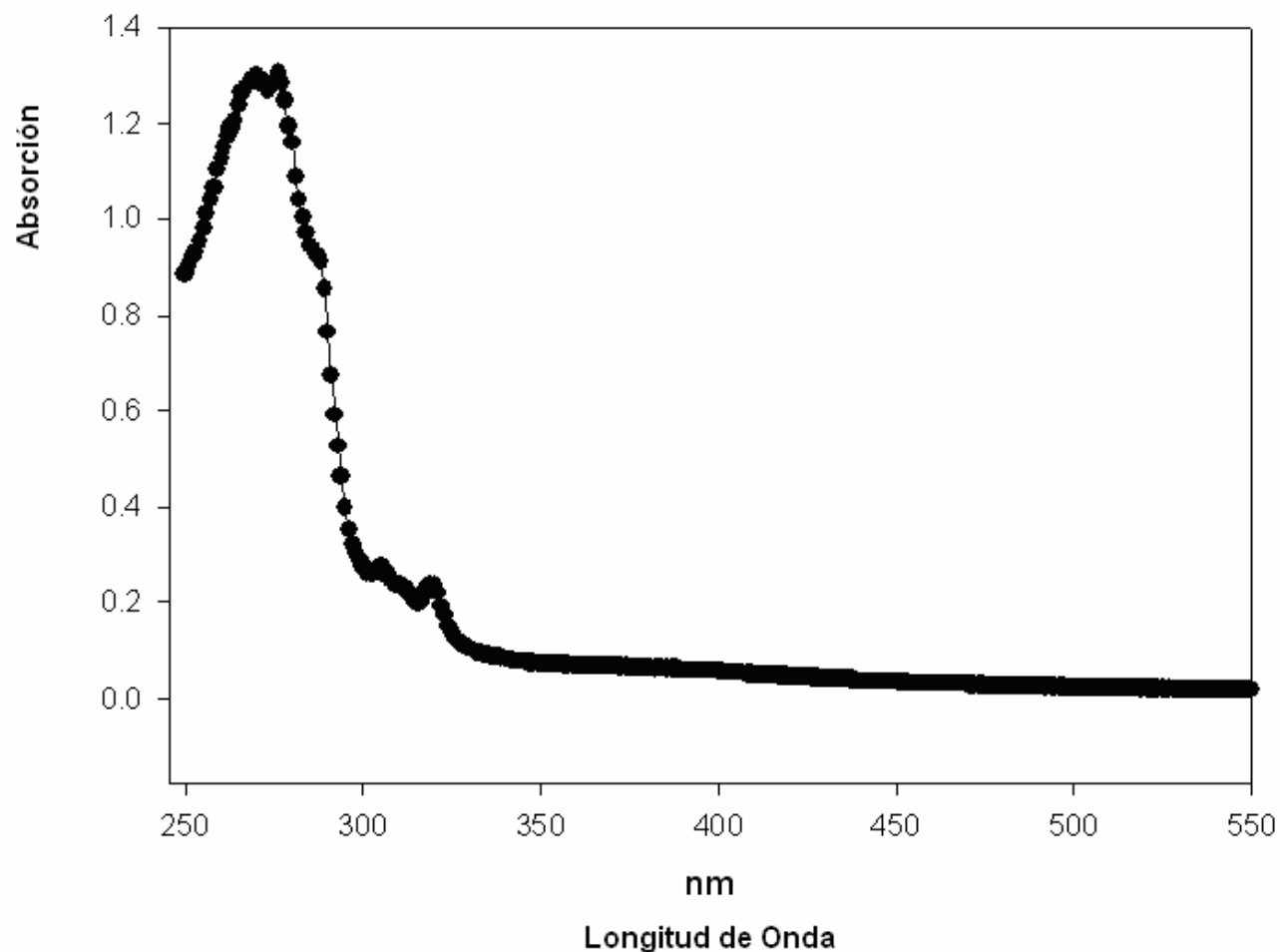


Fig 33. UV-Vis (en diclorometano): Presenta un par de bandas en 318nm y en 303nm, que presentan una absorción mínima, y es debido a que estas transiciones en la molécula de naftaleno están prohibidas por simetría, pero si vemos la transición a 268nm tiene una proporción logarítmica de 1.1 o sea más de cien veces permitida esta transición que las otras. Pero esta relación es lo que caracteriza a los compuestos con naftaleno.

El resultado más interesante y el cual nos da un buen inicio para el desarrollo total del “estudio en tiempo real del fenómeno de formación de excímeros en CTP ariloxisustituidos” es el espectro de emisión de fluorescencia del hexa(2-naftiloxi)ciclotrifosfazeno en el cual observamos la emisión característica de un excímero intramolecular.

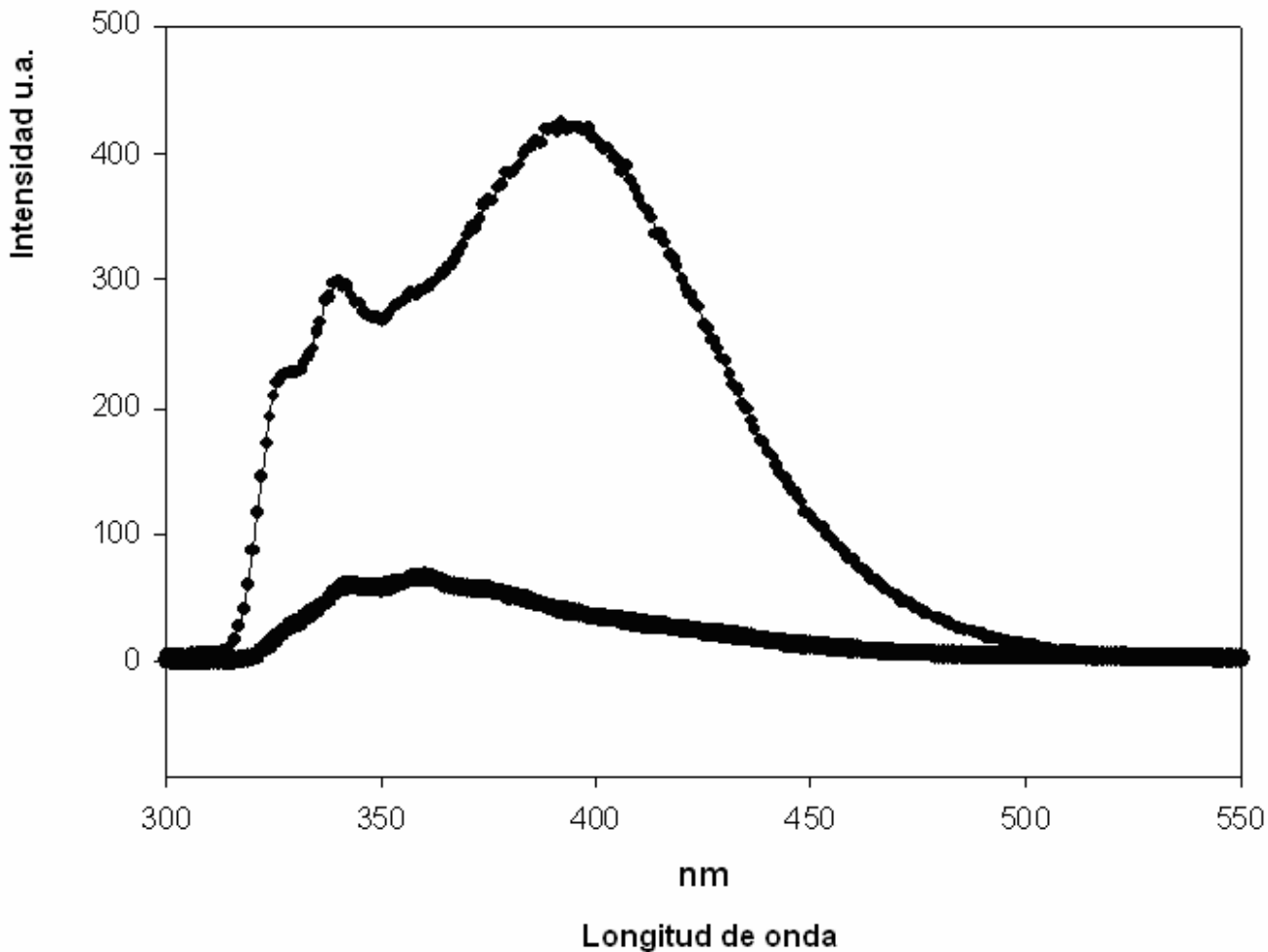


Fig 34. ESPECTRO DE EMISIÓN ( $\lambda_{exc}=280nm$ ): Se observa, 2 bandas, una en 330nm la cual corresponde a la emisión del naftaleno pero cuando está libre como monómero; y el máximo en 385 nm corresponde a la *emisión del excímero* que se forma entre dos anillos de naftaleno, uno en estado excitado y otro en estado basal. Espectro en diclorometano (punteada), en Agua (línea continua).

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

- Del análisis hecho al ácido 4(1-H-perimidin-2-il)benzóico las pruebas determinantes fueron la existencia del C carbonílico libre correspondiente al ácido que aparece a los 166.69 ppm en la RMN  $C^{13}$ , lo siguiente fue la señal en IR para el enlace C=N, así como el mismo ácido carboxílico (banda ancha de 2200 – 3300  $cm^{-1}$ ) y por último la coincidencia entre el ión molecular presente en la EM con el peso molecular del compuesto esperado de 288 m/z.

Encontramos en nuestro estudio de Absorción en estado estacionario, que este compuesto presenta una banda (aunque muy pequeña) en la región deseada del visible exactamente con un máximo de 447 nm. Además de una fuerte absorción en la región cercana al UV en los 267 nm.

- Para la transformación del 1- aminoantraceno a 1-hidroxiantraceno, la prueba clave fue el sencillo IR en el cual a comparación de la materia prima que presenta dos picos bien definidos entre 3300 y 3500  $cm^{-1}$  que son los estiramientos de los H de una amina primaria presentó la banda característica de O-H en la zona de 2700 -3400  $cm^{-1}$ . Y fue confirmado por EM dando Ión en 194 m/z. Las otras espectroscopias sirven de complemento., debido a que la RMN  $H^1$  es de muy baja resolución, y existe un acoplamiento realmente fuerte entre todos los H del anillo.

Es importante resaltar el resultado de la cromatografía de gases incluida ya que se ve que la pureza del 1-hidroxiantraceno obtenido es buena, y es útil para continuar con la síntesis del fosfazeno.

Con las condiciones de reacción bien determinadas para la síntesis del 1-hidroxiantraceno decidimos continuar su producción, hasta agotar la materia prima 1-aminoantraceno. Finalmente se tuvo suficiente 1-hidroxiantraceno como para intentar las primeras síntesis del fosfazeno correspondiente, lamentablemente fuimos encontrando varias particularidades en la misma síntesis que hicieron que se nos agotara todo el 1-hidroxiantraceno sin lograr obtener el producto.

- La caracterización del ciclotrifosfazeno sustituido por unidades de 2-naftol, fue confirmada sin discusión por una RMN de  $P^{31}$  en el cual apareció únicamente una señal en 9.85 ppm que comparado con la materia prima que también presenta un singulete, presenta un desplazamiento químico de 8.25 ppm debido al efecto de cada uno de los sustituyentes, el cloro desprotege menos que el O a los átomos de fósforo haciéndolos resonar en una intensidad de campo magnético mayor; además fue confirmada por el ión molecular de 994 m/z en la espectroscopia de masas. El IR si bien no fue determinante asombra la aparición con claridad de la señal para la unión P-O en los  $974\text{ cm}^{-1}$ .

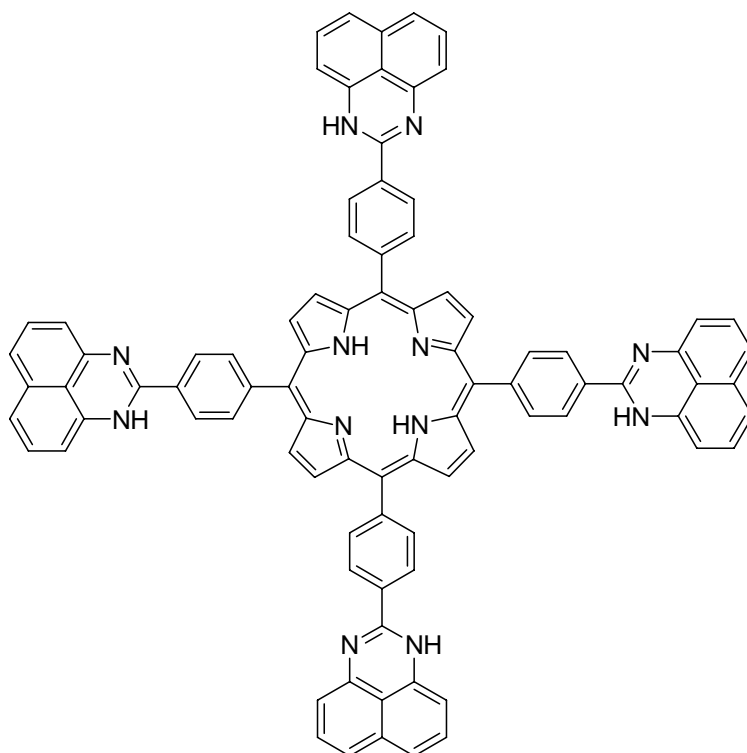
Una vez que caracterizamos a la molécula de hexa(naftiloxi)ciclotrifosfazeno, hemos visto que la emisión de nuestro excímero está presente a una longitud de onda de 385 nm y que existe en mayor proporción que la emisión del monómero (330nm), lo que quiere decir que la mayoría de cromóforos presentes en la molécula están formando el complejo (MM)\*. Esto técnicamente es fácil de monitorear en la espectroscopia de up conversion ya que sí se tiene la luz de 385 nm para intensificar la señal de emisión, pero el requerimiento técnico de una luz de bombeo de 270 nm con la suficiente energía por pulso para lograr la excitación (5mJ/pulso) no esta listo aún.

## CONCLUSIONES

- Logramos establecer las condiciones de síntesis óptimas para la síntesis, purificación y caracterización de derivados de Perimidinas-2-sustituidas.

Para cumplir con uno de los objetivos generales el ácido 4(1-H-perimidin-2-il)benzónico aquí obtenido será utilizado inmediatamente en la síntesis de una ftalocianina de estaño con sustituyentes axiales, y se hará la caracterización del proceso de transferencia de energía intramolecular excitando el cromóforo y monitoreando al macrociclo.

Además, el controlar las condiciones de síntesis de la perimidina nos permitió abrir la mente a una concepción más que incluye una estructura tipo perimidina como una antena colectora de luz, formando parte de un macrociclo diferente una Porfirina.



- También se establecieron las condiciones y se ganó experiencia en el trabajo de síntesis bajo atmósfera inerte lo cual no se había hecho anteriormente en nuestro laboratorio, para la obtención del hexa(B-Naftiloxi)ciclotrifosfazeno; además tuvimos que hacer uso de un equipo de resonancia magnética nuclear pero sintonizado a la frecuencia única del  $P^{31}$  para su caracterización.

En base al resultado obtenido en la espectroscopia de Absorción y de fluorescencia tenemos ahora las condiciones necesarias bien determinadas para hacer la espectroscopia LASER aunque aún no se tenga el experimento del  $3\omega$  funcionando.

- Otra cosa que podemos concluir es que la síntesis del derivado de ciclotrifosfazeno con 1-hidroxiantraceno deberá ser estudiada con mayor profundidad, para que cuando se tenga nuevamente la oportunidad de montar la síntesis ésta resulte en la obtención del producto deseado ya que en estos momentos tenemos funcionando en muy buenas condiciones el experimento LASER necesario para estudiar el fenómeno de formación de excímeros para absorciones del antraceno, aunque aún no hemos corroborado si en este derivado también se presenta la formación de excímeros.

Pero la síntesis del 1-hidroxiantraceno está muy bien estructurada y su caracterización igual.

- Al estar dentro de este trabajo he logrado una familiarización con el estudio de la dinámica de estados electrónicamente excitados que se han estado desarrollando dentro del grupo como

Excited State Intramolecular Proton Transfer in Schiff Bases. Decay of the Locally Excited Enol State Observed by Femtosecond Resolved Fluorescence

Rodríguez-Córdoba W., Saucedo-Zugazagoitia J., Collado-Fregoso E., Peon J. *J. Phys. Chem. A.* 2007, 111, 6241-6247.

Singlet Excited-State Dynamics of Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons: Direct Measurements by Femtosecond Fluorescence Up-Conversion. Morales-Cueto R., Esquivelzeta-Rabell M., Saucedo-Zugazagoitia J., Peon J. *J. Phys. Chem. A.* 2007, 111, 552-557.

Ultrafast Intersystem Crossing in 1-Nitronaphthalene. An Experimental and Computational Study. Jimena S. Zugazagoitia, Cesar Xavier Almora-Diaz, Jorge Peon\*. *Journal of Physical Chemistry A.* 2008, 112, 358-365

Y gracias a lo cual estoy en posición de desarrollar los estudios que en este trabajo he propuesto como objetivos generales, una vez que los particulares se han resuelto.

Este tipo de estudios es una manera revolucionaria que permite obtener datos experimentales para resolver problemas de ciencia básica, al poder definir mejor la cinética que sigue una molécula después de ser llevada a un estado electrónicamente excitado, y si es que ésta presenta algún mecanismo de transferencia específica que pueda ser aplicado al desarrollo de nuevos materiales.



## **OBJETIVOS A FUTURO**

Para el ácido 4-(1-H-perimidin-2-il)benzóico:

- Se hará el estudio en estado estacionario para determinar las bandas de absorción y de fluorescencia de los complejos y de los rendimientos cuánticos de fluorescencia, para la planeación del estudio ultrarrápido. Entonces se hará:
- Determinación de la dinámica de transferencia de energía y de los tiempos de vida del estado final (con la excitación localizada en el cromóforo de la ftalocianina), mediante mediciones de fluorescencia con resolución de femtosegundos.
- Mediciones por absorción transitoria con resolución de femtosegundos del complejo para determinar si existen canales competitivos a la transferencia de energía, como puede ser la formación de tripletes o la desactivación de la excitación (regreso al estado electrónico basal).

Para el hexa(B-Naftiloxiciclotrifosfazeno)

- Se llevará a cabo el seguimiento de la intensidad fluorescencia a diversas longitudes de onda de detección (propias del monómero excitado y del excímero)
- Finalmente se determinará el mecanismo de formación del excímero, se desea aclarar si la asociación es inmediata o si se presenta una migración de energía electrónica hasta un momento en que la asociación sea favorecida por aspectos geométricos. También podremos determinar el tiempo de formación y el tiempo de vida media que tiene asociado el compuesto

Para el 1-hidroxiantraceno

- Continuar con la síntesis del ciclotrifosfazeno derivado para complementar los estudios ultrarrápidos de formación de excímeros.

# BIBLIOGRAFÍA

## Introducción

1. Balzani. "Molecular machines and devices. A journey into the nanoworld". 2003. 2° ed. Cap 1 pag 1- 52
2. Richard Feynman. American Chemical Society 1959.
3. Balzani. "Molecular machines and devices". 2003.2° ed Chap 5. pag 263- 316
4. Klessinger, Michl. "Excited States and photochemical of organic molecules". 1995. VCH Pubs. Cap 5, pag 243-306.
5. Turro. "Principles in photochemistry" .2000. 2°ed. Cap 3 , 4 , 5,

## Perimidinas

6. F. Sachs. Annalen 1909, 365, 53.
7. Ridley, Spickett and Timmis. J. Heterocyclic Chemistry 1965, 2, 453.
8. Pozharskii, Dal'nikovskaya. Russian Chemical Reviews. 1981- 50 (9)
9. Denivelle, Singhal. Comp. Rend. 1965, 260, 5812
10. Smirnova, Pozharskii. Khim Geterotsikl Soed. 1977, 825
11. Ried, Patschorke. Annalen, 1958, 616, 87
12. Pozharskii. Khim Geterotsikl Soed. 1974, 558
13. Pozharskii, Dal'nikovskaya. Khim Geterosikl Soed. 1980. 1398
14. Pozarskii. Khim Geterosikl Soed. 1980, 96
15. Popp, Moynahan. J. Heterocyclic Chemistry, 1970, 7, 739.

16. Pozharskii, Dal'nikovskaya. Khim Geterosikl Soed. 1971, 543
17. Minkin, Zhdanov. "Structure and properties of Perimidine and its Derivatives". Khimiya Geterotsiklicheskih Soedinenii. Vol 3, #6, 1967. 1100 - 1108

CicloTriFosfazenos

18. Dishon. J. of American Chemical Society. 1949, 71, 2251
19. Allcock. Chem Soc; Dalton Trans 1995. (1) 3521-3532.
20. Weimin Liu. Synthetic Communications, 32 (2) , 203-209.(2002)
21. Fitzsimmons and Shaw. J. Chem Society 1964.p 1735-1741
22. Allcock. Inorganic Chemistry 1980, 19, 1026-1030
23. Bortolui, Minto. Chemical Physics Letters, vol 83 (3), 1981. p 559-562
24. Singler, Frank. Polymer 1990. V 31, P 1092-1099
25. Chattopadhyay, Nitin. Tetrahedron Letters 46 (2005), p 3089-3092
26. von Fierz David. Helvética Chim. Acta. 1046, 29,1718
27. Coleman, Mortensen. Tetrahedron Letters 44 (2003) 1215-1219
28. Allcock. J.Chem Soc, Dalton Trans 1995 (1) 3521- 3532
29. Zefu Zhang and Weimin Liu. Synthetic Communications, 32(2), 203-209. (2002)
30. Maquestiau. Synthetic Communications, 21(21), 2171-2180.(1991).
31. von Fierz-David. Helvética Chimica Acta, 1946, 29, 1718.
32. Organic Chemistry Laboratory Handbook, Mc Graw Hill. 2<sup>nd</sup> ed. 2002. Cap 3 pag 271-321
33. Maquestiau, André; "An improved one-pot method for the preparation of 2-substituted 1-H- perimidines". Synthetic Communications, 21 (21) p 2117-2180 (1991)