



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“Síntesis de 9-metilen-8,9-dihidro-pirrolo[1,2-a]pirimidin-10-ona (itacoperinona) y su copolimerización con monómeros vinílicos”

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. César Augusto Fernández Gijón

Tutora: Dra. Larissa Alexandrova
Instituto de Investigaciones en Materiales

Cd.Mx.

CD Universitaria, septiembre de 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**“Síntesis de 9-metilen-8,9-dihidro-pirrolo[1,2-a]pirimidin-10-ona
(itacoperinona) y su copolimerización con monómeros vinílicos”**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. César Augusto Fernández Gijón

Tutora: Dra. Larissa Alexandrova
Instituto de Investigaciones en Materiales



CDMX.

2016

Jurado asignado:

Presidente:	Dra. Guillermina Burillo Amezcua	Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM
Vocal:	Dr. Joaquín Palacios Alquisira	Facultad de Química, UNAM
Vocal:	Dra. Lioudmila Fomina	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM
Vocal:	Dr. Humberto Vázquez Torres	UAM-Iztapalapa
Secretario:	Dr. Ernesto Rivera García	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM

Lugar donde se desarrolló el trabajo:

Laboratorio L-C-104, Departamento de Reología y Mecánica de Materiales. Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México.

Congresos:

- International conference on polymers and advanced materials/ POLYMAT-2015. Huatulco, Oaxaca, México. Octubre 2015.
- QuimiUNAM. Ciudad Universitaria, Distrito Federal, México. Noviembre 2013. POLYMAT. Huatulco, Oaxaca, México. Octubre 2013.
- Primer Simposio de Estudiantes Asociados al IIM. Ciudad Universitaria, Distrito Federal, México. Julio-agosto 2013.
- STEPI 9, 9th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers. Université Montpellier II, Montpellier, Francia. Junio 2013.
- QuimiUNAM. Ciudad Universitaria, Distrito Federal, México. Noviembre 2012.
- 4to Simposio de estudiantes asociados al IIM y 2ª reunión anual del capítulo estudiantil IIM-SMM. Ciudad Universitaria, CDMX, México. Abril 2016. Presentación oral.

Artículo

- Tetrahedron, 71 (138), 7063-7069, 2015.

Patente

- Aplicación de patente de USA 15/188,142, 2016.

Asesora: Dra. Larissa Alexandrova

Sustentante: M. en C. César Augusto Fernández Gijón

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al Posgrado en Ciencias Químicas.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales.

Al CONACyT por la beca 26742 y al proyecto SENER CONACyT 177007 por el apoyo económico para la realización de los estudios de doctorado.

Al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez por los análisis térmicos.

Al Dr. Manuel García Hipólito por las mediciones de fotoluminiscencia.

Al M. en C. Salvador López Morales por las determinaciones de masas moleculares.

A la Q. María de los Ángeles Peña González, a la M. en C. Elizabeth Huerta Salazar, al M. en C. Gerardo Cedillo Valverde, al M. en C. Héctor Ríos Olivares y al Dr. Rubén Gaviño Ramírez por la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.

Al Departamento de Coordinación e Información de la Facultad de Química, en especial a la diseñadora Leticia González González por su ayuda en el diseño de la tesis.

A la Dra. Larissa Alexandrova por forjarme como doctor, **спасибо за все.**

Al comité tutorial: Dr. Ernesto Rivera García y Dr. Rafael Herrera Nájera por sus consejos para guiarme en el proyecto de doctorado.

Al Dr. José Federico del Río Portilla por su ayuda en la asignación de la estructura química de los compuestos.

Al Dr. Sergei Fomine por su ayuda en los cálculos teóricos.

A la Dra. Mireille Volanten y al Dr. Ciro Falcony Guajardo por las mediciones de fotoluminiscencia en solución y en sólido ambas con un fluorímetro respectivamente. Y al Dr. Guillermo Santana Rodríguez por las mediciones de fotoluminiscencia en película con un láser de He-Cd.

A la Dra. Martha Elena Sosa Torres por la espectroscopía de EPR y al Dr. Roberto Escudero Derat por las mediciones en el SQUID, con ambas técnicas se determinaron propiedades magnéticas de la Itacoperinona.

A los miembros del jurado por sus valiosas correcciones y en especial al Dr. Humberto Vázquez Torres por sus minuciosas observaciones en la redacción de la tesis.

A todas las personas que
nuestras vidas se han traslapado



Foto: César Augusto F.G.

*“Your only limitation
is your imagination”*

Alan A. Apolini

Índice

	Contenido	Página
	Índice	i
	Abreviaturas y símbolos	vi
	Índice de figuras	viii
	Índice de gráficas	xviii
	Índice de tablas	xx
	Abstract	1
	Resumen	3
	Introducción	5
1	Capítulo 1. Antecedentes	7
1.1	Colorante	9
1.1.1	Coloración de los plásticos por incorporación física	11
1.1.2	Desventajas del método de coloración	12
1.2	Perinona	12
1.2.1	Método de síntesis por reflujo en ácido acético	14
1.2.2	Método de síntesis vía ciclación intramolecular de Wittig	16
1.2.3	Método de síntesis a baja temperatura	18
1.3	Perimidina	20
1.3.1	Propiedades opto-electrónicas	21
1.3.2	Propiedades químicas	24
1.3.3	Métodos de síntesis	25
1.3.4	Métodos de síntesis más recientes	28

1.3.5	Aplicaciones	28
1.4	Isomerización del anhídrido itacónico a citracónico	29
1.5	Radical orgánico persistente	30
1.6	Polímeros intrínsecamente coloridos y luminiscentes	31
1.6.1	Métodos para obtener polímeros intrínsecamente coloridos	31
1.6.2	Fenómeno de luminiscencia	33
1.6.3	Métodos para obtener polímeros luminiscentes	36
1.6.4	Aplicaciones de los polímeros luminiscentes	36
2.	Capítulo 2. Hipótesis y objetivos	37
2.1	Pregunta de investigación	39
2.2	Hipótesis	39
2.3	Objetivos	39
2.3.1	Objetivo general	39
2.3.2	Objetivos particulares	39
3.	Capítulo 3. Procedimiento experimental	41
3.1	Materias primas	43
3.1.2	Purificación de reactivos	45
3.1.3	Caracterización de las materias primas	47
3.2	Síntesis de perimidinas 2-substituidas	52
3.2.1	Síntesis de la itaconoperimidina (IPm)	52
3.2.2	Síntesis de las citraconoperimidinas (CPms : CPm-1 y CPm-2)	56
3.2.3	Síntesis de la CPm-2	62
3.2.4	Síntesis de la maleiperimidina (MPm)	62
3.3	Síntesis de los ácidos <i>N</i> -aril ámicos	67
3.3.1	Síntesis del ácido <i>N</i> -aril itaconámico	67
3.3.2	Síntesis del ácido <i>N</i> -aril itaconámico	69

3.3.3	Síntesis del ácido <i>N</i> -aril maleámico	71
3.4	Metilación de las pirimidinas 2-substituidas	73
3.4.1	Metilación de la IPm	73
3.4.2	Metilación de la CPm-2	75
3.5	Síntesis de perinonas	76
3.5.1	Síntesis de la itacoperinona (IP)	76
3.5.2	Síntesis de las citracoperinonas (CPs : CP-2 y CP-1)	80
3.5.2.1	Síntesis de las CPs por el método de una etapa	80
3.5.2.2	Síntesis de las CPs por el método de dos etapas	82
3.5.2.3	Síntesis de la CP-2 por el método de dos etapas	83
3.5.2.4	Síntesis de la CP-1 por el método de dos etapas	83
3.6	Copolimerización	84
3.6.1	Copolímeros de IP con MMA o St	85
3.6.2	Copolímero de CP-2 con MMA	87
3.7	Equipos empleados	87
3.7.1	Técnicas espectroscópicas	87
3.7.2	Análisis térmico	87
3.7.3	Estudio de las propiedades electrónicas	88
3.7.4	Estudio de las propiedades magnéticas	88
4.	Capítulo 4. Análisis y discusión de resultados	89
4.1	Influencia de las condiciones de reacción en la síntesis de perinonas	91
4.2	Intento de síntesis de la IP por el método de ciclización química con Anh Ace/Py a temperatura ambiente	91
4.3	Síntesis y caracterización del precursor para la obtención de la IP . Influencia del disolvente	92
4.3.1	Disolventes de baja polaridad y constante dieléctrica	93

4.3.1.1	Determinación de la estructura del precursor de la perinona	94
4.3.2	Disolventes amídicos de alta constante dieléctrica	98
4.3.3	Reacción entre DAN y Anh Cta	101
4.3.4	Reacción entre DAN y Anh Ma	104
4.3.5	Análisis de los desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C en las perimidinas 2-substituidas sintetizadas	106
4.3.6	Efecto de la temperatura en la síntesis de las perimidinas 2-substituidas	109
4.3.7	Caracterización completa de las perimidinas 2-substituidas sintetizadas	111
4.3.8	Reacción de anilina con los anhídridos (Anh Ita , Anh Cta y Anh Ma)	112
4.3.9	Metilación de las perimidinas 2-substituidas	113
4.3.10	Síntesis de la IPm por el método interfacial	115
4.4	Síntesis de la itacoperinona (IP)	115
4.4.1	Método de una etapa	115
4.4.2	Método de dos etapas	117
4.4.3	Síntesis de la itacoperinona en dos etapas usando anhídrido acético/acetato de sodio	118
4.4.4	Modificación de la succinoperinona	120
4.4.5	Reacción en un sólo paso	121
4.4.6	Segunda ciclización de la IPm con anhídrido trifluoroacético	123
4.4.7	Ruta sintética para la obtención de la IP partiendo de la IPm	126
4.4.8	Segunda ciclización de la IPm térmicamente y la estabilidad térmica de la IP	129
4.5	Estudio de las propiedades electrónicas de las perimidinas 2-substituidas y de las perinonas	132
4.5.1	Propiedades electrónicas de la IPm y de la CPm-2	132
4.5.2	Propiedades electrónicas de la IP	134

4.5.3	Propiedades magnéticas de la IPm y de la CPm-2	139
4.5.4	Propiedades magnéticas de la IP y de la CP-2	140
4.6	Síntesis copolímeros	142
4.6.1	Copolímero de MMA con IPm	148
4.7	Estudio de las propiedades electrónicas de los copolímeros sintetizados de MMA y St con la IP	149
4.7.1	Fotoluminiscencia en solución	149
4.7.2	Fotoluminiscencia en estado sólido	150
4.7.3	Propiedades magnéticas	156
	Capítulo 5. Conclusiones	159
	Trabajo a futuro	163
	Referencias	167
	Anexos 1. Compendio de espectros de RMN	177
	Anexos 2. Otros análisis de: IPm, CPm-2, IP y CP-2	213
A.2.1	Determinación de la susceptibilidad magnética de la IP	215
A.2.2	Análisis elemental de la IP y de la CP-2	215
	Anexos 3. Agradecimientos	219
	Artículo	221
	Patente	228

Abreviaturas y símbolos

ABu	Acrilato de butilo
AIBN	Azobisisobutironitrilo
An	Anilina
Anh Ace	Anhídrido acético
Anh Cta	Anhídrido citracónico
Anh HHP	Anhídrido hexahidroftalico
Anh Ita	Anhídrido itacónico
Anh Ma	Anhídrido maleico
Anh Su	Anhídrido succínico
Anh TFA	Anhídrido trifluoroacético
Anh THP	Anhídrido tetrahydroftalico
ATFA	Ácido trifluoroacético
CHCl ₃	Cloroformo
CP-1	Citracoperinona-1
CP-2	Citracoperinona-2
CPs	Citracoperinonas
CPm-1	Citraconoperimidina-1
CPm-2	Citraconoperimidina-2
CPms	Citraconoperimidinas
CTC	Complejo de transferencia de carga
DAN	1,8-diaminonaftaleno
DIA	Diisopropilamina
DHPm	Dihidroperimidina
DHPP	Dihidroftaloperinona
DMF	Dimetilformamida
DMI	Dimetil itaconato
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	Calorimetría de barrido diferencial
EtOH	Etanol
EPR	Resonancia paramagnética electrónica
GPC	Cromatografía por permeación de gel
HCl	Ácido clorhídrico
HHPP	Hexahidroftaloperinona
ICH ₃	Iodometano
IP	Itacoperinona
IPm	Itaconoperimidina
IR	Infrarrojo

IUPAC	Unión internacionalde química pura y aplicada
K_2CO_3	Carbonato de potasio
LDA	Diispropilamida de litio
MeOH	Metanol
$MgSO_4$	Sulfato de magnesio
MMA	Metacrilato de metilo
MP	Maleiperinona
MPm	Maleperimidina
MSAR	Masas de alta resolución
n-BuLi	n-butil litio
NaCl	Cloruro de sodio
$NaHCO_3$	Bicarbonato de sodio
NaOAc	Acetato de sodio
NMP	N-metilpirrolidona
NP	Norboperinona
Py	Piridina
RMN	Resonancia magnética nuclear
SP	Succinoperinona
St	Estireno
UV	Ultra violeta
PET	Polietilentereftalo
PEAD	Polietileno de alta densidad
PVC	Policloruro de vinilo
PEBD	Polietileno de baja densidad
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
THPP	Tetrahidroptaloperinona
UV	Ultra violeta
E	Absorcividad molar
δ	Desplazamiento químico
ϵ	Constante dieléctrica
λ	Longitud de onda
λ^{abs}	Longitud de onda a la cual absorbe
λ^{abs}_{max}	Longitud de onda a la cual la absorción es máxima
λ^{fl}_{max}	Longitud de onda a la cual la fluorescencia es máxima

Índice de figuras

Figura		Página
1.1	Pigmento orgánicos	10
1.2	Naftaleno	13
1.3	Fenaleno	13
1.4	Síntesis de perinonas por el método de reflujo en ácido acético	14
1.5	Ruta sintética de diperinonas	15
1.6	Perinonas como colorantes para poliolefinas	15
1.7	Estructura química de la naftaloperinona	16
1.8	Reacción intramolecular de Wittig	16
1.9	Obtención de compuestos heterocíclicos fusionados por pirólisis	17
1.10	Mecanismo de reacción propuesto por Zimmer para la obtención de compuestos heterocíclicos fusionados.	17
1.11	Compuestos sintetizados con el método vía ciclación intramolecular de Wittig	18
1.12	Nueva ruta sintética a baja temperatura	18
1.13	Compuestos sintetizados por el método de síntesis a baja temperatura	19
1.14	Estructura de la perimidina	20
1.15	Polarización del sistema de electrones π en la perimidina	21
1.16	Tautómeros <i>4H</i> -perimidina y <i>6H</i> -perimidina	23
1.17	Patrón de rompimiento de las perimidinas	24
1.18	Híbridos de resonancia del <i>N</i> -anión	25
1.19	Síntesis de perimidinas por reflujo de ácido fórmico	26
1.20	Síntesis a partir de DAN y haluros de ácido	26
1.21	Succinoperinona (SP)	27
1.22	Isomerización de anhídrido itacónico a citracónico en presencia de una base	29
1.23	Ejemplos de radicales orgánicos persistentes	30

1.24	Método de amidación y esterificación	31
1.25	Amidación de derivados del cloruro del ácido acrílico	32
1.26	Acoplamiento mediante sales de diazonio	32
1.27	Inserción química mediante una reacción de adición radicalaria	32
1.28	Proceso fundamental de excitación y luminiscencia de un material hipotético con los niveles de energía que se observan en la figura	34
1.29	Diagrama donde se representa el proceso de emisión de una molécula orgánica	36
3.1	FTIR-ATR del DAN recristalizado	47
3.2	Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) del DAN recristalizado	48
3.3	Espectro de RMN de DEPTQ135 (101 MHz, DMSO- d_6) del DAN recristalizado	48
3.4	FTIR-ATR del Anh Ita sublimado	49
3.5	Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, Cloroformo- d) de Anh Ita sublimado	50
3.6	Espectro de RMN de ^{13}C (101 MHz, Cloroformo- d) de Anh Ita sublimado	50
3.7	FTIR-ATR del Anh Cta	51
3.8	FTIR-ATR del Anh Ma sublimado	51
3.9	FTIR-ATR de la IPm sintetizada en CHCl_3	53
3.10	Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) de la IPm sintetizada en CHCl_3	53
3.11	Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6) de la IPm sintetizada en CHCl_3	54
3.12	Espectro de MSAR (DART $^+$) de la IPm sintetizada en CHCl_3	54
3.13	TGA de la IPm sintetizada en CHCl_3	55
3.14	DSC de la IPm sintetizada en CHCl_3	55
3.15	FTIR-ATR de la CPms sintetizadas en CHCl_3	57
3.16	Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) de las CPms sintetizadas en CHCl_3	57
3.17	Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) de la CPm-1 sintetizada en THF a $-72\text{ }^\circ\text{C}$	58

3.18	Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) de la CPm-2 sintetizada en NMP	58
3.19	Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6) de las CPms sintetizadas en CHCl_3	59
3.20	Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6) de la CPm-2 sintetizada en NMP	59
3.21	Espectro de MSAR (DART $^+$) de la CPm-2 sintetizada en NMP	60
3.22	TGA de las CPms sintetizadas en CHCl_3	60
3.23	TGA de la CPm-2 sintetizada en NMP	61
3.24	DSC de las CPms sintetizadas en CHCl_3	61
3.25	DSC de la CPm-2 sintetizada en NMP	62
3.26	FTIR-ATR de la MPm sintetizada en CHCl_3	63
3.27	Espectro de RMN de ^1H (600 MHz, DMSO- d_6) de la MPm sintetizada en CHCl_3	64
3.28	Espectro de RMN de ^{13}C (151 MHz, DMSO- d_6) de la MPm sintetizada en CHCl_3	64
3.29	Espectro de MS (ESI $^+$) de la MPm sintetizada en CHCl_3	65
3.30	TGA de la MPm sintetizada en CHCl_3	66
3.31	DSC de la MPm sintetizada en CHCl_3	66
3.32	FTIR-ATR del ácido <i>N</i> -aril itaconámico	68
3.33	Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) del ácido <i>N</i> -aril itaconámico	68
3.34	Espectro de RMN de ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) del ácido <i>N</i> -aril itaconámico	69
3.35	FTIR-ATR del ácido <i>N</i> -aril citraconámico	70
3.36	Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) del ácido <i>N</i> -aril citraconámico	70
3.37	Espectro de RMN de ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) del ácido <i>N</i> -aril citraconámico	71
3.38	FTIR-ATR del ácido <i>N</i> -aril maleámico	72
3.39	Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, DMSO- d_6) del ácido <i>N</i> -aril maleámico	72
3.40	Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6) del ácido <i>N</i> -aril maleámico	73

3.41	Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, Cloroformo- <i>d</i>) de la itaconoperimidina dimetilada	74
3.42	Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, Cloroformo- <i>d</i>) de la itaconoperimidina dimetilada	75
3.43	Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, Cloroformo- <i>d</i>) de la CP-2	76
3.44	FTIR-ATR de la IP	77
3.45	Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, Cloroformo- <i>d</i>) de la IP	78
3.46	Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz, Cloroformo- <i>d</i>) de la IP	78
3.47	Espectro de MSAR (DART ⁺) de la IP	79
3.48	TGA de la IP	79
3.49	DSC de la IP	80
3.50	Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, Cloroformo- <i>d</i>) de las CPs sintetizadas en una etapa a partir de Anh Cta	81
3.51	Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, Cloroformo- <i>d</i>) de las CPs sintetizadas en una etapa a partir de Anh Ita	81
3.52	Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, Cloroformo- <i>d</i>) de las CPs sintetizadas en dos etapas a partir de CPms	82
3.53	Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, Cloroformo- <i>d</i>) de la CP-2 sintetizada en dos etapas a partir de CPm-2	83
3.54	Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, Cloroformo- <i>d</i>) de la CP-1 sintetizada en dos etapas a partir de CPm-1	84
3.55	Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, Cloroformo- <i>d</i>) del poli(MMA-co-IP)	86
3.56	Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, Cloroformo- <i>d</i>) del poli(St-co-IP)	86
4.1	Estructura propuesta del precursor (ácido ámico) para la síntesis de la IP	94
4.2	Estructura propuesta para el precursor de la IP	95
4.3	Estructura del precursor del tipo perimidina en la síntesis de la IP	95
4.4	Compilación de espectros de RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- <i>d</i> 6) de la IPm sintetizada en CHCl_3 a diferentes temperaturas, el espectro del fondo se hizo a 30 °C y para cada espectro la temperatura se fue aumentando 10 °C hasta llegar a 90 °C	97
4.5	Reacción entre DAN y Anh Ita para la obtención del precursor IPm	98

4.6	Estructuras de las citraconoperimidinas, CPm-1 y CPm-2 como precursores correspondientes de las perinonas CP-1 y CP-2	100
4.7	Esquema de reacción entre DAN y Anh Ita en NMP a temperatura ambiente	100
4.8	Esquema de las CPms sintetizadas a partir de la reacción de DAN con Anh Cta	101
4.9	Estructura asignada de la CPm-1 por medio de los diferentes experimentos de RMN	102
4.10	Compilación de espectros de RMN de ¹ H de Anh Ita en DMF-d ₇ a diferentes tiempos.	103
4.11	Estructura asignada de la MPm por medio de los diferentes experimentos de RMN	105
4.12	Reacciones de DAN con Anh Ma en CHCl ₃ (arriba) y NMP (abajo) con el precursor de la MPm aislado	105
4.13	Mecanismo de la síntesis de la perimidina a partir de DAN con un anhídrido de diácido carboxílico	109
4.14	Síntesis de la CPms a diferentes temperaturas	110
4.15	Reacciones de anilina con diferentes anhídridos para obtener ácidos <i>N</i> -aril ámicos	113
4.16	Reacciones de metilación de la IPm y CPm-2	114
4.17	Reacciones del método de una etapa para la síntesis de perinonas	116
4.18	Reacciones empleadas para la obtención de las perinonas por el método de dos etapas.	117
4.19	Síntesis de perinona a partir de perimidina 2-substituida por el método de dos etapas	118
4.20	Ruta sintética propuesta para obtener la IP mediante la modificación de la SP	120
4.21	Ruta sintética en un solo paso para sintetizar la IP partiendo de DAN con Anh Ita .	122
4.22	Segunda ciclodeshidratación de la IPm utilizando Anh TFA como agente deshidratante	123
4.23	Reacción de ciclodeshidratación de la IPm y CPm-2 utilizando como mezcla deshidratante Anh Ace/NaOAc	128
4.24	Segunda ciclización de la IPm térmicamente	130

4.25	Estabilidad térmica de la IP a temperaturas superiores de 150 °C	131
4.26	Esquema de copolímeros a partir de monómeros comerciales con IP	142
4.27	Diferencia de reactividad de la IP con respecto de la CP-2 debido a la diferencia de conjugación en el par de electrones π del doble enlace de cada perinona con el sistema de electrones π conjugados de la molécula	147
4.28	Diagrama para obtener copolímeros de MMA con IPm	148
A1.1	Espectro de RMN de DEPT90 (DMSO- <i>d6</i>) de la IPm sintetizada en CHCl_3	177
A1.2	Espectro DEPT135 RMN (DMSO- <i>d6</i>) de la IPm sintetizada en CHCl_3	177
A1.3	Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY (DMSO- <i>d6</i>) de la IPm sintetizada en CHCl_3	178
A1.4	Espectro de RMN de HSQC (DMSO- <i>d6</i>) de la IPm sintetizada en CHCl_3	178
A1.5	Espectro de RMN de HMBC (DMSO- <i>d6</i>) de la IPm sintetizada en CHCl_3	179
A1.6	Espectro de RMN de DEPT90 (DMSO- <i>d6</i>) de la CPm-2 sintetizada en NMP	179
A1.7	Espectro de RMN de DEPT135 (DMSO- <i>d6</i>) de la CPm-2 sintetizada en NMP	180
A1.8	Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY (DMSO- <i>d6</i>) de la CPm-2 sintetizada en NMP	180
A1.9	Espectro de RMN de HSQC (DMSO- <i>d6</i>) de la CPm-2 sintetizada en NMP	181
A1.10	Espectro de RMN de HMBC (DMSO- <i>d6</i>) de la CPm-2 sintetizada en NMP	181
A1.11	Espectro de RMN de HSQC (DMSO- <i>d6</i>) de la MPm sintetizada en CHCl_3	182
A1.12	Espectro de RMN de HMBC (DMSO- <i>d6</i>) de la MPm sintetizada en CHCl_3	182
A1.13	Espectro de RMN de ^1H (DMSO- <i>d6</i>) de las CPms sintetizadas en CHCl_3 a 0 °C	183

A1.14	Espectro de RMN de ^1H (DMSO- <i>d</i> 6) de las CPms sintetizadas en THF a -78 °C	183
A1.15	Compilación de espectros de RMN de ^1H (DMF- <i>d</i> 7) de la IPm sintetizada en CHCl_3 a diferentes temperaturas, el espectro del fondo se hizo a 0 °C y se fue disminuyendo 10 °C hasta llegar a -50 °C.	184
A1.16	Espectro de RMN de ^1H (DMF- <i>d</i> 7) a 0 °C de la IPm sintetizada en CHCl_3	185
A1.17	Espectro de RMN de ^1H (DMF- <i>d</i> 7) a -50 °C de la IPm sintetizada en CHCl_3	185
A1.18	Espectro de RMN de DEPT135 (DMSO- <i>d</i> 6) del ácido <i>N</i> -aril itaconámico sintetizado en CHCl_3	186
A1.19	Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY (DMSO- <i>d</i> 6) del ácido <i>N</i> -aril itaconámico sintetizado en CHCl_3	186
A1.20	Espectro de RMN de HSQC (DMSO- <i>d</i> 6) del ácido <i>N</i> -aril itaconámico sintetizado en CHCl_3	187
A1.21	Espectro de RMN de HMBC (DMSO- <i>d</i> 6) del ácido <i>N</i> -aril itaconámico sintetizado en CHCl_3	187
A1.22	Espectro de RMN de DEPT135 (DMSO- <i>d</i> 6) del ácido <i>N</i> -aril citraconámico sintetizado en CHCl_3	188
A1.23	Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY (DMSO- <i>d</i> 6) del ácido <i>N</i> -aril citraconámico sintetizado en CHCl_3	188
A1.24	Espectro de RMN de HSQC (DMSO- <i>d</i> 6) del ácido <i>N</i> -aril citraconámico sintetizado en CHCl_3	189
A1.25	Espectro de RMN de HMBC (DMSO- <i>d</i> 6) del ácido <i>N</i> -aril citraconámico sintetizado en CHCl_3	189
A1.26	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de la IPm monometilada	190
A1.27	Espectro de RMN de DEPT90 (CDCl_3) de la IPm dimetilada	190
A1.28	Espectro de RMN de DEPT135 (CDCl_3) de la IPm dimetilada	191
A1.29	Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY (CDCl_3) de la IPm dimetilada	191
A1.30	Espectro de RMN de HETCOR (CDCl_3) de la IPm dimetilada	192
A1.31	Espectro de RMN de COLOC (CDCl_3) de la IPm dimetilada	192
A1.32	Espectro de RMN de HMBC (CDCl_3) de la IPm dimetilada	193

A1.33	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de la CP-2 al metilar la CPm-2	193
A1.34	Espectro de RMN de ^1H ($\text{DMSO}-d_6$) de la IPm sintetizada por el método interfacial	194
A1.35	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de la MP sintetizada en una etapa a partir de Anh Ma	194
A1.36	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de la SP sintetizada en una etapa a partir de Anh Su	195
A1.37	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de la MP sintetizada en dos etapas a partir de MPm	195
A1.38	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del producto del método de dos etapas a partir de IPm	196
A1.39	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del producto del método de dos etapas a partir de IPm a T. A. en CHCl_3	196
A1.40	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del producto del método de dos etapas a partir de IPm a $60\text{ }^\circ\text{C}$ en CHCl_3	197
A1.41	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del producto del método de dos etapas a partir de IPm a T. A. en THF	197
A1.42	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del producto del método de dos etapas a partir de IPm a $60\text{ }^\circ\text{C}$ en THF	198
A1.43	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de un lg del producto del método de dos etapas a partir de IPm a $60\text{ }^\circ\text{C}$ en CHCl_3	198
A1.44	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) primera fracción del producto del método de dos etapas a partir de IPm a $60\text{ }^\circ\text{C}$ en CHCl_3	199
A1.45	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) segunda fracción del producto del método de dos etapas a partir de IPm a $60\text{ }^\circ\text{C}$ en CHCl_3	199
A1.46	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) tercera fracción del producto del método de dos etapas a partir de IPm a $60\text{ }^\circ\text{C}$ en CHCl_3	200
A1.47	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) cuarta fracción del producto del método de dos etapas a partir de IPm a $60\text{ }^\circ\text{C}$ en CHCl_3	200
A1.48	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) quinta fracción del producto del método de dos etapas a partir de IPm a $60\text{ }^\circ\text{C}$ en CHCl_3	201
A1.49	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) sexta fracción del producto del método de dos etapas a partir de IPm a $60\text{ }^\circ\text{C}$ en CHCl_3	201

A1.50	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) séptima fracción del producto del método de dos etapas a partir de IPm a 60 °C en CHCl_3	202
A1.51	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) octava fracción del producto del método de dos etapas a partir de IPm a 60 °C en CHCl_3	202
A1.52	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de la MP a partir de MPm en acetona a T. A. en dos etapas	203
A1.53	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de las CPs a partir de CPms en NMP a T. A. en dos etapas	203
A1.54	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de la CP-2 a partir de IPm en NMP a 60 °C en dos etapas	204
A1.55	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de la SP modificada	204
A1.56	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de las CPs en un solo paso a partir de DAN con Anh Ita en CHCl_3	205
A1.57	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de IP y CP-2 en un solo paso a partir de DAN con Anh Ita en THF	205
A1.58	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de las CPs en un solo paso a partir de DAN con Anh Ita en THF	206
A1.59	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de IP en dos etapas a partir de IPm en CHCl_3 a T. A. con Anh TFA	206
A1.60	Compendio de RMN de ^1H (CDCl_3) de IP en dos etapas a partir de IPm en CHCl_3 a T. A. con Anh TFA a diferentes tiempos de reacción	207
A1.61	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) de IP en dos etapas a partir de IPm en CHCl_3 a T. A. con Anh TFA a 60 min (parte inferior) y 110 min (parte superior)	207
A1.62	Compendio de RMN de ^1H (CDCl_3) de IP en dos etapas a partir de IPm en CHCl_3 a -10 °C con Anh TFA a diferentes tiempos de reacción	208
A1.63	Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) de IP en dos etapas a partir de IPm en CHCl_3 a -10 °C con Anh TFA a 60 min	208
A1.64	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de IP en dos etapas a partir de IPm en CHCl_3 a 0 °C con Anh TFA por 30 min	209
A1.65	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , Ar) de IP en dos pasos a partir de IPm en CHCl_3 a -0 °C con Anh TFA por 30 min	209
A1.66	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de IP en dos pasos a partir de IPm en CHCl_3 a 0 °C con Anh TFA por 30 min	210

A1.67	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de IP en dos etapas a partir de IPm en THF Anh Ace/NaOAc	210
A1.68	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de IPm en Ar a 160 °C	211
A1.69	Espectro de RMN de ^1H (DMSO-d_6) de IPm en Ar a 170 °C	211
A1.70	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de IP en Ar a 160 °C	212
A1.71	Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de IP en Ar a 185 °C	212
A2.1	Determinación de la susceptibilidad magnética de la IP	215
A2.2	Análisis elemental de la IP y CP-2	215

Índice de gráficas

Gráfica		Página
4.1	Cinética de la IP en dos etapas partiendo de la IPm en CHCl_3 con Anh Ace/NaOAc a: (a) T.A. en 110 min. y (b) -10°C en 60 min	125
4.2	UV-visible a $79.4\ \mu\text{M}$. (a) es IPm en CHCl_3 , (b) es CPm-2 en CHCl_3 y (c) es la IPm y CPm-2 en MeOH	134
4.3	Espectro de absorción de IP , CP-2 y SP ($7.94 \times 10^{-5}\ \text{M}$ en CHCl_3 grado espectrográfico)	135
4.4	Propiedades electrónicas de la IP en diferentes disolventes (tolueno, acetonitrilo, cloroformo, metanol y tetrahidrofurano con una concentración de $7.94 \times 10^{-5}\ \text{M}$). (a) Espectro de absorción de la IP y (b) espectro de fluorescencia de la IP	136
4.5	Comparación de la fluorescencia de la IP con la SP a tres longitudes de onda (325 nm, 350 nm y 385 nm) en CHCl_3 con una concentración de $7.94 \times 10^{-5}\ \text{M}$. (a) Espectro de fluorescencia de la IP y (b) espectro de fluorescencia de la SP	137
4.6	Comparación de la fluorescencia en polvos de la IP , la SP y la CP-2	139
4.7	Magnetización contra campo magnético a diferentes temperaturas de: (a) de la IPm y (b) la CPm-2	140
4.8	Espectro de EPR de la IPm , (a) de 2900 a 4200 Gauss y (b) de 3480 a 3550 Gauss. Los EPRs se midieron a temperatura ambiente	140
4.9	Espectro de EPR a diferentes campos, (a) de 2850 a 3850 Gauss y (c) de 3480 a 3540 Gauss, ambos corresponde a la IP ; y (b) de 3000 a 4050 Gauss y (d) de 3485 a 3550 Gauss, ambos son de la CP-2 . Los EPRs se midieron a T. A. para IP y CP-2	141
4.10	Fotoluminiscencia en solución de diferentes compuestos, (a) IP , (b) poli(MMA-co-IP), (c) poli(MMA-co-CP-2) y (d) poli MMA con IP . A 4 longitudes de onda (290 nm, 325 nm, 350 nm y 385 nm)	149
4.11	Espectros de emisión y de excitación del poli(MMA-co-IP) con 0.3M de IP en la alimentación a diferentes longitudes de onda	151

4.12	Espectros de emisión a 370 nm para los siguientes compuestos: poli(MMA-co-IP), poli(MMA-co-CP-2), IP y el substrato de vidrio. La concentración de la IP y de la CP-2 en la alimentación es de 0.3 M	153
4.13	Espectros de emisión a 370 nm. (a) Se compararon los materiales poli MMA , poli MMA-IP y poli(MMA-co-IP). (b) Se compararon los materiales poli St , poli St-IP y poli(St-co-IP). (c) Se comparan los distintos tratamientos que se le hicieron a la película de poli(MMA-co-IP). (d) Se comparan los distintos tratamientos que se le hicieron a la película de poli(St-co-IP)	155
4.14	Fotoluminiscencia de los copolímeros de MMA o St con la IP cuando se mide con un láser de He-Cd a 325 nm variando su potencia de 2 mW a 20 mW	156
4.15	Espectro de EPR de la película de poli(St-co-IP) a diferentes campos, (a) de 3000 a 400 Gauss, (b) de 3480 a 3550 Gauss	157

Índice de tablas

Tabla		Página
3.1	Lista de reactivos empleados	43
3.2	Lista de disolventes empleados	44
4.1	Reacciones de DAN con diferentes anhídridos de diácido a T. A., atmósfera ambiente y 2 h. Se caracterizan en FTIR-ATR y RMN de ^1H y ^{13}C	106
4.2	Desplazamientos químicos (ppm) de la RMN de ^1H de perimidinas 2-substituidas	107
4.3	Desplazamientos químicos (ppm) de la RMN de ^{13}C de perimidinas 2-substituidas	107
4.4	Reacciones realizadas para optimizar la síntesis de la IP	129
4.5	Copolímeros sintetizados con 0.5M de AIBN con diferentes formulaciones de monómero vinílico con diferentes alimentaciones de perinonas. Los monómeros acrílicos se polimerizan a 80 °C y el estireno a 110 °C	143
4.6	Copolímeros sintetizados con 0.1M de AIBN con diferentes formulaciones de monómero vinílico con diferentes alimentaciones de IP . El monómero acrílico se polimeriza a 80 °C y el estireno a 110 °C	145

Abstract

We developed the synthetic route of the itacoperinone (**IP**) based in two cyclodehydration reactions at room temperature of the 1,8-diaminonaphthalane with itaconic anhydride. The **IP** is complete characterized and their photoluminescent properties were determined. Copolymers were synthesized from a little amount of **IP** with commercial vinyl monomers in order to obtain photoluminescent materials. The polymer with a covalent cleavage of the **IP** emits in all the visible region with a maximum in the green when it is excited with a He-Cd laser.

Resumen

Durante el proyecto de doctorado se obtuvieron los siguientes resultados:

Se logró sintetizar la itacoperinona (**IP**) con un método de dos pasos bajo condiciones muy suaves, a temperatura ambiente y el producto se obtiene puro con un rendimiento global superior al 90 %. La **IP** es de color naranja pálido soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, pero insoluble en agua. La **IP** presenta una doble ligadura carbono-carbono exocíclica fuera del sistema de electrones π deslocalizados de la estructura heterocíclica fusionada, por lo que no se encuentra en resonancia. Por tal motivo la **IP** debe copolimerizar con monómeros vinílicos comerciales mejor que la citracoperinona-2 (**CP-2**). Por otro lado, la **IP** presenta luminiscencia en el visible en disolución de 400 a 750 nm ($\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}} = 552$ nm) cuando se excita a 350 nm y en polvos de 450 a 850 nm ($\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}} = 633$ nm) cuando se excita a 370 nm. Además, la **IP** presenta un radical orgánico neutro estable con una concentración del 50 % y el electrón desapareado está deslocalizado en toda la molécula.

La **CP-2** es un isómero de la **IP**, se sintetizó y caracterizó en el grupo de trabajo con anterioridad. La **CP-2** tiene una doble ligadura carbono-carbono endocíclica dentro del sistema de electrones π deslocalizados de la estructura heterocíclica fusionada, esto hace que se encuentre en resonancia. Por esta razón, cuando reacciona con monómeros vinílicos comerciales copolimeriza en baja proporción. La **CP-2** también tiene un radical orgánico deslocalizado en toda la molécula, pero su concentración es pequeña en comparación con la de la **IP**. Al determinar la susceptibilidad magnética de la **CP-2** se determinó que es un compuesto diamagnético.

También se sintetizaron: la itaconoperimidina (**IPm**), citraconoperimidina-1 (**CPm-1**) y citraconoperimidina-2 (**CPm-2**), los precursores de la **IP**, citracoperinona-1 (**CP-1**) y **CP-2** correspondientemente. Los precursores son compuestos tipo perimidina insolubles en la mayoría de los disolventes orgánicos y solo parcialmente soluble en DMSO, DMF y NMP.

Finalmente, se sintetizaron copolímeros de metacrilato de metilo (**MMA**) y estireno (**St**) con la **IP**, pero no se logra incorporar químicamente toda la **IP** que se pone en la alimentación para el **MMA** y, en cambio, para el **St** sí se incorpora toda la **IP** de la alimentación (hasta 3 % M). Por medio de la espectroscopia de RMN de ^1H y UV-visible se confirma la inserción de

la **IP** dentro de la cadena polimérica mediante la formación de un enlace covalente carbono-carbono. Los copolímeros son intrínsecamente coloridos y fotoluminiscentes. El poli(MMA-*co-IP*) tiene dos emisiones, una en el azul ($\lambda_{\text{max}}^{\text{n}} = 432 \text{ nm}$) el doble de intensa que la otra en el rojo ($\lambda_{\text{max}}^{\text{n}} = 623 \text{ nm}$) y el poli(St-*co-IP*) presenta sólo una emisión en el azul ($\lambda_{\text{max}}^{\text{n}} = 464 \text{ nm}$) muy intensa. Cuando las películas de los copolímeros se excitan con un láser, emiten en toda la región del visible (400 - 800 nm) muy intensamente con el máximo en el verde ($\lambda_{\text{max}}^{\text{n}} = 560 \text{ nm}$). Además, los copolímeros tienen un radical orgánico estable en poca concentración proveniente de la **IP**.

Introducción

La producción mundial de plásticos (polímeros) en el 2013 fue de 299 millones de toneladas [1], de las cuales el 70 % corresponde a los plásticos de mayor demanda (seis grandes): polietilentereftalato (PET), polietileno de alta densidad (PEAD), policloruro de vinilo (PVC), polietileno de baja densidad (PEBD), polipropileno (PP) y poliestireno (PS) [2]. La producción mundial tiene una tendencia a seguir creciendo. Pero la mayoría de los polímeros son incoloros, y para colorearlos es necesario agregarles un pigmento o un tinte mediante una mezcla física en alguna parte de su procesamiento [3,4]. Pero esto presenta varias desventajas, como la inmiscibilidad polímero-colorante, la migración del colorante de la matriz polimérica con el tiempo o con algún disolvente; además, los colorantes se pueden descomponer a la temperatura de procesamiento y la toxicidad del colorante. Lo cual restringe su uso en la industria alimenticia y cosmética [4].

En nuestro grupo de trabajo se desarrolló la síntesis de compuestos tipo bencimidazol y perinona por Likhatchev [5]. La síntesis se basa en la obtención de compuestos heterocíclicos por medio de reacciones de ciclodeshidratación a baja temperatura. Estos compuestos heterocíclicos se usaron como monómeros para obtener polímeros tipo escalera (polimidazopirrolonas) [6,7] por medio de la policondesación. Las polimidazopirrolonas presentan buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas, además, de ser intrínsecamente coloridas y luminiscentes con prometedoras aplicaciones electrónicas y ópticas [8,9]. Pero se obtuvieron polímeros de baja masa molecular promedio debido a la diferencia de reactividad de los monómeros.

Con los resultados obtenidos con los polímeros tipo escalera, se decidió cambiar el enfoque para obtener copolímeros intrínsecamente coloridos y luminiscentes a partir de monómeros vinílicos comerciales con un colorante (monómero), que tenga un doble enlace carbono-carbono polimerizable. Para lo cual, se emplearon las rutas sintéticas desarrolladas en las síntesis de compuestos heterocíclicos fusionados del tipo perinona y bencimidazol con una doble ligadura carbono-carbono polimerizable en su estructura. Estos compuestos heterocíclicos fusionados presentan un alto coeficiente de absorcividad molar (ϵ), estabilidad térmica y química, propiedades ópticas y alta foto estabilidad. Por lo que, debido a las

propiedades de las perinonas y su síntesis en condiciones suaves, Granados [10] determinó que son óptimas para la síntesis de copolímeros intrínsecamente coloridos y luminiscentes por medio de la polimerización por radicales libres. Los trabajos de Granados [11], Barrientos [12], Alvarado [13] y Vargas [14] se enfocaron en este método. Para lo cual, sintetizaron varias perinonas con un doble enlace carbono-carbono que copolimerizaron con metacrilato de metilo y estireno, se eligieron estos monómeros comerciales porque son de los polímeros de mayor consumo. Determinaron que la concentración máxima de la perinona en la alimentación es del 15 % M, para obtener copolímeros con una buena masa molecular promedio. Además, no toda la perinona en la alimentación se incorpora dentro de la cadena polimérica principal; no obstante, se obtienen copolímeros intrínsecamente coloridos y fotoluminiscentes. Por otro lado, no se encontraron las condiciones necesarias para sintetizar la itacoperinona (**IP**), un monómero con una doble ligadura carbono-carbono polimerizable, en la cual los electrones π de la doble ligadura no están en resonancia con el sistema de electrones π conjugados de la molécula y por lo tanto debe ser más reactiva hacia reacciones de adición radicalaria.

La síntesis de copolímeros intrínsecamente coloridos posee la ventaja de que el colorante forme parte de la cadena polimérica principal [6,8,15-17], por lo que no presenta los problemas como cuando se adiciona el colorante a los polímeros mediante una mezcla física. De esta forma, el copolímero no tendrá pérdida en su valor agregado, debido a que el colorante dentro del copolímero no presentará problemas de segregación y de toxicidad. Además, de que se podrá utilizar en la industria alimenticia y cosmética [8,9]. Los copolímeros intrínsecamente luminiscentes pueden presentar dos fenómenos de interés: fluorescencia (provocado por radiación electromagnética) y la electroluminiscencia (debido a un campo eléctrico). Por lo cual, los copolímeros intrínsecamente luminiscentes tienen aplicaciones como aditivos fluorescentes para cristales líquidos [18,19], en la industria optoelectrónica como láseres modulables, amplificadores, fibras ópticas, fotónica, espectroscopia óptica [20], en el desarrollo de la tecnología OLED basa en polímeros [21].

Capítulo 1.

Antecedentes

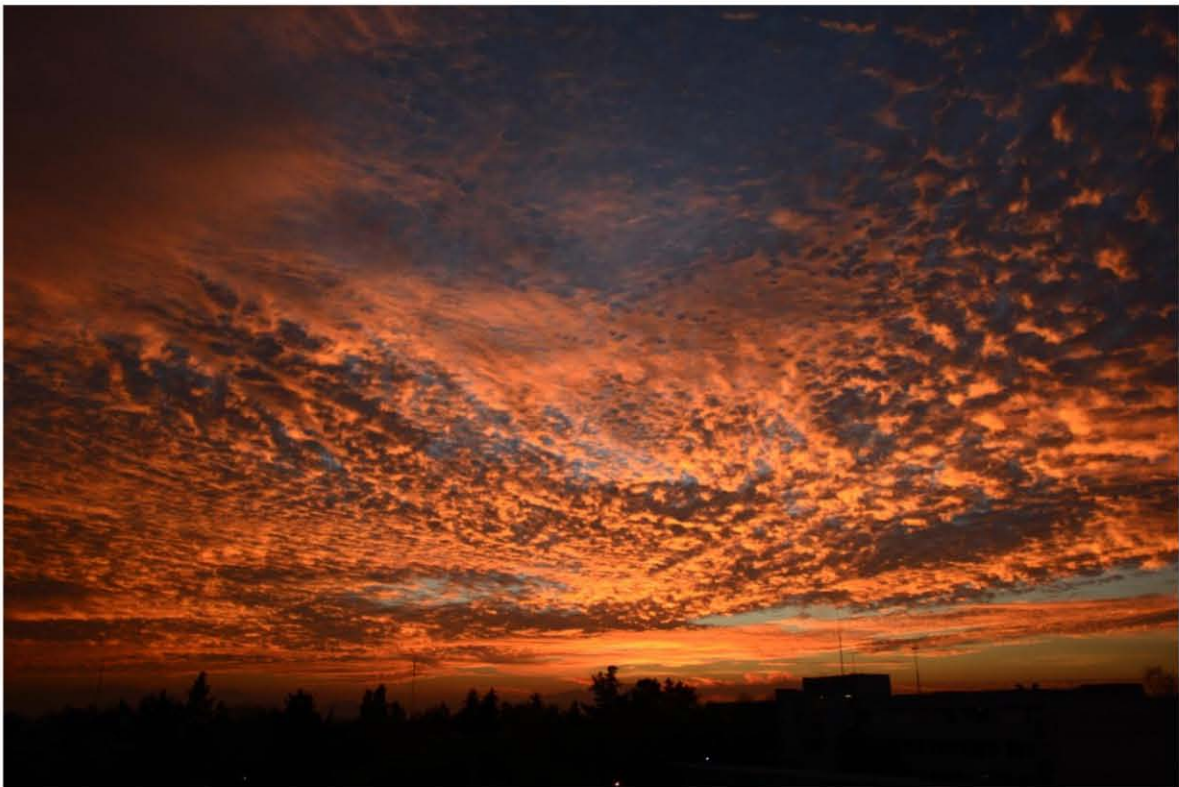


Foto: César Augusto F.G.

*“If I have seen further than others,
it is standing upon the shoulders of giants”*

Isaac Newton

1.1. Colorante

Un colorante es un compuesto que modifica el color inicial de un material. Desde el comienzo de la civilización el ser humano ha empleado colorantes en las pinturas rupestres como medio de comunicación. Sin embargo, hoy en día su uso cambió, ahora son empleados para darle un valor agregado a los objetos. Una de sus aplicaciones es la de colorear los plásticos comerciales que son incoloros, esto se logra mediante su incorporación física en el plástico. El término colorante abarca a tintes y pigmentos; los cuales se clasifican en orgánicos e inorgánicos, pero la principal manera de clasificarlos reside en la solubilidad en el medio de aplicación; así, los tintes son solubles y los pigmentos son insolubles. Por definición, un pigmento es un material colorante sólido finamente dividido, el cual es esencialmente insoluble en su medio de aplicación. La propiedad de solubilidad depende de la estructura molecular del colorante, así como de la naturaleza de las asociaciones intermoleculares con el disolvente, debido a la polaridad.

Los pigmentos se clasifican en orgánicos e inorgánicos; los pigmentos orgánicos se desarrollaron a finales del siglo XIX y se comenzaron a utilizar en la industria textil. Muchos de los primeros pigmentos orgánicos fueron preparados a partir de tintes solubles en agua, haciéndolos insolubles por precipitación en sustratos inorgánicos no coloridos tales como alúmina o sulfato de bario, estos productos fueron conocidos como lacas.

Los pigmentos orgánicos generalmente son más intensos en coloración y brillo que los pigmentos inorgánicos, esto se debe a las transiciones electrónicas π a π^* asociadas al sistema de electrones π conjugados regularmente presente en estos pigmentos, a esta parte se le conoce como cromóforo. En la figura 1.1 se muestran diferentes pigmentos orgánicos.

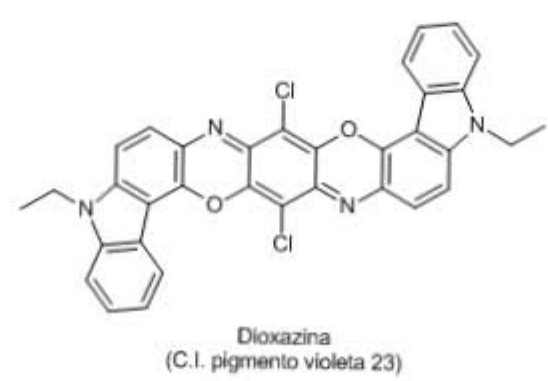
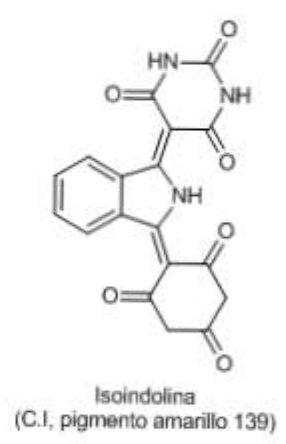
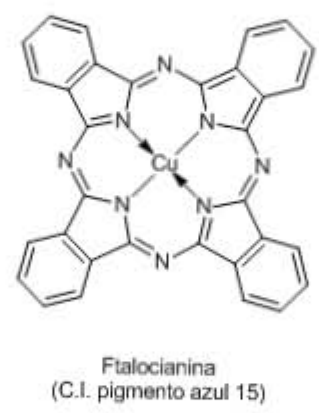
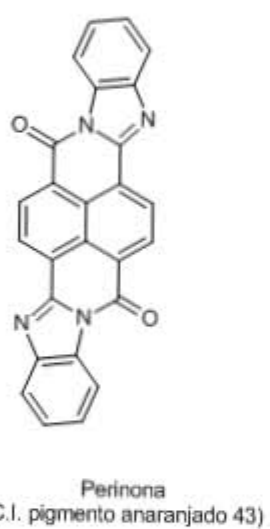
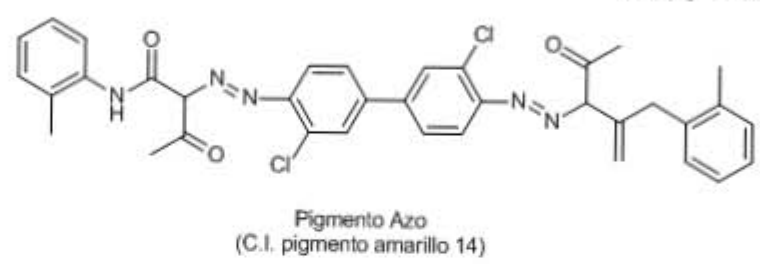
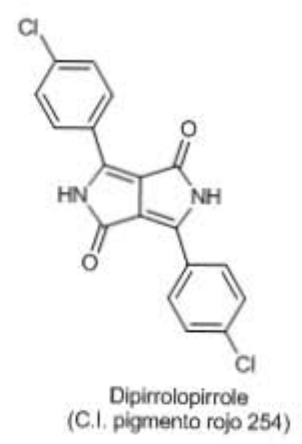
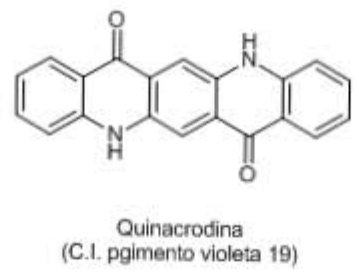


Figura 1.1. Pigmentos orgánicos.

Los pigmentos orgánicos son incapaces de proveer el grado de opacidad, el cual es típico de los pigmentos inorgánicos. Esta opacidad inherente es una propiedad que puede ser atribuible a su alto índice de refracción, la cual resulta del arreglo atómico compacto en su estructura cristalina.

Los colorantes tipo perinona, son compuestos heterocíclicos fusionados, clasificados dentro de los pigmentos orgánicos. Estos colorantes fueron sintetizados por primera vez por Ekcerc & Grenue de Hoechst AC en 1924, utilizados únicamente como colorantes de algodón. Y fue hasta 1950 cuando estos compuestos se empezaron a utilizar como colorantes de textiles y polímeros [22].

1.1.2. Coloración de los plásticos por incorporación física

Los polímeros comerciales carecen de color, de manera que para colorearlos se utilizan tintes o pigmentos, ya sean orgánicos ó inorgánicos. Los tintes deben de disolverse por completo sin dejar manchas ni turbidez alguna, mientras que los pigmentos se trituran hasta obtener partículas finas que son dispersas homogéneamente en el material [3,4].

La solubilidad de los colorantes depende de su compatibilidad con el plástico o fibra con el que será mezclado. Para que se tenga una buena solubilidad entre la matriz polimérica y el colorante deben tener polaridades parecidas. De esta forma, los materiales termoplásticos son polimerizados completamente y después, durante el procesamiento se agrega el colorante a la temperatura igual o superior a su temperatura de fusión del polímero. Algunas mezclas polímero-colorante pueden ser retrituras y remodeladas una vez que fueron incorporados físicamente, como por ejemplo el poliestireno, el polietileno y el policloruro de vinilo. Por otro lado, con las resinas termofijas, el colorante se añade antes de que la reacción de polimerización se termine y esta concluye durante el proceso de moldeo del material o el curado. Debido a esto, el colorante se añade al pre-polímero soluble, lo que facilita una disolución del tinte o una completa dispersión del pigmento antes de que se entrecruce el polímero. Con lo cual, se obtiene un polímero entrecruzado infusible y colorido que no puede ser procesado, como por ejemplo las resinas epoxicas, fenólicas y los poliésteres termofijos entre otros.

1.1.3. Desventajas del método de coloración

Los tintes o pigmentos se pueden degradar y/o reaccionar con el polímero durante el procesamiento. Esto limita el uso de colorantes en los polímeros, ya que se deben de seleccionar de manera que la temperatura de procesamiento del polímero no afecte su estabilidad térmica y no favorezca reacciones secundarias con el polímero [4].

En muchos casos el par polímero-colorante son parcialmente miscibles, lo que puede ocasionar la migración del colorante de la matriz polimérica, con lo cual se tiene que el material pierda intensidad o brillo en el color con el tiempo, lo que conlleva a la pérdida en su valor agregado.

Por otro lado, muchos de los colorantes que se utilizan son compuestos tóxicos, por lo que debe de tenerse especial cuidado con los que subliman a la temperatura de procesamiento. El manejo de polvos implica un riesgo de absorción y/o inhalación y/o ingestión del compuesto, por lo que su uso se minimiza lo más posible. En la industria alimenticia o de cosméticos son pocas las parejas polímero-colorante que no son dañinas para la salud, por ejemplo algunos pigmentos inorgánicos como el dióxido de titanio (blanco), los óxidos de hierro (negro, rojo, amarillo y café) y el aluminosilicato de sodio (azul ultramarino) [4].

Un enfoque para eliminar la mayoría de los inconvenientes inherentes a las técnicas de coloración tradicionales, consiste en incorporar el colorante dentro de la cadena del polímero durante la reacción de polimerización o mediante una reacción de modificación de la cadena polimérica. De esta manera se elimina: la migración, la extracción y el lavado del colorante del material, y en algunos casos aumenta la resistencia térmica de los polímeros [6-9,15-17].

1.2. Perinona

Las perinonas son colorantes heterocíclicos fusionados, con un anillo de 5 o 6 miembros. Generalmente la posición peri corresponde a la posición 1,8- del naftaleno [23]. Sin embargo, en la literatura este término se extiende a arilenos, los cuales contienen dos o más anillos de benceno fusionados.

La palabra *peri* deriva del griego que significa alrededor. Siguiendo la nomenclatura según las reglas de la IUPAC para compuestos heterocíclicos, tenemos que una estructura fusionada concierne a dos representaciones dimensionales de un anillo pericíclico; además, el proceso de unir dos anillos se define como fusión [24].

El sistema *orto*-fusionado: son dos anillos que tienen solo dos átomos y un enlace en común, como ejemplo tenemos al naftaleno, ver figura 1.2, en el cual los 2 anillos de benceno del naftaleno están fusionados en posición *orto*.

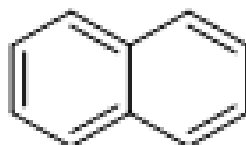


Figura 1.2. Naftaleno.

El sistema *orto* y *peri*-fusionado se observa en un compuesto policíclico con un anillo *orto*-fusionado a otros 2 anillos, que también son *orto*-fusionados, ver la figura 1.3. El fenaleno es un compuesto de 3 anillos de benceno donde cada uno está fusionado en posición *orto* y *peri* con respecto a los otros dos.

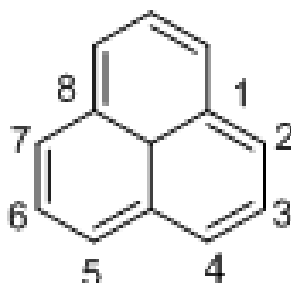


Figura 1.3. Fenaleno.

Los colorantes del tipo perinona son muy parecidos a los del tipo perileno. Exhiben matices en el intervalo del anaranjado al vino tinto, además muestran alta estabilidad térmica. Entre los colorantes tipo perinona comerciales se encuentra el Vat Orange 7. El Vat Red 15 y el Vat Red 14, se clasifican como tintes de tinta o Vat Dyes en inglés.

Los tintes de tinta son un ejemplo de la combinación entre tintes y pigmentos, son planos y contienen sistemas de anillos múltiples que les permiten reforzar las interacciones de Van der Waals entre el polímero y el colorante.

1.2.1. Método de síntesis por reflujo en ácido acético

El anillo de una perinona se forma por la reacción del ácido naftalen-1,4,5,8-tetracarboxílico o su anhídrido con o-diaminas aromáticas [23,25]. Un ejemplo típico, es la reacción de o-fenilendiamina con dianhídrido naftalen-4,5-dicarboxílico, la cual se lleva a cabo en ácido acético glacial a 120 °C durante 6 h, obteniéndose una mezcla de isómeros cis y trans de la perinona, como se ve en la figura 1.4, con un rendimiento del 83 % [26].

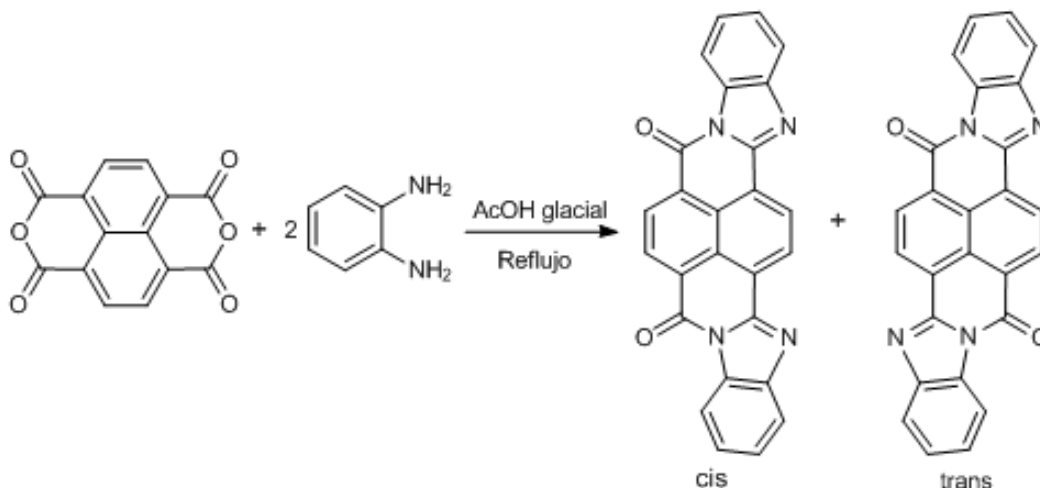


Figura 1.4. Síntesis de perinonas por el método de reflujo en ácido acético.

Dietz et al. [27] propusieron una variante al método para obtener estos isómeros, para lo cual agregaron los reactivos en ácido acético glacial y agua; los colocaron en un autoclave y calentaron a 110 °C durante 4 h para la precondensación; posteriormente, elevaron la temperatura hasta 160 °C durante 6 h para concluir la condensación. Obtuvieron un rendimiento del 98 %, del cual, 63 % corresponde al isómero trans, que comercialmente se conoce con: el nombre de colorante Vat Orange 7, y 37 % que corresponde al isómero cis, conocido comercialmente como colorante Vat Red 15. La mezcla de ambos isómeros es conocida comercialmente como colorante Vat Red 14.

Otra variante del método por reflujo en ácido acético fue descrita por Edward E. Jaffe de Du Pont [28], quien reportó la obtención de diperinonas luminiscentes, cuya ruta sintética se presenta en la figura 1.5.

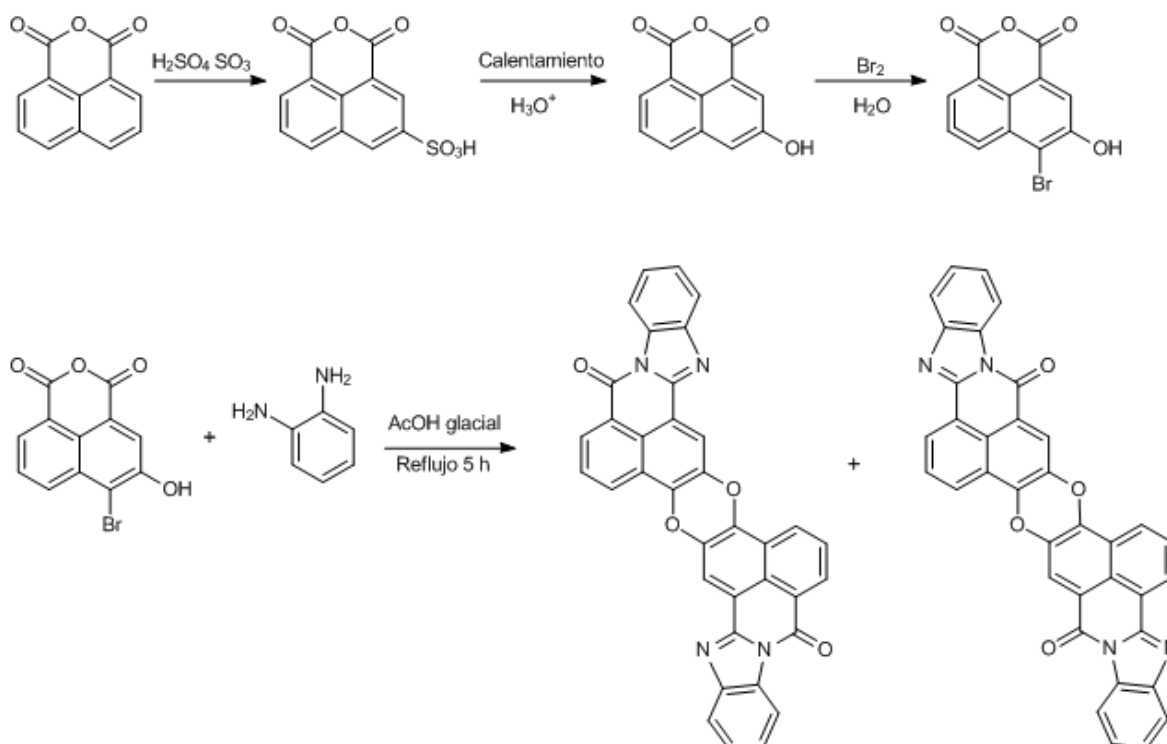


Figura 1.5. Ruta sintética de diperionas.

Papenfuhs et al. [29] reportaron otro tipo de perionas con el método por reflujo en ácido acético; para ello utilizaron anhídrido 3,6-dihidroxi-naftálico y *o*-fenilendiamina o 1,8-diaminonaftaleno. La mezcla es caliente hasta reflujo de ácido acético durante 6 h para obtener las respectivas perionas, como se observa en la figura 1.6. En este caso, Papenfuhs introduce grupos funcionales en las perionas, que les permitirán incorporarse a poliolefinas por extrusión a 250 °C.

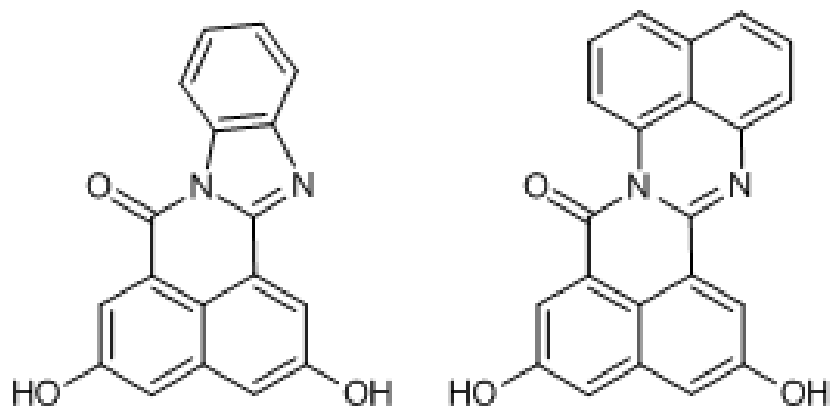


Figura 1.6. Perionas como colorantes para poliolefinas.

Roschger de Bayer [30] propuso un proceso para la preparación de perinonas y su uso para la coloración de plásticos, en el cual mezcló anhídrido naftalen-1,2-dicarboxílico con 1,8-diaminonaftaleno en ácido acético glacial. Calentó la mezcla a 75 °C durante 5 min y obtuvo una perinona cuya estructura química se presenta en la figura 1.7.

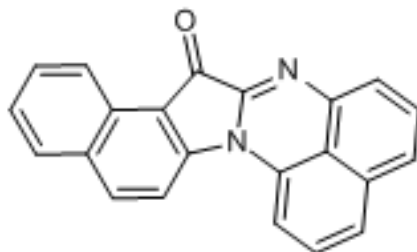


Figura 1.7. Estructura química de la naftaloperinona [31].

Además, utilizando el mismo método, describió la obtención de una serie de naftaloperinonas substituidas, las cuales incorporó a la cadena de poliestireno por inyección a 240 °C. En otro trabajo de Roschger, él emplea el mismo método para obtener ftaloperinonas con substituyentes que le permitan ser procesadas con poliestireno por inyección a 240 °C [32].

1.2.2. Método de síntesis vía ciclación intramolecular de Wittig

Zimmer & Al-Khathlan reportaron el método vía ciclación intramolecular para la síntesis de compuestos heterocíclicos condensados, entre los que se encuentran algunas perinonas y bencimidazoles [33]. En su trabajo Zimmer comparó su método de ciclación con la reacción intramolecular de Wittig, se representa en la figura 1.8, y argumentó que aun cuando esta reacción se reportó previamente [34-36]. La reacción entre un grupo carbonilo de una imida y una fosfinimina no se había observado.

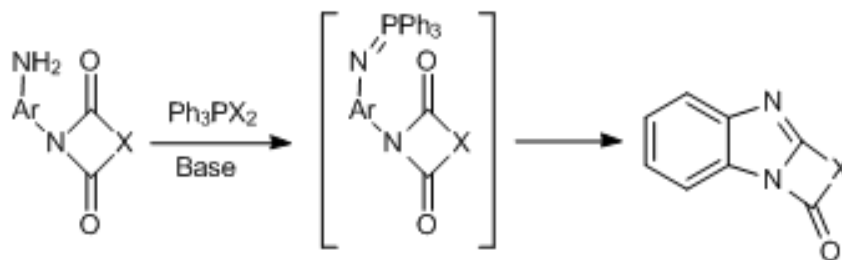


Figura 1.8. Reacción intramolecular de Wittig.

Adicionalmente, Zimmer mencionó una ruta de síntesis por pirólisis para obtener estos compuestos heterocíclicos, la cual se ilustra en la figura 1.9.

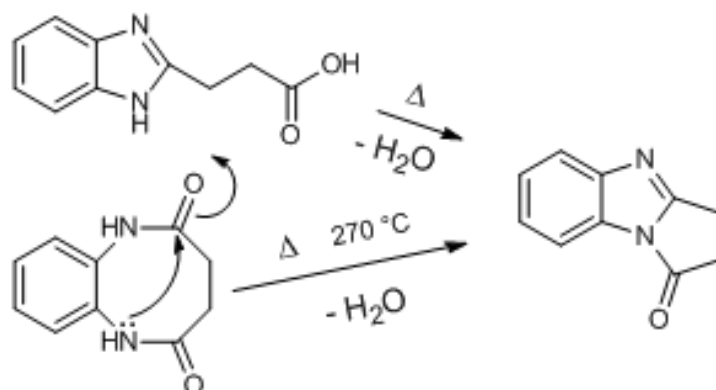


Figura 1.9. Obtención de compuestos heterocíclicos fusionados por pirólisis.

Sin embargo, aun cuando Zimmer & Al-Khathlan pretendieron presentar un nuevo procedimiento, pero éste es sólo un mecanismo de reacción distinto para el método de Wittig, y en esencia se trató del mismo método de obtención, pues emplearon los reactivos, dibromotrifetilfosforano (Ph_3PBr_2) y trietilamina (Et_3N), que también se pueden usar en la reacción de Wittig, ver la figura 1.10.

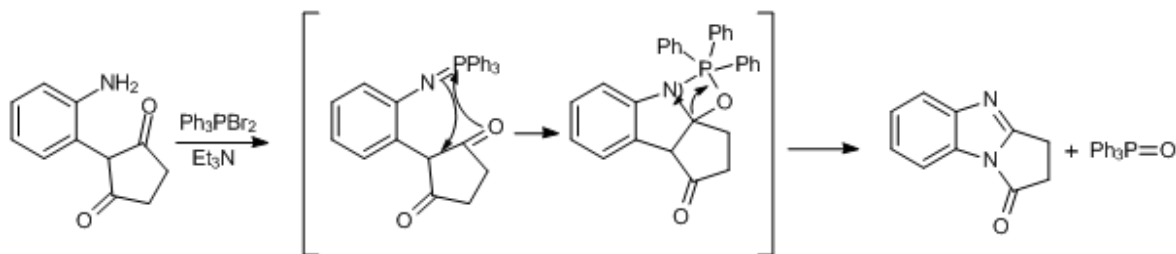


Figura 1.10. Mecanismo de reacción propuesto por Zimmer para la obtención de compuestos heterocíclicos fusionados.

El método presentado por Zimmer & Al-Khathlan, es laborioso, porque primero se obtuvieron las aminas N-sustituidas por reflujo en THF durante 10 h, usando la amina apropiada con algún anhídrido y posteriormente, las aminas N-sustituidas son agregadas a una solución de trifetilfosfina/trietilamina en cloruro de metileno, esta mezcla se puso a reflujo durante 12 h. Después el producto se extrajo con agua, para posteriormente desecar la fase orgánica con sulfato de magnesio anhidro y por último destilar el disolvente. Más adelante se muestran las estructuras de los compuestos reportados por Zimmer en la figura 1.11.

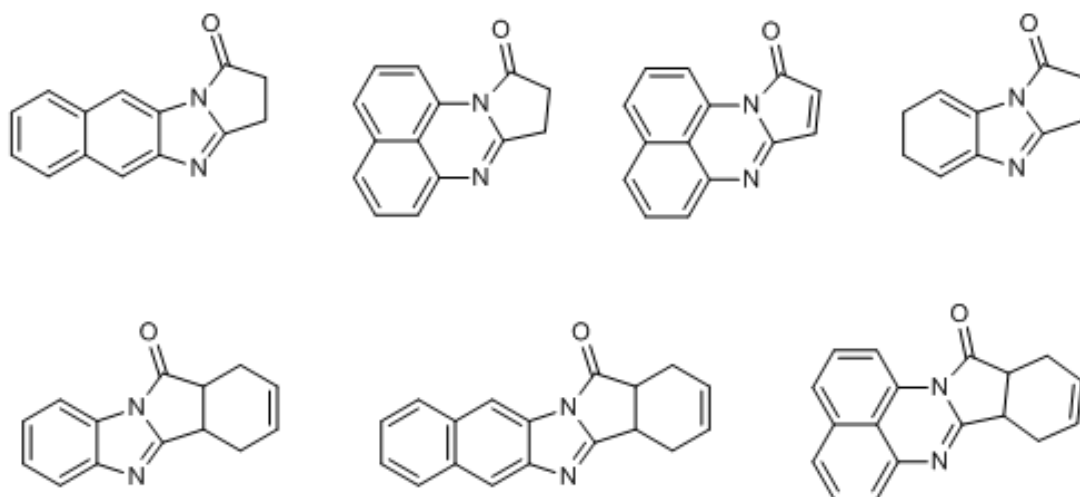


Figura 1.11. Compuestos sintetizados con el método vía ciclación intramolecular de Wittig.

Aunado al hecho de que, el proceso consume más tiempo que el método a reflujo de ácido acético, tenemos que el método de Zimmer arroja rendimientos del 25 % en promedio, lo cual resulta ser muy bajo comparado con el rendimiento de los compuestos obtenidos por el otro método, los cuales se encuentra en el orden alrededor del 90 %.

1.2.3. Método de síntesis a baja temperatura

Una alternativa a los métodos de síntesis tradicionales mencionados con anterioridad, para este tipo de compuestos fue desarrollada por Likhatchev y Granados [5,11], quienes implementaron una nueva ruta de síntesis para estas estructuras, que permite obtenerlas a temperatura ambiente con un alto rendimiento, como se muestran en la figura 1.12.

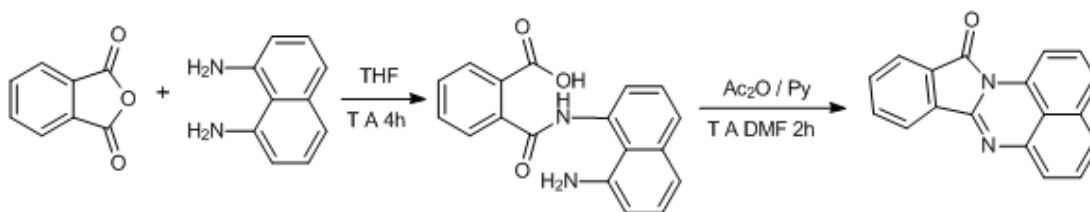


Figura 1.12. Nueva ruta sintética a baja temperatura.

Con este nuevo enfoque sintético, es posible obtener nuevos compuestos con un sistema de anillos heterocíclicos fusionados y un doble enlace carbono-carbono potencialmente polimerizable por el mecanismo de adición. Se sintetizaron diferentes perinonas, sus

estructuras se muestran en la figura 1.13, algunas de las estructuras tienen un doble enlace carbono-carbono endocíclico, para lo cual se partió del anhídrido correspondiente condensado con 1,8-diaminonaftaleno [11-14, 36]. Las estructuras con un doble enlace carbono-carbono endocíclico pueden participar en la reacción de polimerización radicalaria, no obstante, la mayoría de estos enlaces mostraron una pobre reactividad debido a que se encuentra en resonancia con el ciclo perimidina, están impedidos estéricamente y cuando el doble enlace no está en resonancia con el ciclo perimidina se tiene mejor reactividad, pero no se presenta la fotoluminiscencia.

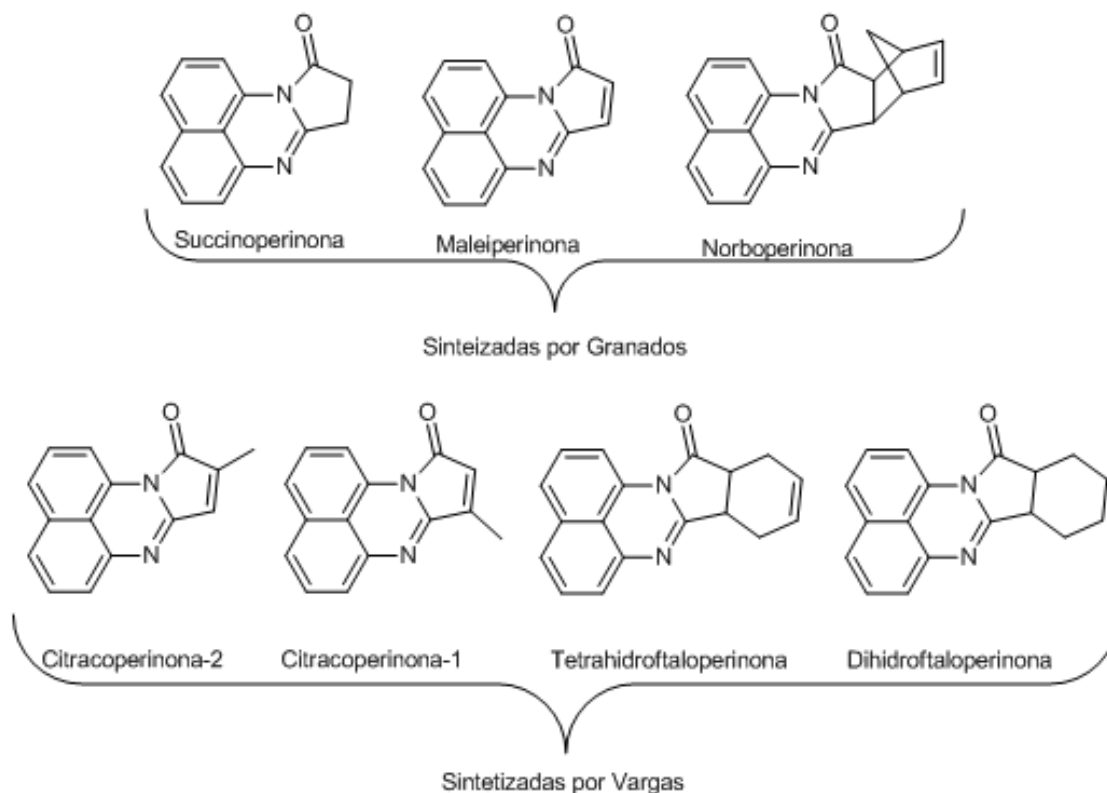


Figura 1.13. Compuestos obtenidos por el método de síntesis a baja temperatura.

Por medio de la caracterización de espectroscópica de fluorescencia de las perinonas se determinó, que debido al sistema de electrones π conjugados algunas son fotoluminiscentes, el grupo causante de la emisión se conoce como luminóforo. La maleiperinona (**MP**) y las citracoperinonas (**CPs**) no presentan emisión, en cambio la succinoperinona (**SP**), norboperinona (**NP**), tetrahidroftaloperinona (**THPP**) y dihidroftaloperinona (**DHPP**) si emiten. Además, la **MP** y las **CPs** presentan una banda de absorción ancha con un máximo a 480 nm, la cual se atribuye a la formación de un complejo de transferencia de carga (CTC)

entre el anillo naftalénico rico en electrones y los anillos heterocíclicos fusionados deficientes en electrones. Cabe mencionar que la **SP**, la **NP**, la **THPP** y la **DHPP** no presentan la banda de absorción con un máximo a 480 nm, por lo que no forman el CTC. El CTC es el responsable de que la **MP** y **CPs** no presenten fotoluminiscencia.

1.3. Perimidina

El sistema característico de este compuesto, son tres anillos fusionados con uno de ellos nitrogenado, como se observa en la figura 1.14, fue sintetizado en 1909 por Sachs [37]. Su nombre ha sido confirmado por la reglas de la IUPAC [38].

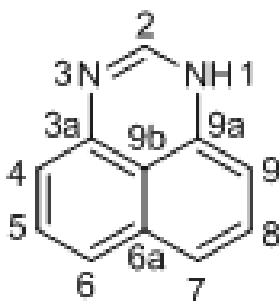


Figura 1.14. Estructura de la perimidina.

El carácter anfótero es su principal característica, lo cual se debe a que muestra simultáneamente las características de un sistema π -deficiente y π -excedente de electrones [39]. La razón de este comportamiento se debe a que, de los 14 electrones π que constituyen al sistema perimidina, uno de ellos no está deslocalizado, lo que contribuye a disminuir su aromaticidad. Además, en el anillo que contiene los heteroátomos hay un exceso formal de electrones π al contener siete de ellos. Esto origina la polarización de la nube π hacia el anillo de naftaleno, por la tendencia a expulsar el electrón super- Hückel superfluo [40] como se observa en la fig. 1.15.

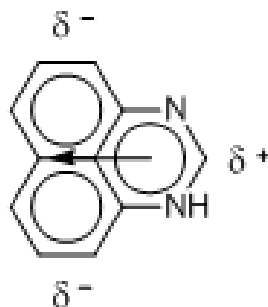


Figura 1.15. Polarización del sistema de electrones π en la perimidina.

1.3.1. Propiedades opto-electrónicas

La perimidina es de color amarillo y su espectro electrónico muestra tres bandas de absorción en la región de 400, 300 y 225 nm (bandas α , β y χ) [41]. Las dos últimas son muy intensas ($\log E = 4.1-4.6$) mientras que la banda α tiene una intensidad reducida ($\log E = 3$) y aparece como un hombro. La banda β está relacionada con la transferencia del par de electrones del nitrógeno al orbital π^* ($p-\pi^*$) del anillo de naftaleno [42], mientras que la banda χ se debe a transiciones en el anillo de naftaleno. Ambas son observadas en los espectros de 2,3-dihidroperimidina (DHPm), 1,8-diamononaftaleno (DAN) y derivados [41]. Pero, la banda α es la responsable del color en las perimidinas y persiste incluso en el espectro de sales de perimidonio, por lo que no se puede atribuir a una transición $n-\pi^*$. A partir de cálculos teóricos [43] se deduce que, se produce por la transferencia de electrones π desde el naftaleno al heteroanillo. Esto explica que los sustituyentes muy donadores como los grupos amino, alcoxi, etc., contribuyen a disminuir la deficiencia de electrones π del heteroanillo, lo cual conduce a la completa desaparición del color [44]. También la hidrogenación del enlace $C=N$ en la (DHPm) conduce a compuestos menos coloreados. Por lo contrario, sustituyentes π -aceptores en la posición 2 de la perimidina produce compuestos muy coloreados. Las perimidinas simples no emiten cuando se irradian con UV, en cambio sus derivados si emiten [43,45].

Las bandas características en el espectro de infrarrojo se encuentran en 3100 - 3500 y 1500 - 1700 cm^{-1} , donde se localizan las bandas de tensión de los grupos NH y los enlaces $C=C$ y $C-$

N. En especies cristalinas de pirimidinas y sus derivados 2-sustituídos no hay bandas de tensión debidas a los grupos NH libres, sino una banda ancha desde 3200 - 2500 cm^{-1} , que indica la asociación de especies mediante la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares. En disoluciones diluidas se observa una banda intensa y aguda sobre 3440 cm^{-1} debida a la $\nu(\text{NH})$ libre. En la región 1500 - 1700 cm^{-1} las pirimidinas con un grupo NH libre presentan tres bandas intensas. Para las pirimidinas 2-sustituídas, en lugar de esas tres bandas aparece un doblete en 1580 - 1650 cm^{-1} [46].

La asimetría de la nube π en la pirimidina produce una apreciable polarización paramagnética, por lo que tiene una reducida susceptibilidad diamagnética [41]. En el espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) de protón, las señales de los protones aromáticos están desplazados a campos magnéticos más altos (sobre 0.8 - 1.2 ppm) en comparación al naftaleno y naftoimidazoles. Esto es causado por la significativa contribución de su componente paramagnética. Los que aparecen a campos más altos son los protones H4 y H9. En pirimidinas con un grupo NH libre, se produce un intercambio rápido del protón (prototropía) NH entre las posiciones 1 y 3; por lo que los protones H4 y H9 son equivalentes apareciendo como un doble de dobles. Los protones H5 y H8 dan lugar a un múltiplete complejo que se mezcla con la señal del protón H2 [46].

En los derivados de pirimidina en los que la prototropía es rápida, se observan tres señales debidas a los cuatro carbonos cuaternarios. El C9b tiene un tiempo de relajación relativamente grande, por lo que da una señal ancha característica cuyo desplazamiento químico no se ve afectada por la naturaleza de los sustituyentes en el anillo de naftaleno. En cambio, la posición de la señal se ve desplazada a campos ligeramente más altos por la protonación del anillo heterocíclico. En pirimidinas con un sustituyente electrodonador en el C2, el C9b se encuentra en 120 - 124 ppm. Los C3a y C9a muestran un desplazamiento análogo. La pirimidina es una excepción y la protonación origina una variación de desplazamiento de +3.5 ppm en el C9b debido a la ausencia del efecto compensador de un grupo electrodonador. Los C6a y C3a/9a en la pirimidina aparecen en 135.3 y 141 ppm respectivamente [47], siendo la última señal más intensas que las de otros carbonos cuaternarios. Aunque el orden relativo de los desplazamientos químicos de los carbonos en el espectro de ^{13}C de la pirimidina es el mismo que en el DAN, en los espectros de la

perimidina todas las señales (excepto C9b) exhiben un pronunciado desplazamiento a campos más altos [48], de acuerdo con el carácter π -excedente de los anillos carbocíclicos en el sistema perimidina [46a]. La señal del C2 aparece alrededor de 146.3 ppm, comparado en el desplazamiento correspondiente al C2 en el bencimidazol (141.5 ppm) [49], se observa nuevamente la influencia de la naturaleza π -deficiente del anillo heterocíclico, que en la perimidina provoca el desplazamiento a campos más bajos de ese carbono. La protonación del heterociclo o la presencia de un sustituyente atractor de electrones en posición 2, provoca un desplazamiento a campos más bajos de la señal de ese carbono.

En los espectros de carbono y protón de la perimidina sin sustituir y algunas 2-sustituidas, presentan prototropía rápida. Sin embargo, en algunas perimidinas sustituidas en la posición 2 se ha observado una falta de simetría [48], diferenciando los carbonos C4 y C9, C5 y C8 etc. La tautomería con migración del protón a las posiciones 4 y 6 es teóricamente posible y aunque la 4H-perimidina y 6H-perimidina (ver figura 1.16) no han sido detectadas, los derivados de esas formas tautoméricas son conocidas.

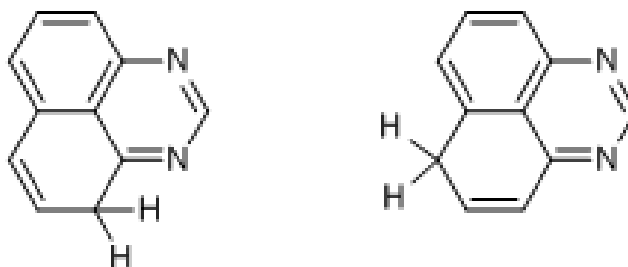


Figura 1.16. Tautómeros 4H-perimidina y 6H-perimidina.

Las perimidinas como heterociclos excedentes de electrones (indoles, carbazoles y bencimidazoles) se distinguen por su alta resistencia al impacto electrónico. Un pico extremadamente intenso de un ión molecular doblemente cargado M^{2+} es característico de las perimidinas. La presencia de estos picos está asociada con el alto carácter π -donador de las perimidinas [49]. Los picos M^{2+} solo están ausentes en los casos en los que esté reducido el carácter π -donador por la presencia de un grupo aceptor de electrones o cuando exista un ión molecular en una forma relativamente inestable. En la figura 1.17 se muestra el rompimiento característico de las perimidinas.

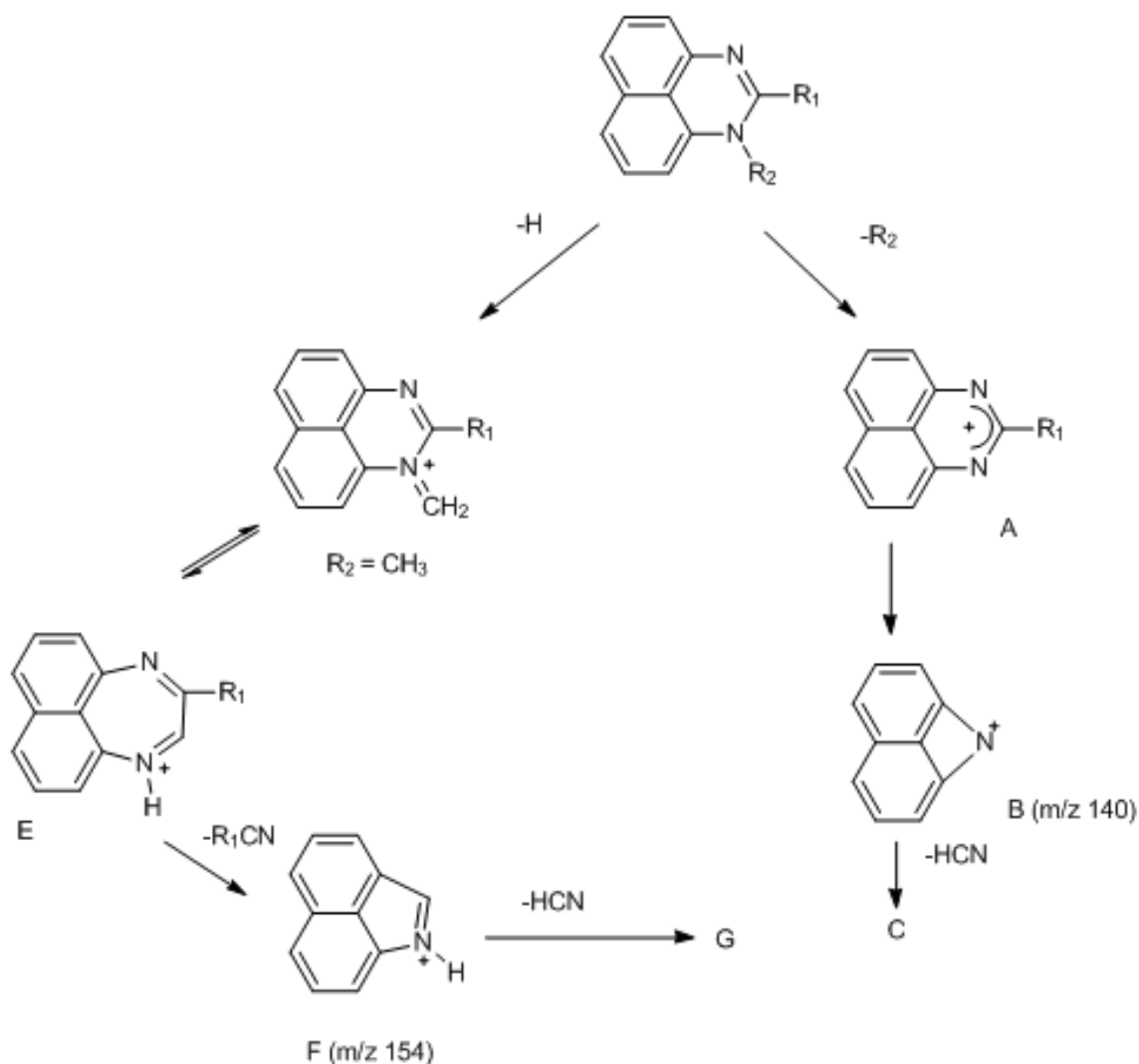


Figura 1.17. Patrón de rompimiento de las perimidinas.

1.3.2. Propiedades químicas

Una propiedad de la perimidina y muchos de sus derivados con un grupo NH libre, es la excepcional susceptibilidad de sus aniones a la autoxidación [50]. En la figura 1.18 se presentan los híbridos de resonancia del N -anión. Es probable que la oxidación del N -anión comience con la formación de los correspondientes radicales y resulta con la abstracción de un electrón del orbital HOMO y la consecuente interacción de los radicales con el oxígeno u otros agentes oxidantes.

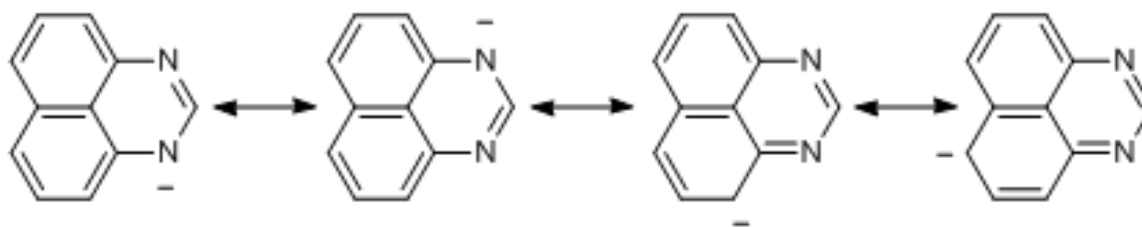


Figura 1.18. Híbridos de resonancia del *N*-anión.

Reacciones de *N*-sustitución en el átomo de nitrógeno

La alquilación de perimidinas se realiza en medio básico y en atmósfera de nitrógeno para evitar la posible autoxidación del *N*-anión [50]. Los haluros (bromuros y yoduros) de alquilo primario, alquilan a la perimidina en disolución alcohólica en la posición 1 [50,51].

Reacciones de sustitución electrofílica

Debido a su capacidad π -donadora y a la alta carga negativa en las posiciones 4/9 y 6/7, la perimidina es muy reactiva frente a electrófilos, produciéndose el ataque en las posiciones indicadas. Las reacciones de sustitución electrofílica son muy sensibles al impedimento estérico por los *N*-sustituyentes. Las reacciones son las siguientes: intercambio ácido de deuterio, acilación, nitración, halogenación, sulfonación y azoacoplamientos [46].

1.3.3. Métodos de síntesis

La mayoría de los métodos están basados en la reacción de **DAN** y sus derivados con varios compuestos que contengan un grupo carboxílico. La reacción con ácidos carboxílicos y sus derivados hace posible obtener perimidinas inmediatamente, mientras que la reacción con aldehídos y cetonas conduce a **DHPm** que posteriormente se deshidrogenan para obtener la perimidina [46].

Síntesis de perimidinas a partir de **DAN** con diferentes grupos carboxílicos

Ácidos carboxílicos

Los mejores resultados se obtienen refluendo el **DAN** con un exceso de ácido fórmico, de esta forma se obtiene la perimidina [37,52], 1-metilperimidina [53], 1-fenilperimidina [54] (ver figura 1.19).

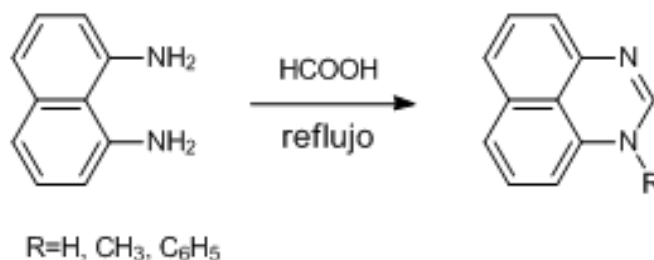


Figura 1.19. Síntesis de perimidinas por reflujo de ácido fórmico.

El uso de otros ácidos no ha dado resultados satisfactorios. Se ha intentado mejorar el rendimiento refluendo la mezcla de reacción en HCl 4N. También, es posible obtener perimidinas 2-sustituidas a partir de ácidos alifáticos de alta masa molecular, pero con bajos rendimientos aun con HCl 4N. Con excepción de los ácidos malónico y oxálico, los ácidos alifáticos dicarboxílicos reaccionan con **DAN** para formar ácidos omega-(2-perimidinil)-alcanoicarboxílicos. El ácido oxálico proporciona una mezcla de perimidina 1 y 2,2'-bisperimidina [55].

Haluros de ácido

Según Pozharskii y Dal'nikovskaya [46a], este método es el mejor para sintetizar perimidinas 2-sustituidas y la formación de una cierta cantidad de *N,N'*-diacil derivado del **DAN**, que se puede retirar fácilmente. No obstante, Popp y Catala [56] reportan que la purificación del crudo de reacción con cloruro de benzoilo, es extremadamente difícil. Paragamian y col. [55a] obtienen 2-fenilperimidina con sólo un 10% de rendimiento. La reacción transcurre a través del monoacil derivado y que el producto está siempre acompañado por cantidades significativas de la correspondiente diamida. El método se puede observar en la figura 1.20.

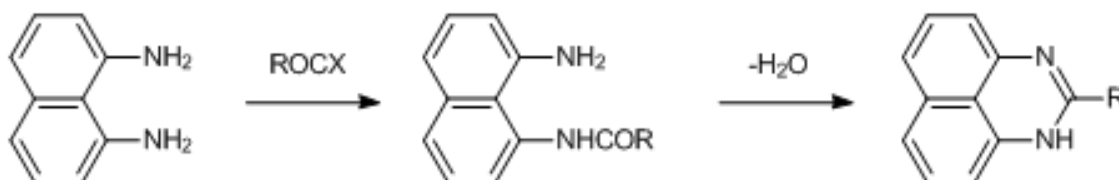


Figura 1.20. Síntesis a partir de **DAN** y haluros de ácido.

Anhídridos de ácido.

La reacción en caliente de **DAN** con anhídrido acético [55a,57] y anhídrido trifluoroacético [58] es el mejor método para sintetizar 2-metil y 2-trofluorometilperimidinas. Cuando se hace reaccionar **DAN** con los anhídridos succínico [37], maleico [37,59] y ftálico [37,60] se obtienen las perinonas que así las nombró Sachs. En la figura 1.21 se observa la **SP** sintetizada a partir de **DAN** y anhídrido succínico con la metodología antes descrita.

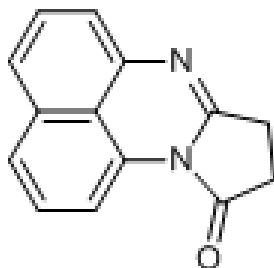


Figura 1.21. Succinoperinona (**SP**).

Ésteres e iminoésteres

Cuando el **DAN** reacciona con carbonato de dietilo y con cianoacetato de isobutilo, se obtienen 2-etoxiperimidina [61] y 2-cianometilperimidina [62], respectivamente. En cuanto a la reacción de ésteres de ácidos carboxílicos, si los reactivos están en relación estequiométrica de 1:1, el producto principal es el éster, mientras que si la relación es de 1:2 de **DAN** se forman las bisperimidinas con bajo rendimiento.

Amidas y nitrilos

La reacción de **DAN** con caprolactama en presencia de ácidos inorgánicos proporciona 2-(omega-aminopentil)perimidina [63].

Amidina

La perimidina puede prepararse por reacción de **DAN** con formamidina [64] y difenilformamidina [65]. La ciclación tiene lugar también al calentar **DAN** con triazinas simétricas, que pueden considerarse como amidinas cíclicas [66].

Aldehídos y cetonas

El **DAN** se condensa en caliente con aldehídos alifáticos o aromáticos para dar las correspondientes **2,3-DHPms**. Por otro lado, el **DAN** reacciona con la cetonas para formar **DHPm-2,2-disustituidas**. Pero las **DHPm** obtenidas a partir de aldehídos se deshidrogenan fácilmente y se obtienen las perimidinas [46].

1.3.4. Métodos de síntesis más recientes

Como el compuesto perimidina es de interés para la comunidad científica, se sigue desarrollando nuevos métodos para su síntesis. Entre los cuales se puede mencionar la reacción de **DAN** con óxidos de nitrilo para obtener perimidinas-2-sustituidas [67] con rendimientos del 70 %, en reflujo de etanol por 5 h o a temperatura ambiente por 15 h. Para sintetizar las perimidinas en condiciones más suaves a las reportadas en la literatura han optado por el uso de catalizadores como el cloruro de rutenio (III) por Zhang [68], describe la obtención de **2,2-DHPm** al usar diferentes cetonas con **DAN** con una cantidad catalítica de RuCl_3 (1 % M) con un rendimiento del 91 % en 24 h a 40 °C en etanol; y Mobinikhaledi [69] reporta la obtención arilperimidinidas mediante la reacción de ciclocondensación entre **DAN** y aldehídos aromáticos en zeolita (NaY) como catalizador a temperatura ambiente en etanol por 50 h con rendimientos del 40 al 95 %. Y también mediante el uso de microondas [70] mediante la ciclocondensación de **DAN** con algún ácido carboxílico por medio de catálisis ácida con rendimientos de hasta el 88 %.

1.3.5. Aplicaciones

Una de las principales aplicaciones de las perimidinas es como colorante. Los derivados de la perimidina se han propuesto como colorantes para fibras sintéticas [71] y colorantes dispersos [72]. También como aditivos de cristales líquidos [73], en los toner [74], como dispersantes y antioxidantes para aceites lubricantes [75], como estabilizadores antioxidantes para aceites lubricantes [76], como fosforescentes con alta fluorescencia [77], actividad antiestática [78], en el campo de la fotoquímica [79], como recubrimientos de reactores de

polímeros [80]. También los derivados de la perimidina tienen uso como reactivo para determinar ácido sulfúrico y sulfatos en el aire, SO_3^{2-} , gravimétricamente el cobre, NO_2 en el aire, como indicadores ácido-base [81].

Varios derivados 1- y 2-substituidos de la perimidina tienen actividad biológica como agentes antiulcerosos [82], efectos neurotrópicos [83], actividad carcinostática [84], actividad antimicrobiana [85], actividad anoréxica [86], actividad antihelminética [87], actividad citostática [88], actividad como fungicidas [89], actividad como antagonistas serotoninérgicos [90], inhibidores de la enzima angiotensina convertasa [91] y como antitumorales con propiedades de intercaladores del DNA [92].

1.4. Isomerización del anhídrido itacónico a citracónico

Un aspecto muy importante es la isomerización que sufre el anhídrido itacónico al anhídrido citracónico [93]. Con la ^1H RMN se puede observar la isomerización. En el anhídrido itacónico los protones del doble enlace no son equivalentes, por lo que se tiene un doblete con un desplazamiento químico alrededor de 6 ppm y 6.5 ppm, para los protones del metileno se tiene un desplazamiento alrededor de 3.5 ppm. En cambio, el anhídrido citracónico solo tiene dos señales, una del protón de la doble ligadura con un desplazamiento químico alrededor de 7 ppm y la otra de los protones del metilo alrededor de 3 ppm. La isomerización térmica se lleva a cabo cuando se destila a $200\text{ }^\circ\text{C}$ ó al fundirse a $130\text{ }^\circ\text{C}$ al vacío. También se isomeriza en presencia de una base como se muestra en la figura 1.23. Cuando la base es fuerte la isomerización ocurre en 5 min, pero para una base débil toma más tiempo y se favorece en disolventes polares, pero la isomerización ocurre por completo en 24 h.

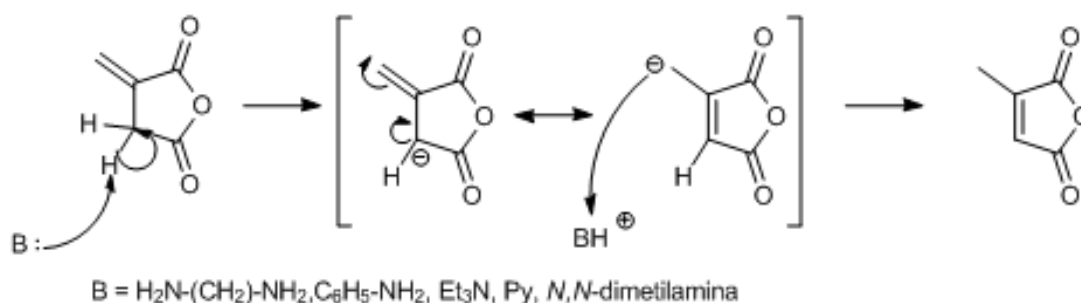


Figura 1.22. Isomerización de anhídrido itacónico a citracónico en presencia de una base.

1.5. Radical orgánico persistente

Los radicales orgánicos son compuestos formados por elementos ligeros como C, H, O, N y S, que tienen una configuración de capa abierta. El electrón desapareado le confiere una gran reactividad la cual puede ser estabilizada por medio de dimerización, la extracción de hidrógeno o recombinación. Para evitar este inconveniente se han desarrollado diferentes métodos [94], como poner grupos voluminosos alrededor del radical libre, como en los radicales trifenilmetil; el poner heteroátomos para deslocalizar el radical libre, como en el radical libre de verdazil, el cual esta deslocalizado en los cuatro átomos de nitrógeno; o estructuras planas de electrones π conjugados donde el electrón libre se puede deslocalizar en toda la molécula, como el radical fenalenil. En la figura 1.23, se muestran compuestos para cada método para formar radicales orgánicos persistentes.

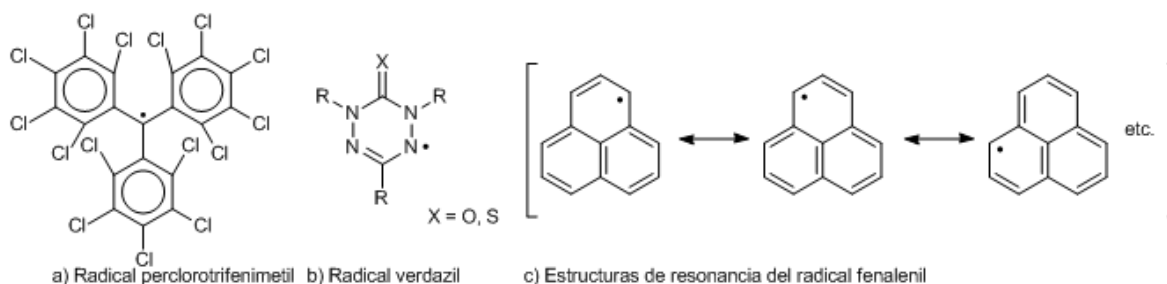


Figura 1.23. Ejemplos de radicales orgánicos persistentes.

La importancia de los compuestos orgánicos con radicales estables es que presentan propiedades que antes se creían exclusivas de los metales o de los óxidos metálicos como son las propiedades magnéticas, electrónicas y ópticas. La cantidad de compuestos orgánicos sintetizados se cuentan en millones y se pueden modificar sus propiedades mediante reacciones de la química orgánica, inorgánica u organometálica. También una propiedad que presentan los compuestos orgánicos y que los inorgánicos no, es que presentan las propiedades en varios canales físicos, al afectar un canal se pueden variar las propiedades de lo otros canales, con lo que estos compuestos pueden servir como bloques de construcción y obtener materiales que contengan interruptores para variar las multipropiedades físicas del material [94].

1.6. Polímeros intrínsecamente coloridos y luminiscentes

Como se mencionó anteriormente, se pueden incorporar químicamente colorantes dentro de la cadena polimérica por medio de la formación de un enlace covalente. El grupo cromóforo responsable por el color también puede ser luminóforo, por lo que al introducir el cromóforo y obtener un copolímero intrínsecamente colorido también existe la posibilidad que sea luminiscente.

1.6.1. Métodos para obtener polímeros intrínsecamente coloridos

Los primeros métodos fueron patentados entre 1967 - 1969, para incorporar el colorante dentro de la cadena polimérica. Los principales métodos se muestran a continuación:

La amidación y esterificación de grupos carbonilos con grupos aminos de algún cromóforo [6,8]. (Figura 1.24).

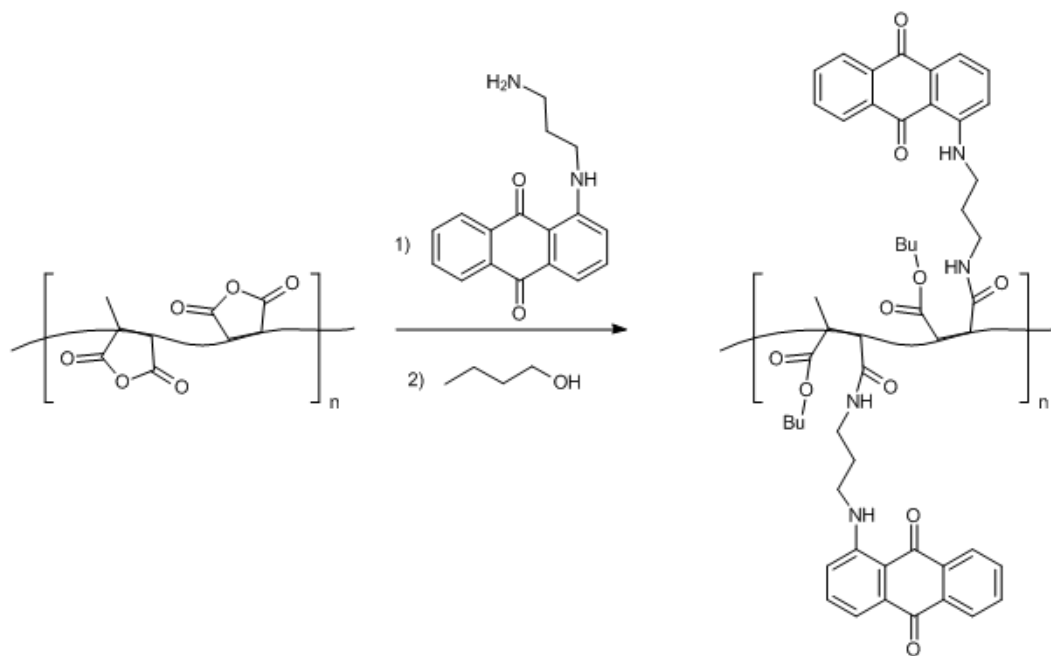


Figura 1.24. Método de amidación y esterificación.

La amidación de derivados del cloruro del ácido acrílico con tintes tipo azo y su posterior polimerización [7]. (Figura 1.25).

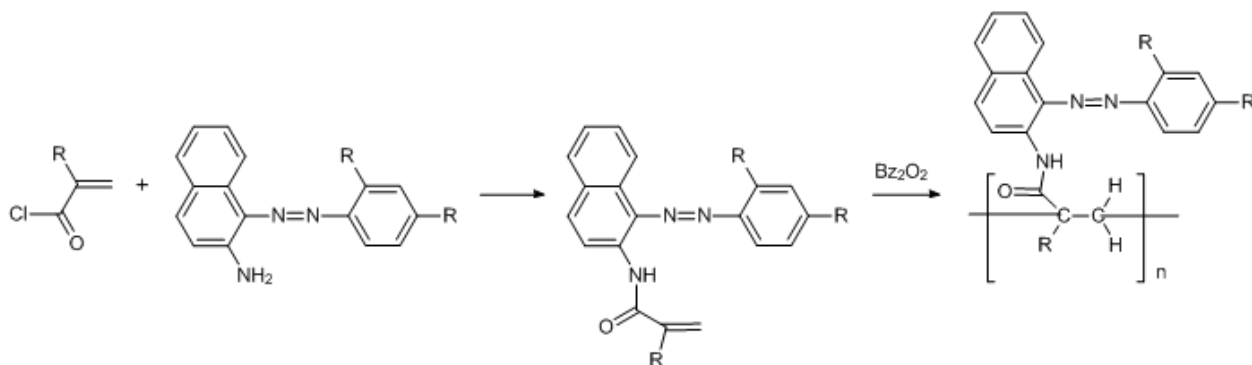


Figura 1.25. Amidación de derivados del cloruro del ácido acrílico.

El acoplamiento mediante sales de diazonio de derivados acrílicos aminados con 2-hidroxinaftaleno y su posterior polimerización [9,15]. (Figura 1.26).

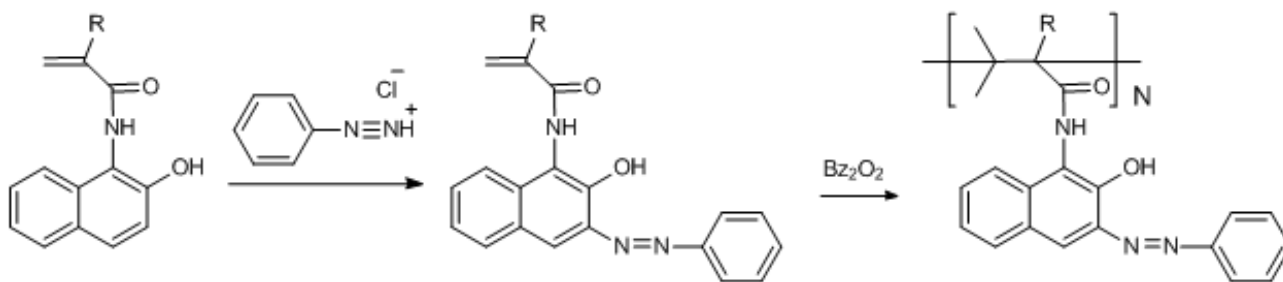


Figura 1.26. Acoplamiento mediante sales de diazonio.

Recientemente nuestro grupo de trabajo desarrolló un método, mediante la inserción química de una perinona con un doble enlace carbono-carbono polimerizable con diferentes monómeros vinílicos comerciales, como se muestra a continuación la inserción de la **MP** en el **MMA**, mediante la copolimerización en masa a 80 °C [36]. (Figura 1.27).

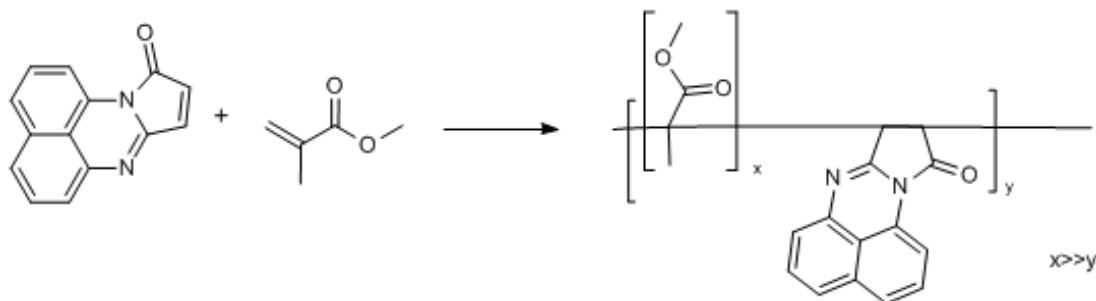


Figura 1.27. Inserción química mediante una reacción de adición radicalaria.

Con este método se obtienen polímeros comerciales coloridos sin afectar sus propiedades mecánicas, además, pueden ser utilizados en la industria alimenticia o cosmética, debido a que el monómero que contiene el cromóforo/luminóforo dentro de la cadena polimérica no es tóxico.

1.6.2. Fenómeno de luminiscencia [95]

La luminiscencia es un fenómeno, donde un material orgánico o inorgánico al ser excitado por una fuente de energía pasa de un estado basal a un estado excitado, en el regreso al estado basal libera la energía absorbida de dos formas principalmente, calor o emisión de un fotón.

La luminiscencia se remonta a la antigüedad con las historias de gemas preciosas brillando en la oscuridad y la fosforescencia del mar. En el siglo XIX el mineral fluorita le da el nombre al fenómeno de fluorescencia debido a sus propiedades fotoluminiscentes. Becquerel desarrolló el fosforocopia y Stokes propuso su ley enunciando que la emisión luminiscente siempre ocurre a longitud de onda mayor que la absorción. En 1930 Jablonski añadió sus ideas sobre los niveles de energía y los estados meta-estables para explicar la diferencia entre los procesos de fluorescencia y fosforescencia. El desarrollo en la tecnología láser y de los diodos emisores de luz (LED por sus siglas en inglés) requiere un entendimiento de los estados excitados de los sistemas atómicos o moleculares.

Para que un material sea luminiscente, primero debe pasar del estado basal a los diferentes niveles energéticos de los estados excitados, al regresar al estado basal la energía absorbida por el material se puede liberar por dos procesos: no radiativo y radiativo. Para favorecer un proceso depende de la diferencia de energía entre ellos; si la diferencia es pequeña, se pierde mediante un proceso no radiativo (térmico); pero si la diferencia es grande y tiene una distancia crítica, la pérdida de energía es por un proceso radiativo (emisión de un fotón). La intensidad de la luminiscencia depende de la cantidad de estados excitados que se llenen. Como se ilustra en la figura 1.28, el estado basal tiene energía E_0 y los estados excitados tienen energías de E_1 a E_5 . Por algún mecanismo de excitación, el material es elevado de E_0 a E_5 . El material pierde energía en cascada del nivel E_5 al nivel E_2 en forma de

calor debido a que la distancia entre los niveles energéticos es muy pequeña. La separación entre los niveles E_2 a E_1 tiene un valor crítico que produce un decaimiento radiactivo con emisión de un fotón, después del nivel E_1 al E_0 se tiene un decaimiento no radiactivo (calor); del nivel E_2 a E_0 se tiene un decaimiento radioactivo. Dependiendo de la fuente de energía que origine la luminiscencia toma su nombre como fotoluminiscencia, cátodoluminiscencia, radioluminiscencia, bioluminiscencia, termoluminiscencia, sonoluminiscencia, electroluminiscencia, quimioluminiscencia, etc.

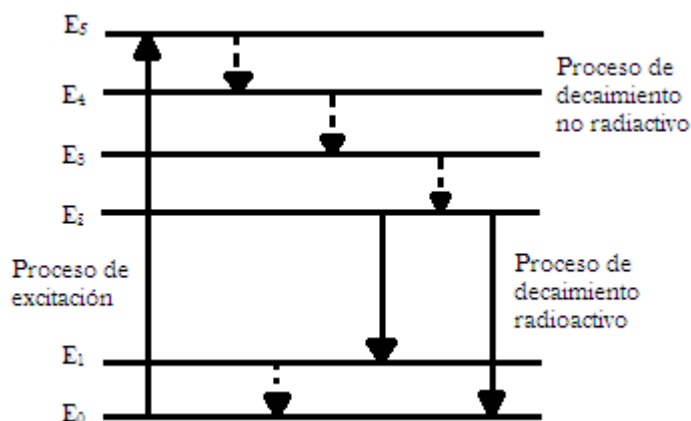


Figura 1.28. Proceso fundamental de excitación y de luminiscencia de un material hipotético con los niveles de energía que se observan dentro de la figura.

La diferencia entre la luminiscencia orgánica y la inorgánica reside en la estructura de los materiales. Los materiales inorgánicos están unidos por enlaces iónicos entre átomos individuales, por lo que se pueden ver como sólidos atómicos. Por otro lado, los materiales orgánicos están unidos mediante fuerzas de Van der Waals entre moléculas, por lo tanto son sólidos moleculares. Estas diferencias estructurales impactan en el proceso de luminiscencia, para los materiales orgánicos está relacionado con los estados excitados de moléculas, para materiales inorgánicos está relacionado con impurezas o defectos en el arreglo cristalino o con los estados excitados de átomos o iones aislados. Las propiedades de estos dos tipos de luminiscencia y el tratamiento teórico de los estados excitados difieren bastante entre sí.

Los materiales orgánicos con sistemas de electrones π deslocalizados comúnmente presentan una emisión fuerte, con origen en los estados excitados de los electrones π deslocalizados.

Además, los electrones π están menos unidos al núcleo, por lo que requieren menos energía para ser excitados. La energía de excitación no se pierde fácilmente como energía vibracional debido a la estructura de la molécula y la mayoría de la energía se pierde como emisión luminiscente de luz.

Los sistemas de electrones π poseen un número par de electrones π , donde el estado basal es un singulete porque los espines de los electrones están apareados. Si los electrones π son excitados sin cambio en el espín, el estado excitado resultante S_1 , S_2 , etc. también son singuletes. Sin embargo, si el electrón π excitado sufre una inversión en el espín entre el estado basal y el estado excitado, el estado excitado resultante es un triplete. Bajo la aplicación de un campo magnético externo el triplete se desenvuelve en tres niveles Zeeman.

Los estados singuletes no son afectados por un campo magnético externo. Las transiciones electrónicas entre los estados singulete y triplete están prohibidas por la mecánica cuántica. El proceso de absorción ocurre en el estado fundamental S_0 con excitación a los niveles S_1 , S_2 en niveles superiores. En el proceso de luminiscencia de sistemas de electrones π en moléculas orgánicas, se tiene una emisión de luminiscencia primaria del estado singulete excitado más bajo S_1 hacia el estado basal S_0 ; la emisión radiactiva entre los estados S_1 , S_2 , etc. son muy débiles debido al rápido y eficiente proceso no radioactivo en la conversión interna entre S_1, S_2 , etc. Los procesos no radioactivos tienen un papel importante en el proceso de luminiscencia en una molécula orgánica excitada, además del proceso de conversión interna se tiene el entrecruzamiento entre sistemas, que es la transferencia de energía entre los estados singulete y triplete, con lo cual se incrementa la vida media. Cuando se produce el entrecruzamiento entre sistemas del estado triplete excitado más bajo T_1 hacia el estado basal singulete S_0 se produce la emisión, la cual se conoce como fosforescencia. El proceso de emisión en moléculas orgánicas se observa en la figura 1.29.

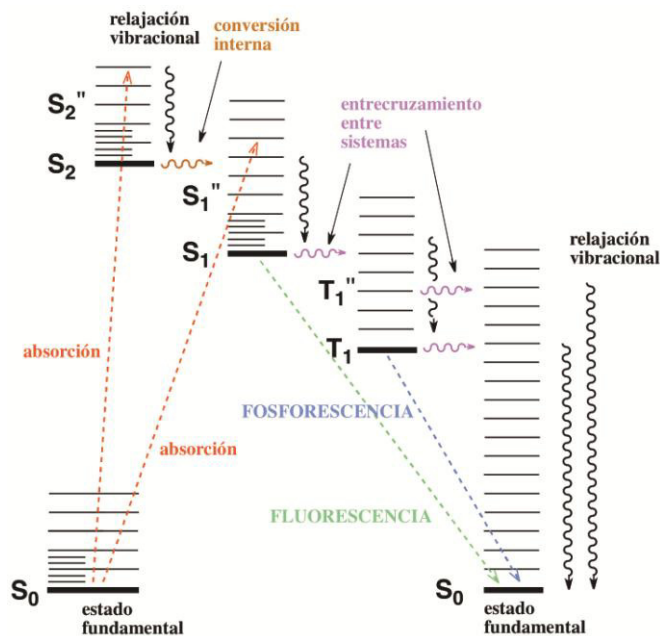


Figura 1.29. Diagrama donde se representa el proceso de emisión de una molécula orgánica.

1.6.3. Métodos para obtener polímeros luminiscentes

Los métodos para obtener los polímeros intrínsecamente luminiscentes son los mismos que para obtener los polímeros intrínsecamente coloridos, los cuales se describieron anteriormente en la sección 1.6.1.

1.6.4. Aplicaciones de los polímeros luminiscentes

En un principio se utilizaban para los señalamientos. Con aplicaciones como aditivos fluorescentes para cristales líquidos [18,19], en la industria optoelectrónica en láseres modulables, amplificadores, fibras ópticas, fotónica, espectroscopia óptica [20]. Pero hoy en día tienen aplicaciones dentro de los dispositivos de emisión de luz en estado sólido [96] y en los OLEDs [21].

Capítulo 2.

Hipótesis y objetivos

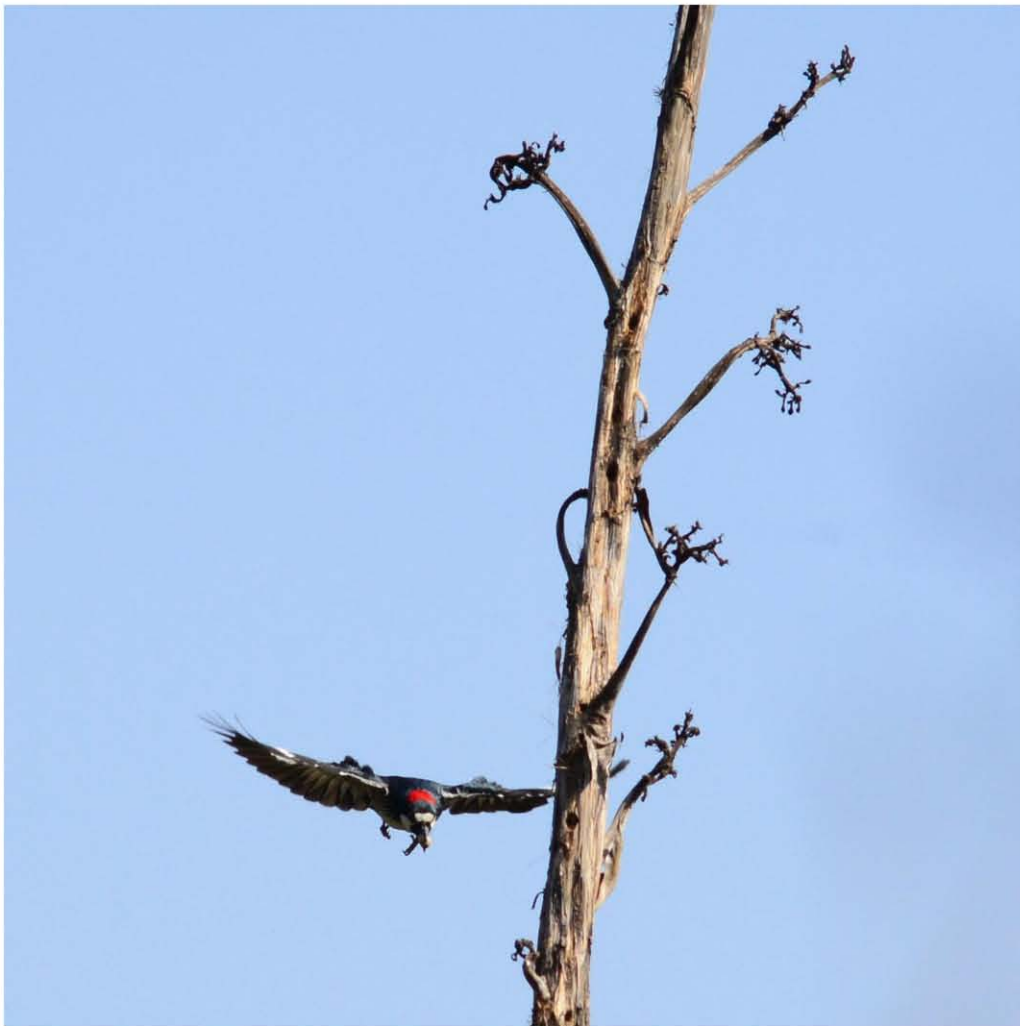


Foto: César Augusto F.G.

“Lernen wir träumen, meine Herren,

dann finden wir vielleicht die Wahrheit”

August Kekule

2.1. Pregunta de investigación

¿La itacoperinona copolimerizará mejor que otras perinonas sintetizadas anteriormente con monómeros vinílicos mediante la reacción de polimerización por radicales libres?

2.2 Hipótesis

La itacoperinona con un doble enlace carbono-carbono exocíclico donde el par de electrones π está fuera del sistema de electrones π conjugados de la molécula, pero cerca del luminóforo para presentar fotoluminiscencia, será más reactiva en la reacción de adición radicalaria con monómeros vinílicos, por lo cual se incorporará mejor en el copolímero, para obtener un copolímero intrínsecamente colorido y, muy probablemente, fotoluminiscente.

2.3 Objetivos

2.3.1 General

Obtener copolímeros intrínsecamente coloridos y luminiscentes a partir de monómeros vinílicos comerciales con la itacoperinona, la cual tiene dentro de su estructura un doble enlace carbono-carbono exocíclico polimerizable; además, posee un grupo cromóforo y determinar si también es luminóforo.

2.3.2. Particulares

- Desarrollar la ruta sintética para obtener la itacoperinona a baja temperatura; optimizar la ruta de síntesis y caracterizar el nuevo compuesto por medio de las técnicas espectroscópicas.

- Determinar si el sistema de electrones π conjugados de la itacoperinona además de ser un cromóforo también es un luminóforo.
- Obtener copolímeros a partir de la itacoperinona con tres monómeros vinílicos (metacrilato de metilo, estireno y acrilato de butilo), mediante la polimerización por radicales libres.
- Evaluar la incorporación de la itacoperinona en la cadena polimérica y comparar con la incorporación de otras perinonas con un doble enlace carbono-carbono endocíclico previamente sintetizadas.
- Estudiar las propiedades electrónicas de los copolímeros sintetizados.

Capítulo 3.

Procedimiento experimental

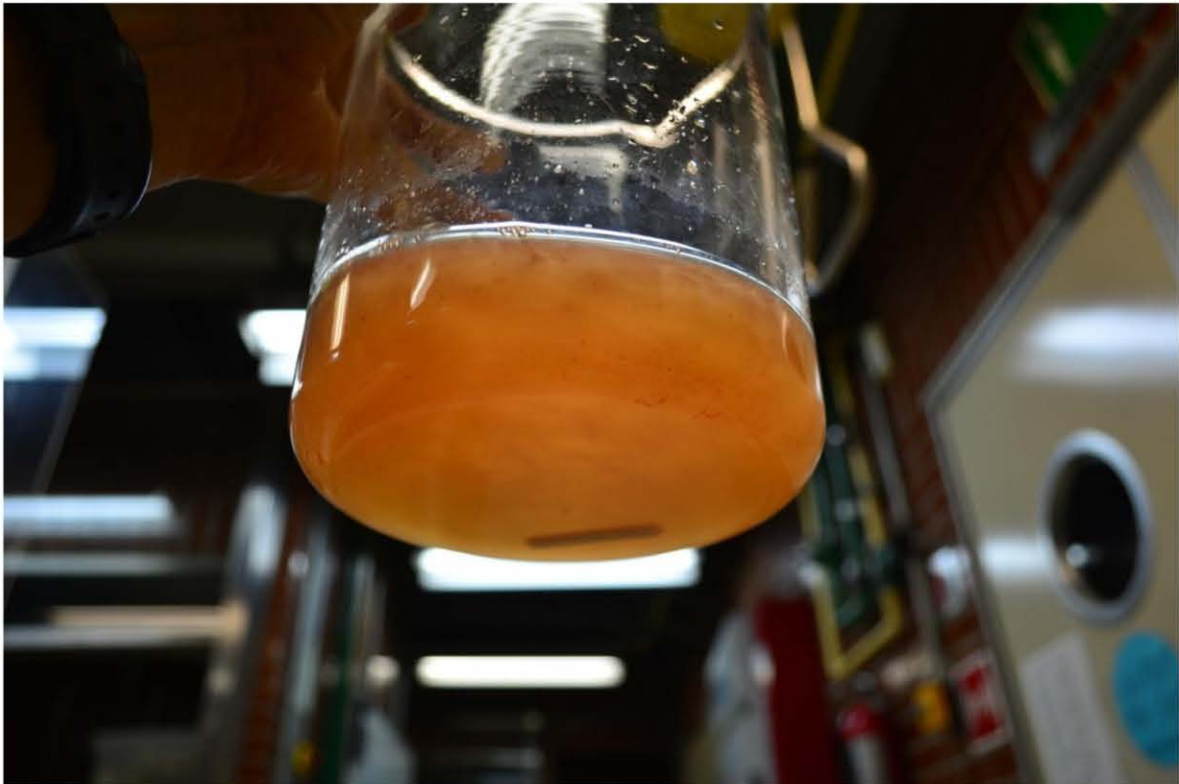


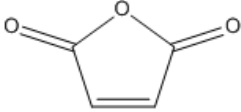
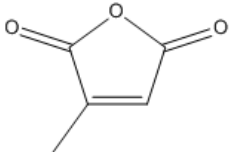
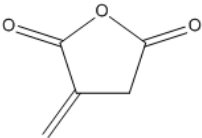
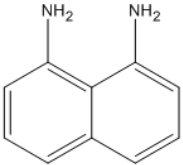
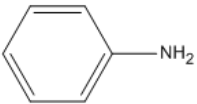
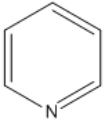
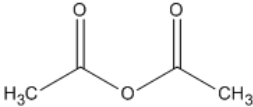
Foto: César Augusto F.G.

*“Una función de estado sólo depende del estado inicial y final,
y no depende de cómo ocurrió el proceso”*

Concepto básico de termodinámica

3.1. Materias primas

Tabla 3.1. Lista de reactivos empleados.

Estructura	Nombre	CAS	Proveedor	Pureza	Propiedades
	Anhídrido maleico (Anh Ma)	108-31-6	Aldrich	99 %	MM = 98.06 g/mol P.F. = 51-56 °C F.M. = C ₄ H ₂ O ₃
	Anhídrido citracónico (Anh Cta)	616-02-4	Aldrich	98%	MM = 112.08 g/mol P.F. = 6-14 °C P.E. = 213-241 °C p = 1.247 g/mL @ 25 °C F.M. = C ₅ H ₄ O ₃
	Anhídrido itacónico (Anh Ita)	2170-03-8	Aldrich	95%	MM = 112.08 g/mol P.F. = 66-68 °C F.M. = C ₅ H ₄ O ₃
	1,8-diaminonaftaleno (DAN)	479-27-6	Aldrich	99%	MM = 158.2 g/mol P.F. = 60-65 °C F.M. = C ₁₀ H ₁₀ N ₂
	Anilina (An)	62-53-3	Aldrich	99%	MM = 93.13 g/mol P.F. = -6 °C P.E. = 184 °C p = 1.022 g/mL @ 25 °C F.M. = C ₆ H ₇ N
ICH ₃	Iodometano	74-88-4	Aldrich	99%	MM = 141.94 g/mol P.F. = -64 °C P.E. = 41-43 °C p = 2.28 g/mL @ 25 °C F.M. = CH ₃ I
K ₂ CO ₃	Carbonato de potasio	584-08-7	Aldrich	99%	MM = 138.21 g/mol P.F. = 891 °C F.M. = K ₂ CO ₃
	Piridina (Py)	110-86-1	Aldrich	99%	MM = 79.1 g/mol P.F. = -42 °C P.E. = 115 °C p = 0.978 g/mL @ 25 °C F.M. = C ₅ H ₅ N
	Anhídrido acético (Anh Ace)	108-24-7	Aldrich	99%	MM = 102.09 g/mol P.F. = -73 °C P.E. = 138-140 °C p = 1.08 g/mL @ 25 °C F.M. = C ₄ H ₆ O ₃

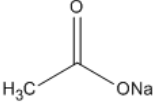
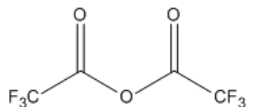
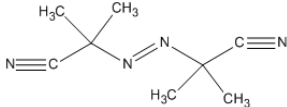
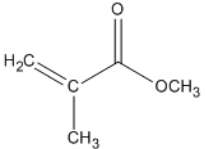
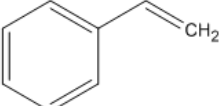
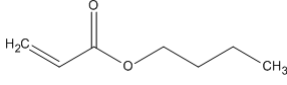

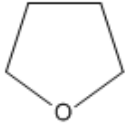
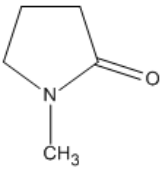
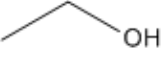
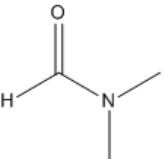
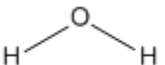
	Acetato de sodio (NaOAc)	127-09-3	Aldrich	99%	MM = 82.03 g/mol P.F. = 891 °C F.M. = C ₂ H ₃ O ₂ Na
	Anhídrido trifluoroacético (Anh TFA)	407-25-0	Aldrich	99%	MM = 210.03 g/mol P.F. = -65 °C P.E. = 39.5-40 °C ρ = 1.511 g/mL @ 25 °C F.M. = C ₄ O ₃ F ₆
	Azobisisobutironitrilo (AIBN)	78-67-1	Aldrich	99%	MM = 164.21 g/mol P.F. = 103-107 °C F.M. = C ₈ H ₁₂ N ₄
	Metacrilato de metilo (MMA)	80-62-6	Aldrich	99 %	MM = 100.12 g/mol P.F. = -48 °C P.E. = 100 °C ρ = 0.936 g/mL @ 25 °C F.M. = C ₅ H ₈ O ₂
	Estireno (St)	100-42-5	Aldrich	99%	MM = 104.15 g/mol P.F. = -31 °C P.E. = 145-146 °C ρ = 0.906 g/mL @ 25 °C F.M. = C ₈ H ₈
	Acrilato de butilo (ABu)	141-32-2	Aldrich	99%	MM = 128.17 g/mol P.E. = 145 °C ρ = 0.894 g/mL @ 25 °C F.M. = C ₇ H ₁₂ O ₂

Tabla 3.2. Lista de disolventes empleados.

Estructura	Nombre	CAS	Proveedor	Pureza	Propiedades
	Cloroformo	67-66-3	Aldrich	99 %	MM = 119.38 g/mol P.F. = -63 °C P.E. = 60.5-61.5 °C ρ = 1.492 g/mL @ 25 °C F.M. = CHCl ₃
	Tetrahidrofurano (THF)	109-99-9	Aldrich	HPLC 99%	MM = 72.11 g/mol P.F. = -108 °C P.E. = 65-67 °C ρ = 0.889 g/mL @ 25 °C F.M. = C ₄ H ₈ O

	N-metilpirrolidona (NMP)	872-50-4	Aldrich	Anhídoro 99.5%	MM = 99.13 g/mol P.F. = -24 °C P.E. = 202 °C $\rho = 1.028$ g/mL @ 25 °C F.M. = C ₅ H ₉ NO
	Etanol (EtOH)	64-17-5	Aldrich	HPLC 99%	MM = 46.07 g/mol P.F. = -114 °C P.E. = 78 °C $\rho = 0.789$ g/mL @ 25 °C F.M. = C ₂ H ₆ O
	Dimetilformamida (DMF)	68-12-2	Aldrich	99%	MM = 73.09 g/mol P.F. = -61 °C P.E. = 153 °C $\rho = 0.944$ g/mL @ 25 °C F.M. = C ₃ H ₇ NO
	Agua desionizada (H ₂ O des)	7732-18-5	Aldrich	99%	MM = 18.02 g/mol P.F. = 0 °C P.E. = 100 °C $\rho = 1.0$ g/mL @ 25 °C F.M. = H ₂ O
CH ₃ OH	(Metanol) (MeOH)	67-56-1	Aldrich	HPLC 99.9%	MM = 32.04 g/mol P.F. = -98 °C P.E. = 64.7 °C $\rho = 0.791$ g/mL @ 25 °C F.M. = CH ₄ O

3.1.2 Purificación de reactivos

Los anhídridos se purificaron por medio de la sublimación, excepto el anhídrido citracónico que es líquido y como el ácido citracónico es sólido, se puede separar fácilmente por filtración. La diamina **DAN** y el AIBN se purificaron por recristalización (los detalles se muestran a continuación). Los monómeros **St**, **MMA**, **ABu**, se pasan por columna de alúmina para retirar el inhibidor antes de utilizarlos. La DMF se purificó por destilación en vacío. Otros disolventes y reactivos se utilizaron como se recibieron.

Sublimación de los anhídridos de diácidos carboxílicos

El anhídrido se introdujo en un sublimador equipado con un dedo enfriado con nitrógeno líquido; el interior del sistema se evacuó hasta tener una presión de 6×10^{-4} torr y se calentó a una temperatura entre 30 y 20 °C por debajo de su temperatura de fusión. Una vez que se hubo acumulado una buena cantidad del anhídrido en el condensador, el polvo se sacó del sublimador y se almacenó en viales de vidrio los cuales se guardan dentro de un desecador para evitar la hidrólisis del compuesto.

Recristalización de **DAN** y **AIBN**

La diamina se recristalizó desde la mezcla de EtOH/H₂O = 80/20 como se describe a continuación. **DAN** (aprox. 10 % peso/volumen) se disuelve en etanol acuoso hirviendo bajo flujo de nitrógeno, se filtra en caliente, utilizando un embudo de filtración rápida para eliminar todas las impurezas insolubles. Una vez filtrada, la solución madre se dejó enfriar para favorecer la cristalización del compuesto de interés.

El **AIBN** se recristalizó de manera igual a partir de MeOH hirviendo.

Los monómeros vinílicos utilizados en la copolimerización se pasan a través de una columna de alúmina para remover el inhibidor. El monómero libre de inhibidor se recibe en un recipiente con malla molecular activada y se refrigera para evitar su polimerización.

3.1.3. Caracterización de las materias primas

Se caracterizan con las espectroscopias de FTIR-ATR (**Anh Ita**, **Anh Cta**, **Anh Ma** y **DAN**) y RMN de ^1H (**Anh Ita** y **DAN**) para usarlos de referencia y además corroborar que los reactivos estén en óptimas condiciones.

Para el **DAN** por medio de las técnicas espectroscópicas se tiene FTIR-ATR: 3416 y 3386 $\text{v}(\text{NH}_2)$ cm^{-1} ; ^1H RMN (δ , ppm): 5.44 (s, 4H)(NH_2), 6.56 (d, $J = 8\text{Hz}$, 2H)(CH aromático), 6.96 (d, $J = 8\text{Hz}$, 2H)(CH aromático), 7.04 (t, $J = 8\text{Hz}$, 2H)(CH aromático); ^{13}C NMR (δ , ppm): 164.3 (quart), 136.8 (quart), 126.0 (CH aromático), 117.5 (CH aromático), 116.0 (quart), 110.0 (CH aromático).

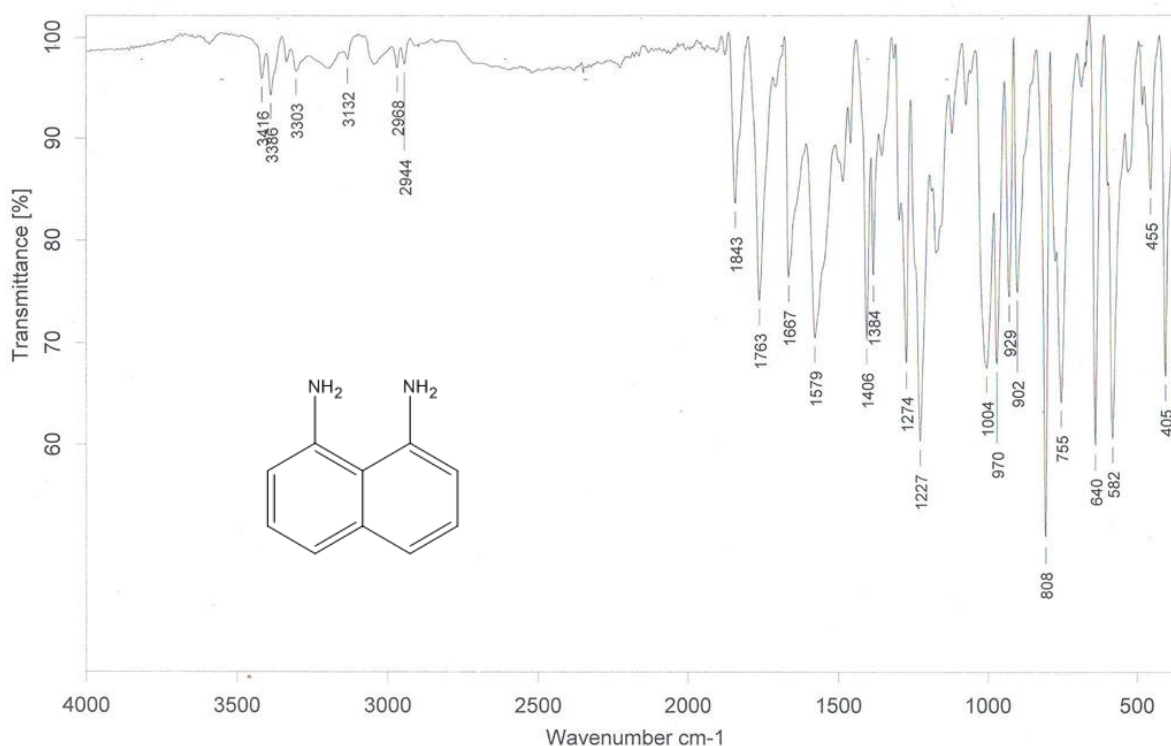


Figura 3.1. FTIR-ATR del **DAN** recristalizado.

Instituto de Química UNAM RG
 Dr. R. Gaviño – Dra. L. Alexandrova
 Clave : naftalen 1,8-diamina
 No registro : 2750
 DMSO
 1H[400 MHz]
 Bruker Avance III
 08-12-10

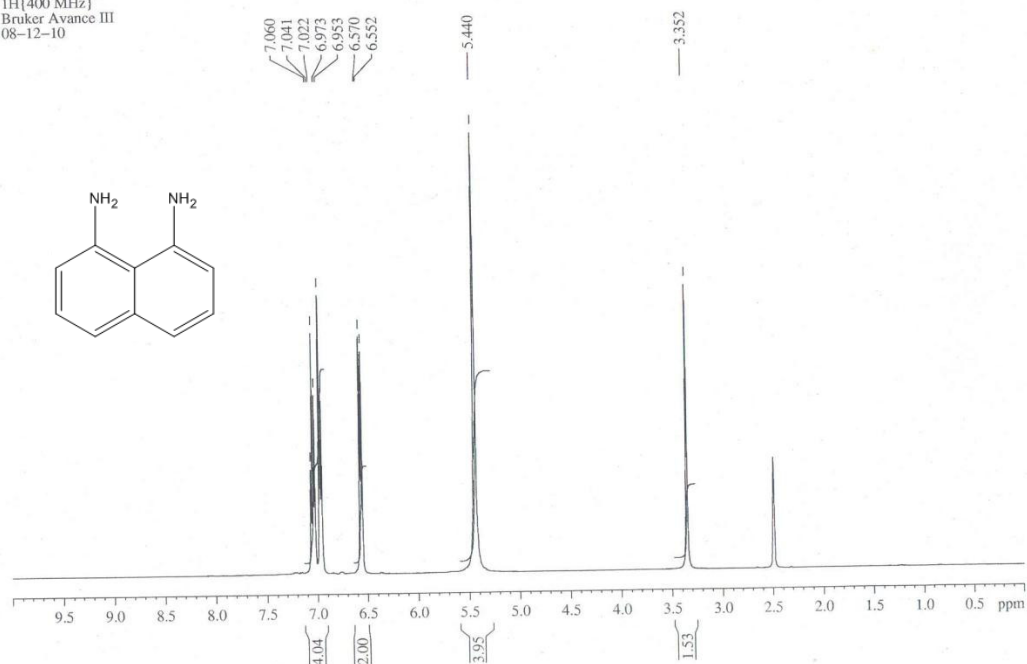


Figura 3.2. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) del DAN recristalizado.

Instituto de Química UNAM RG
 Dr. R. Gaviño – Dra. L. Alexandrova
 Clave : naftalen 1,8-diamina
 No registro : 2750
 DMSO
 13C - DEPTQ135 (100 MHz)
 Bruker Avance III
 07-12-10

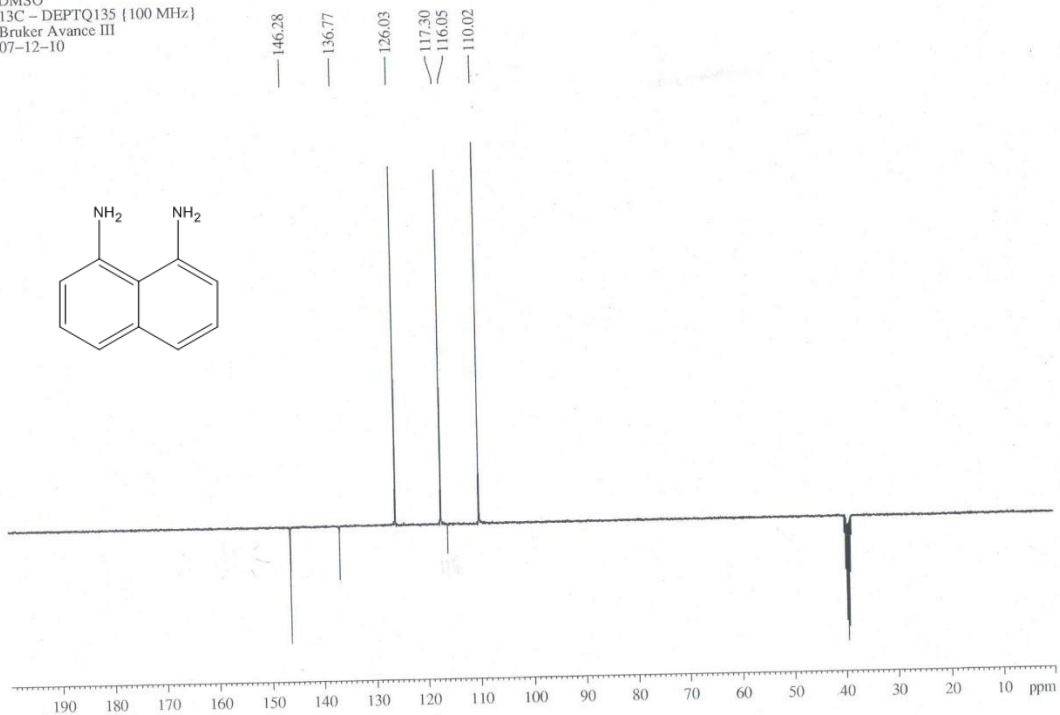


Figura 3.3. Espectro de RMN de DEPTQ135 (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) del DAN recristalizado.

Para el **Anh Ita** por medio de las técnicas espectroscópicas se tiene FTIR-ATR: 1843 y 1763 $\nu(\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$; RMN de ^1H (δ , ppm): 3.62 (t, $J = 3.6\text{Hz}$, 2H) (CH_2), 5.93 (dd, $J = 3.2, 2.8\text{Hz}$, 1H) ($=\text{CH}_2$), 6.56 (dd, $J = 3.6, 3.6\text{Hz}$, 1H) ($=\text{CH}$); RMN de ^{13}C (δ , ppm): 161.7 (C=O), 164.5 (C=O), 130.3 (quart), 126.6 ($=\text{CH}_2$), 33.6 (CH_2).

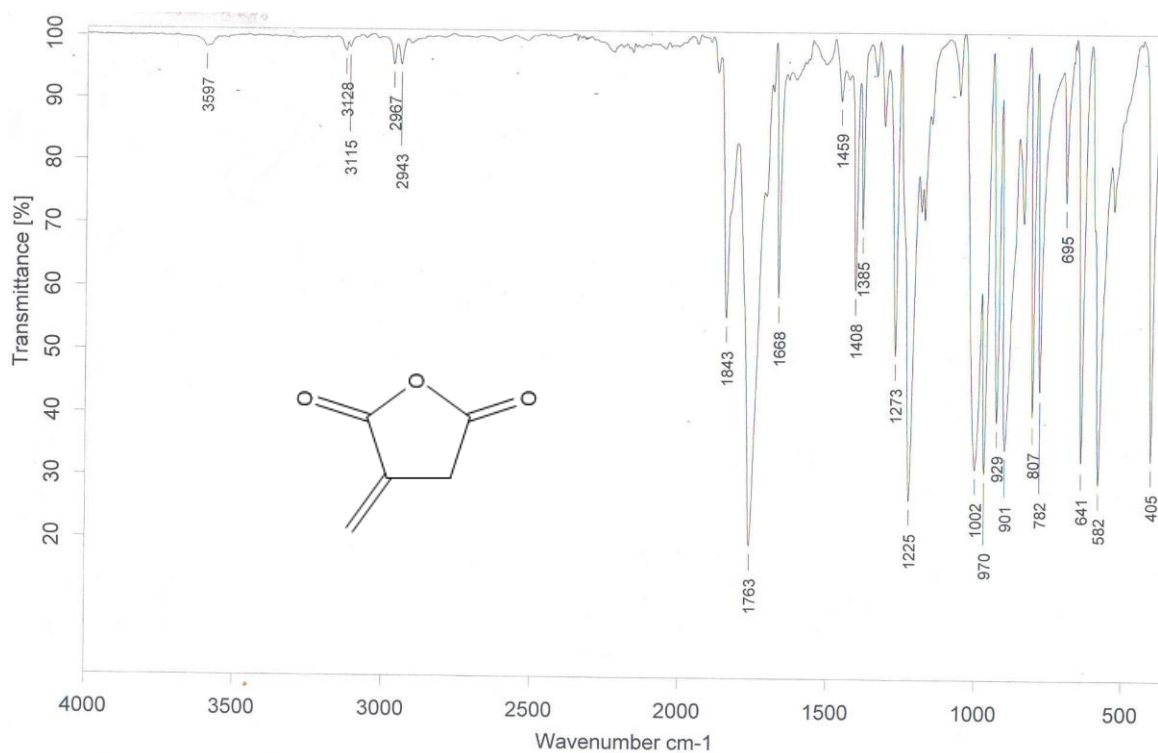


Figura 3.4. FTIR-ATR del **Anh Ita** sublimado.

Instituto de Química UNAM RG
 Dr. R. Gaviño - Dra. L. Alexandrova
 Clave : Anhidrido itaconico sublimado
 No registro : 2749
 CDCl₃
 1H (400 MHz)
 Bruker Avance III
 16-12-10

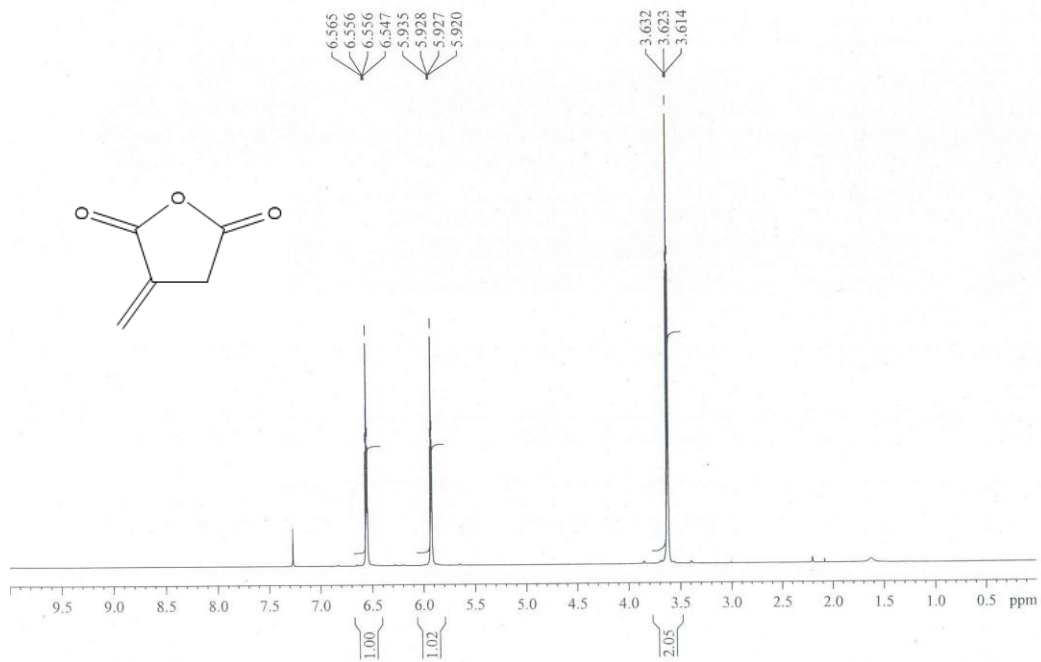


Figura 3.5. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, Cloroformo-*d*) de Anh Ita sublimado.

Instituto de Química UNAM RG
 Dr. R. Gaviño - Dra. L. Alexandrova
 Clave : Anhidrido itaconico sublimado
 No registro : 2749
 CDCl₃
 13C (100 MHz)
 Bruker Avance III
 16-12-10

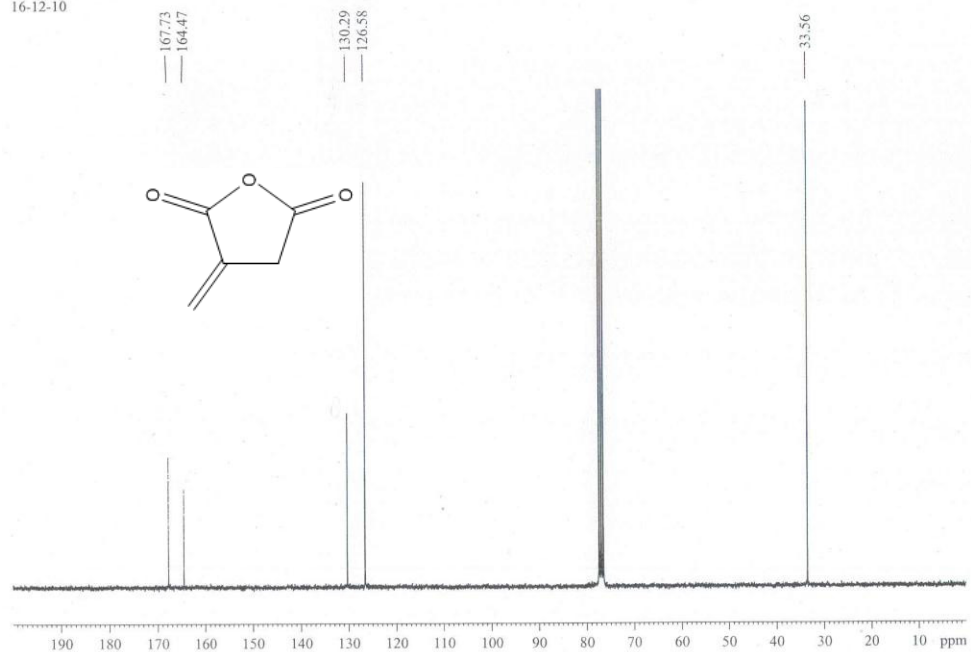


Figura 3.6. Espectro de RMN de ¹³C (101 MHz, Cloroformo-*d*) de Anh Ita sublimado.

Para el **Anh Cta** por medio de la espectroscopia de FTIR-ATR: 1815 y 1757 $\nu(\text{C}=\text{O})$ cm^{-1} .

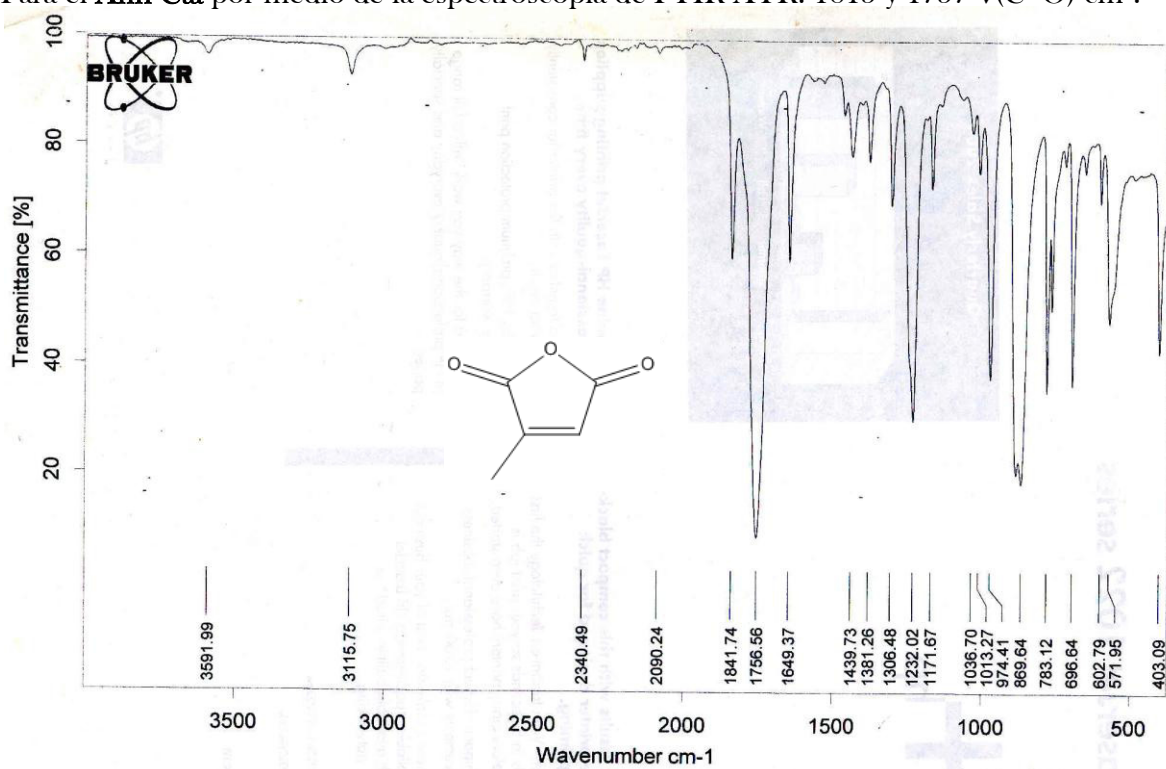


Figura 3.7. FTIR-ATR del Anh Cta.

Para el **Anh Ma** por medio de la espectroscopia de FTIR-ATR: 1855 y 1773 $\nu(\text{C}=\text{O})$ cm^{-1} .

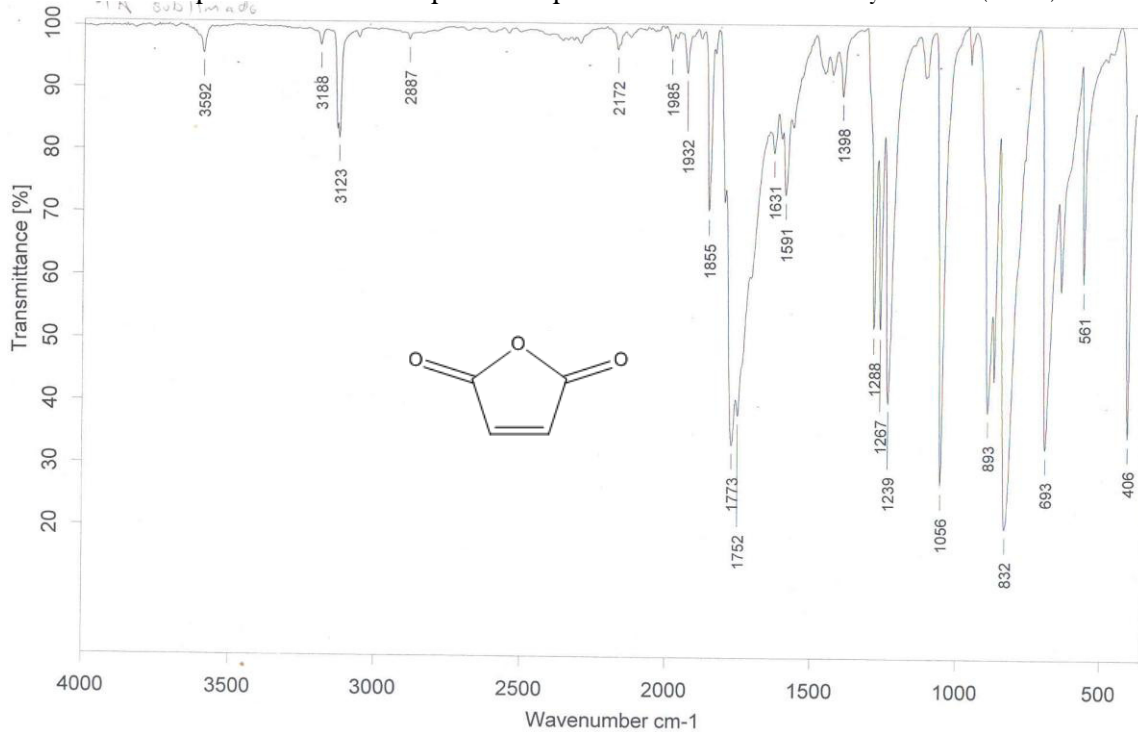


Figura 3.8. FTIR-ATR del Anh Ma sublimado.

3.2. Síntesis de perimidinas 2-substituidas

Las perimidinas 2-substituidas se sintetizan mediante la condensación de **DAN** con el anhídrido de diácido carboxílico correspondiente en proporciones equimolares. La mayoría de las reacciones se realizan a temperatura ambiente, 0 °C (baño de hielo), a -10 °C (baño de hielo/NaCl) en CHCl₃ o THF y a -78 °C (baño de acetona/hielo seco) en THF. Los detalles se describen a continuación. Todas las estructuras sintetizadas fueron caracterizadas por las espectroscopias de FTIR-ATR, RMN de ¹H y ¹³C, UV-visible, MSAR (DART⁺) y también por análisis térmico de TGA y DSC. Los rendimientos se calcularon en los productos aislados.

3.2.1. Síntesis de la itaconoperimidina (IPm)

En un matraz bola se agregan 50 mL de CHCl₃ o THF, después se adiciona el **DAN** (1 g, 6.3 mmol), se pone en agitación y cuando el **DAN** se disuelve, se agrega el **Anh Ita** (0.7085 g, 6.3 mmol). La mezcla de reacción se deja en agitación a temperatura ambiente sin alguna precaución especial por 2 h. El producto precipita del medio de reacción. Al término de las 2 h se agregan 200 mL de EtOH (HPLC) y se deja en agitación durante 1 h más para disolver el **DAN** que no reaccionó. Después se filtra y se seca al vacío hasta peso constante, obteniéndose un producto de color amarillo pálido. El rendimiento de la reacción es del 98 % en CHCl₃ y 91 % en THF a temperatura ambiente; p.f. no tiene; FTIR-ATR: 2100 a 3100 (puente de hidrógeno intermolecular), doblete en 1549 y 1657 v(C-N) cm⁻¹; RMN de ¹H (δ, ppm): 3.25 (s, 2H)(1'), 5.78 (s, 1H)(2a'), 6.17 (s, 1H)(2a'), 6.38 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H)(4 y 9), 6.98 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H)(6 y 7), 7.09 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H)(5 y 8); RMN de ¹³C (δ, ppm): 167.1 (quart)(3'), 154.9 (quart)(2), 141.2 (3a y 9a)(quart), 136.2 (quart)(2'), 134.8 (quart)(6a), 127.9 (tert)(5 y 8), 126.1 (sec)(2a'), 121.1 (quart)(9b), 117.8 (tert)(6 y 7), 107.1 (tert)(4 y 9), 36.8 (sec)(1'); UV-visible (7.94 x 10⁻⁵ M en CHCl₃ grado espectrográfico) λ^{abs}_{max} = 242 nm, λ^{abs}_{max} = 337 nm (E = 10.9 M⁻¹cm⁻¹); MSAR (DART⁺) calcd. para [C₁₅H₁₃N₃O₂] 253.0977 y encontrada 253.09762; pérdida del 5 % peso a 195 °C y del 10 % peso a 206 °C.

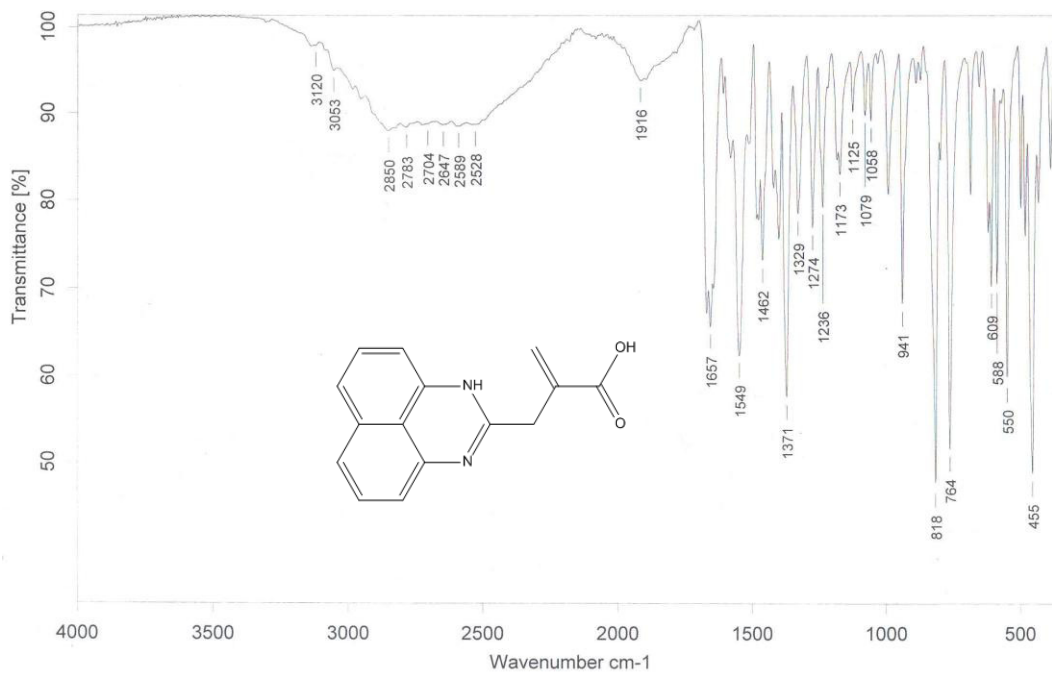


Figura 3.9. FTIR-ATR de la IPm sintetizada en CHCl_3 .

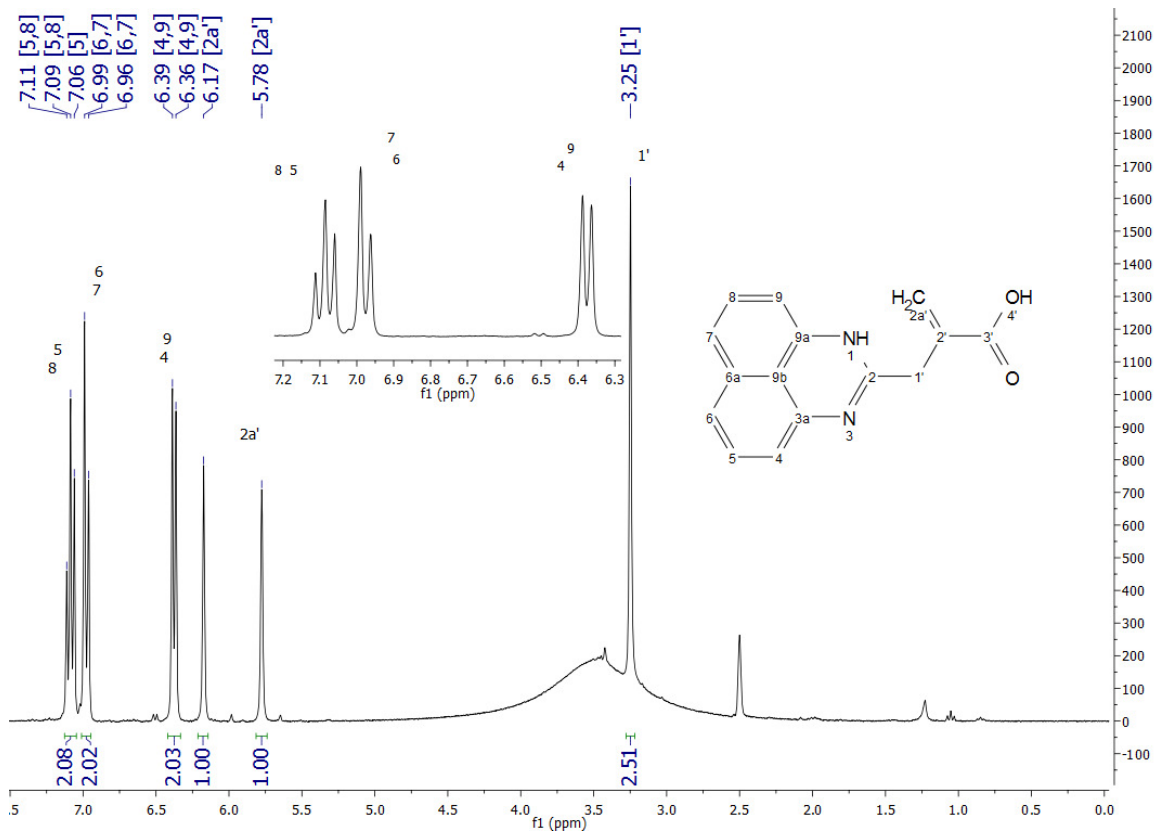


Figura 3.10. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) de la IPm sintetizada en CHCl_3 .

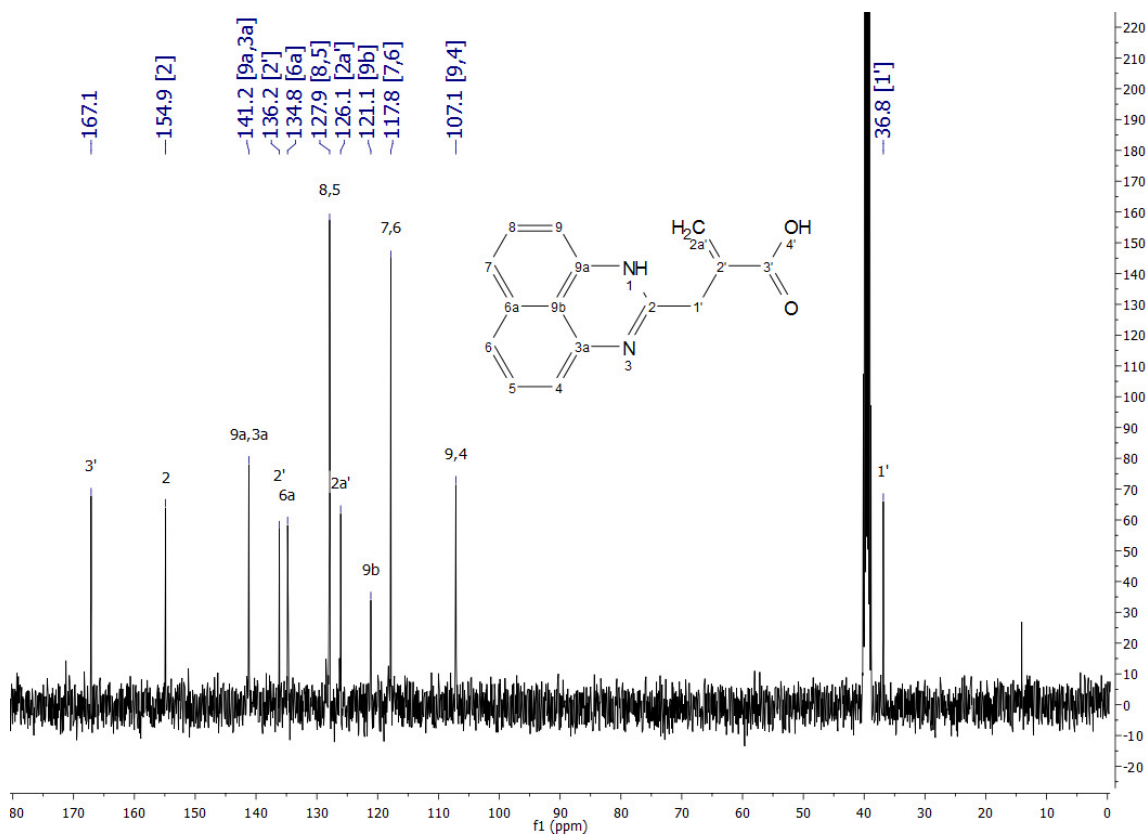


Figura 3.11. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) de la IPm sintetizada en CHCl_3 .

Data:361 STA-1941 ITApcm

Sample Name:Dr Alexandrova Larissa

Description:

Ionization Mode:ESI+

History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%];Correct Base[5.0%];Average(MS[1] 1.0...

Acquired:4/17/2015 10:23:21 AM

Operator:AccuTOF

Mass Calibration data:Cal_Peg_600

Created:4/17/2015 4:12:09 PM

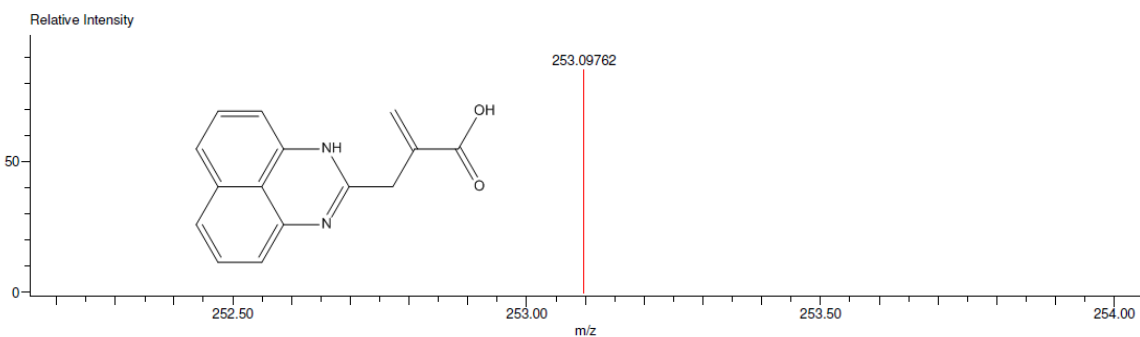
Created by:AccuTOF

Charge number:1

Tolerance:3.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 30.0 (Fraction:.5)

Element: ^{12}C :0 .. 57, ^1H :0 .. 120, ^{14}N :0 .. 5, ^{16}O :0 .. 5



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Possible Formula	Unsaturation Number
253.09762	21032.47	253.09770	-0.08	$^{12}\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$	10.5

Figura 3.12. Espectro de MSAR (DART $^+$) de la IPm sintetizada en CHCl_3 .

Sample: ITAprm TGA 10 N2 13FEB15
Size: 9.4570 mg

TGA

File: C:\Pm's\IPm TGA 10 N2 13FEB15.001
Operator: D. Cabrero
Run Date: 13-Feb-2015 15:07
Instrument: TGA Q5000 V3.15 Build 263

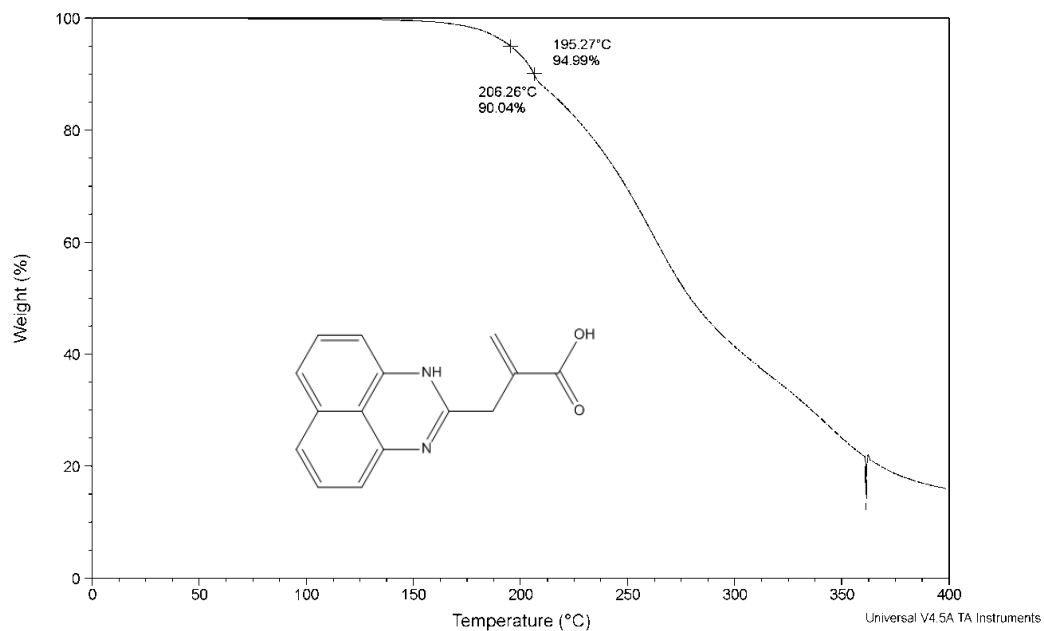


Figura 3.13. TGA de la IPm sintetizada en CHCl₃.

Sample: ITAprm DSC 10 17FEB15
Size: 5.4500 mg
Method: Cell constant calibration

DSC

File: C:\Pm's\IPm DSC 10 17FEB15.001
Operator: D. Cabrero
Run Date: 17-Feb-2015 15:38
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122

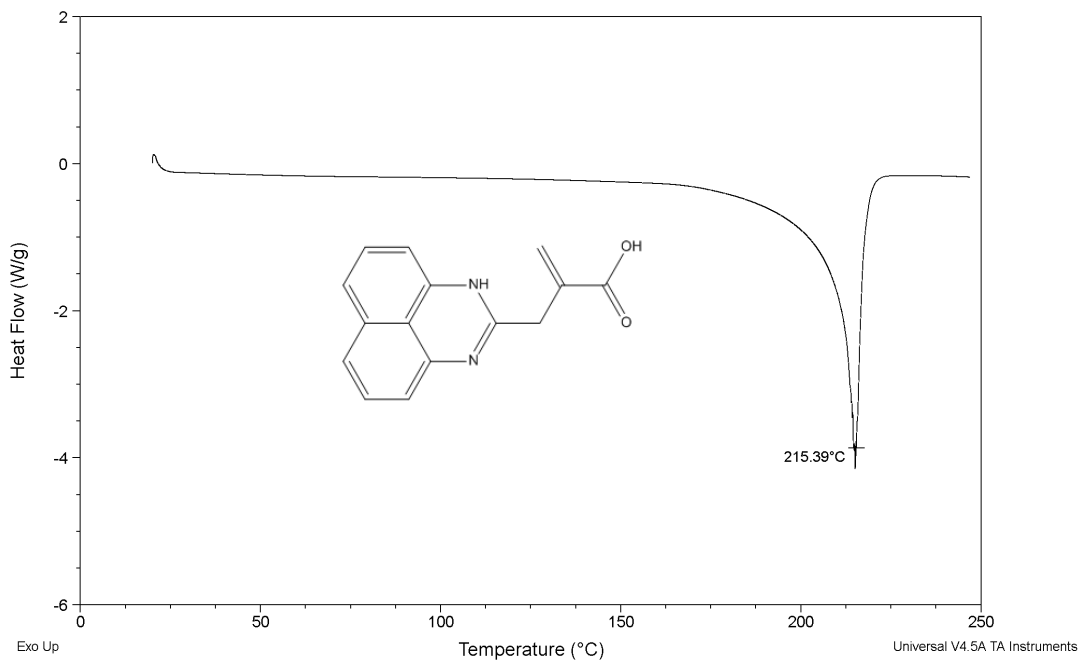


Figura 3.14. DSC de la IPm sintetizada en CHCl₃.

3.2.2. Síntesis de las citraconoperimidinas (CPms: CPm-1 y CPm-2)

Estas perimidinas se obtienen de manera análoga al procedimiento descrito anteriormente, pero se usa **Anh Cta**. A diferencia de la **IPm**, el producto que precipita es de color café y para aislarlo al término de las 2 h de reacción, se filtra para retirar la materia prima que no reacciona y se lava con EtOH (HPLC), después se seca hasta peso constante y se obtiene un producto de color rojo pálido. El rendimiento total es de 97 % en CHCl₃ y 90 % en THF; p.f. **CPm-1** = no tiene y **CPm-2** = no tiene; FTIR-ATR: 2200 a 3048 (puente de hidrógeno intermolecular), doblete en 1586 y 1645 $\nu(\text{C-N}) \text{ cm}^{-1}$; UV-visible ($7.94 \times 10^{-5} \text{ M}$ en CHCl₃ grado espectrográfico) $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 264 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 351 \text{ nm}$ ($E = 12.4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $\lambda^{\text{abs}} = 468 \text{ nm}$ (hombro); MSAR (DART⁺) calcd. para [C₁₅H₁₈N₂O₂] 253.0977 y encontrada 253.09769; pérdida del 5 % peso para **CPms** a 194 °C y para **CPm-2** a 204 °C y del 10 % peso para **CPms** a 207 °C y para **CPm-2** a 216 °C.

CPm-1: RMN de ¹H (δ , ppm): 2.10 (s, 3H)(1a'), 5.99 (s, 1H)(2'), 6.40 (d, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 2H)(4 y 9), 7.01 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H)(6 y 7), 7.10 (t, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 2H)(5 and 8); RMN de ¹³C (δ , ppm) 165.3 (quart)(3'), 155.0 (quart)(2), 146.0 (quart)(1'), 141.2 (quart)(3a y 9a), 135.0 (quart)(6a), 128.1 (tert)(5 y 8), 122.5 (tert)(2'), 121.6 (quart)(9b), 118.1 (tert)(6 y 7), 107.4 (tert)(4 y 9), 22.2 (CH₃)(1a').

CPm-2: RMN de ¹H (δ , ppm): 2.07 (d, $J = 1.4 \text{ Hz}$, 3H)(2a'), 6.26 (d, $J = 1.4 \text{ Hz}$, 1H)(1'), 6.47 (dd, $J = 7.1, 1.0 \text{ Hz}$, 2H)(4 y 9), 7.13 (dd, $J = 8.5, 1.1 \text{ Hz}$, 2H)(6 y 7), 7.19 (dd, $J = 8.4, 7.1 \text{ Hz}$, 2H)(5 y 8); RMN de ¹³C (δ , ppm): 166.9 (quart)(3'), 151.8 (quart)(2), 146.8 (quart)(2'), 137.9 (quart)(3a y 9a), 134.9 (quart)(6a), 128.6 (tert)(5 y 8), 122.7 (tert)(1'), 121.2 (quart)(9b), 119.9 (tert)(6 y 7), 107.6 (tert)(4 y 9), 24.3 (CH₃)(2a').

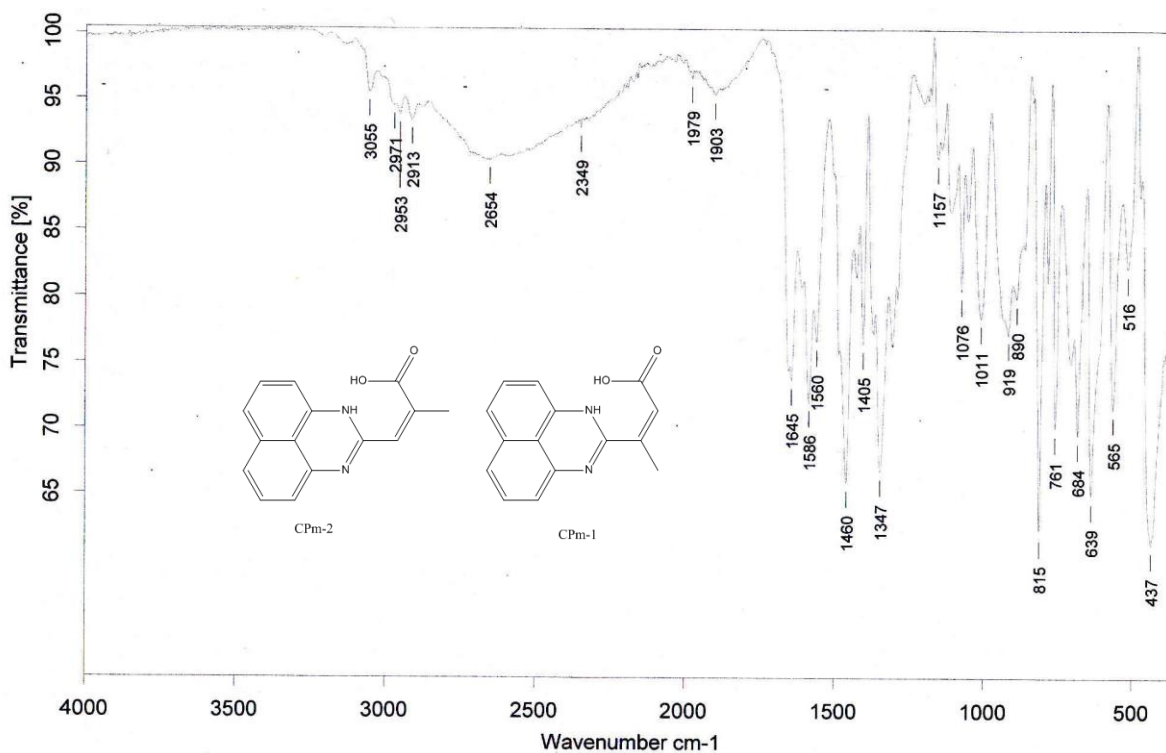


Figura 3.15. FTIR-ATR de las CPms sintetizadas en CHCl_3 .

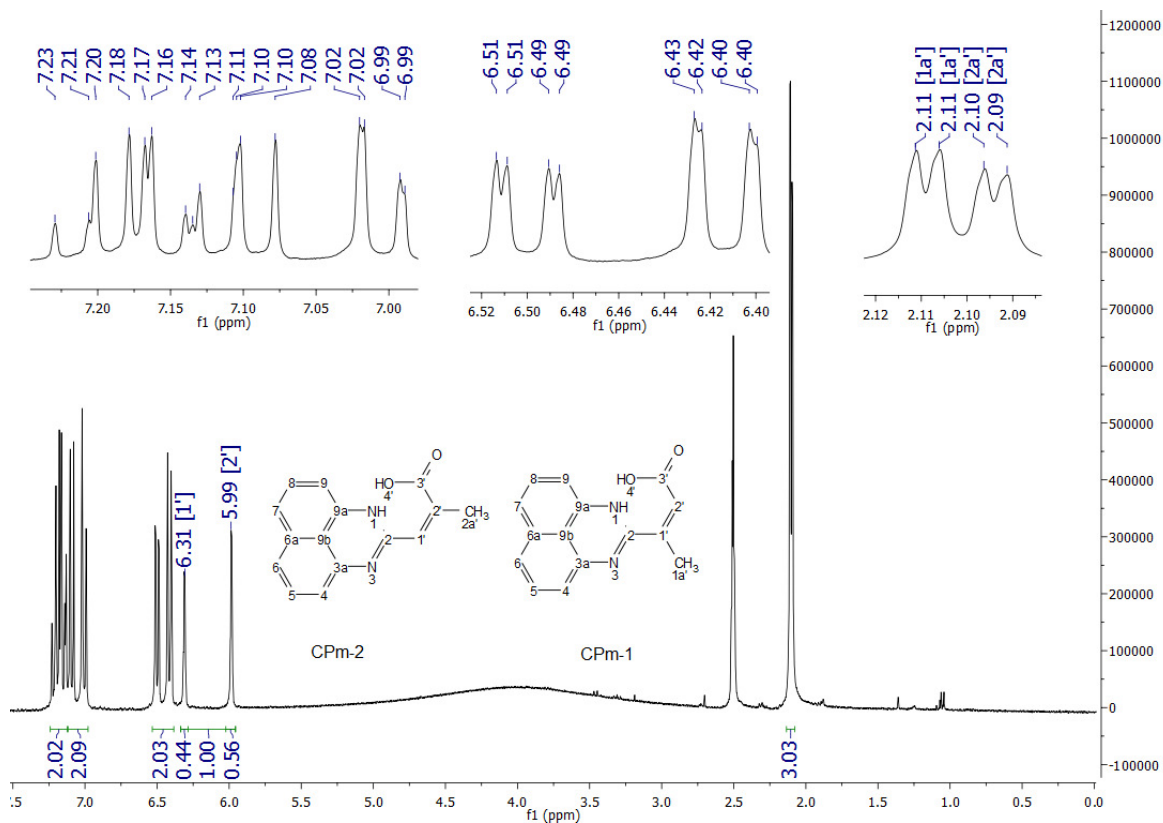


Figura 3.16. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) de las CPms sintetizadas en CHCl_3 .

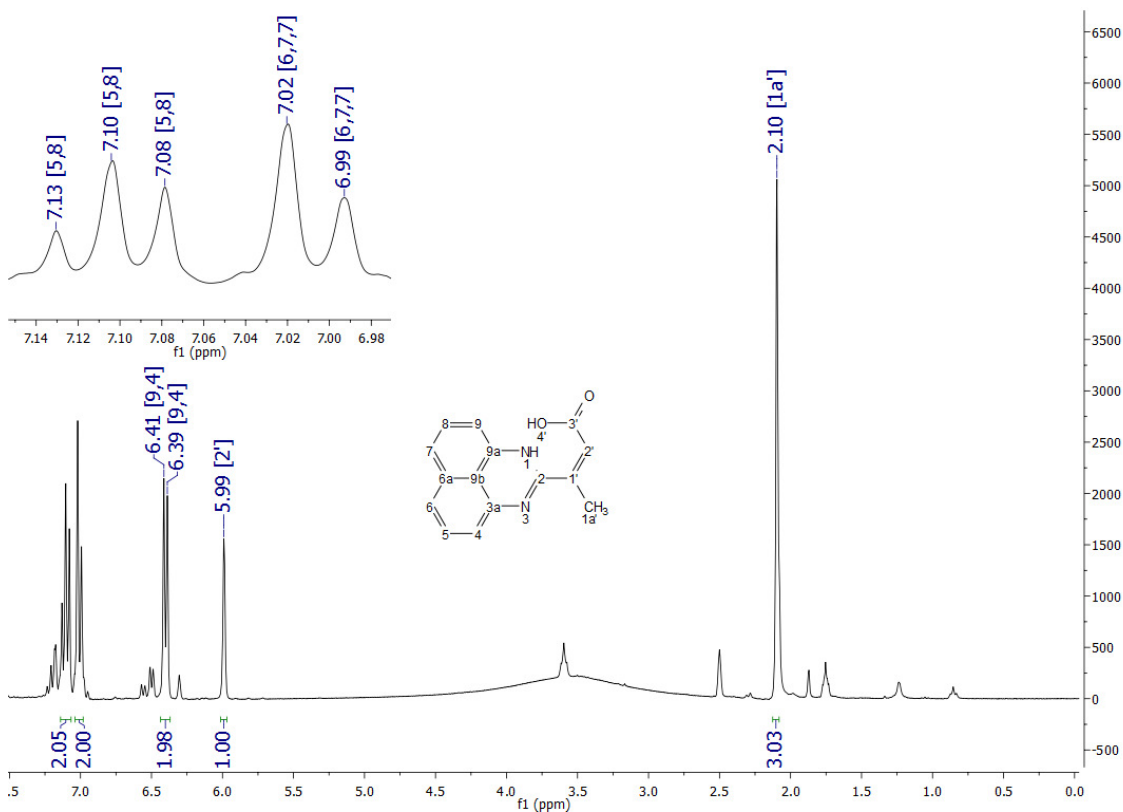


Figura 3.17. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) de la CPm-1 sintetizada en THF a -78°C .

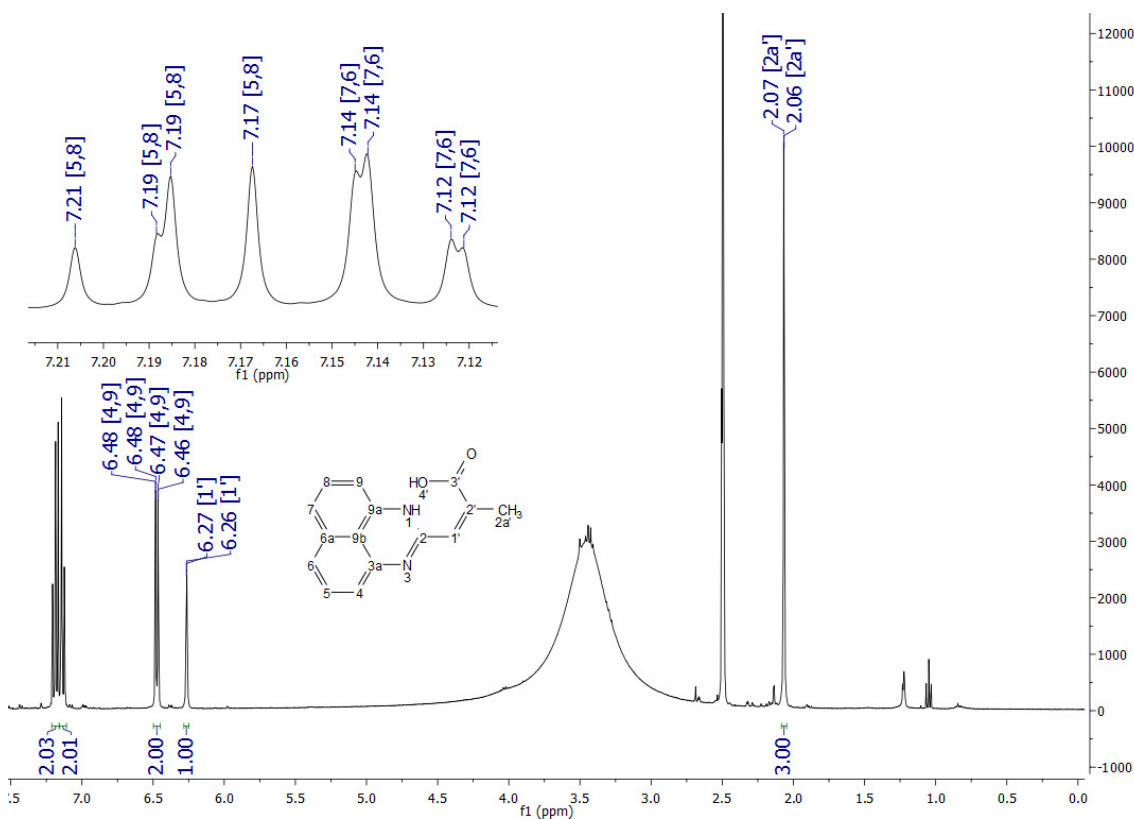


Figura 3.18. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) de la CPm-2 sintetizada en NMP.

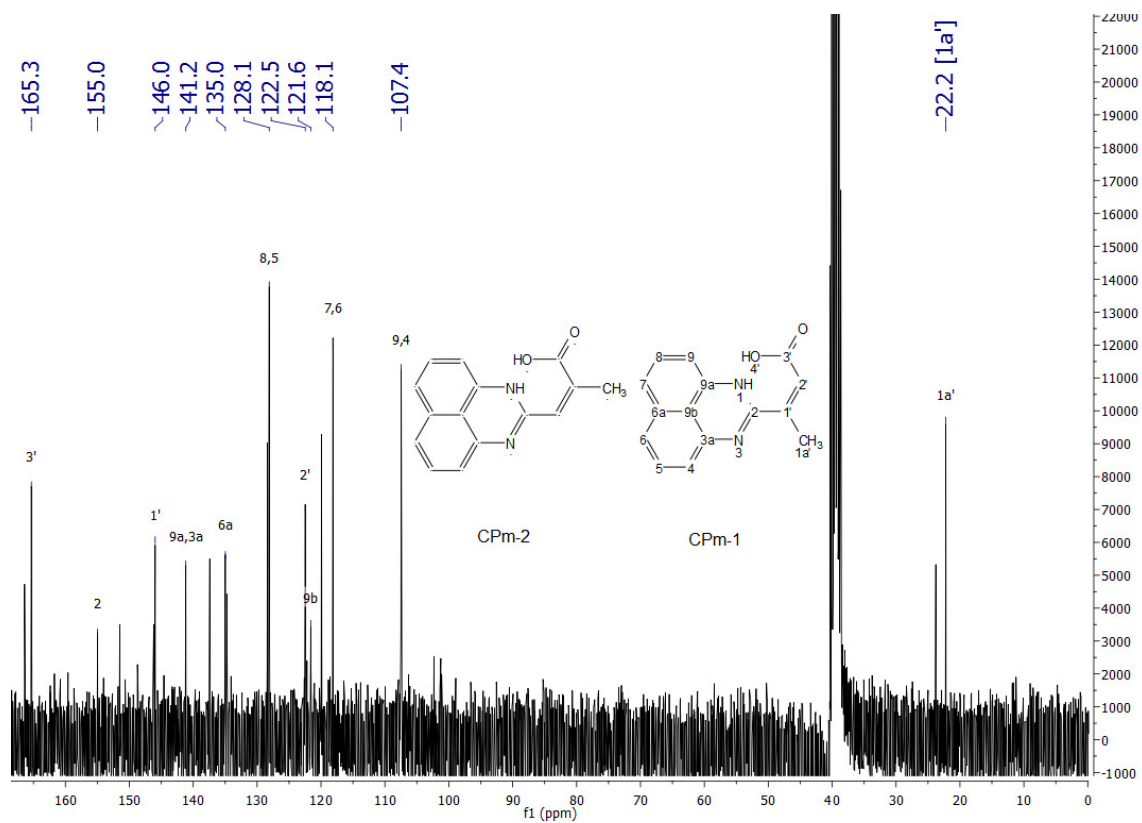


Figura 3.19. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) de las CPms sintetizadas en CHCl_3 .

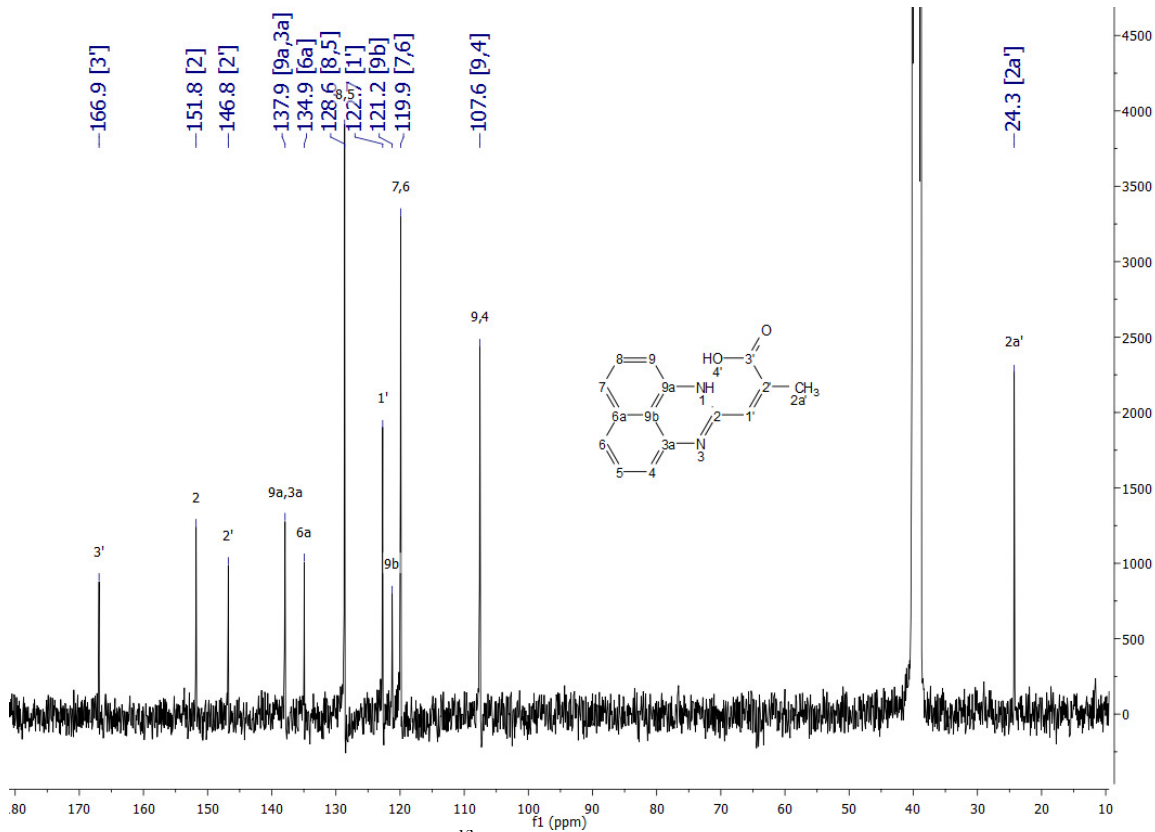


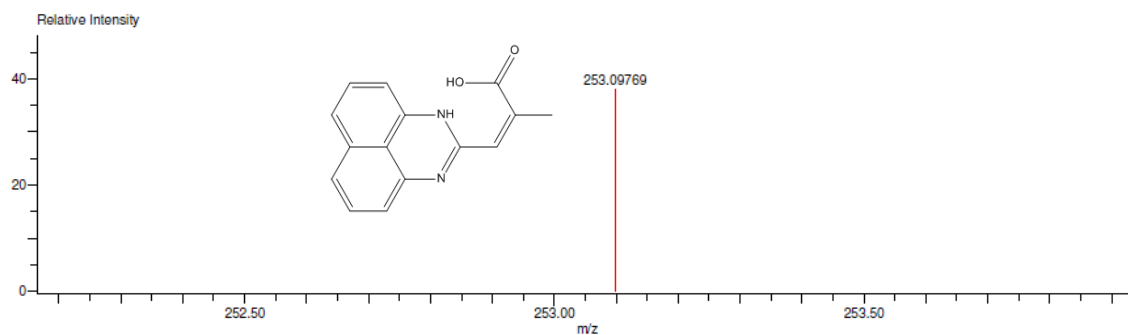
Figura 3.20. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) de la CPm-2 sintetizada en NMP.

Data:362 STA-1942 CTApdm-2
 Sample Name:Dr Alexandrova Larissa
 Description:
 Ionization Mode:ESI+
 History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%];Correct Base[5.0%];Average[MS[1] 2.5...

Acquired:4/17/2015 10:26:41 AM
 Operator:AccuTOF
 Mass Calibration data:Cal_Peg_600
 Created:4/17/2015 4:28:09 PM
 Created by:AccuTOF

Charge number:1
 Element:¹²C:0 .. 57, ¹H:0 .. 120, ¹⁴N:0 .. 5, ¹⁶O:0 .. 5
 Tolerance:3.00(mmu)

Unsaturation Number:0.0 .. 30.0 (Fraction:.5)



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Possible Formula	Unsaturation Number
253.09769	9282.80	253.09770	-0.01	¹² C ₁₅ ¹ H ₁₃ ¹⁴ N ₂ ¹⁶ O ₂	10.5

Figura 3.21. Espectro de MSAR (DART⁺) de la CPm-2 sintetizada en NMP.

Sample: CPm-5 TGA 10 N2 08MZO16
 Size: 3.4910 mg

TGA

File: C:\...CPm-5 TGA 10 N2 08MZO16.001
 Operator: DCP
 Run Date: 08-Mar-2016 19:10
 Instrument: TGA Q5000 V3.17 Build 265

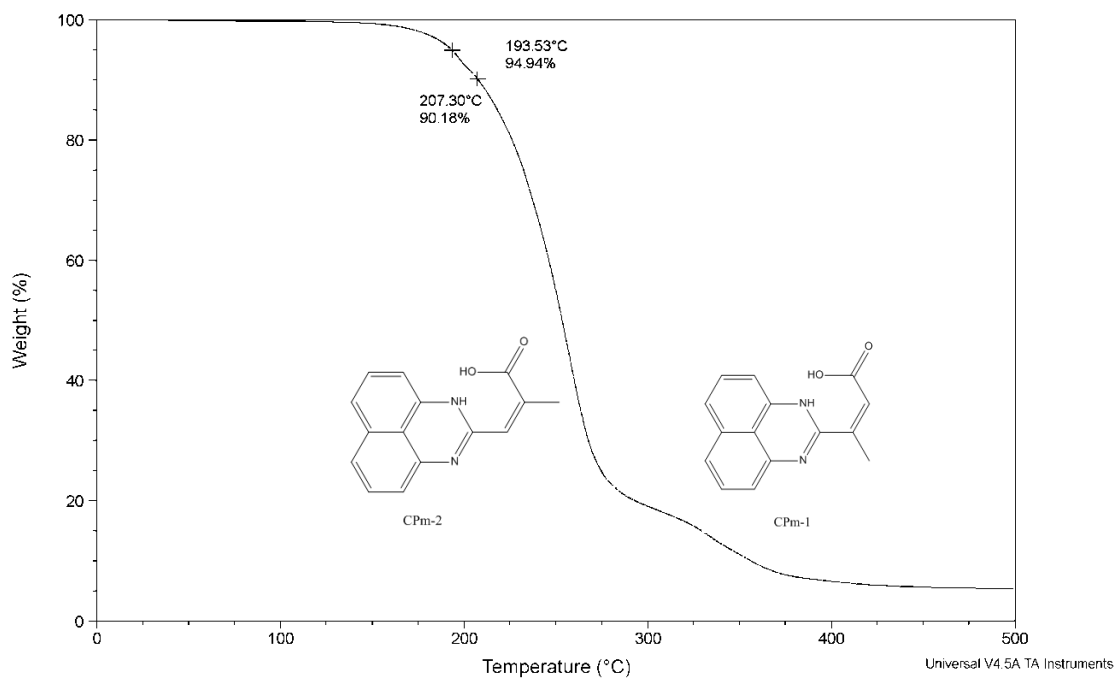


Figura 3.22. TGA de las CPms sintetizadas en CHCl₃.

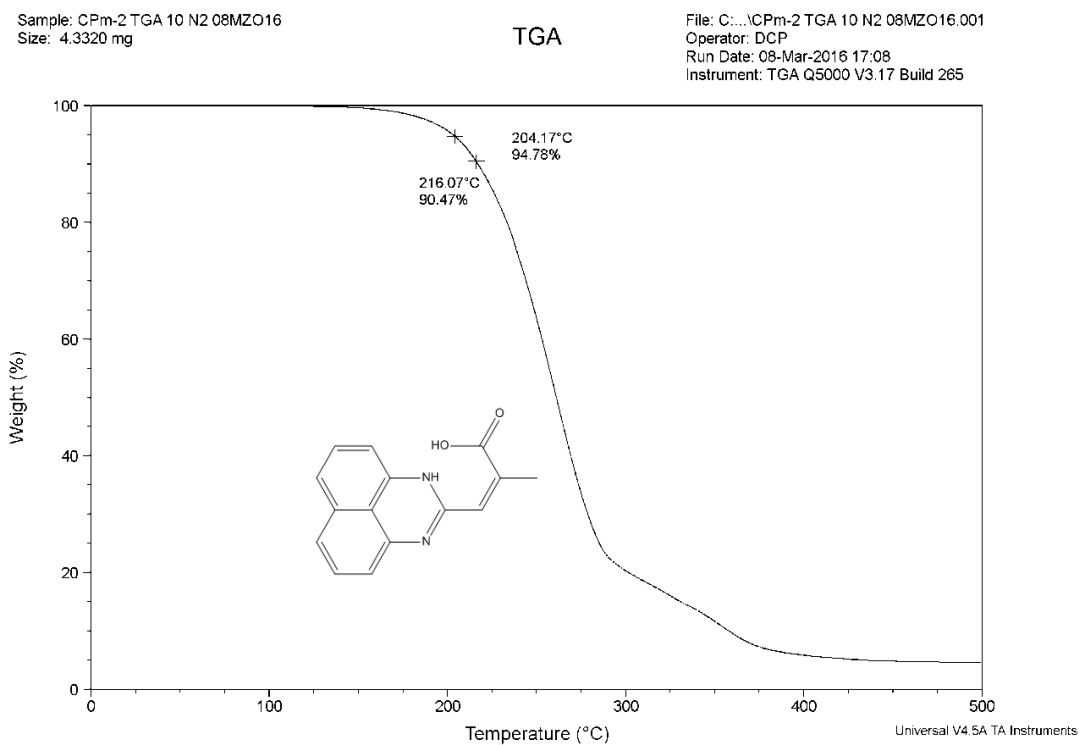


Figura 3.23. TGA de la CPM-2 sintetizada en NMP.

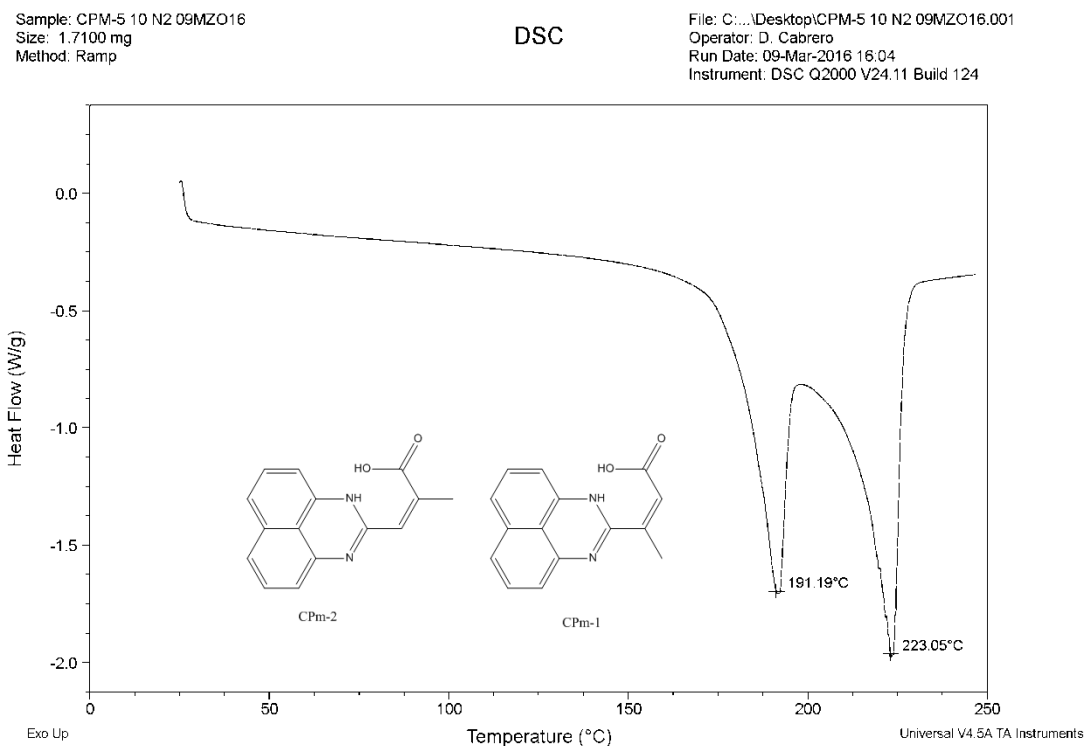


Figura 3.24. DSC de las CPms sintetizadas en CHCl₃.

Sample: CPM-2 10 N2 09MZO16
Size: 2.0200 mg
Method: Ramp

DSC

File: C:\...Desktop\CPM-2 10 N2 09MZO16.001
Operator: D. Cabrero
Run Date: 09-Mar-2016 15:05
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124

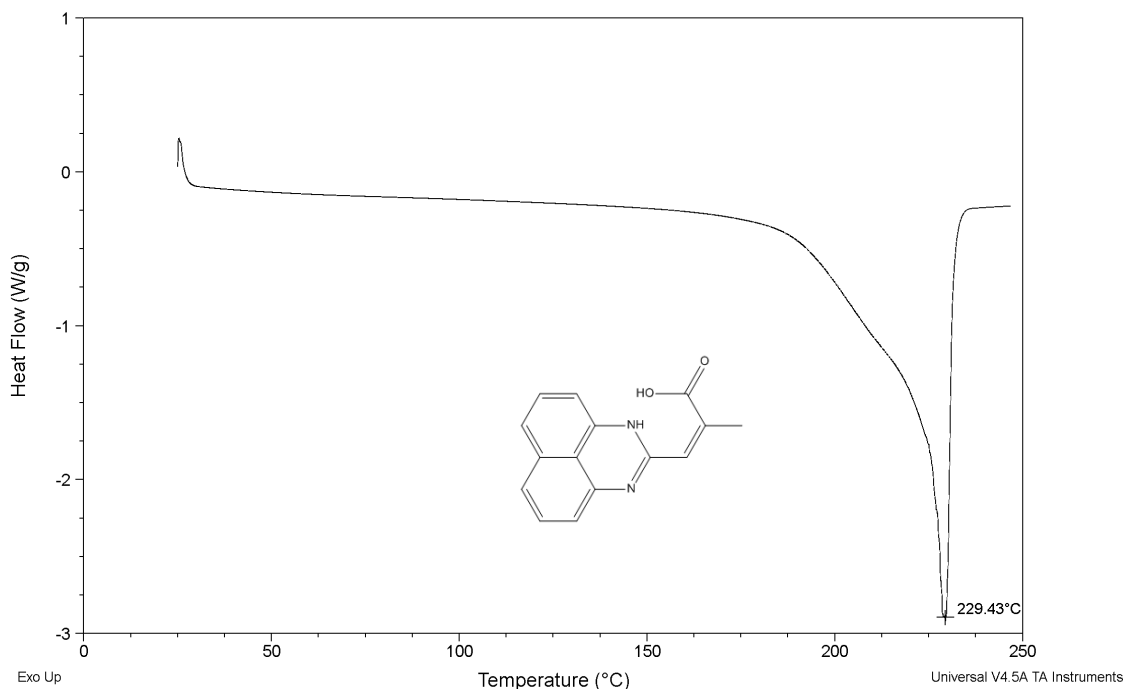


Figura 3.25. DSC de la CPm-2 sintetizada en NMP.

3.2.3. Síntesis de la CPm-2

Este compuesto se obtiene como un precipitado rojo pálido, por medio de la reacción entre el DAN con Anh Ita o Anh Cta al emplear el procedimiento descrito en la sección 3.2.2 pero en solventes amídicos polares como DMF o NMP. Análogamente el precipitado se filtra, después se lava con EtOH y se seca hasta peso constante. El rendimiento es del 40 % y 15 % para Anh Cta y Anh Ita respectivamente. Aparte de la CPm-2, se obtiene CP-1 como precipitado de las aguas madres en agua fría (rendimiento del 30 al 36%).

3.2.4. Síntesis de la maleiperimidina (MPm)

El compuesto se sintetiza con la metodología descrita en la sección 3.2.1. Se obtiene un producto morado con un rendimiento del 98 % en CHCl₃, del 90 % en THF y del 23 % en NMP; p.f. = no tiene; FTIR-ATR: 2100 a 3257 (puente de hidrógeno intermolecular),

doblete en 1582 y 1639 $\nu(\text{C-N})$ cm^{-1} ; RMN de ^1H (δ , ppm): 6.41 (sist. AB, $J = 13$ Hz, 2H)(1' y 2'), 6.51 (dd, $J = 6.9, 1.2$ Hz, 2H)(4 y 9), 7.18 (dd, $J = 8.5, 1.3$ Hz, 2H)(6 y 7), 7.21 (dd, $J = 8.3, 7.0$ Hz, 2H)(5 y 8); RMN de ^{13}C (δ , ppm): 166.1 (quart)(3'), 152.7 (quart)(2), 137.4 (quart)(3a y 9a), 137.1 (tert), 135.3 (quart)(6a), 129.1 (tert)(5 y 8), 128.7 (tert), 121.8 (quart)(9b), 120.1 (tert)(6 y 7), 108.3 (tert)(4 y 9); MS (ESI) 239; pérdida del 5 % peso a 186 $^{\circ}\text{C}$ y del 10 % peso a 200 $^{\circ}\text{C}$.

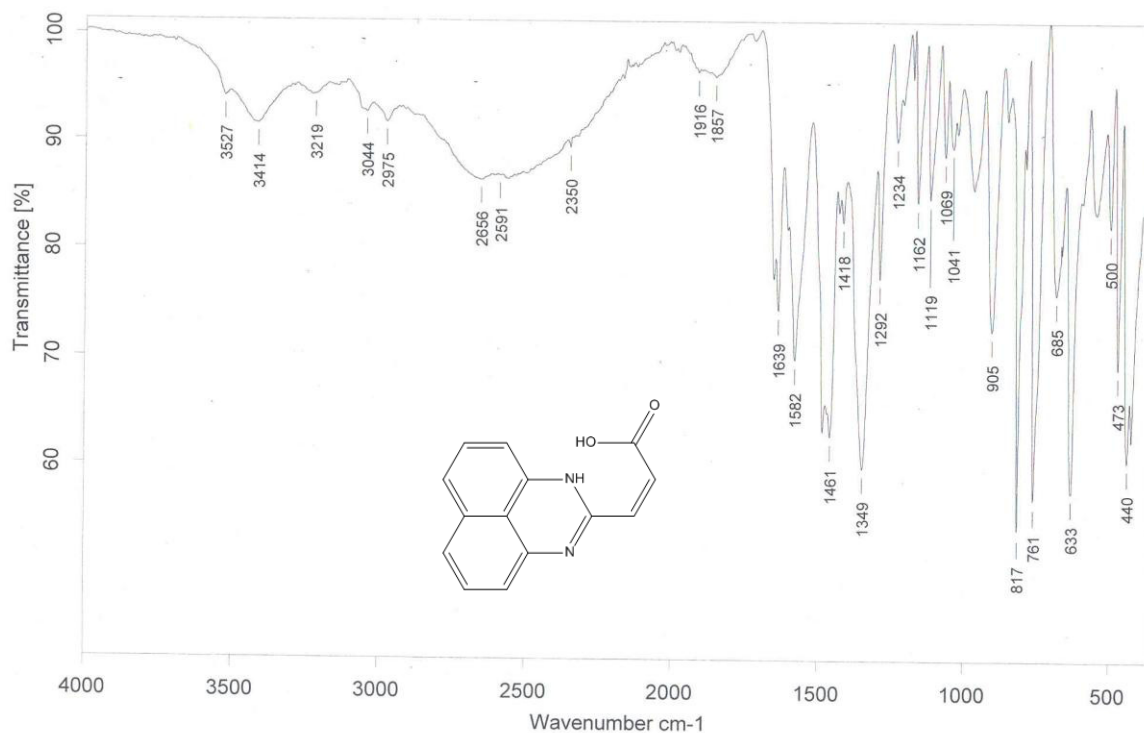


Figura 3.26. FTIR-ATR de la MPm sintetizada en CHCl_3 .

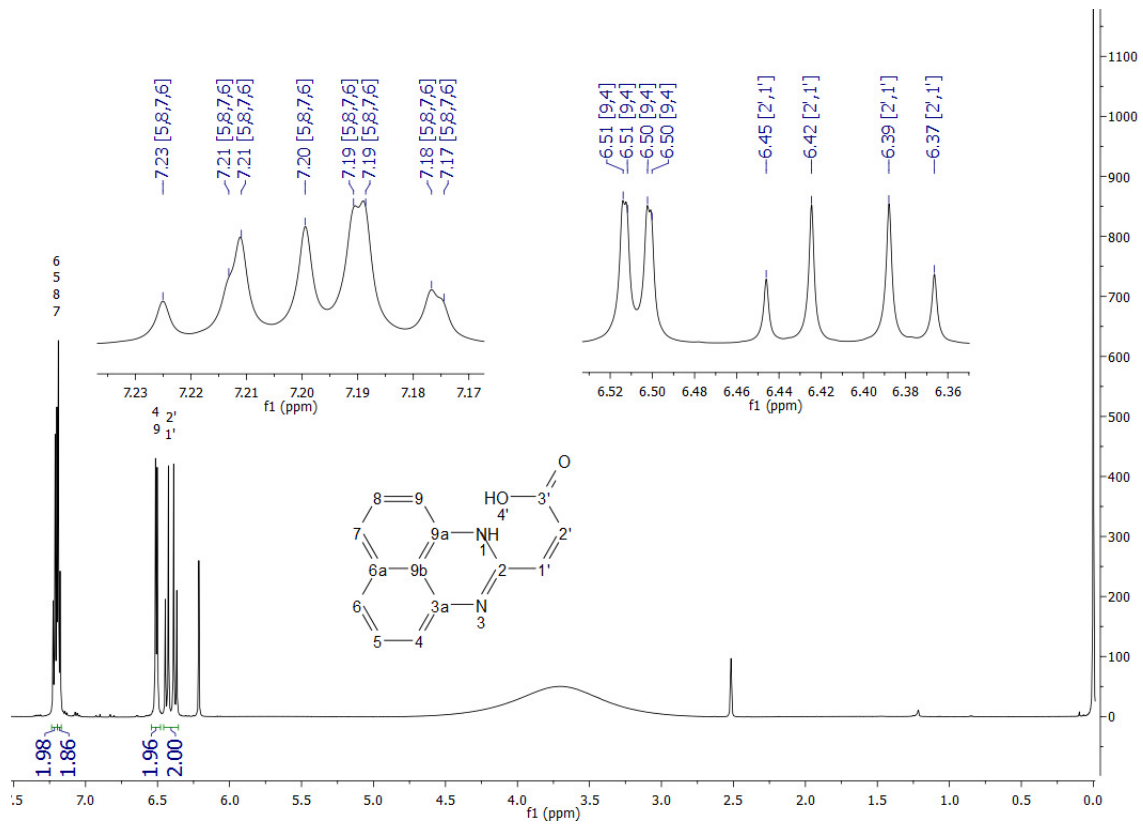


Figura 3.27. Espectro de RMN de ^1H (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) de la MPm sintetizada en CHCl_3 .

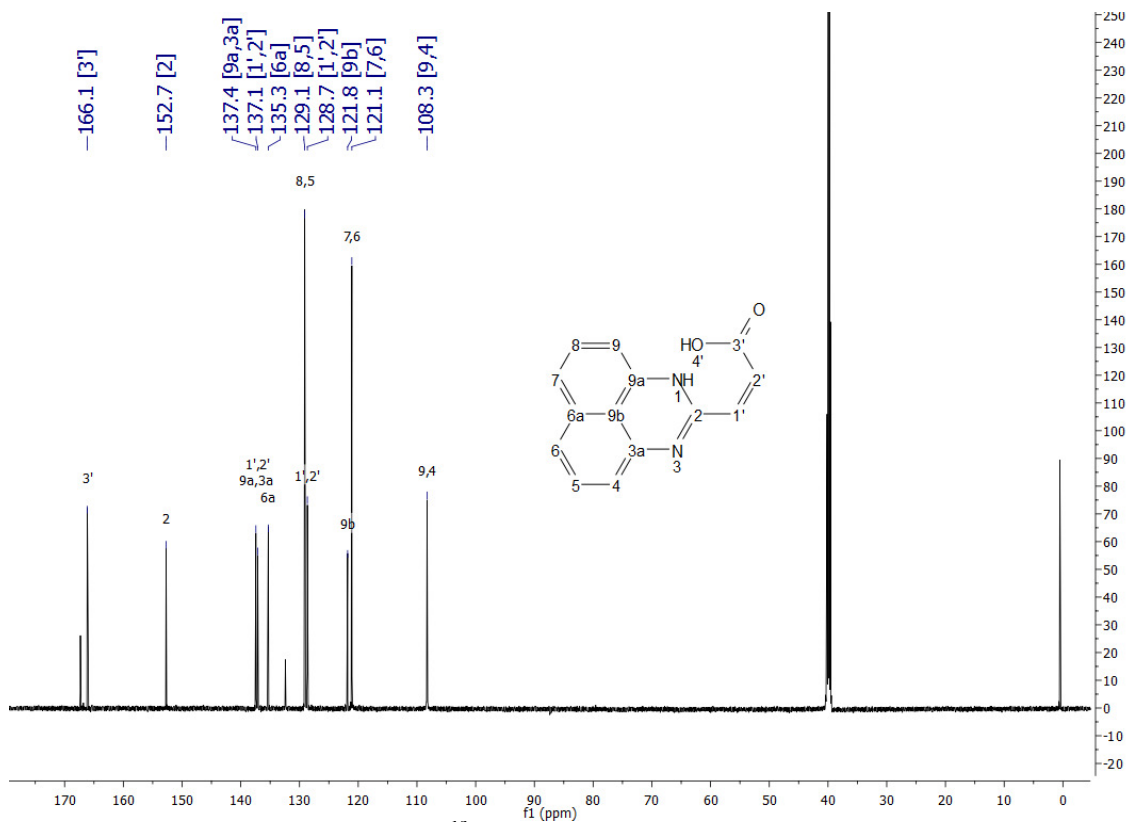


Figura 3.28. Espectro de RMN de ^{13}C (151 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) de la MPm sintetizada en CHCl_3 .

Display Report

Analysis Info

Sample Name MA
No de registro 110525-ext-01
Descripción
Archivo D:\Data\externas\im000001.d

Acquisition Date 25/05/2011 06:53:15 p.m.

Operator Carmen Marquez
Instrument esquire6000

Acquisition Parameter

Ion Source Type	ESI	Scan Begin	50 m/z	Alternating Ion Polarity	off
Mass Range Mode	Std/Normal	Skim 1	40.0 Volt	Scan End	1000 m/z
Capillary Exit	108.3 Volt	Averages	10 Spectra	Trap Drive	48.0
Accumulation Time	908 μ s			Auto MS/MS	off

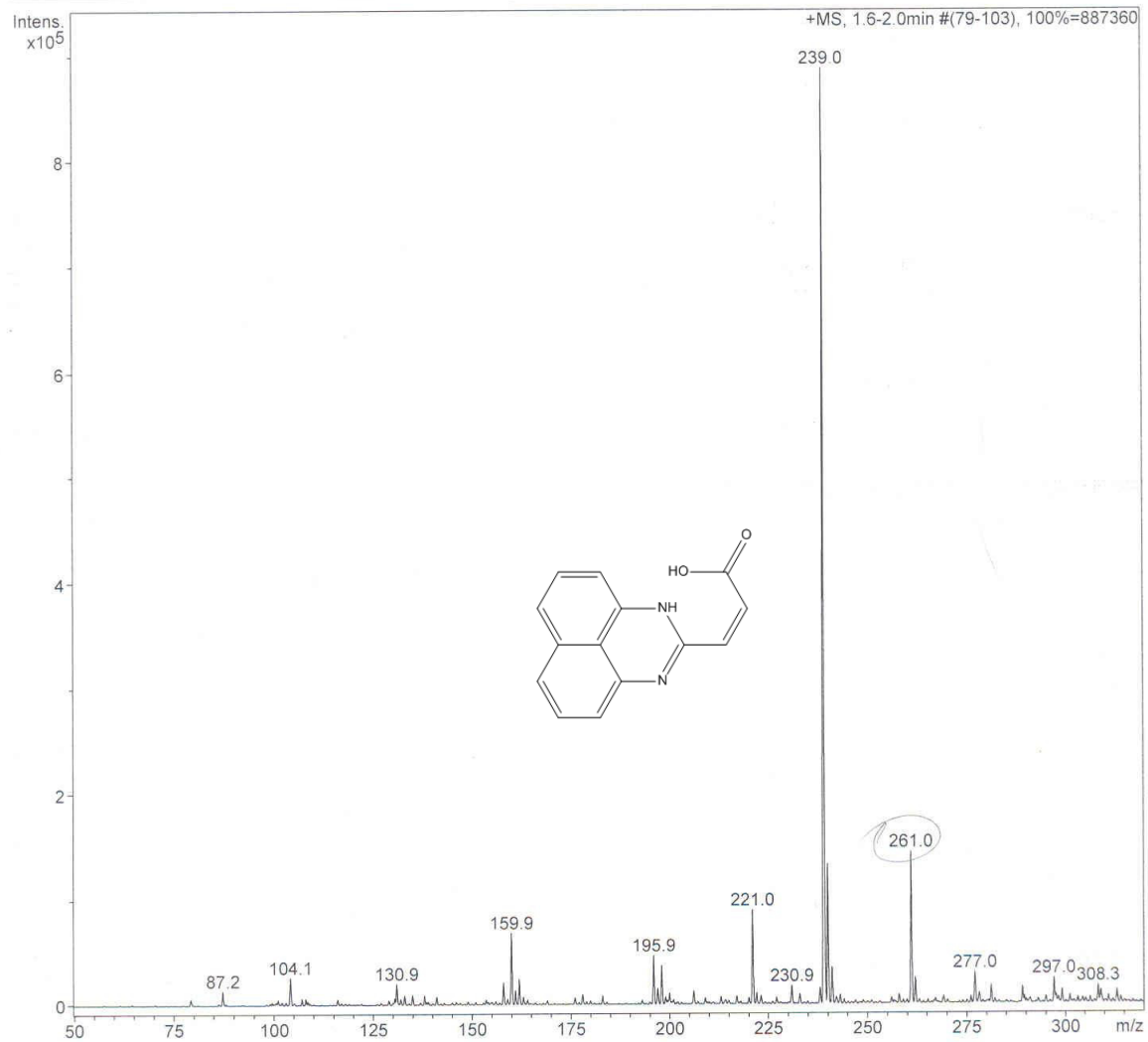


Figura 3.29. Espectro de MS (ESI⁺) de la MPM sintetizada en CHCl₃.

Sample: LACF_MA-TA_N2_Q5000IR
Size: 2.3690 mg
Method: Ramp

TGA

File: ...LACF_MA-TA_N2_Q5000IR(22-02-11).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 22-Feb-2011 15:58
Instrument: TGA Q5000 V3.13 Build 261

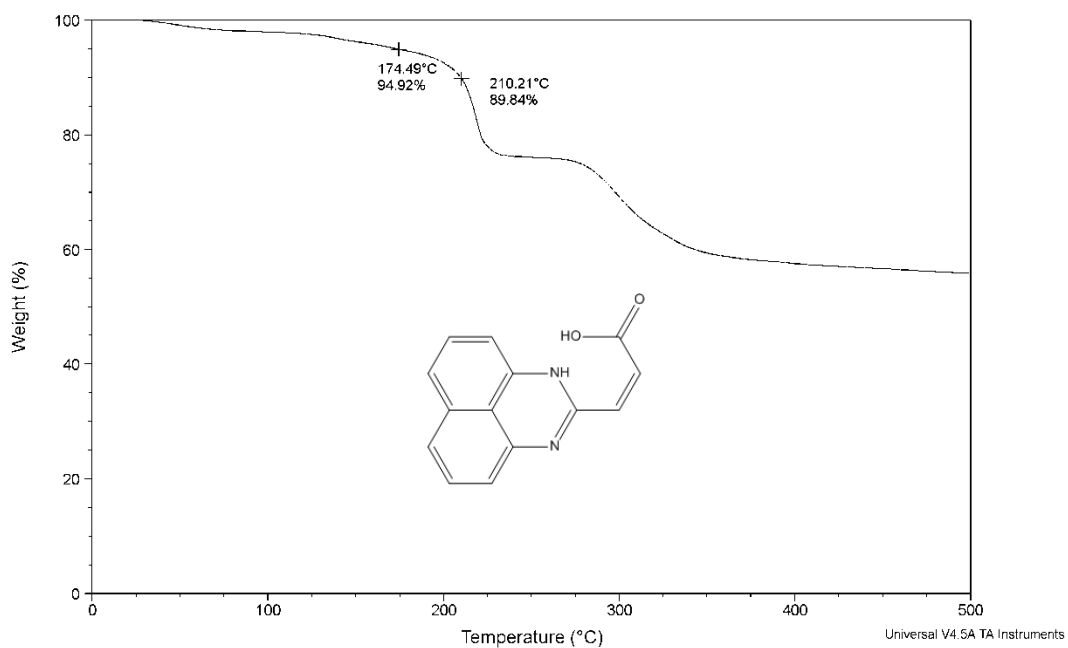


Figura 3.30. TGA de la MPm sintetizada en CHCl_3 .

Sample: LACF_MA-TA_N2_DSCQ100
Size: 1.8000 mg
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: ...LACF_MA-TA_N2_DSCQ100(02-03-11).001
Operator: E FREGOSO
Run Date: 02-Mar-2011 14:28
Instrument: DSC Q100 V9.9 Build 303

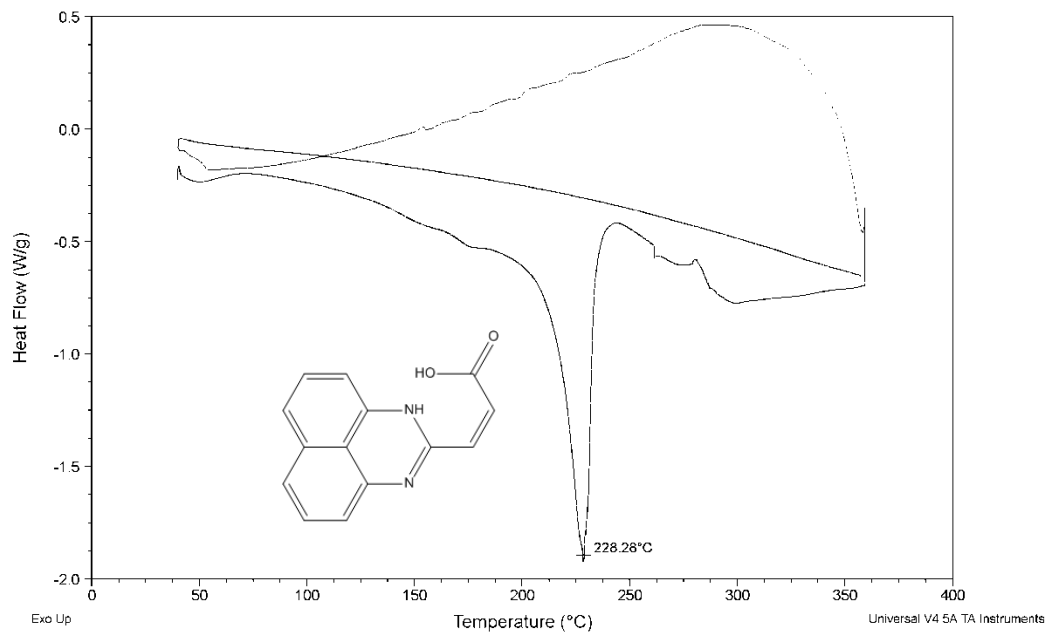


Figura 3.31. DSC de la MPm sintetizada en CHCl_3 .

3.3. Síntesis de los ácidos *N*-aril ámicos

Los anhídridos de diácidos carboxílicos (**Anh Ita**, **Anh Cta** y **Anh Ma**) reaccionan con anilina en CHCl_3 a temperatura ambiente utilizando dos relaciones molares de anhídrido:anilina 1:1 y 1:2. Los productos se caracterizan con FTIR-ATR y RMN de ^1H y de ^{13}C . La metodología detallada se describe a continuación.

3.3.1 Síntesis del ácido *N*-aril itaconámico

En un matraz bola de fondo plano se agregan 1.23 g (11 mmol) de **Anh Ita**, después 1 mL (11 mmol) o 2 ml (22 mmol) de anilina en CHCl_3 (10 mL) dependiendo de la relación molar. La mezcla de reacción se deja en agitación a temperatura ambiente sin alguna precaución especial por 2 h. El producto precipita del medio de reacción, después se filtra, se lava con EtOH y se seca al vacío hasta peso constante obteniéndose un producto de color blanco. El rendimiento de la reacción es del 98 %; FTIR-ATR: 3293 - 2620 ν (puente de hidrógeno intermolecular), 3248 ν (NH amida), 3041 ν (CH aromático), 1709 ν (C=O) del ácido, 1650 ν (C=O) (amida II), 1548 δ (N-H) (amida II), 1258 ν (C-N) (amida III) cm^{-1} ; RMN de ^1H (δ , ppm): 3.34 (s, 2H)(3), 5.73 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H)(2a), 6.17 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H)(2a), 7.01 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H)(9), 7.27 (t, $J = 8$ Hz, 2H)(8 y 10), 7.57 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H)(7 y 11), 9.97 (s, 1H)(5), 12.50 (s, 1H)(OH); RMN de ^{13}C (δ , ppm): 168.5 (quart)(4), 167.6 (quart)(1), 139.3 (quart)(6), 135.8 (quart)(2), 128.7 (tert)(8 y 10), 127.5 (sec)(2a), 123.0 (tert)(9), 119.0 (tert)(7 y 11), 39.6 (sec)(3).

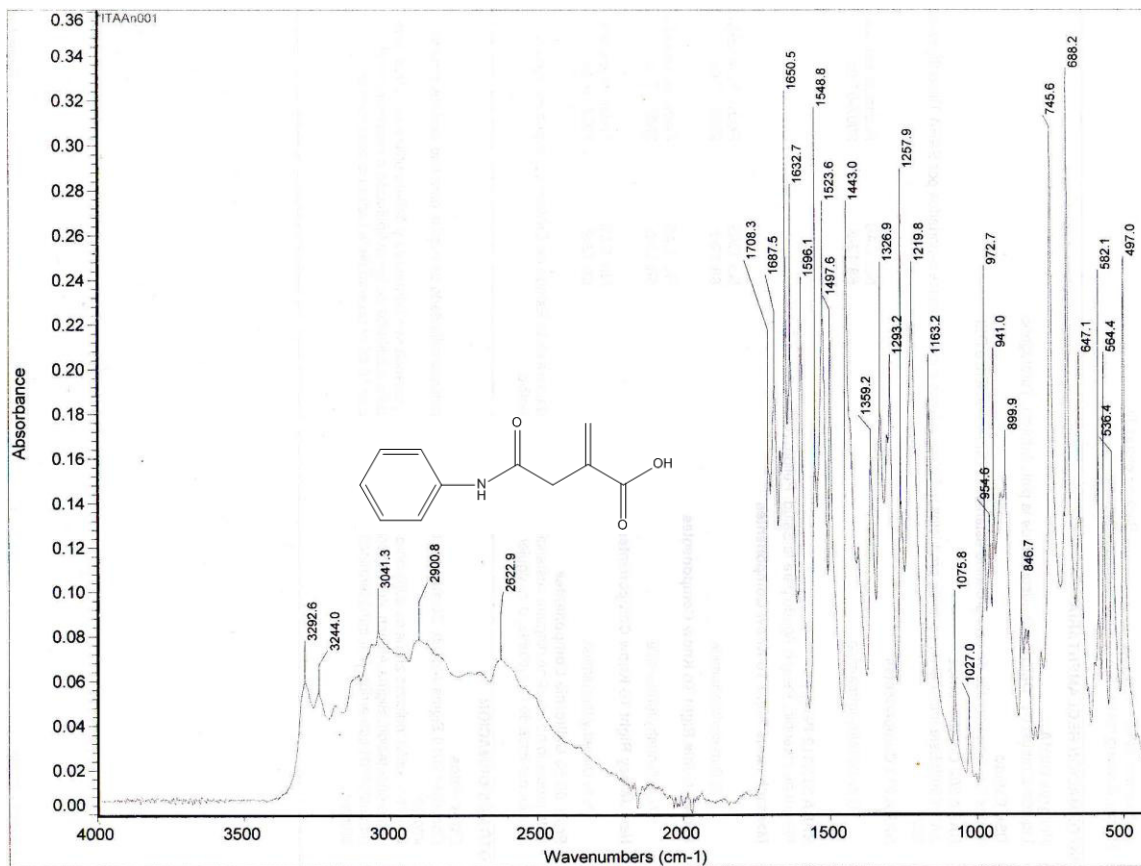


Figura 3.32. FTIR-ATR del ácido *N*-aril itaconámico.

UNAM, Instituto de Química (H. Ríos)
 SECTEC//Dra-LAlejandrova//CAgusto
 Clave: ITA2An01
 No. Registro: STA-1278
 Experimento: RMN-1H
 Solvente: DMSO-d₆
 BrukerAvance400MHz (H)
 25-10-2012

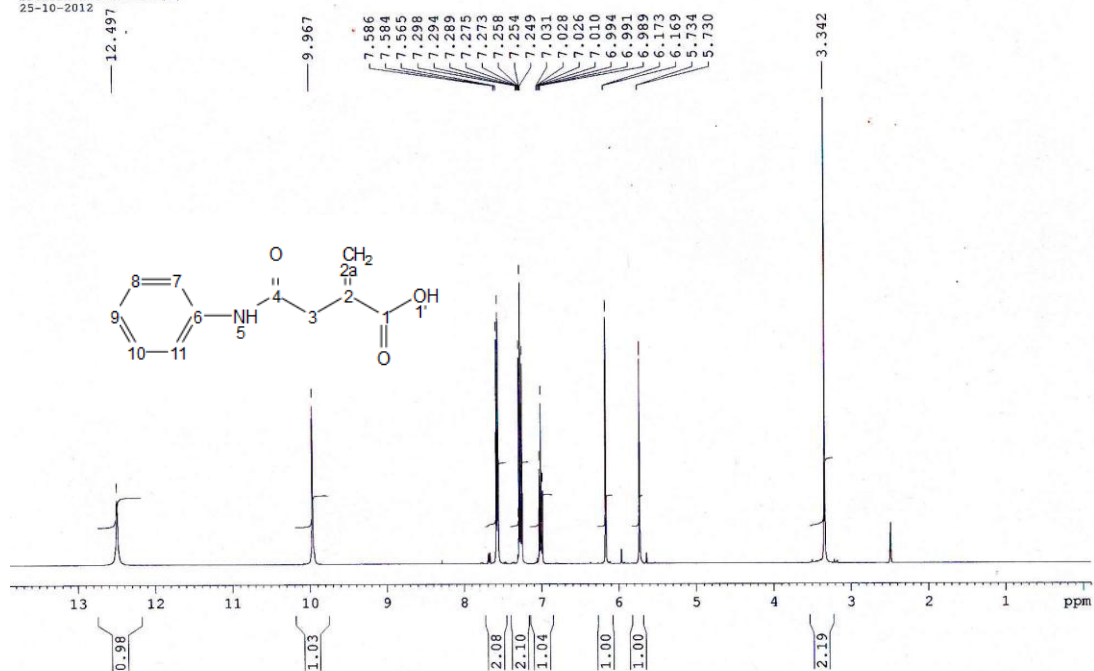


Figura 3.33. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) del ácido *N*-aril itaconámico.

UNAM. Instituto de Química (H. Ríos)
 SECTEC//Dra-LAlejandrová//CAgusto
 Clave: ITA2An01
 No. Registro: STA-1278
 Experimento: RMN-C13
 Solvente: DMSO-d6
 BrukerAvance-100.62MHz (H)
 25-10-2012

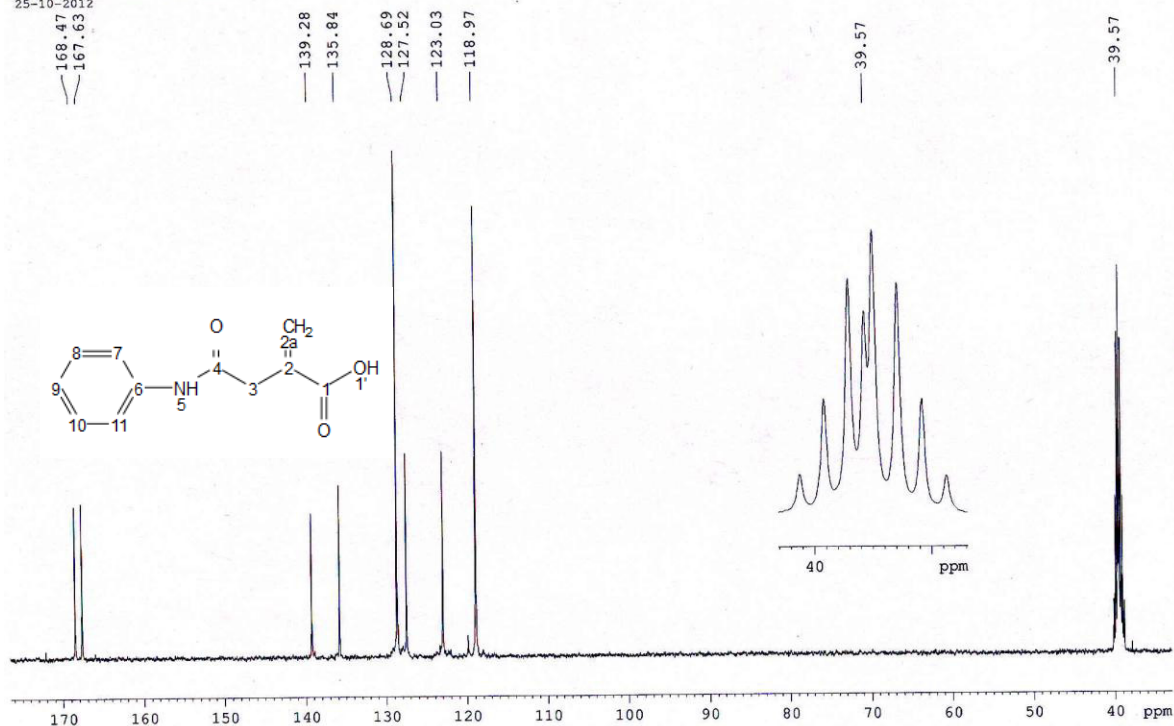


Figura 3.34. Espectro de RMN de ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) del ácido *N*-aril itaconámico.

3.3.2. Síntesis del ácido *N*-aril citraconámico

El procedimiento es el mismo que el de la sección anterior. Se pone de 0.98 mL (11mmol) de **Anh Cta** con las dos diferentes relaciones molares, donde se obtiene el mismo rendimiento del 97 % para las dos relaciones molares. FTIR-ATR: 3285 - 3000 $\nu(\text{OH})$ del ácido, 3121 $\nu(\text{NH amida})$, 1702 $\nu(\text{C=O})$ del ácido, 1634 $\nu(\text{C=O})$ (amida I), 1531 $\delta(\text{N-H})$ (amida II), 1253 $\nu(\text{C-N})$ (amida III) cm^{-1} ; RMN de ^1H (δ , ppm): 1.97 (d, $J = 0.8$ Hz, 3H)(2a), 6.10 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H)(3), 7.04 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H)(9), 7.29 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H)(8 y 10), 7.60 (d, $J = 8$ Hz, 2H)(7 y 11), 10.14 (s, 1H)(5), 12.84 (s, 1H)(OH); RMN de ^{13}C (δ , ppm): 170.2 (quart)(1), 162.7 (quart)(4), 142.6 (quart)(2), 138.9 (quart)(6), 128.8 (tert)(8 y 10), 123.5 (tert)(9), 123.3 (tert)(3), 119.3 (tert)(7 y 11), 20.5 (CH_3)(2a).

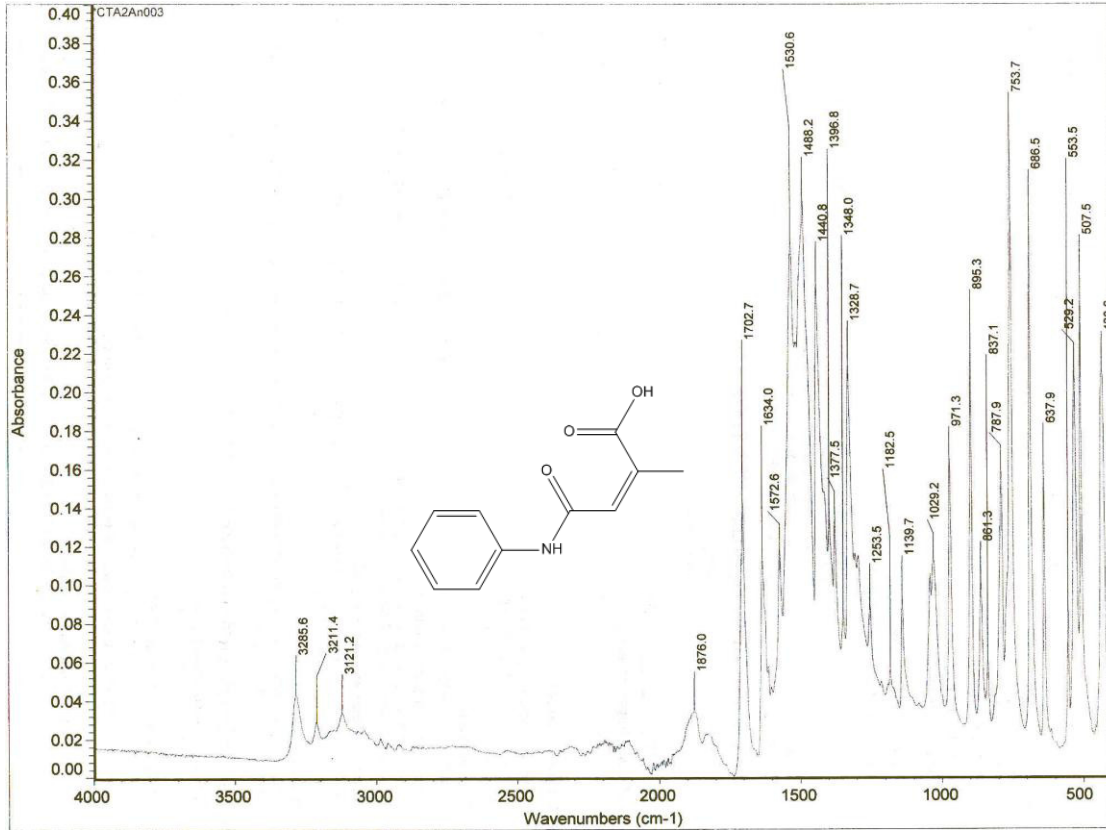


Figura 3.35. FTIR-ATR del ácido *N*-aril citraconámico.

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM/ E. Huerta
 Secretaría Técnica/ IIM
 Dra. Leticia A. Cesar A.
 Clave: CTA2An03
 Disolvente: DMSO-*d*₆
 Hidrogeno-1
 Bruker Avance III 400 MHz (H)
 7-11-12
 No. de Registro: STA-1279

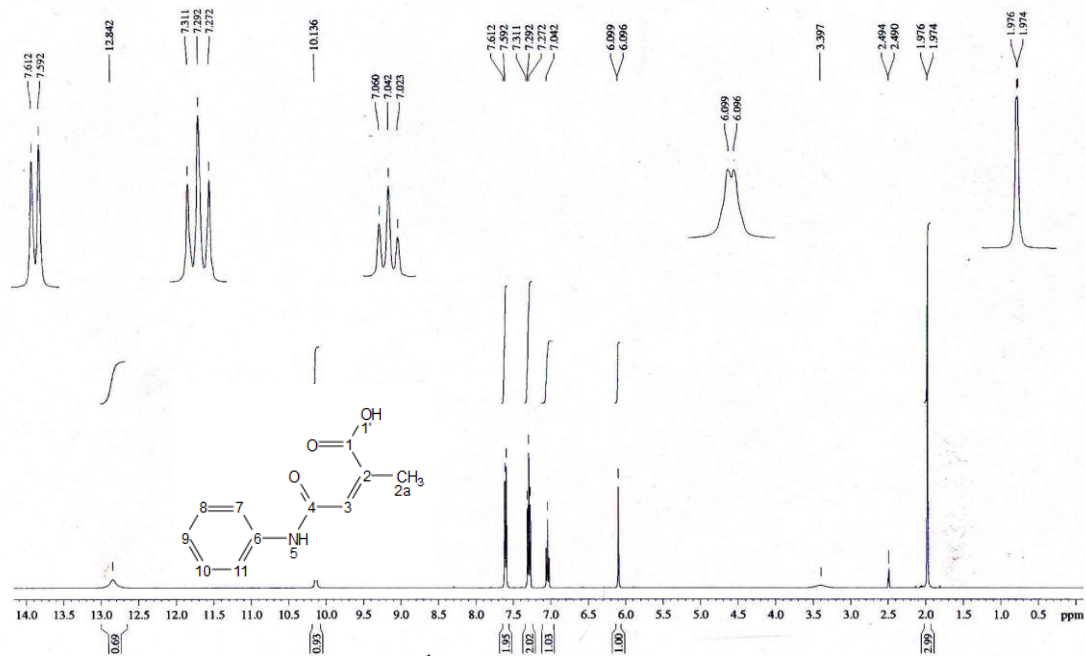


Figura 3.36. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) del ácido *N*-aril citraconámico.

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM/ E. Huerta
 Secretaria Técnica/ IIM
 Dra. Larissa A./ Cesar A.
 Clave: CTA2An03
 Disolvente: DMSO-d6
 Carbono-13
 Bruker Avance III 400 MHz (H)
 7-11-12
 No. de Registro: STA-1279

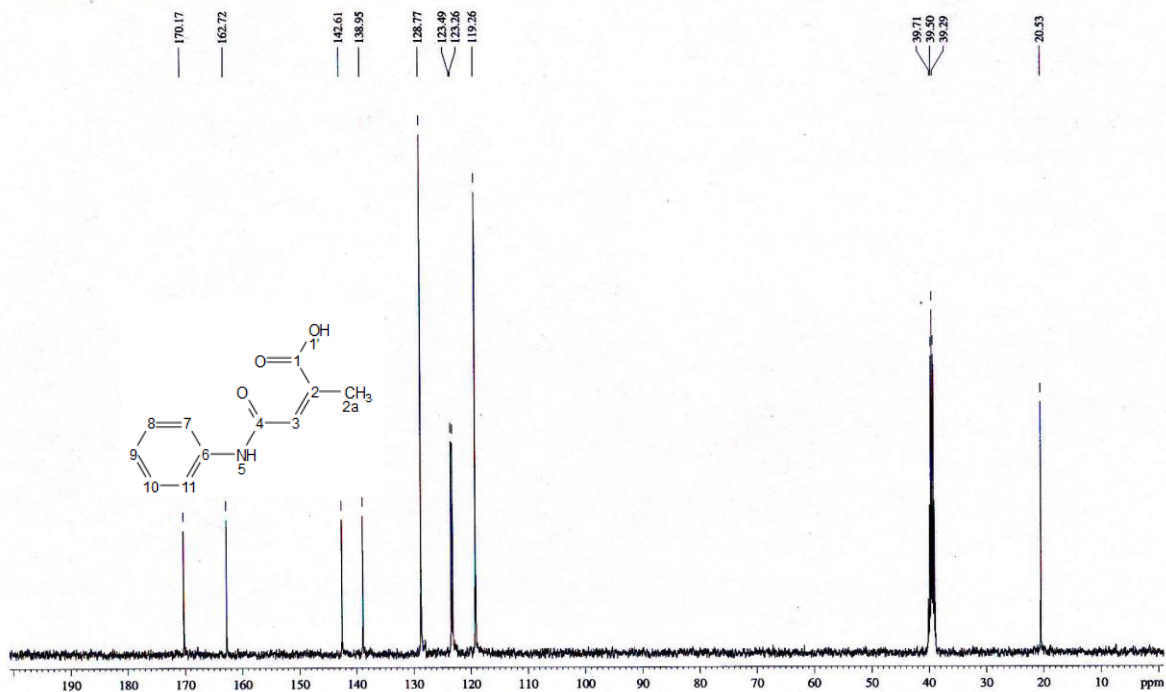


Figura 3.37. Espectro de RMN de ^{13}C (101 MHz, DMSO- d_6) del ácido *N*-aril citraconámico.

2.4.3 Síntesis del ácido *N*-aril maleámico

Se usa el mismo procedimiento de la sección 3.3.1. La cantidad de **Anh Ma** que se pone es de 1.08g (11mmol) con las dos diferentes relaciones molares, donde se obtiene el mismo rendimiento del 96%. FTIR-ATR: 3048 - 2200 (puente de hidrógeno intermolecular), 1694 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (amida I), 1537 $\delta(\text{N-H})$ (amida II), 1269 $\nu(\text{C-N})$ (amida III) cm^{-1} ; ^1H RMN (δ , ppm): 6.38 (sistema AB, $J = 12.5$ Hz, 2H)(2 y 3), 7.08 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H)(9), 7.32 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H)(8 y 10), 7.67 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H)(7 y 11), 10.39 (s, 1H)(5), 12.28 (s, 1H)(OH); ^{13}C RMN (δ , ppm): 166.9 (quart)(1), 163.3 (quart)(4), 138.6 (quart)(6), 131.8 (tert) y 130.5 (tert)(2 y 3), 128.9 (tert)(8 y 10), 124.0 (tert)(9), 119.6 (tert)(7 y 11).

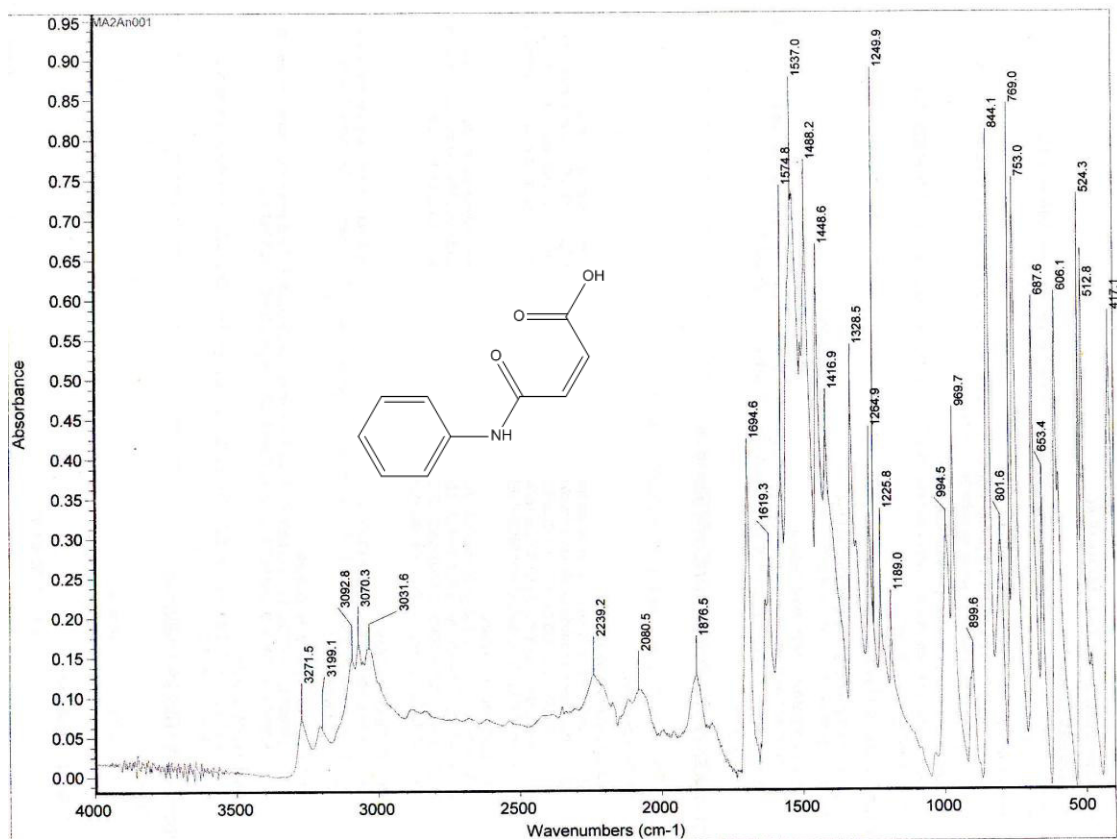


Figura 3.38. FTIR-ATR del ácido *N*-aril maleámico.

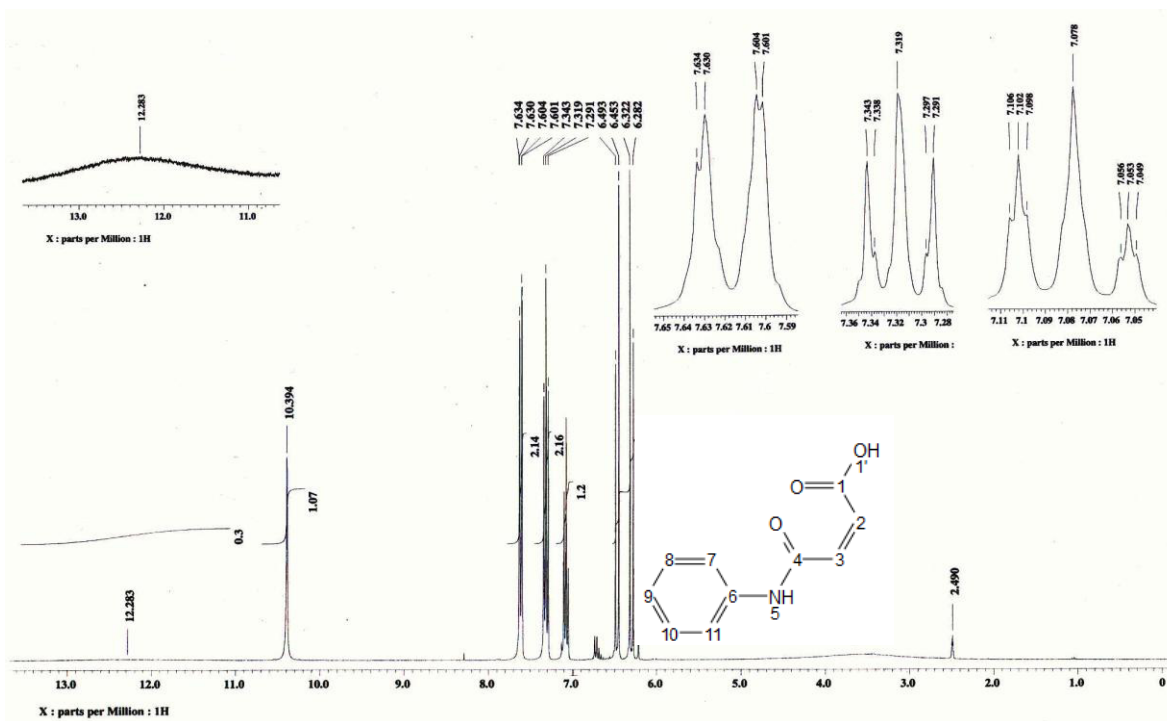


Figura 3.39. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) del ácido *N*-aril maleámico.

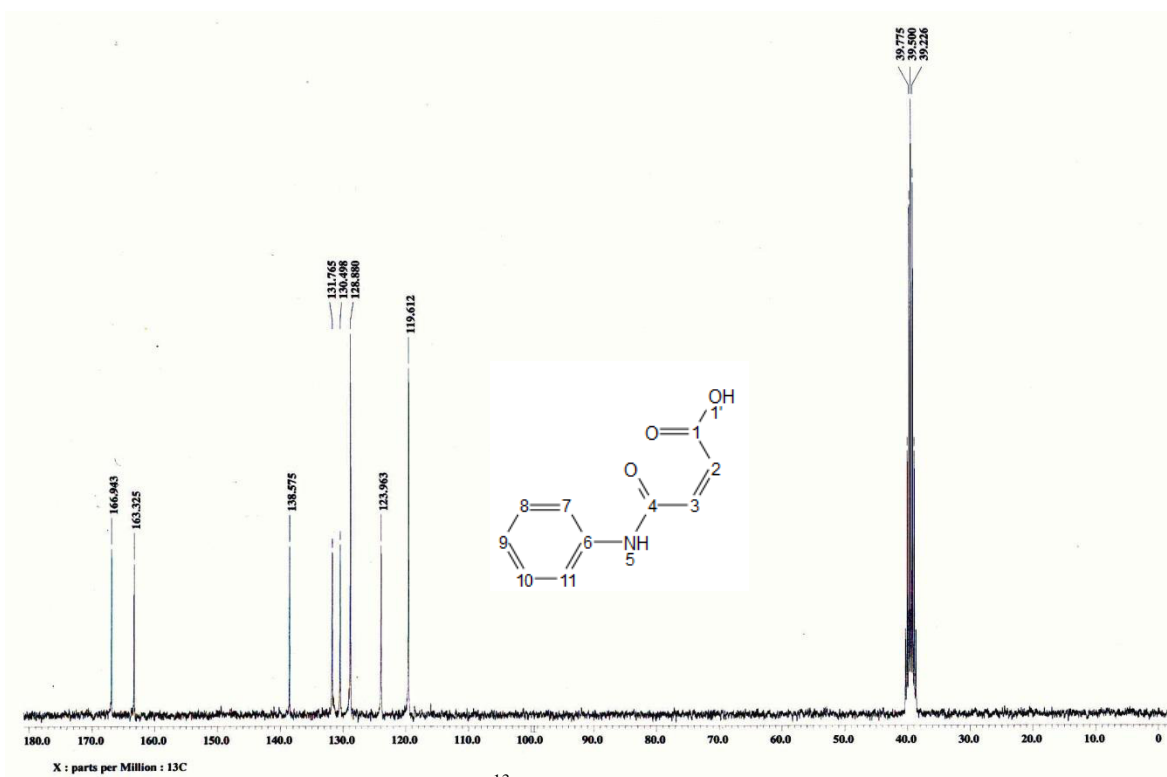


Figura 3.40. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) del ácido *N*-aril maleámico.

3.4. Metilación de las pirimidinas 2-substituidas

Las pirimidinas se alquilan en medio básico [49,50]. Realizamos la reacción de metilación de la **IPm** y de la **CPm-2** en DMF con yodometano, los detalles se muestran a continuación.

3.4.1. Metilación de la IPm

En un matraz bola se adiciona 1g (4mmol) de **IPm** en 25 mL de DMF y se pone en agitación; después se agregan 1.38g (10 mmol) de K_2CO_3 , al agregar la sal a la mezcla de reacción la pirimidina se disuelve y se pone en un baño a 0°C ; la mezcla de reacción tiene color rojo. Finalmente se agregan 0.62 mL (10 mmol) de CH_3I . La mezcla de reacción se deja en agitación por 3 h sin alguna precaución especial. Al término de las 3 h la reacción cambia de color y se pone morada. Se hace una filtración simple para retirar la materia prima que no reacciona. Al producto disuelto en DMF se le hacen extracciones en un embudo de separación, se lava con una salmuera para retirar la DMF y se recupera la fase inorgánica.

Después a la parte acuosa se le realizan extracciones con acetato de etilo y se recupera la fase orgánica, esto se repite tres veces. La fase orgánica se concentra en el rotavapor y después se aíslan los diferentes productos con una columna de sílica, usando como eluyente una mezcla de hexano:acetato de etilo en un inicio 80:20 pero conforme se van separando las fracciones se va aumentando la polaridad hasta tener puro acetato de etilo y por último metanol. El producto de interés, la itaconoperimidina dimetilada, se caracteriza por RMN de ^1H (δ , ppm): 3.11 (s, 3H) (1a), 3.64 (s, 2H) (1'), 3.83 (s, 3H) (5'), 5.79 (s, $J = 1.6, 1.1$ Hz, 1H) (2a'), 6.20 (dd, $J = 6.2, 2.3$ Hz, 1H) (9), 6.37 (d, $J = 0.6$ Hz, 1H) (2a'), 6.86 (dd, $J = 7.3, 1.1$ Hz, 1H) (4), 7.17 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H) (7), 7.19 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H) (8), 7.21 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H) (5), 7.33 - 7.29 (m, 1H) (6); RMN de ^{13}C (δ , ppm) 166.8(quad)(3'), 154.4(quad)(2), 142.8(quad)(3a), 139.9(quad)(9a), 135.3(quad)(2'), 135.0(quad)(6a), 128.7(sec)(6), 127.4(sec)(7), 126.3(sec)(2a'), 122.0(quad)(9b), 119.9(sec)(5), 119.2(sec)(8), 114.9(sec)(4), 100.8(sec)(9), 52.2(CH_3)(5'), 37.9(CH_2)(1'), 33.8(CH_3)(1a).

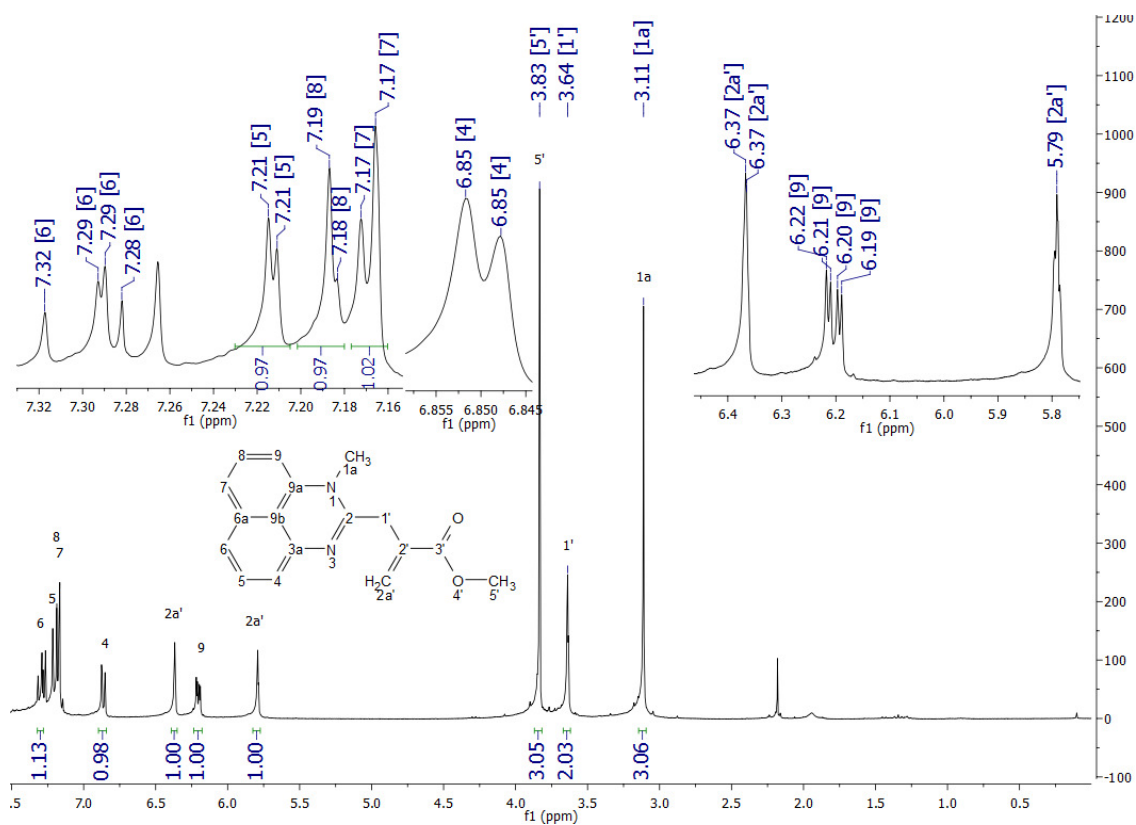


Figura 3.41. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, Cloroformo- d) de la itaconoperimidina dimetilada.

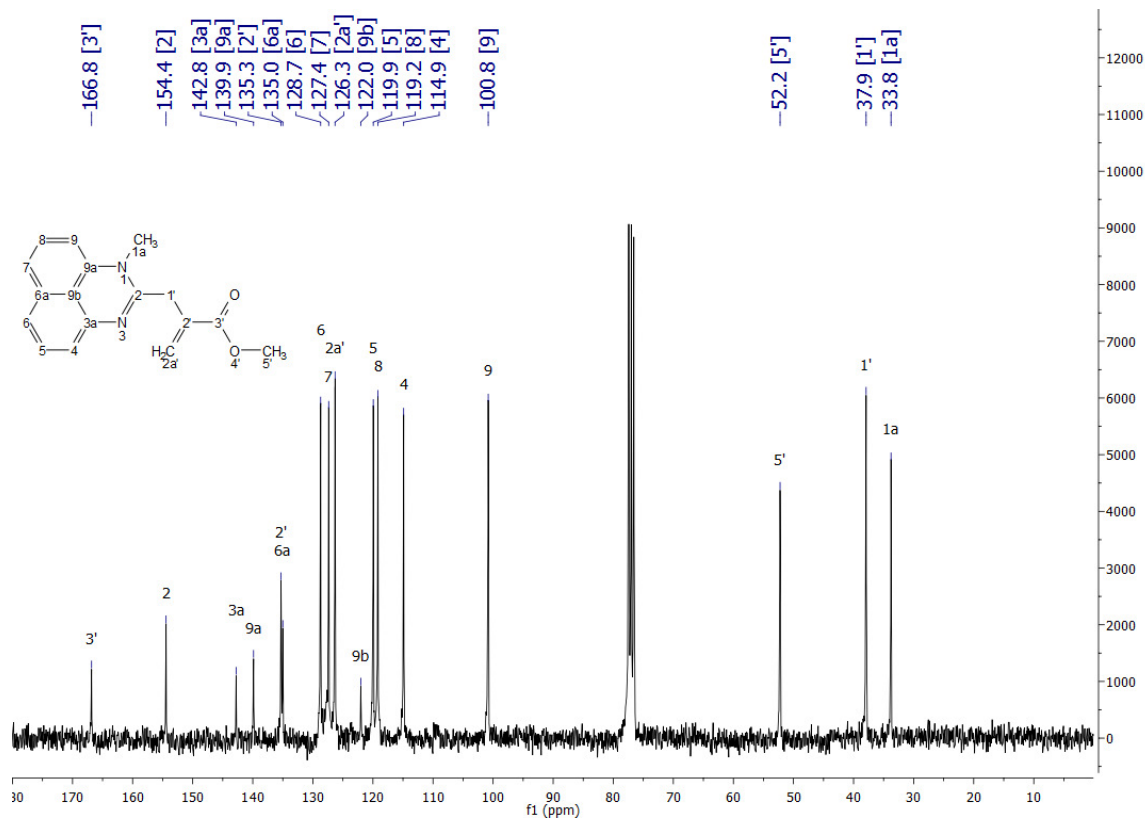


Figura 3.42. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, Cloroformo-*d*) de la itaconoperimidina dimetilada.

3.4.2. Metilación de la CPm-2

Se metila la **CPm-2** con la misma metodología descrita en la sección anterior, sólo que ahora se usa la **CPm-2** en lugar de la **IPm**. Al término de las 3 h la reacción es de color rojo transparente, por lo que no se tiene que filtrar. Después de las extracciones se concentra en el rotavapor. El producto obtenido es la **CP-2** y se caracteriza por RMN de ^1H (δ , ppm) 2.26 (d, $J = 1.6$ Hz, 3H), 6.96 (s, 1H), 7.53-7.42 (m, 4H), 7.60 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 8.28 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H).

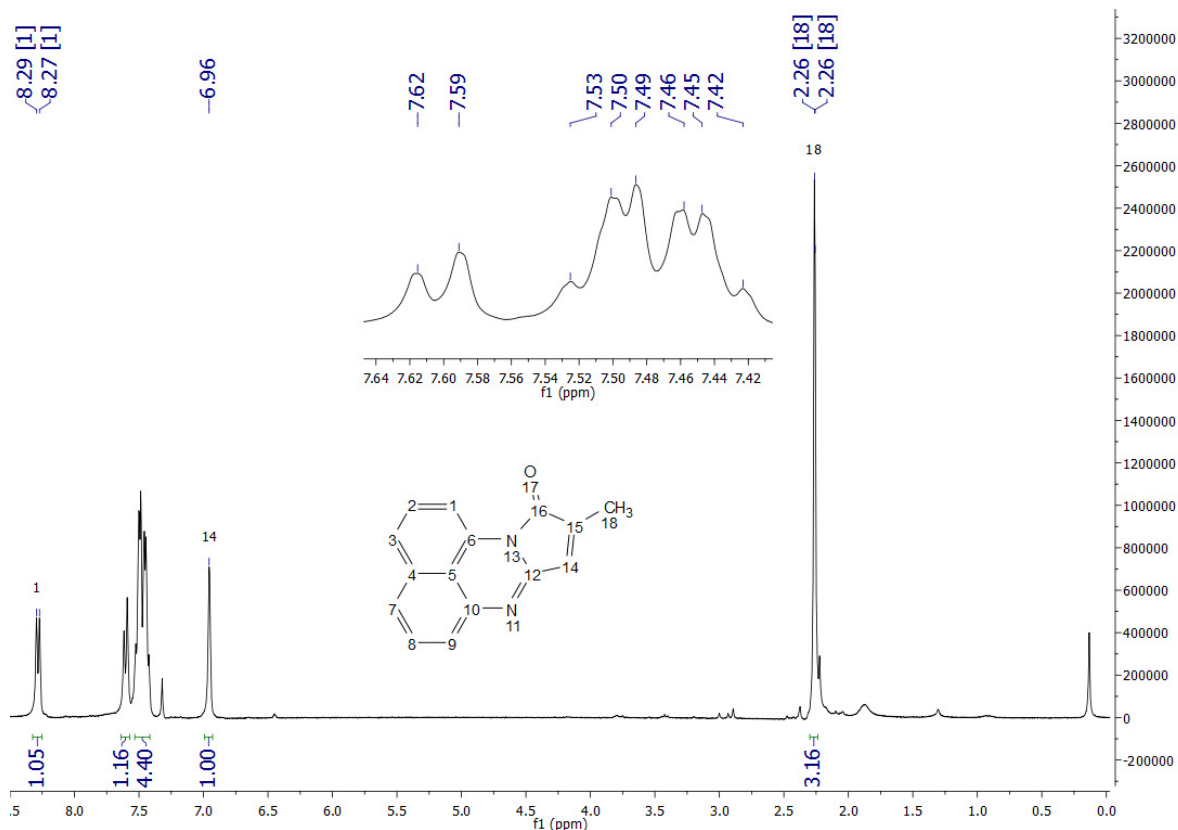


Figura 3.43. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, Cloroformo-*d*) de la CP-2.

3.5. Síntesis de perinonas

3.5.1. Síntesis de la itacoperinona (IP)

En un matraz bola se agregan 240 mL de THF (HPLC) y luego se adiciona la **IPm** (0.9364g, 4mmol), la mezcla de reacción se pone en agitación; después se añade el acetato de sodio (0.263g, 3.2 mmol) y se forma una mezcla heterogénea de color naranja. Finalmente se vierte el anhídrido acético (4.8 mL, 50.8 mmol) y se deja en agitación por 6 h a temperatura ambiente. Al término de las 6 h la mezcla de reacción es homogénea de color naranja, se filtra para retirar la materia prima que no reacciona. La parte soluble en THF de la mezcla de reacción se neutraliza en una solución de bicarbonato de sodio (preparada con agua desionizada) hasta un pH de 7, precipita un producto de color naranja y se lava con agua desionizada tres veces, después se filtra en vacío hasta peso constante. El rendimiento es del 92 %; p. f. $\approx 145^\circ\text{C}$ (la endoterma se traslapa con la exoterma de isomerización); FTIR-ATR:

3090 $\nu(\text{CH})$ del $=\text{CH}_2$, 3052 $\nu(\text{CH})$ del sistema aromático, 2984 $\nu(\text{CH})$ del metileno, de 1645 $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la amida terciaria, 1584 $\nu(\text{C}=\text{C})$ del sistema aromático, 825 $\delta(\text{C}-\text{H})$ del $=\text{CH}_2$, 770 $\delta(\text{C}-\text{H})$ sistema aromático ortosustituído cm^{-1} ; RMN de ^1H (δ , ppm): 3.55 (t, $J = 2.5$ Hz, 2H)(8), 5.70 (t, $J = 2.3$ Hz, 1H)(9a), 6.39 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H)(9a), 7.04 (dd, $J = 7.1, 1.2$ Hz, 1H)(6), 7.32 (td, $J = 8.1, 2.3$ Hz, 2H)(2 y 5), 7.36 (dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, 1H)(4), 7.44 (dd, $J = 8.4, 1.0$ Hz, 1H)(3), 8.31 (dd, $J = 7.7, 1.0$ Hz, 1H)(1); RMN de ^{13}C (δ , ppm): 166.1 (quart)(10), 153.5 (quart)(7a), 139.4 (quart)(6a), 134.2 (quart)(3a), 133.1 (quart)(9), 131.8 (quart)(11a), 128.1 (tert)(5), 127.3 (tert)(2), 123.9 (tert)(3), 123.6 (tert)(4), 120.9 (sec)(9a), 119.8 (quart)(3a'), 118.8 (tert)(6), 109.8 (tert)(1), 31.1 (sec)(8); MSAR (DART) calcd. para $[\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}]$ 235.08714 y encontrada 235.08703; perdida del 5% peso a 228°C y del 10% peso a 255°C.

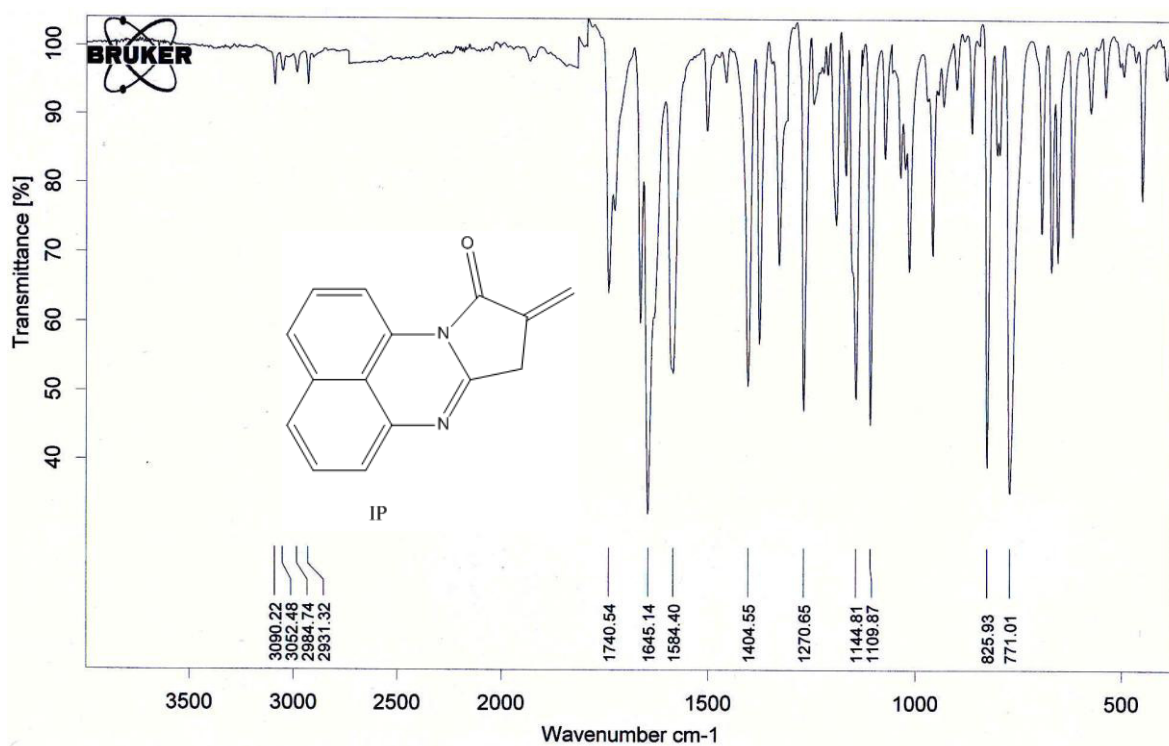


Figura 3.44. FTIR-ATR de la IP.

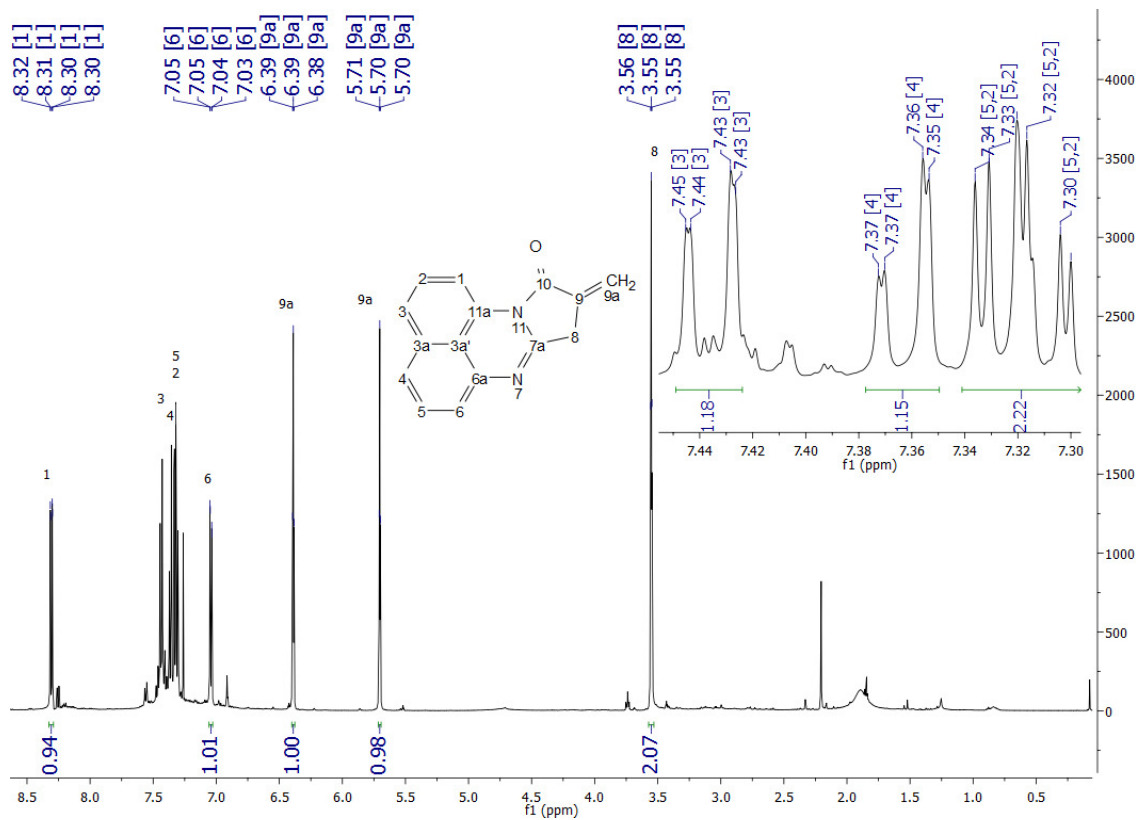


Figura 3.45. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, Cloroformo-*d*) de la IP.

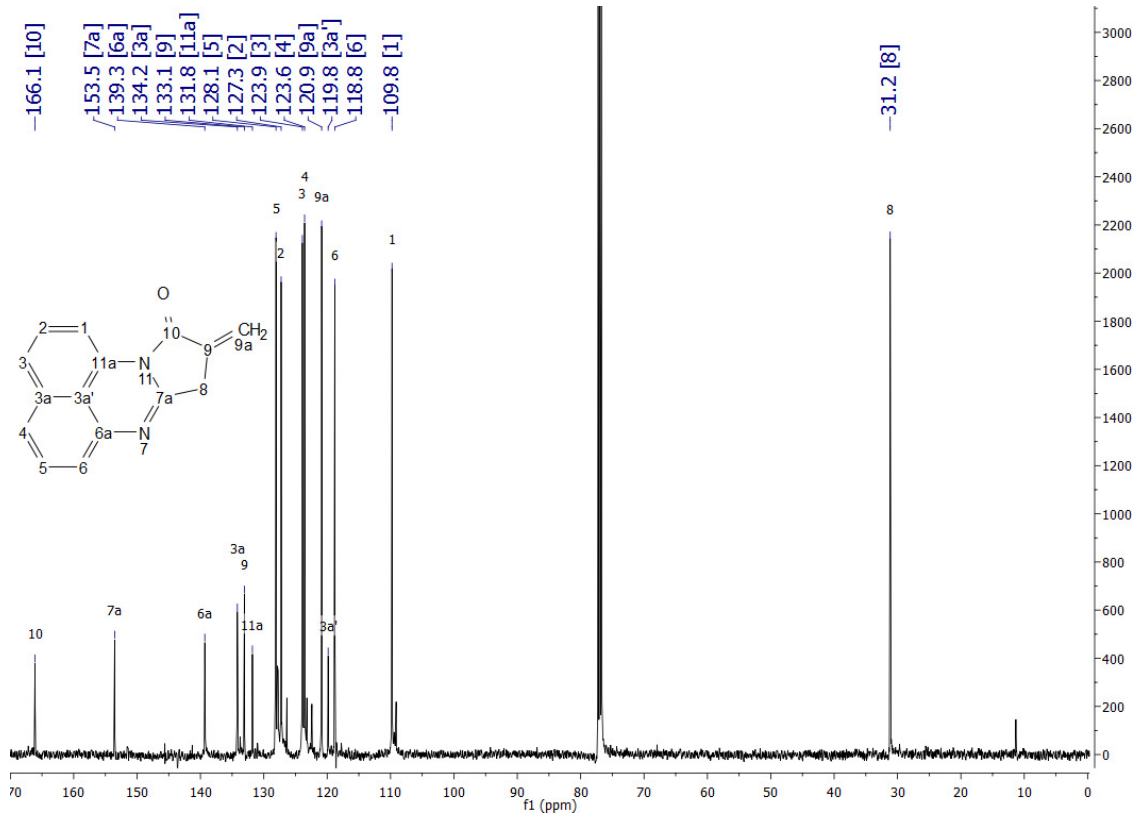
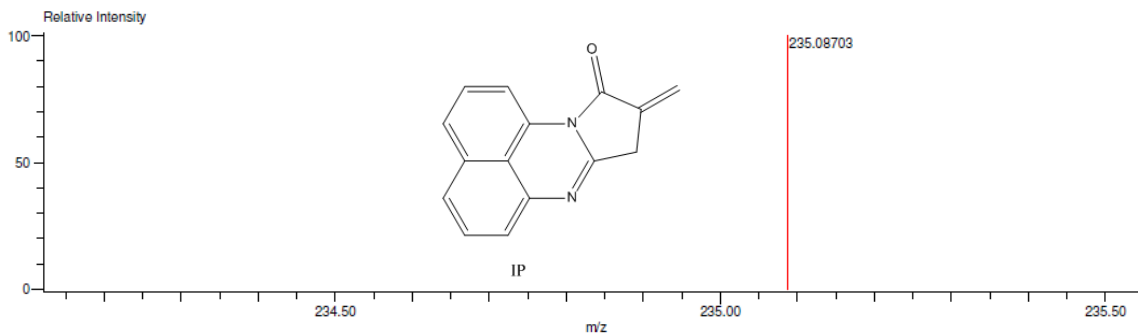


Figura 3.46. Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz, Cloroformo-*d*) de la IP.

Data:360 STA-1940 ITAP
 Sample Name:Dr Alexandrova Larissa
 Description:
 Ionization Mode:ESI+
 History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[5.0%];Correct Base[5.0%];Average(MS[1]) 0.1...

Acquired:4/17/2015 10:19:41 AM
 Operator:AccuTOF
 Mass Calibration data:Cal_Peg_600
 Created:4/17/2015 4:00:40 PM
 Created by:AccuTOF

Charge number:1
 Element:¹²C:0 .. 57, ¹H:0 .. 120, ¹⁴N:0 .. 5, ¹⁶O:0 .. 5
 Tolerance:3.00(mmu)
 Unsaturation Number:0.0 .. 30.0 (Fraction:.5)



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Possible Formula	Unsaturation Number
235.08703	16792.97	235.08714	-0.11	¹² C ₁₅ ¹ H ₁₁ ¹⁴ N ₂ ¹⁶ O ₁	11.5

Figura 3.47. Espectro de MSAR (DART⁺) de la IP.

Sample: ITAP seco TGA 10 N2 27ABR15
 Size: 6.1790 mg

TGA

File: C:\...IP\IP seco TGA 10 N2 27ABR15.001
 Operator: D.Cabrero
 Run Date: 27-Apr-2015 17:55
 Instrument: TGA Q5000 V3.15 Build 263

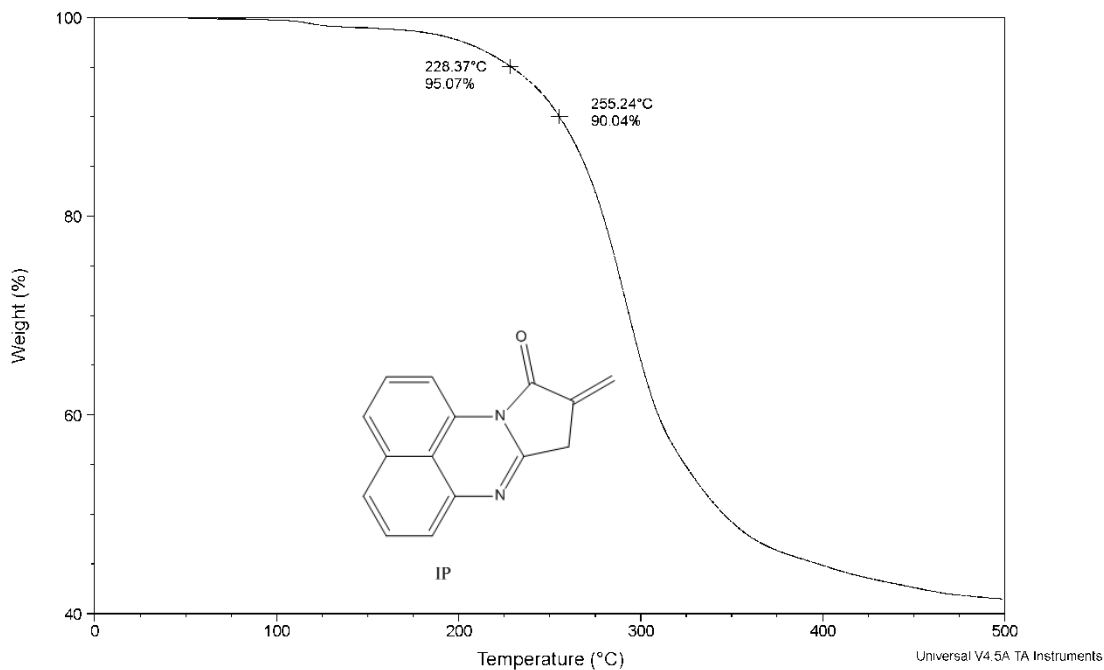


Figura 3.48. TGA de la IP.

Sample: ITAP DSC10 28ABR15
Size: 2.0200 mg
Method: Cell constant calibration
Comment: ITAP SECO

DSC

File: C:\... \IP\IP seco DSC10 28ABR15.001
Operator: D. Cabrero
Run Date: 28-Apr-2015 17:20
Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122

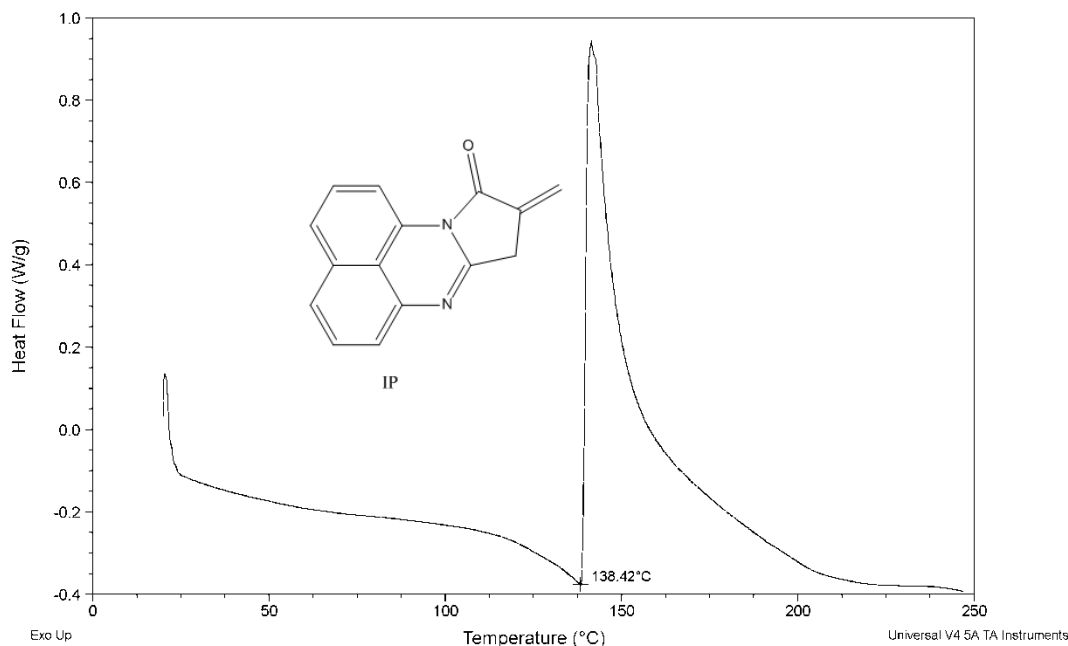


Figura 3.49. DSC de la IP.

3.5.2. Síntesis de las citrocoperinonas (CPs: CP-2 y CP-1)

3.5.2.1. Síntesis de las CPs por el método de una etapa

La síntesis se realiza de acuerdo a lo reportado en la literatura [35]. Se tiene un rendimiento del 91%, con una distribución de 0.59 de **CP-1** y 0.41 de **CP-2** a partir de **Anh Cta**, y de 0.5 para **CP-1** y **CP-2** a partir de **Anh Ita**. Los productos se corroboran por medio de la RMN de ^1H (δ , ppm), para **CP-1** : 2.35 (d, $J = 1.6$ Hz, 3H)(CH₃), 6.44 (1H)(9), 7.44 (4H), 7.57 (1H), 8.25 (dd, $J = 6.6, 2.2$ Hz, 1H) y para **CP-2**: 2.22 (d, $J = 1.6$ Hz, 3H)(CH₃), 6.95 (1H)(8), 7.45 (m, 4H), 7.59 (dd, 1H), 8.30 (dd, $J = 6.6, 2.0$ Hz, 1H).

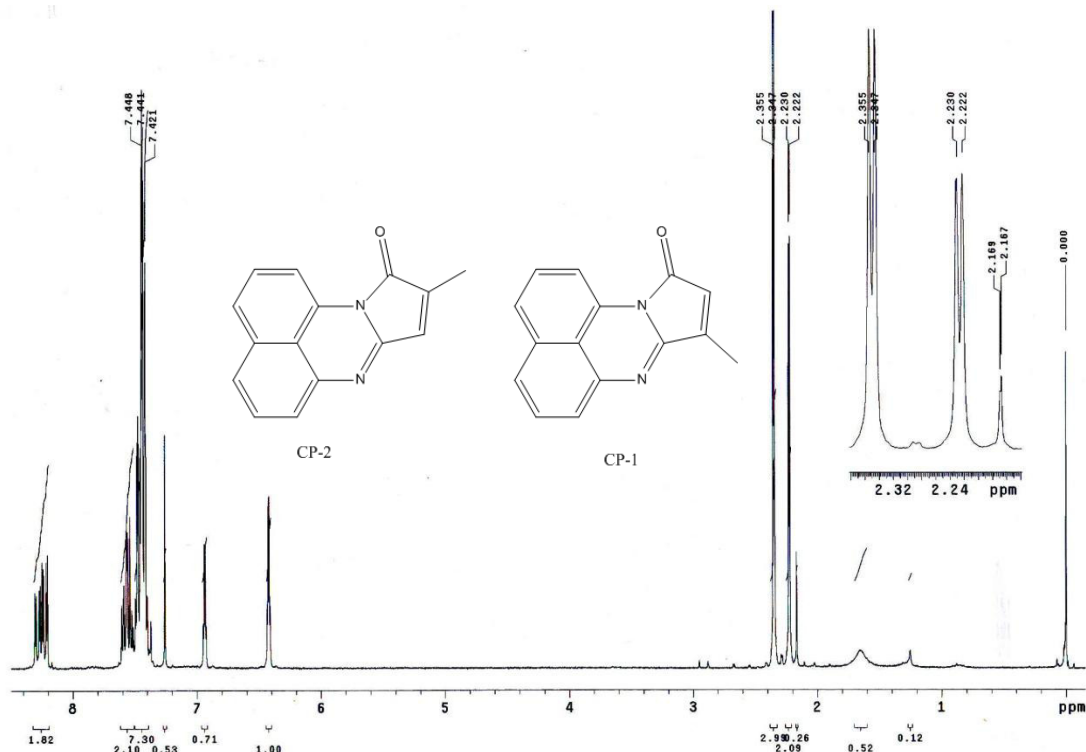


Figura 3.50. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, Cloroformo- d) de las CPs sintetizadas en una etapa a partir de Anh Cta.

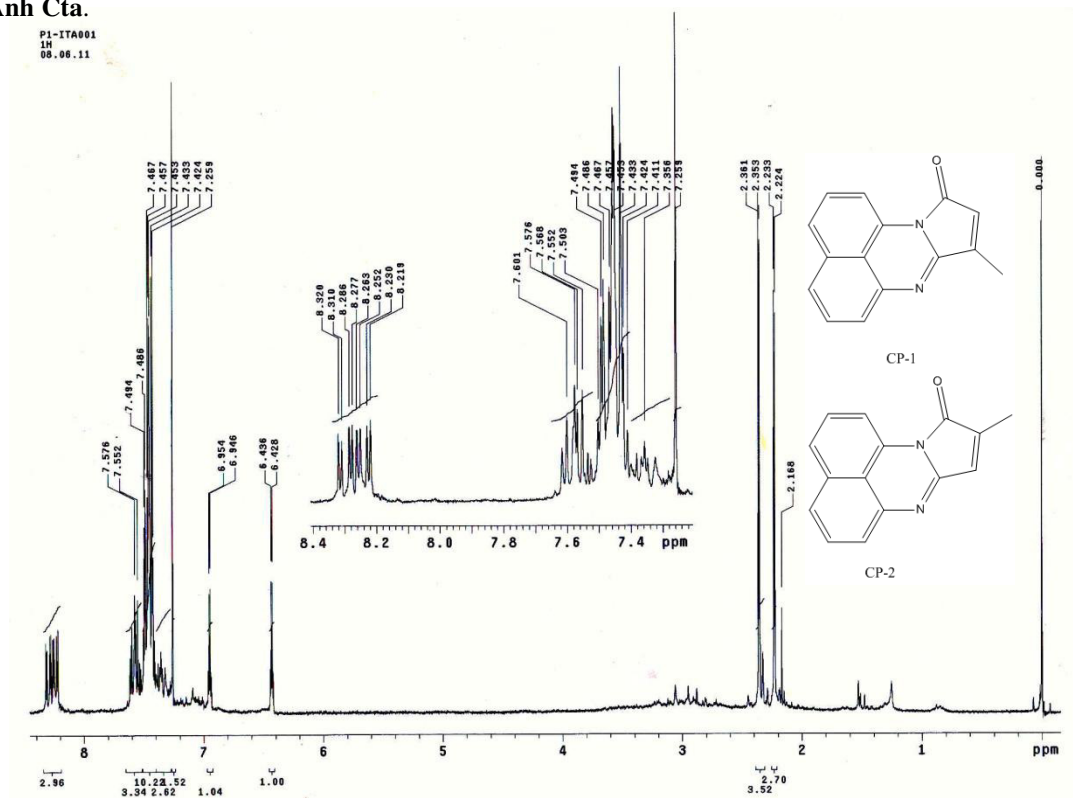


Figura 3.51. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, Cloroformo- d) de las CPs sintetizadas en una etapa a partir de Anh Ita.

3.5.2.2. Síntesis de las CPs por el método de dos etapas

La síntesis se realiza de acuerdo a lo reportado en la literatura [35]. Se tiene un rendimiento del 92 % con una distribución del 0.57 de **CP-1** y 0.43 de **CP-2** partiendo de las **CPms**. Los productos se corroboran con la RMN de ^1H (δ , ppm), para **CP-1**: 2.34-2.35 (m, 3H)(CH₃), 6.43-6.41 (m, 1H)(9), 7.44 (m, 4H), 7.56 (m, 1H), 8.23 (dd, $J = 6.6, 2.2$ Hz, 1H) y para **CP-2**: 2.22 (m, 3H)(CH₃), 6.95-6.92 (m, 1H)(8), 7.43 (m, 4H), 7.59 (m, 1H), 8.28 (dd, $J = 6.6, 2.0$ Hz, 1H).

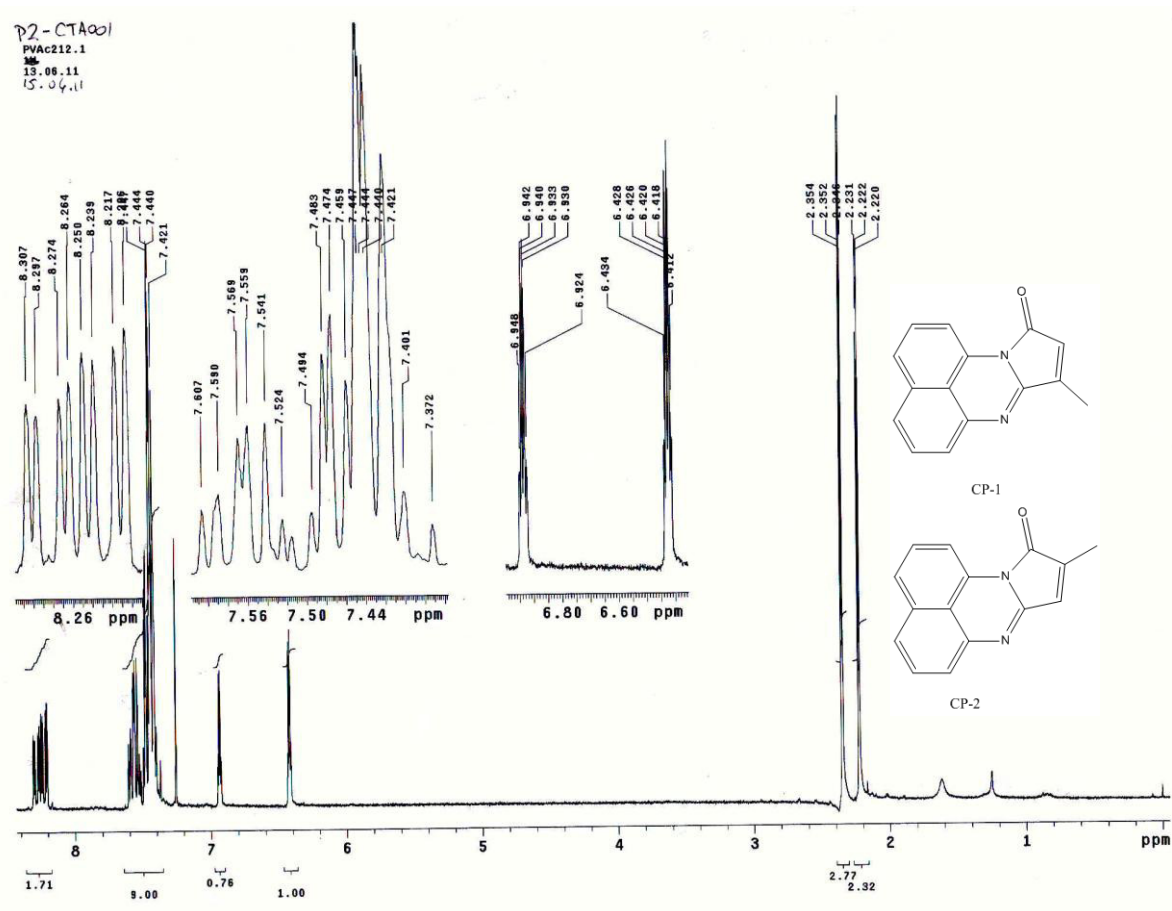


Figura 3.52. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, Cloroformo-*d*) de las CPs sintetizadas en dos etapas a partir de CPms.

3.5.2.3. Síntesis de la CP-2 por el método de dos etapas

La síntesis se realiza de acuerdo a lo reportado en la literatura [35]. Se tiene un rendimiento del 92 % al partir de la **CPm-2**. El producto se recristaliza de etanol acuoso y se corrobora por medio de la RMN de ^1H (δ , ppm): 2.22 (d, $J = 1.7$ Hz, 3H), 6.90-7.04 (m, 1H), 7.46 (dddd, $J = 12.0, 7.5, 5.9, 2.8$ Hz, 4H), 7.58 (dd, $J = 7.6, 1.8$ Hz, 1H), 8.28 (dd, $J = 7.2, 1.6$ Hz, 1H).

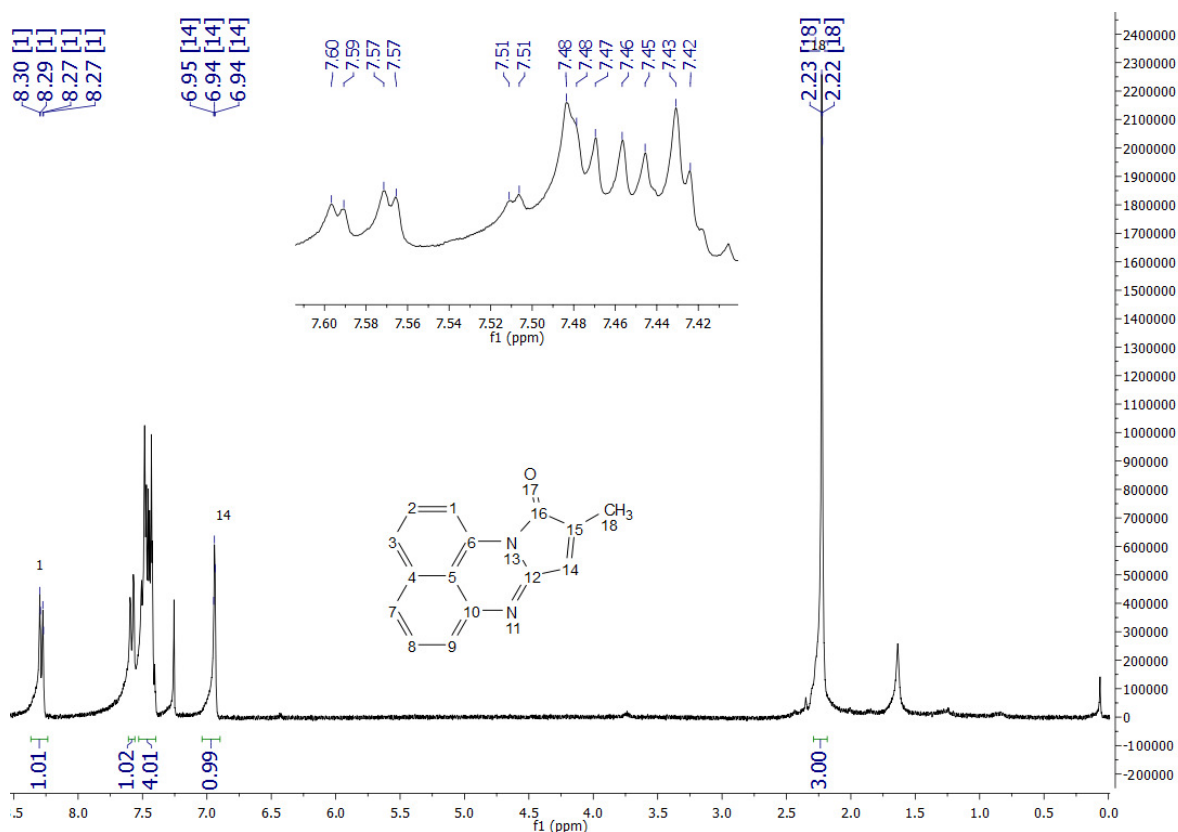


Figura 3.53. Espectro de ^1H RMN (300 MHz, Cloroforno-*d*) de la CP-2 sintetizada en dos etapas a partir de CPm-2.

3.5.2.4. Síntesis de la CP-1 por el método de dos etapas

La síntesis se realizo de acuerdo a lo reportado en la literatura [35]. Se tiene un rendimiento del 92 % al partir de la **CPm-1**. El producto se recristaliza de etanol acuoso y se corrobora por medio de la RMN de ^1H (δ , ppm): 2.33 (dd, $J = 1.6, 0.6$ Hz, 3H), 6.40 (qd, $J = 1.6, 0.6$ Hz, 1H), 7.46 - 7.36 (m, 4H), 7.54 (dd, $J = 6.7, 2.7$ Hz, 1H), 8.19 (dd, $J = 7.0, 1.7$ Hz, 1H).

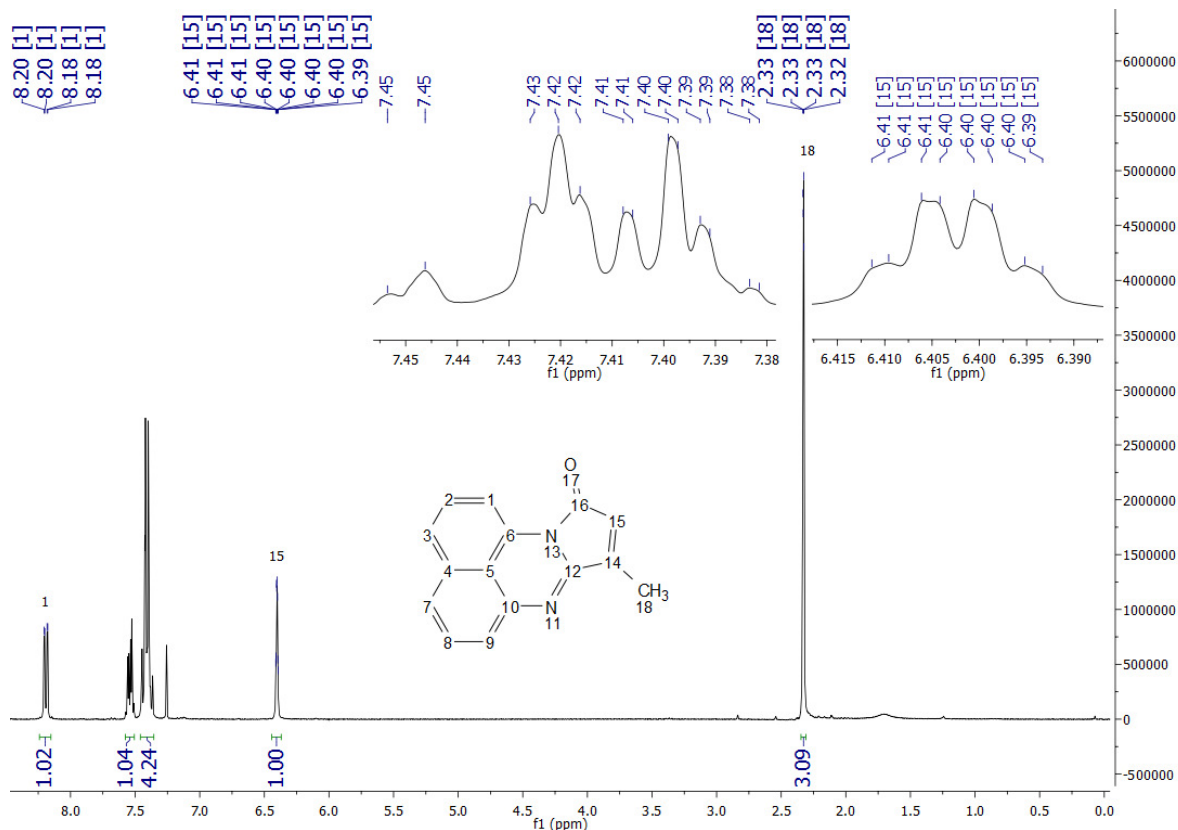


Figura 3.54. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, Cloroformo-*d*) de la CP-1 sintetizada en dos etapas a partir de CPm-1.

3.6. Copolimerización

La copolimerización se realiza en masa, en un matraz Schlenk de 25 mL. Primero se adiciona la perinona y se utiliza la técnica del Schlenk, después se agrega el monómero vinílico (**MMA** o **St**) y el iniciador (AIBN), se pone dentro de un baño a 80 °C (**MMA**) ó 110 °C (**St**) respectivamente bajo atmósfera inerte a diferentes tiempos. La copolimerización se detiene al parar el calentamiento térmico. Se determina la conversión por gravimetría y se purifica el copolímero, primero se disuelve en THF y después se precipita en MeOH, se repite hasta que al precipitarlo en MeOH la solución no quede de color rojo. Los detalles de las copolimerizaciones se muestran a continuación. Los copolímeros sintetizados se caracterizan por las espectroscopias de UV-vis, ^1H RMN y GPC.

3.6.1. Copolímeros de IP con MMA o St

Se usan dos concentraciones de AIBN (0.5 y 0.1 M). Para 0.5 M de AIBN las concentraciones del **IP** en la alimentación son de 0.1, 0.3, 1 y 3 % M para **MMA** y para **St** de 0.1, 0.3 y 3 % M. Las copolimerizaciones con **MMA** se detuvieron a diferentes tiempos y se tienen las siguientes conversiones de 95 % (**IP/MMA** = 0.1/99.9), 78 % (**IP/MMA** = 0.3/99.7), 50 % (**IP/MMA** = 1/99), y 40 % (**IP/MMA** = 3/97). Las copolimerizaciones con **St** se detuvieron a diferentes tiempos, los resultados están en las tablas 4.5 y 4.6. Se tienen los siguientes rendimientos de 98 % (**IP/St** = 0.1/99.9), 59 % (**IP/St** = 0.3/99.7) y 53 % (**IP/St** = 3/97). Para 0.1 M de AIBN las concentraciones de **IP** en la alimentación fueron de 0.5 y 3 % M para **MMA** o **St**, se detuvieron a las 6 h y 24 h para las alimentaciones de 0.5 y 3 % M respectivamente. Para el **MMA** se tienen las siguientes conversiones: del 16 % (**IP/MMA** = 0.5/99.5) y para la otra concentración no copolimeriza. Para **St** se tienen las siguientes conversiones: del 30 % (**IP/St** = 0.5/99.5) y 10 % (**IP/St** = 3/97). Los copolímeros se caracterizan por las técnicas de GPC y ¹H RMN. Las distribuciones de masas moleculares del GPC y los espectros de ¹H RMN se analizan en la parte de análisis y discusión de resultados para los copolímeros con 3.0 M % de **IP** con **MMA** y **St**. La cantidad de **IP** en los copolímeros se determinó evaluando su absorción en 370 nm en el espectro electrónico. Se tiene que para las alimentaciones de monómero de **IP/MMA** = 1/99 y 3/97 la cantidad de **IP** en los copolímeros es de 0.6 y 2 M % respectivamente; y para las alimentaciones de **IP/St** = 0.5/99.5 y 3/97 la cantidad de **IP** en los copolímeros fue de 0.5 y 2.8 M %, respectivamente.

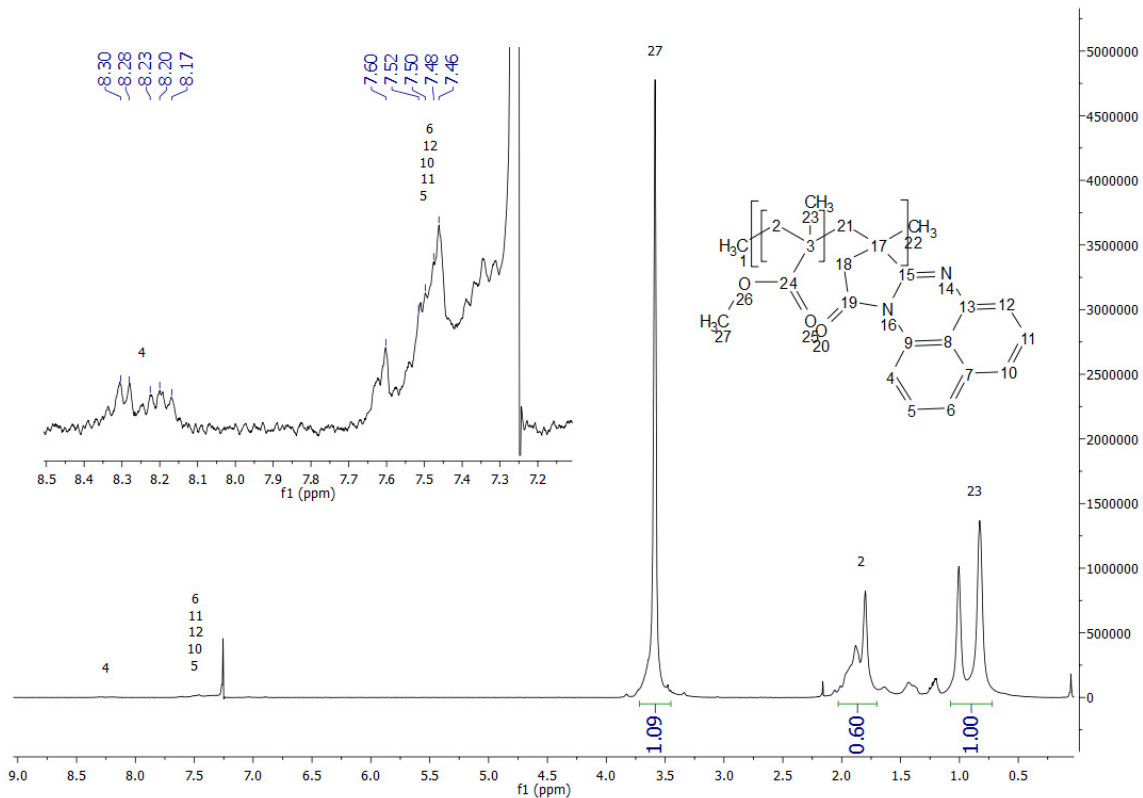


Figura 3.55. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, Cloroformo-*d*) del poli(MMA-co-IP).

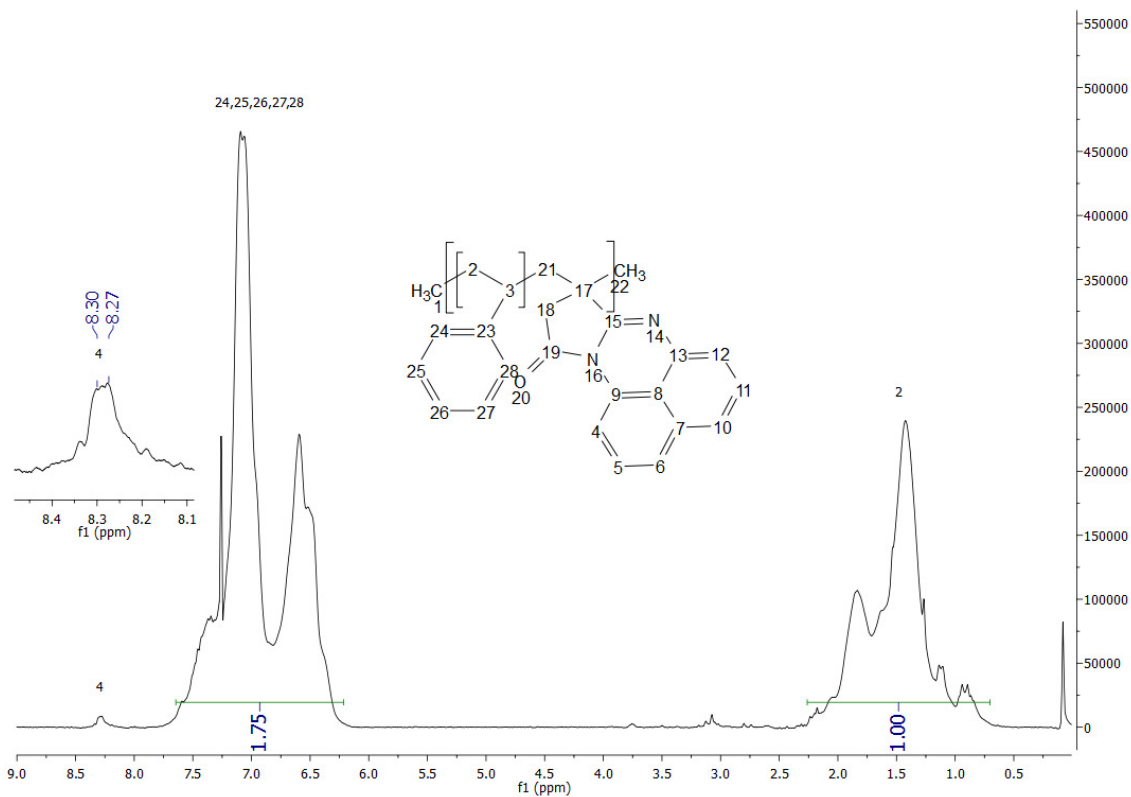


Figura 3.56. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, Cloroformo-*d*) del poli(St-co-IP).

3.6.2. Copolímero de CP -2 con MMA

Es la misma metodología que la descrita para los copolímeros de **IP** con **MMA** o **St**. Sólo que la concentración de AIBN es de 0.5 M y solo se usa el **MMA**. El copolímero tiene una conversión del 70 % (**CP-2/MMA** = 0.3/99.7) en 3 h Al copolímero solo se le determinan sus propiedades electrónicas.

3.7. Equipos empleados

3.7.1. Técnicas espectroscópicas

En el espectrofotómetro Bruker Alpha-P ATR FT-IR se realizaron los espectros de IR. En el espectrómetro Varian Unity Inova 500 MHz ó en el Bruker Avance III 400 MHz se realizaron lo espectros de RMN de 1D (^1H , ^{13}C , DEPT 90 y DEPT 135) y de 2D (^1H - ^1H COSY, HSQC, HMBC). En el espectrómetro Jeol JMS T100LC con un detector Ion Sense Direct Analysis Real Time (DART) se determinaron las masas de alta resolución. En el cromatógrafo Waters 2695 ALLIANCE Separation Module equipado con un detector RI Waters 2414 y dos columnas de gel HSP (HR MB-L masa molecular en el rango de 5×10^2 a 7×10^5 y MB-B de 10^3 a 4×10^6) se midieron las masas moleculares promedio y las distribución de masas moléculas de los polímeros por medio de la cromatografía por permeación de gel (GPC) con THF como eluyente a 35 °C.

3.7.2. Análisis térmico

En el equipo TA Instruments Thermogravimetric Analyzer, modelo Q5000IR se realizó el análisis termogravimétrico (TGA) y en el equipo TA Instruments Differential Scanning Calorimeter, modelo DSQC 2000. Se usa una rampa de calentamiento de 20 °C/min para realizar la calorimetría diferencial de barrido (DSC) bajo atmósfera de nitrógeno.

3.7.3. Estudio de las propiedades electrónicas

En el espectrofotómetro de UV-visible Varian Cary 400 se realizaron los espectros de UV-visible. En el espectrofluorímetro Photon Technology International LS-100 Steady-state system, con lámpara de Xenón como fuente de luz se realizaron los espectros de fluorescencia en líquidos usando rodamina 6G como estándar. En el espectrofluorímetro Edinburgh Instruments Test records for FLS980-sh con un filtro de banda ancha de 220 a 420 nm y un filtro de paso en 400 nm se realizaron los espectros de fluorescencia en sólidos. Con un laser Kimmon Koha He-Cd con una $\lambda_{\text{exc}} = 325$ nm y variando la potencia de 2 mW a 20 mW a temperatura ambiente, la emisión de la muestra se concentró dentro de un espectrógrafo Acton Spectra Pro 2500i y medida en un tubo fotomultiplicador se determinó la fotoluminiscencia de los copolímeros.

3.7.4. Estudio de las propiedades paramagnéticas

En el espectrómetro EPR Bruker Elexsys E500 usando la banda X (9.45 GHz) a temperatura variable se obtuvieron los espectros de EPR. En la balanza magnética de Evans se determinó la susceptibilidad magnética a temperatura ambiente. En el magnetómetro MPMS SQUID se determinó la variación de la magnetización vs campo magnético aplicado.

Capítulo 4.

Análisis y discusión de resultados



Foto: César Augusto F.G.

“Photography has little to do with the things you see

and everything to do with the way you see them”

Elliot Erwitt

4.1. Influencia de las condiciones de reacción en la síntesis de perinonas

Con el método de síntesis desarrollado no se habían encontrado las condiciones para sintetizar la itacoperinona (**IP**); sin embargo, este compuesto podría ser muy atractivo desde varios puntos de vista. El primero, en esta molécula la doble ligadura exocíclica carbono-carbono polimerizable está afuera del sistema de electrones π conjugados de la perinona y por tal motivo debe ser más reactiva en reacciones de adición radicalarias, de manera similar como los derivados del anhídrido itacónico (por ejemplo, el dimetil itaconato ó el mismo **Anh Ita**) son más activos que los de anhídrido maleico y citracónico [95]. El segundo, por el reto de síntesis, debido a que la **IP** solo se podría sintetizar utilizando una ruta de ciclización a bajas temperaturas porque a temperaturas elevadas se observa la isomerización de itaco- a citraco [92].

Para encontrar el camino óptimo para sintetizar la **IP**, empezamos a variar las condiciones de reacción, los diferentes intentos se muestran a continuación.

4.2 Intento de síntesis de la IP por el método de ciclización química con Anh Ace/Py a temperatura ambiente

Al tratar de sintetizar la **IP** por medio de una ciclización a temperatura ambiente con la mezcla deshidratante de Anh Ace/Py, el método de una etapa se describe en la sección 3.5.2.1. No se obtiene la **IP** sino una mezcla de productos isoméricos de la **IP**, las citracoperinonas (**CPs**) (citracoperinona-1 (**CP-1**) y la citracoperinona (**CP-2**)) en una relación 1:1, ver figura 3.51. Las **CPs** se diferencian de la **IP**, porque la doble ligadura carbono-carbono es endocíclica. Además, las **CPs** se diferencian entre sí por la posición del grupo metilo con respecto al carbonilo, en la **CP-1** la posición es β y en la **CP-2** la posición es α . Las **CPs** ya están reportadas por Vargas [36], por lo cual es fácil asignarlas por medio de la RMN de ^1H en (CDCl_3), la **CP-1** tiene dos señales características en $\delta = 2.35$ ppm (CH_3) y en $\delta = 6.43$ ppm ($=\text{CH}$) y en la **CP-2** $\delta = 2.22$ ppm (CH_3) y $\delta = 6.95$ ppm ($=\text{CH}$). Las señales de las **CPs** en la figura 3.51 corroboran los resultados obtenidos por Vargas [35].

En este método, al cambiar el anhídrido itacónico (**Anh Ita**) por el anhídrido citracónico (**Anh Cta**), en donde el doble enlace en el **Anh Ita** es exocíclico y en el **Anh Cta** es endocíclico, se obtienen las **CPs** con una concentración mayor de **CP-1** en la mezcla (0.58 de **CP-1** y 0.42 de **CP-2**), ver la figura 3.50, en comparación cuando se usa **Anh Ita** (0.5 = **CP-1** = **CP-2**). Con estos resultados además de verificar la isomerización de itaco a citraco durante la reacción también observamos que el par de electrones del nitrógeno del **DAN** prefiere atacar al carbonilo con mayor impedimento estérico en el **Anh Cta**. Con el **Anh Ita** el par de electrones del nitrógeno del **DAN** parece no tener preferencia alguna por los carbonilos del **Anh Ita**.

4.3. Síntesis y caracterización del precursor para la obtención de la IP. Influencia del disolvente.

Obviamente la síntesis del producto deseado **IP** no es una tarea fácil y requiere de condiciones especiales. Particularmente determinar las condiciones en la cuales se evita la isomerización de itaco-citraco, ya que está reportado que ocurre a elevadas temperatura y también en presencia de algunas bases [92]. Por lo cual realizamos un estudio de reacción detallado entre **DAN** y **Anh Ita** con separación e identificación del precursor. Este estudio no fue necesario para las perinonas que se sintetizaron anteriormente (**CPs**, **MP**, **SP**, **THPP**, **HHPP**) porque se obtuvieron fácilmente. Los precursores aislados anteriormente solo fueron con dos anhídridos maleico (**Anh Ma**) y succínico (**Anh Su**), los cuales se caracterizaron únicamente con espectroscopia de IR [35]. Con base en estos resultados junto con el análisis en la literatura [96], se propuso que el precursor aislado es el ácido ámico, debido a que fácilmente se forma de la reacción sin calentamiento entre un anhídrido y una diamina.

El estudio se realiza de la reacción entre **DAN** y **Anh Ita** en ausencia de cualquier agente deshidratante a temperatura ambiente, evitando el calentamiento para no favorecer la isomerización, variando la constante dieléctrica de los disolventes como: cloroformo ($\epsilon = 4.81$), THF ($\epsilon = 7.58$), NMP ($\epsilon = 32.2$) y DMF ($\epsilon = 36.7$).

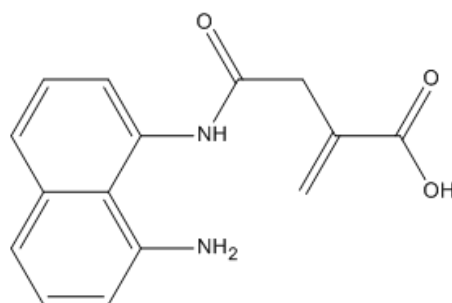
4.3.1. Disolventes de baja polaridad y baja constante dieléctrica

Cuando mezclamos **DAN** con **Anh Ita** (relación molar 1:1) en disolventes de baja polaridad y baja constante dieléctrica, como CHCl_3 o THF, el producto empieza precipitar muy rápido desde la mezcla de reacción. Después de 2 h se obtiene un precipitado de color amarillo pálido, el cual separamos por filtración y lavamos con etanol, finalmente lo separamos en vacío hasta peso constante. El producto no es soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos y sólo parcialmente en DMSO, DMF y NMP. El producto lo caracterizamos por las espectroscopías de IR y RMN.

En el espectro de IR (figura 3.9) se observa la ausencia de varias señales de los grupos funcionales del ácido amico como: la señal ancha en $3650 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{OH}$ del ácido), las señales en el área de $3500 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{NH}_2$ de la amina primaria y N-H de la amida). Aunque aparecen las señales de la amida en 1657 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$, en 1549 cm^{-1} $\delta(\text{N-H})$ y en 1274 cm^{-1} $\nu(\text{C-N})$; además, se observa una señal muy ancha de $3200 - 2100 \text{ cm}^{-1}$, la cual es difícil de asignar a la vibración de algún grupo funcional del ácido amico. Por lo que con el espectro de IR no pudimos confirmar que el precursor se trata de un ácido amico.

En el espectro de RMN de ^1H (figura 3.10) lo primero que observamos es lo simétrico que sale, en la parte aromática se tienen 3 señales (triplete, doblete y doblete) de los protones de la parte del anillo del naftaleno, los cuales no deberían ser tan simétricos para el ácido amico porque el ambiente químico es muy diferente, debido a que uno de los nitrógenos es de amida y el otro de amina, lo cual hace que la densidad electrónica sea diferente entre ellos. Además, en el espectro se tienen los siguientes desplazamientos químicos: $\delta = 3.25 \text{ ppm}$ que integra para 2 protones (CH_2); $\delta = 6.17 \text{ ppm}$ y $\delta = 5.78 \text{ ppm}$ dos singuletes que integran cada uno para 1 protón ($=\text{CH}_2$). Con estos resultados observamos que el precursor conserva la estructura del **Anh Ita** y por lo tanto la doble ligadura sigue en la posición deseada sin que la isomerización haya ocurrido. En la parte aromática se tienen los siguientes desplazamientos químicos: $\delta = 7.09 \text{ ppm}$ (t, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 2H), $\delta = 6.98 \text{ ppm}$ (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 2H) y $\delta = 6.38 \text{ ppm}$ (d, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 2H). Por otro lado los espectros de RMN de ^1H del precursor y del **DAN** (figura 3.2) tienen mucha similitud.

En el espectro de RMN de ^{13}C (figura 3.11) no se observan las 15 señales esperadas para los diferentes carbonos del ácido ámico, sino 11 carbonos, por lo cual 4 carbonos deben ser equivalentes. Pero lo más peculiar es la diferencia muy grande, alrededor de 10 ppm, en el desplazamiento entre los dos carbonilos; uno con un $\delta = 167.1$ ppm que debe de ser el del ácido y el otro con un $\delta = 154.9$ que debe ser de la amida (está desplazado a campo alto). Entonces, con las espectroscopías de IR y de RMN de ^1H y ^{13}C no podemos confirmar que el precursor sea el ácido ámico (ver figura 4.1).



Ácido ámico

Figura 4.1. Estructura propuesta del precursor (ácido ámico) para la síntesis de la IP.

Además con la espectrometría de masas de alta resolución DART se tiene un ión molecular de $m/z^+ = 253$ (ver figura 3.12). Pero el ácido ámico debe tener un ión molecular de $m/z^+ = 271$, por lo que el precursor sale con una molécula menos de agua. Lo cual tampoco concuerda con el precursor tipo ácido ámico.

4.3.1.1. Determinación de la estructura del precursor de la perinona

Con los resultados de los métodos de caracterización usados para el precursor de la perinona nos indican que no es un ácido ámico, por lo que en primera instancia propusimos la siguiente estructura (figura 4.2). La estructura forma un ciclo de 9 miembros, el cual es muy poco favorecido. Pero explica la ausencia de la señal del OH del ácido, la simetría en los espectros de RMN de ^1H , el número de carbonos en el espectro de RMN de ^{13}C , además del ión molecular observado en el espectro de MSAR. Pero en contra, tenemos la señal ancha en el IR, así como el desplazamiento químico de los carbonilos que no deberían ser tan

diferentes aunque podría haber un efecto de resonancia del carbonilo α a la doble ligadura que lo proteja y lo envíe a campo más bajo. Además, con la RMN no se puede determinar si la estructura propuesta es correcta porque con el HMBC no se logran ver las interacciones C-H entre la parte del naftaleno con la parte del anhídrido, debido a que se encuentran a cuatro enlaces de distancia y la interacción C-H con un carbono cuaternario son difícil de observar.

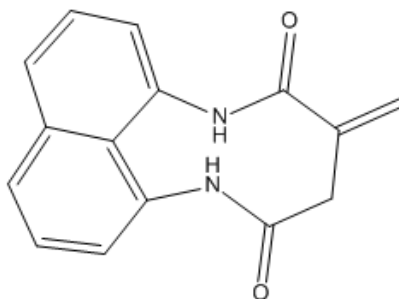


Figura 4.2. Estructura propuesta para el precursor de la IP.

La otra estructura del precursor que puede corresponder mejor a los datos experimentales, es una estructura de tipo perimidina presentada en figura 4.3.

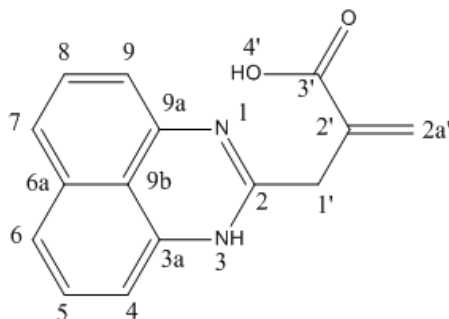


Figura 4.3. Estructura del precursor tipo perimidina en la síntesis de la IP.

En la literatura está reportado que el espectro de IR de las perimidinas presenta una señal característica de 2500 a 3200 cm^{-1} [45], la cual corresponde a la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares. El precursor de la IP presenta una señal de 2100 a 3100 cm^{-1} que corresponde a los compuestos tipo perimidina, por eso no se ve la señal del ácido ni la de la amina. Además, en las perimidinas 2-substituidas sale un doblete en 1580 - 1650 cm^{-1} [45] que para el precursor sale en 1549 - 1657 cm^{-1} . Por lo que las señales del precursor coinciden con lo reportado en la literatura sobre las perimidinas.

Con respecto a los espectros de RMN está reportado [45] y se describe en la sección 1.3.1, que en las perimidinas con un grupo NH libre presentan una prototropía rápida entre los nitrógenos. Lo cual hace que, en el espectro, el de protón sea simétrico y en el de carbono salgan menos señales que las 15 esperadas. Además, el carbono unido a los nitrógenos sale alrededor de 150 ppm (reportados para varios derivados de la perimidina) [97]. Con base en esto y con los experimentos en dos dimensiones asignamos los protones y carbonos de la itaconoperimidina (**IPm**) sintetizada, la metodología para las asignaciones se muestran a continuación:

Se logró hacer la asignación de cada protón y carbono de la **IPm** con las técnicas de RMN monodimensionales de ^1H (figura 3.10), de ^{13}C (figura 3.11), DEPT90 (A1.1) y DEPT135 (A1.2); bidimensionales de correlación homonuclear ^1H - ^1H : 2D-COSY (A1.3); bidimensionales de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C : 2D-HSQC (A1.4) y 2D-HMBC (A1.5). Del espectro de RMN de ^1H se tienen las siguientes señales, en la parte aromática en $\delta = 7.09$ ppm (t, $J = 7.8\text{Hz}$, 2H) (H5 y H8) se asigna porque se acopla con 2 protones; $\delta = 6.98$ ppm (d, $J = 8.1\text{Hz}$, 2H) (H6 y H7) se asigna por eliminación al asignar las demás señales y se acopla con 1 protón; $\delta = 6.38$ ppm (d, $J = 7.2\text{Hz}$, 2H) (H4 y H9) se asigna de acuerdo a lo reportado en la literatura [45], estos protones se desplazan a campo alto en comparación de las otras señales aromáticas, además de que solo se acopla con 1 protón. Después aparecen los protones de la doble ligadura que no son equivalentes en $\delta = 6.17$ ppm (d, $J = 1.4\text{ Hz}$, 1H) (H2a') y en $\delta = 5.76$ ppm (d, $J = 1.4\text{ Hz}$, 1H) (H2a'). Por último en $\delta = 3.24$ ppm (s, 2H) (H1') el metileno está desprotegido por eso sale en campo bajo para un protón alifático que no tiene ningún protón vecino.

Pero no se logran observar con claridad los protones del ácido y de la amina, solo se observan dos señales anchas por 11 ppm y 4 ppm, por lo cual se hace un experimento de RMN de ^1H a temperatura variable de 30 °C hasta 90 °C (figura 4.4), en el experimento las señales casi desaparecen, con lo cual se demuestra que el protón del ácido y de la amina están presente en el compuesto pero en intercambio con el disolvente.

En el espectro de RMN de ^{13}C se observan 11 señales, se tiene en $\delta = 37.1$ ppm es un carbón alifático C1'. Con el DEPT90 podemos asignar los CH aromáticos que tienen

$\delta = 128.4$ ppm, $\delta = 118.1$ ppm y $\delta = 107.4$ ppm. Se asignan los carbonos C4 y C9 porque al estar próximos al nitrógeno su intensidad es la más pequeña para un CH. Con el DEPT135 en $\delta = 126.9$ ppm corresponde al metileno de la doble ligadura C2a'; además se corrobora que el $\delta = 37.1$ ppm corresponde al C1', un metileno alifático. Del experimento ^1H - ^{13}C : 2D-HSQC se determinan las interacciones C-H a un enlace de distancia, H4 y H9 interactúan con C4 y C9 ($\delta = 107.4$ ppm); H6 y H7 interactúan con C6 y C7 ($\delta = 118.1$ ppm); H5 y H8 interactúan con C5 y C8 ($\delta = 128.4$ ppm), H2a' interactúa con C2a' ($\delta = 127.1$ ppm) y H1' interactúa con C1' ($\delta = 37.3$ ppm). Del experimento ^1H - ^{13}C : 2D-HMBC se ven interacciones C-H a 2 o más enlaces de distancia, para asignar los carbonos cuaternarios. La interacción de H2a' a tres enlaces de distancia con C3' ($\delta = 167.5$ ppm); a dos enlaces de distancia solo uno de los H2a' ($\delta = 6.17$ ppm) de la doble ligadura interactúa con C2' ($\delta = 136.3$ ppm); H4 y H9 y también H6 y H7 interaccionan a tres enlaces de distancia con C9b ($\delta = 121.4$ ppm); C6a ($\delta = 135.1$ ppm) no interacciona con H4 y H9 porque se encuentra a más de tres enlaces de distancia; H4-H9 interactúan con C3a y C9a ($\delta = 141.6$ ppm). Finalmente H1' interaccionan a dos enlaces de distancia solo con C2 ($\delta = 155.3$ ppm).

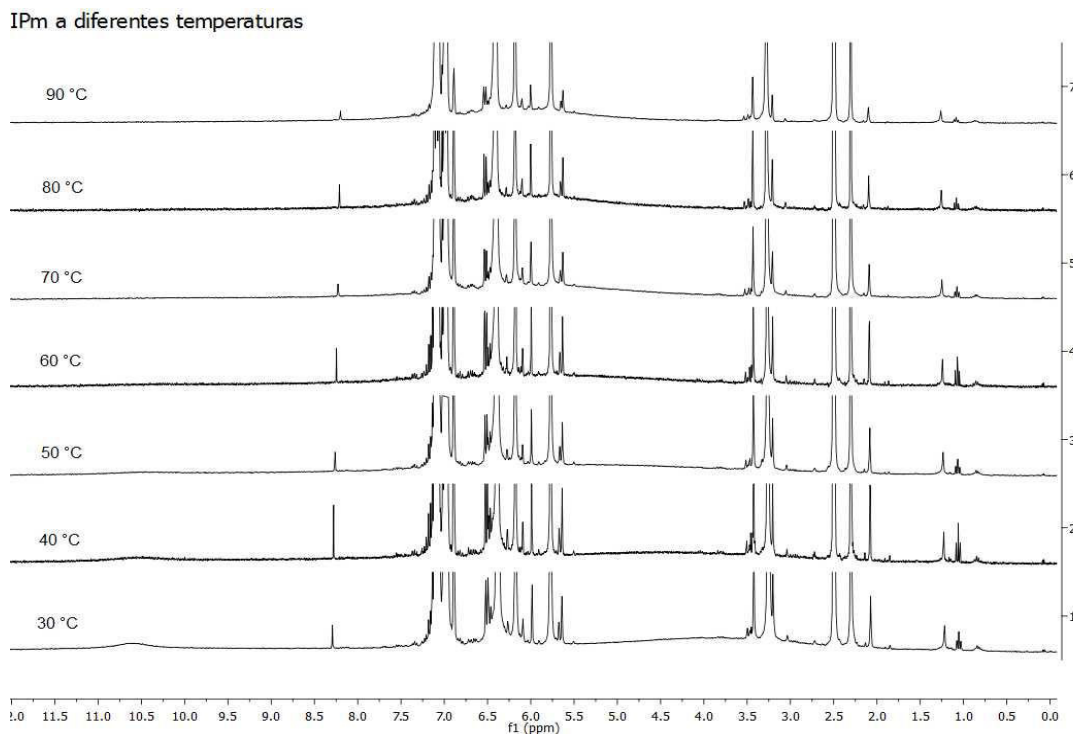


Figura 4.4. Compilación de espectros de RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) de la IPm sintetizada en CHCl_3 a diferentes temperaturas, el espectro del fondo se hizo a 30 °C y para cada espectro la temperatura se fue aumentando 10 °C hasta llegar a 90 °C.

Entonces sumando todo lo anterior es posible concluir que la reacción entre el **DAN** y el **Anh Ita** a temperatura ambiente en un disolvente de baja constante dieléctrica (CHCl_3 o THF) resulta la **IPm** con un rendimiento de casi del 100 % (ver figura 4.5). Además, el ataque de los electrones del nitrógeno del **DAN** es hacia el carbonilo menos impedido del **Anh Ita**, porque el carbonilo α a la doble ligadura tiene impedimento estérico y también la doble ligadura se debe de encontrar en resonancia con el carbonilo.

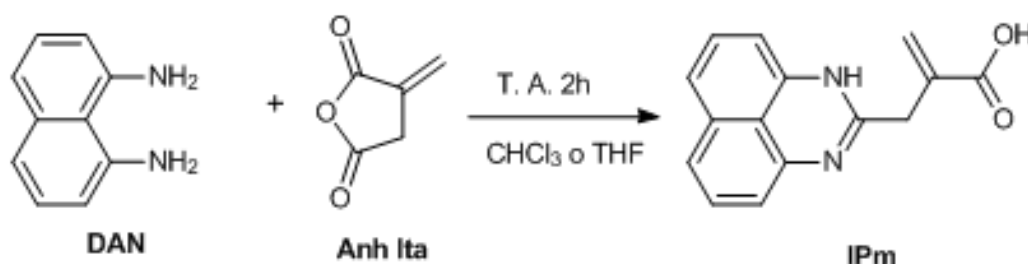


Figura 4.5. Reacción entre **DAN** y **Anh Ita** para la obtención del precursor **IPm**.

4.3.2. Disolventes amídicos de alta constante dieléctrica

El camino de la reacción cambia si utilizamos disolventes amídicos de alta constante dieléctrica (DMF, NMP). Visualmente, se observa un cambio en el color de la reacción, la solución reactiva se pone de color rojo y también se forma precipitado. Después de 2 h aislamos el producto precipitado al filtrarlo y lavarlo con etanol (de la misma manera como aislamos la **IPm**), se obtiene un producto de color rojo pálido con un rendimiento del 15%. Para aislar el producto soluble en NMP, se vierte el liquido-madre en un exceso de agua fría y se precipita un producto de color rojo con un rendimiento del 30 %. Ambos compuestos los caracterizamos por medio de la espectroscopía de RMN de ^1H . El producto soluble en NMP o DMF fue identificado como la citracoperinona-1 (**CP-1**) (ver figura 3.54), ya que se observan las señales características reportadas por Vargas [35]. En el espectro del producto insoluble (ver figura 3.18) se observa un señal en el área alifática en $\delta = 2.06$ ppm la cual integra para 3 protones y aparece una señal en $\delta = 6.26$ ppm que integra para 1 protón, este puede ser asignado al protón del metileno ($=\text{CH}$). Concluimos que ocurrió la isomerización de itaco a citraco. Además, por analogía con la **IPm** pensamos que el producto insoluble es

citraconoperimidina (**CPm-1** ver figura 4.5), el precursor de la **CP-1**. Sin embargo, por medio de las técnicas de RMN empleadas para la asignación de la **CPm-1** demostraron que se trata del isómero citraconoperimidina-2 (**CPm-2**). La metodología para las asignaciones se muestran a continuación:

Se asignó cada protón y carbono del precursor con las técnicas de RMN monodimensionales de ^1H (figura 3.18), de ^{13}C (figura 3.20), DEPT90 (A1.6) y DEPT135 (A1.7); bidimensionales de correlación homonuclear ^1H - ^1H : 2D-COSY (A1.8); bidimensionales de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C : 2D-HSQC (A1.9) y 2D-HMBC (A1.10). Del espectro de RMN de ^1H para la asignación de las señales se usó de referencia la **IPm**, en la parte aromática en $\delta = 7.19$ ppm (H5 y H8); en $\delta = 7.13$ ppm (H6 y H7); en $\delta = 6.47$ ppm (H4 y H9). Después aparece el protón de la doble ligadura en $\delta = 6.26$ ppm (H1'). Por último en $\delta = 2.06$ ppm (H2a') del metilo que sale en la típica región alifática. Pero al igual que en la **IPm** no se observan los protones del ácido y de la amina porque se encuentran en intercambio con el disolvente. En el espectro de RMN de ^{13}C se observan 11 señales, debido a la prototropía rápida; en $\delta = 24.3$ ppm corresponde a un carbono alifático C2a'. Con el DEPT90 se determina los CH aromáticos y el CH de la doble ligadura que salen en $\delta = 128.6$ ppm, $\delta = 122.7$ ppm, $\delta = 119.9$ ppm y $\delta = 107.5$. Con el DEPT135, además de los CH aromáticos sale el CH_3 en $\delta = 24.3$ ppm que corresponde al metilo C2a'. Del experimento ^1H - ^{13}C : 2D-HSQC se determinan las interacciones C-H a un enlace de distancia, H4 y H9 interactúan con C4 y C9 ($\delta = 107.5$ ppm); H6 y H7 interactúan con C6 y C7 ($\delta = 119.9$ ppm); H5 y H8 interactúan con C5 y C8 ($\delta = 128.6$ ppm); H1' interactúa con C1' ($\delta = 122.7$ ppm) y H2a' interactúa con C2a' ($\delta = 24.3$ ppm). Del experimento ^1H - ^{13}C : 2D-HMBC se ven interacciones C-H a 2 o más enlaces de distancia, para asignar los carbonos cuaternarios. La interacción de H2a' a tres enlaces de distancia con C3' ($\delta = 166.9$ ppm); H2a' a dos enlaces de distancia con C2' ($\delta = 146.8$ ppm); H4, H6, H7 y H9 interactúan a tres enlaces de distancia con C9b ($\delta = 121.2$ ppm); H5 y H8 interactúan a tres enlaces con C6a ($\delta = 134.9$ ppm); H4 y H9 interactúan a dos enlaces de distancia y H5 y H8 interactúan a tres enlaces de distancia C3a y C9a con ($\delta = 137.9$ ppm). Por último el carbono con $\delta = 151.8$ ppm no interactúa con ningún protón, pero se debe a como fue adquirido el espectro, pero con la información sobre los carbonos de la **IPm** se asigna como C2. Con las asignaciones sabemos

que el producto insoluble se trata de la **CPm-2** (ver figura 4.7) y no de la **CPm-1** como supusimos, porque en la **CPm-2** el carbonilo del ácido se encuentra α al metilo con lo cual mediante una reacción de ciclocondensación solo formaría la **CP-2** y no la **CP-1**. De esta forma se confirma que el disolvente influye en la isomerización de itaco a citraco (ver figura 4.7).

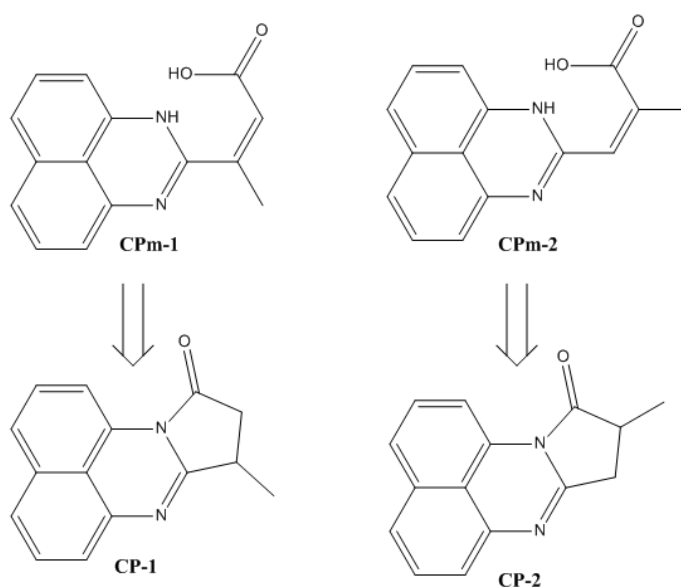


Figura 4.6. Estructuras de las citraconoperimidinas, **CPm-1** y **CPm-2** como precursores correspondientes de las perinonas **CP-1** y **CP-2**.

Con estos resultados podemos proponer el esquema de la reacción entre **DAN** y **Anh Ita** en disolventes orgánicos polares, NMP o DMF, como se muestra en la figura 4.7.

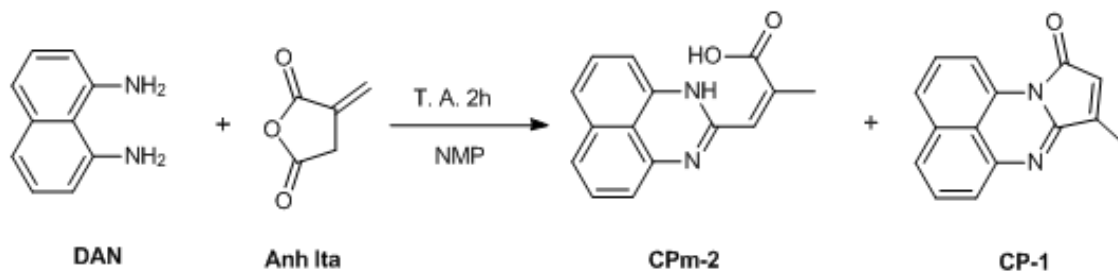


Figura 4.7. Esquema de reacción entre **DAN** y **Anh Ita** en NMP a temperatura ambiente.

4.3.3. Reacción entre DAN y Anh Cta

Para comparar la reacción entre **DAN** y **Anh Cta** se realiza bajo las mismas condiciones del **DAN** con **Anh Ita** empleadas en la sección anterior.

Cuando la reacción se realiza en disolventes de baja polaridad, CHCl_3 o THF, también dentro de 2 h se obtiene el producto con conversión casi al 100 %, con un precipitado de color rojo pálido.

El precipitado lo caracterizamos por medio de la espectroscopía de RMN de ^1H (figura 3.16) y se observan dos productos, uno es la **CPm-2** identificado por las asignaciones anteriores, el $\delta = 6.31$ ppm (=CH) y el $\delta = 2.95$ ppm (CH_3). Las otras señales observadas son similares a las de la **CPm-2**, por lo que suponemos que son las señales del otro isómero **CPm-1** (figura 4.8). De tal manera que en la reacción de **DAN** con **Anh Cta** se obtienen dos isómeros del tipo perimidinas, **CPm-1** y **CPm-2** con relación 0.56 **CPm-1** y 0.44 **CPm-2**. La asignación detallada de los isómeros por espectroscopía de RMN de ^1H se describe en continuación.

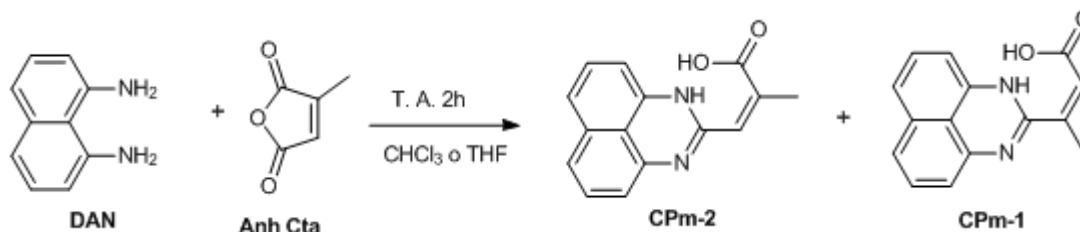


Figura 4.8. Esquema de las CPms sintetizadas a partir de la reacción de **DAN** con **Anh Cta**.

Se asignó cada protón y carbono de la **CPm-1** con las técnicas de RMN monodimensionales de ^1H (figura 3.16) y de ^{13}C (figura 3.19) al eliminar las señales de la **CPm-2** asignadas con anterioridad. Del espectro de RMN de ^1H la asignación de los protones fue con base a la **CPm-2**, en la parte aromática en $\delta = 7.19$ ppm (H5 y H8); en $\delta = 7.01$ ppm (H6 y H7); en $\delta = 6.40$ ppm (H4 y H9). Después aparece el protón de la doble ligadura en $\delta = 5.99$ ppm (H2'). Por último en $\delta = 2.10$ ppm (H1a') el metilo sale en la típica región alifática. Pero al igual que la **IPm** no se observan los protones del ácido y de la amina porque se encuentran en intercambio con el disolvente. En el espectro de RMN de ^{13}C se tiene en $\delta = 166.9$ ppm C3', $\delta = 151.8$ ppm C2, $\delta = 146.8$ ppm C2', $\delta = 137.9$ ppm C3a y C9a), $\delta = 134.9$ ppm C6a,

$\delta = 128.6$ ppm C5 y C8, $\delta = 122.7$ ppm C1', $\delta = 121.2$ ppm C9b, $\delta = 119.9$ ppm C6 y C7, $\delta = 107.6$ ppm C4 y C9, $\delta = 24.3$ ppm C2a'. Ver figura 4.9.

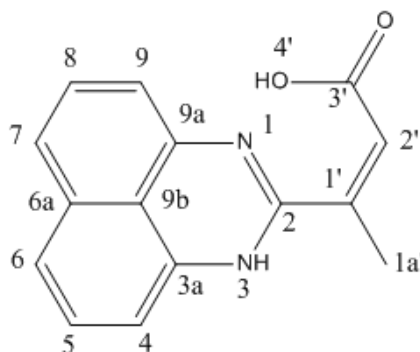


Figura 4.9. Estructura asignada de la **CPm-1** por medio de los diferentes experimentos de RMN.

La relación molar entre **CPm-1** y **CPm-2** se calcula con base en la integración de las señales de =CH para **CPm-1** ($\delta = 6.31$ ppm) y para **CPm-2** ($\delta = 5.99$ ppm), esta relación concuerda con la distribución de **CPs** con el método de una etapa. Además, la **CPm-1** es más soluble que la **CPm-2** en DMSO.

Cuando la síntesis se realiza en NMP, se obtiene solamente **CPm-2**, como producto insoluble o precipitado, con rendimiento del 30 % y **CP-1**, como producto soluble, con un rendimiento del 35 %, la asignación de los productos obtenidos fue realizada con base de sus espectros de RMN de ^1H (ver figura 3.18). Lo mismo ocurre cuando se utiliza DMF, el otro disolvente amídico polar: dos productos **CPm-2** y **CP-1** se forman prácticamente con los mismos rendimientos.

Por lo tanto, el disolvente juega un papel importante para determinar el camino de las reacciones. La constante dieléctrica es una medida de la habilidad que tiene un disolvente para estabilizar las cargas durante una reacción o el estado de transición [98]. Por lo que un disolvente con constante dieléctrica alta (NMP o DMF) estabiliza la carga de sólo uno de los isómeros favoreciendo su formación. Por otro lado la **CPm-1** tiene mejor solubilidad que la de **CPm-2**, lo cual puede favorecer una ciclización más eficiente hacia la **CP-1**. Cabe destacar que en ambos disolventes de alta polaridad NMP y DMF ocurre completa la isomerización en 2 h a temperatura ambiente.

Para determinar si la isomerización ocurre antes o después de que reaccione el **DAN** con el **Anh Ita**, se pone el **Anh Ita** en DMF-d7 y se adquieren espectros de RMN de ^1H a diferentes tiempos (ver figura 4.10). Las señales del **Anh Ita** en CDCl_3 (figura 3.5) en ppm son: 6.55 y 5.92 ($=\text{CH}_2$) y 3.62 ($-\text{CH}_2-$), para el **Anh Cta** en ppm son: 7.12 ($=\text{CH}-$) y 2.17 ($-\text{CH}_3$) y del ácido itacónico en ppm son: 6.22 y 5.80 ($=\text{CH}_2$) y 3.35 ($-\text{CH}_2-$). De acuerdo con los datos obtenidos de la RMN de ^1H , observamos la isomerización a temperatura ambiente, pero el **Anh Ita** no se isomeriza tan rápido y en 2 h no se isomeriza por completo a **Anh Cta**, se isomeriza casi por completo en 6 d. Así que es primero el ataque de los electrones del nitrógeno del **DAN** al carbonilo menos impedido del **Anh Ita** y, en el intermediario del precursor, se isomeriza la doble ligadura. Para el **Anh Cta** no hay isomerización pero el disolvente afecta a los productos que se forman.

Entonces con ambos anhídridos, **Ita** y **Cta**, no logramos aislar ácido ámico; la primera ciclodeshidratación ocurre muy rápido en diferentes disolventes orgánicos sin presencia de agentes deshidratantes o calentamiento.

Anh Ita en DMF a diferentes tiempos

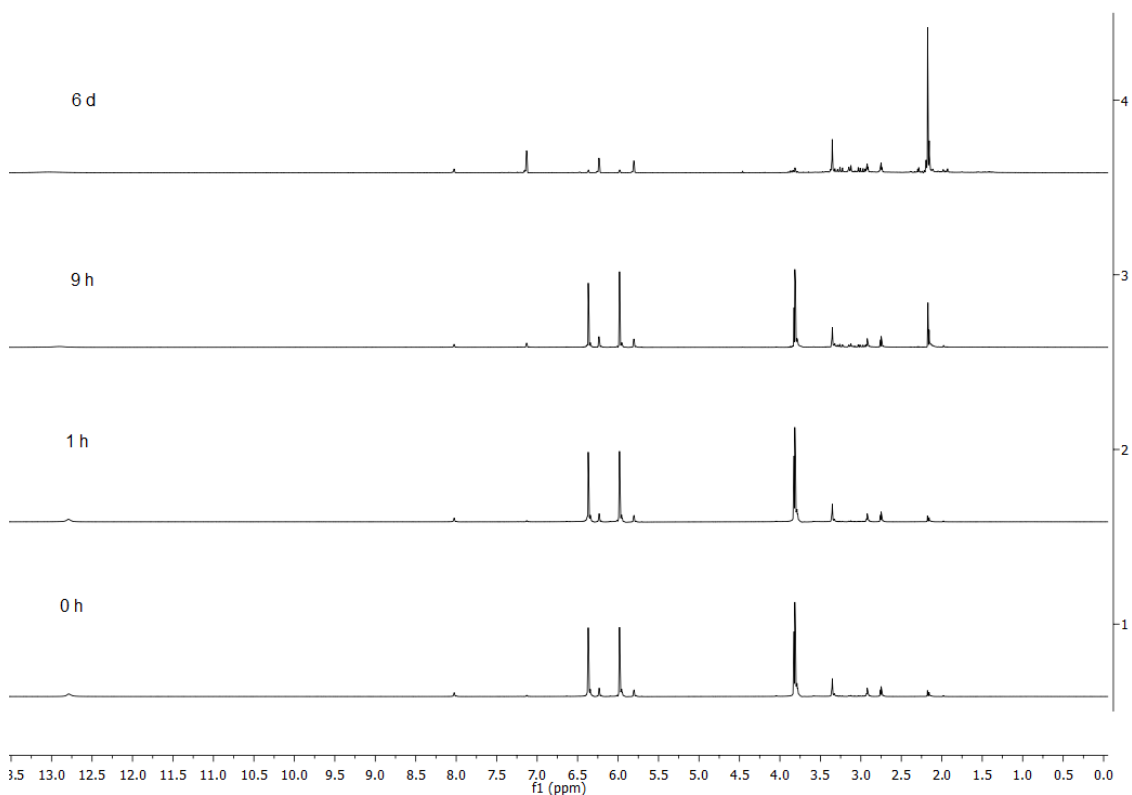


Figura 4.10. Compilación de espectros de RMN de ^1H de **Anh Ita** en DMF-d7 a diferentes tiempos.

4.3.4. Reacción entre DAN y Anh Ma

Experimentos realizados con **Anh Ma** también muestran alta eficiencia en la formación de la maleiperimidina (**MP**). Por lo cual se realiza la reacción de **DAN** con **Anh Ma** en un disolvente de baja constante dieléctrica (CHCl_3) y uno de alta constante dieléctrica (NMP), para determinar si también hay efecto del disolvente.

Primero se estudia el producto que se aísla de la reacción en CHCl_3 y se asigna cada protón y carbono de la maleiperimidina con las técnicas de RMN monodimensionales de ^1H (figura 3.27), de ^{13}C (figura 3.28); bidimensionales de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C : 2D-HSQC (A1.11) y 2D-HMBC (A1.12). Del espectro de RMN de ^1H para la asignación de las señales se usó de referencia la **IPm**, en la parte aromática en $\delta = 7.21$ ppm (H5 y H8), en $\delta = 7.18$ ppm (H6 y H7), en $\delta = 6.51$ ppm (H4 y H9). Después aparecen los protones de la doble ligadura en $\delta = 6.41$ ppm (H1' y H2'). Pero al igual que la **IPm** no se observan los protones del ácido y de la amina porque se encuentran en intercambio con el disolvente como en la **IPm**. En el espectro de RMN de ^{13}C se observan 10 señales, debido a la prototropía rápida de los nitrógenos en las posiciones 1 y 3. Del experimento ^1H - ^{13}C : 2D-HSQC se determinan las interacciones C-H a un enlace de distancia, H4 y H9 interactúan con C4 y C9 ($\delta = 108.3$ ppm); H6 y H7 interactúan con C6 y C7 ($\delta = 120.1$ ppm); H5 y H8 interactúan con C5 y C8 ($\delta = 129.1$ ppm); H1' interactúa con C1' ($\delta = 122.7$ ppm) y también H2a' interactúa con C2a' ($\delta = 24.3$ ppm). Del experimento ^1H - ^{13}C : 2D-HMBC se ven interacciones C-H a 2 ó más enlaces de distancia para asignar los carbonos cuaternarios. La interacción de H1' y H2' a tres enlaces de distancia con C3' ($\delta = 166.1$ ppm); H4 y H9 interactúan a tres enlaces de distancia con C9b ($\delta = 121.8$ ppm); H5 y H8 interactúan a tres enlaces de distancia y H6 y H7 interactúan a dos enlaces de distancia con C6a ($\delta = 135.3$ ppm); H4 y H9 interactúan a dos enlaces de distancia y H5 y H8 interactúan a tres enlaces de distancia con C3a y C9a ($\delta = 137.4$ ppm). Finalmente, H1' y H2' interactúan a tres y dos enlaces de distancia con C2 ($\delta = 152.7$ ppm) (ver figura 4.11).

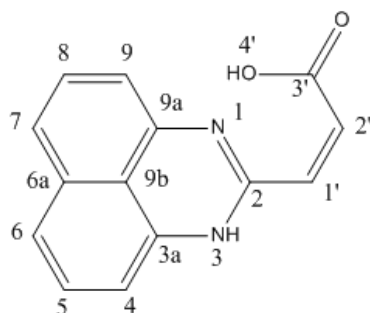


Figura 4.11. Estructura asignada de la **MPm** por medio de los diferentes experimentos de RMN.

Cuando hacemos la reacción en NMP se obtiene la **MPm**, la cual se identifica por ^1H RMN con lo reportado por Vargas [35], con un rendimiento del 30 %, por lo que también se debe de formar la **MP** (ver figura 4.12).

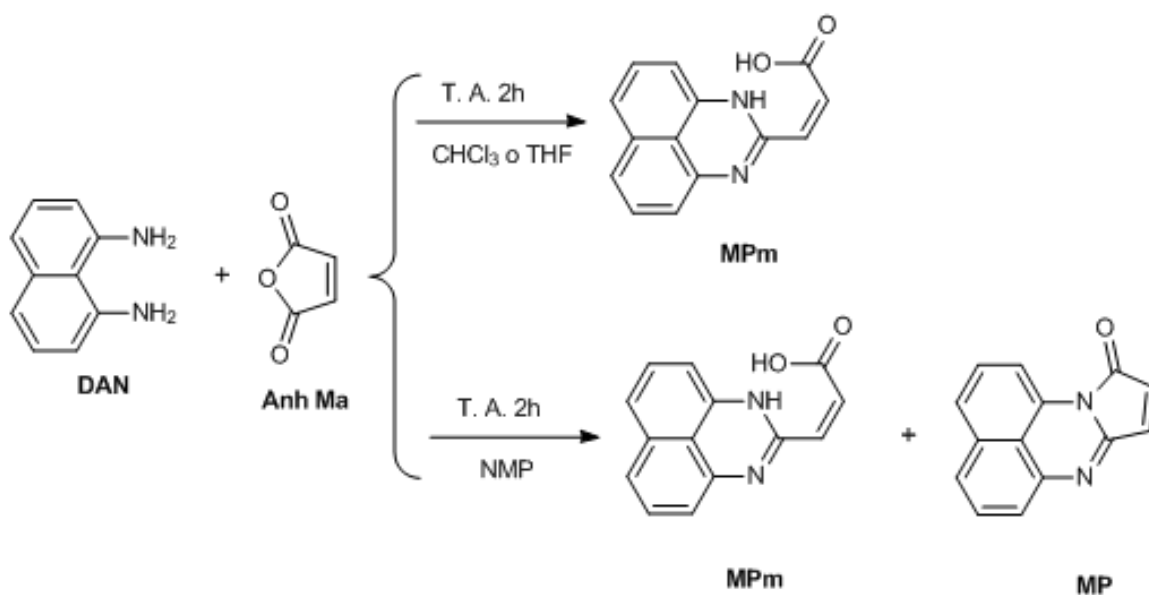


Figura 4.12. Reacciones de **DAN** con **Anh Ma** en CHCl_3 (arriba) y NMP (abajo) con el precursor de la **MPm** aislado.

Tabla 4.1 Reacciones de **DAN** con diferentes anhídridos de diácido a T. A., atmósfera ambiente y 2 h. Se caracterizan en FTIR-ATR y RMN de ^1H y ^{13}C .

Solvente	Anhídrido	Rendimiento	IR (cm ⁻¹)	δ (ppm)
CHCl ₃	Ita	98 %	2100 a 3100 (señal amplia) 1549 (N-H) y 1657 (C=O)	6.17 y 5.78 (=CH ₂) 3.25 (-CH ₂ -) ¹³ C aparecen 11 carbonos
	Cta	97 %	2200 a 3048 (señal amplia) 1586 (N-H) y 1645 (C=O)	6.26 y 5.99 (=CH-) isómeros 2.10 y 2.07 (-CH ₃) isómeros ¹³ C aparecen 22 carbonos
	Ma	98 %	2100 a 3257 (señal amplia) 1582 (N-H) y 1639 (C=O)	Sistema AB en 6.69 ¹³ C aparecen 10 carbonos
THF	Ita	91 %	2100 a 3100 (señal amplia) 1549 (N-H) y 1657 (C=O)	6.17 y 5.78 (=CH ₂) 3.25 (-CH ₂ -) En ¹³ C aparecen 11 carbonos
	Cta	90 %	2200 a 3048 (señal amplia) 1586 (N-H) y 1645 (C=O)	6.26 y 5.99 (=CH-) isómeros 2.10 y 2.07 (-CH ₃) isómeros ¹³ C aparecen 22 carbonos
	Ma	90 %	2100 a 3257 (señal amplia) 1582 (N-H) y 1639 (C=O)	Sistema AB en 6.69 ¹³ C aparecen 10 carbonos
NMP	Ita	15 %	2200 a 3048 (señal amplia)	6.26 (=CH-)
	Cta	30 %	1586 (N-H) y 1645 (C=O)	2.07 (-CH ₃) ¹³ C aparecen 11 carbonos
	Ma	23 %	2100 a 3257 (señal amplia) 1582 (N-H) y 1639 (C=O)	Sistema AB en 6.40 ¹³ C aparecen 10 carbonos

De la tabla 4.1 se observa que de la reacción de **DAN** con diferentes anhídridos carboxílicos en disolventes de baja polaridad y con constante dieléctrica baja, los rendimientos son de casi el 100 % y sólo se obtienen perimidinas 2-sustituidas. Pero con el **Anh Cta** se tiene la formación de dos isómeros, de acuerdo a la literatura [99] y con el **Anh Ita** sólo se tiene un producto. Pero cuando la reacción se hace en disolventes amílicos de constante dieléctrica grande, el rendimiento disminuye en las perimidinas 2-substituidas y se tiene la formación de la perinona. Además, con **Anh Ita** hay isomerización itaco a citraco, con lo cual sólo se obtiene **CPm-2** y **CP-1**; y con **Anh Cta** se obtiene lo mismo que con el **Anh Ita** pero con diferente relación molar.

4.3.5. Análisis de los desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C en las perimidinas 2-substituidas sintetizadas

Los datos de desplazamientos químicos obtenidos de las perimidinas 2-substituidas se ordenan en las tablas 4.2 y 4.3, donde además se ponen los desplazamientos del **DAN** y de otras perimidinas 2-sustituidas reportadas en la literatura [97].

Tabla 4.2. Desplazamientos químicos (ppm) de la RMN de ^1H de perimidinas 2-substituidas.

Comp.	H4/H9	H6/H7	H5/H8	Otros
DAN*	6.56	6.96	7.04	
IPm	6.38	6.98	7.09	3.25 (-CH ₂ -), 5.78 y 6.17 (CH ₂ =)
CPm-2	6.47	7.13	7.18	2.07 (-CH ₃), 6.26 (-CH=)
CPm-1	6.40	7.01	7.10	2.10 (-CH ₃), 5.99 (-CH=)
MPm	6.51	7.18	7.21	6.40 (-CH=CH-)

* Las asignaciones no corresponden en número pero si en estructura.

DMSO-*d*6 se usó como solvente para todos los compuestos.

Tabla 4.3 Desplazamientos químicos (ppm) de la RMN de ^{13}C de perimidinas 2-substituidas.

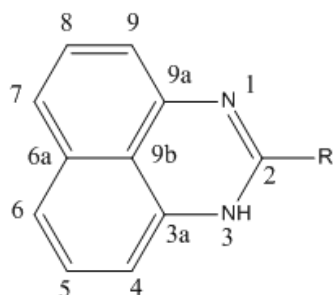
Comp.	C3'	C2	C3a/C9a	C6a	C5/C8	C9b	C6/C7	C4/C9	Otros
DAN ^a	-	-	164.3	136.8	126.0	116.1	117.5	110.0	-
1 ^a	-	146.3	141.0	135.3	128.3	122.9	118.4	107.6	-
2 ^b	-	155.5	130.5	135.1	128.8	120.6	124.9	109.6	13.5(CH ₃), 34.7 (CH ₂ CO), 64.8 (OCH ₂), 167.7 (CO)
3 ^c	-	152.0	140.3	135.1	128.2	121.7	119.3	108.4	36.8 (CH ₂ N(CH ₃) ₂), 41.8 br(CH ₂ CO), 44.9 (N(CH ₃) ₂), 57.3 (NHCH ₂), 167.8 (CO)
IPm ^a	167.1	154.9	141.2	134.8	127.9	121.1	117.8	107.1	36.8 (-CH ₂ -), 126.1 (CH ₂ =), 136.2 (-C=)
CPm-2 ^a	166.9	151.8	137.9	134.9	128.6	121.2	119.9	107.6	24.3 (-CH ₃), 122.7 (-CH=), 146.8 (-C=)
CPm-1 ^a	165.3	155.0	141.2	135.0	128.1	121.6	118.1	107.4	22.2 (-CH ₃), 122.5 (-CH=), 146.0 (-C=)
MPm ^a	166.1	152.7	137.4	135.3	129.1	121.8	120.1	108.3	128.7, 137.1 (-CH=CH-)

* Las asignaciones no corresponden en número pero si en estructura.

^a DMSO-*d*6 se usó como solvente.

^b CDCl₃ + CF₃CO₂H se usó como solvente.

^c CD₂Cl₄ se usó como solvente.



a R = H

b R = CH₂CO₂Et

c R = CH₂CONHCH₂CH₂NMe₂

De la tabla 4.2 se observa que los desplazamientos químicos conservan el patrón del **DAN**. Para las perimidinas 2-substituidas sintetizadas los protones **H4/H9** salen a campo más alto en comparación con los protones que corresponden a **H4/H9** en el **DAN**. En la **IPm** como la doble ligadura no está próxima al sistema perimidina, por lo que no hay una interacción con el sistema de electrones π conjugado, de esta forma los protones **H4/H9** salen a campo más alto en comparación con las otras perimidinas 2-substituidas sintetizadas, pero en los demás protones no se observa el efecto y se tiene casi el mismo desplazamiento que en el

DAN. Para los compuestos **CPm-2** y **MPm** que tienen la doble ligadura próxima al sistema perimidina se observa que la diferencia de los protones H4/H9 con respecto de los protones H4/H9 del **DAN** es menor; además, los otros protones aromáticos se van a campo más bajo en comparación con los protones del **DAN**. Pero la **CPm-1**, aunque tiene la doble ligadura próxima al sistema perimidina, se observa que los protones tienen un desplazamiento químico parecido al de los protones de la **IPm**, por lo que la posición del metilo hace que la doble ligadura no entre dentro del sistema de electrones π conjugados de la molécula. Por lo que se observa un efecto en la posición del grupo metilo en la densidad electrónica de las **CPms**. También la parte del anhídrido dentro de la perimidina sale parecida a la del anhídrido de partida. Además, la simetría en los espectros de RMN de ^1H en las perimidinas 2-substituidas se debe a la rápida prototropía del hidrógeno en los nitrógenos, lo cual no pasaría si fuera un ácidoámico. En la literatura [45] está reportado que los protones H4/H9 en una perimidina 2-substituida con un NH libre salen a campo alto, lo cual concuerda con los resultados obtenidos.

De la tabla 4.3 observamos los desplazamientos químicos de los carbonos del **DAN**, la perimidina, las perimidinas 2-substituidas sintetizadas y otras reportadas en la literatura. Nuevamente las señales de las perimidinas 2-substituidas sintetizadas se parecen mucho a las señales del **DAN**, con excepción de los carbonos C3a/C9a, porque son los que se enlazan al carbono C2. Después comparamos las perimidinas 2-substituidas reportadas en la literatura y las sintetizadas durante el proyecto con la perimidina sin substituyentes. Se observan que los desplazamientos químicos de los carbonos se parecen mucho entre sí, con excepción del carbono C2, porque es el carbono en el que se realiza la substitución y cuando no hay substitución se desplaza a campo alto. De la literatura [45] está reportado que el carbono C9b tiene un tiempo de relajación muy grande, por lo que no se ve afectado con los substituyentes, tiene un desplazamiento químico entre 120-124 ppm, lo cual concuerda con todas las perimidinas 2-substituidas. También que los carbonos C6a y C3a/C9a salen en 135.3 y 141.0 ppm respectivamente, de las perimidinas 2-substituidas el C6a para todas sale muy cercano a esa región y para los carbonos C3a/C9a salen por esa región con excepción de la **CPm-2** y la **MPm** que se desplaza a campo más alto en 4 ppm. En general los desplazamientos químicos en las perimidinas 2-substituidas salen muy parecidos, los carbonos cuaternarios dentro de la parte del anillo naftalénico son los que sufren menos

variaciones, porque su tiempo de relajación es grande. Además, no se observa un efecto de la posición de la doble ligadura como en los desplazamientos químicos de los protones en las perimidinas 2-substituidas sintetizadas.

Observamos parejas de perimidinas 2-substituidas tienen cierta similitud en los desplazamientos químicos tanto de los protones como de los carbonos, las cuales son: **IPm/CPm-1** y **MPm/CPm-2**.

4.3.6. Efecto de la temperatura en la síntesis de las perimidinas 2-substituidas

En la literatura está reportado por Farghaly [91c], que para que se forme la perimidina a partir de **DAN** e hidroxicumarina es por medio de dos reacciones de adición nucleofílica, donde se forman dos intermediarios: primero el ácido amíco y después la dihidro perimidina sufre in situ una ciclización con la eliminación de agua para formar la perimidina. Con lo cual podemos proponer el siguiente mecanismo (ver figura 4.13). Para que se forme la perimidina primero se tiene que formar el ácido amíco, por lo que tratamos de aislar el ácido amíco a baja temperatura: 0 y -5 °C (baño de hielo y otro de hielo con sal) con los tres anhídridos (**Anh Cta**, **Anh Ita** y **Anh Ma**) en CHCl_3 como disolvente. Los productos solo se caracterizaron por RMN de ^1H .

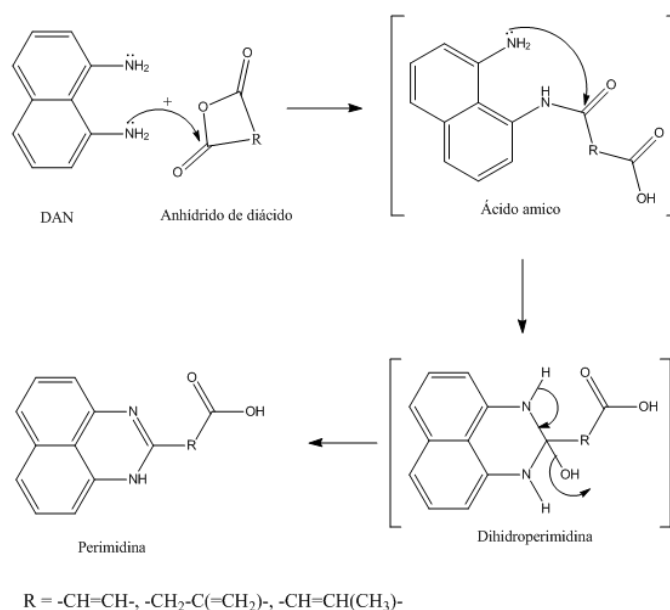


Figura 4.13. Mecanismo de la síntesis de la perimidina a partir de **DAN** con un anhídrido de diácido carboxílico.

Con el **Anh Ita** y el **Anh Ma** no se logra aislar el intermediario y se obtienen los mismos resultados que a temperatura ambiente. Pero con el **Anh Cta** tampoco se logra aislar el intermediario; sin embargo, se observa un cambio en la relación de los isómeros (**CPm-1** y **CPm-2**). Para corroborar los resultados se decidió hacer la reacción a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ (baño de acetona con hielo seco) en THF, los resultados se pueden ver en los espectros de RMN de ^1H a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (A1.13) y a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ (A1.14). Se determina la concentración de los isómeros por medio de la RMN de ^1H con respecto del protón ($=\text{CH}-$) con $\delta = 6\text{ ppm}$ (**CPm-1**) y con $\delta = 6.32\text{ ppm}$ (**CPm-2**), ver figura 4.14.

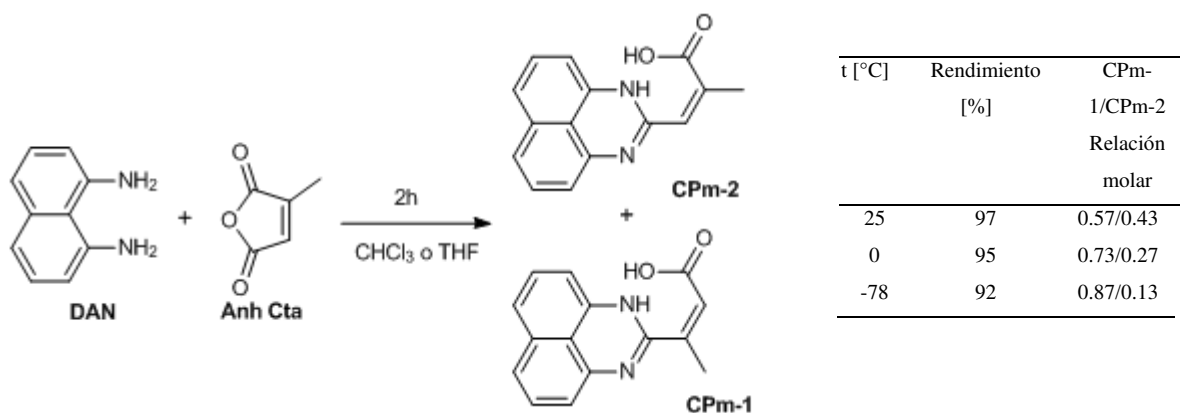


Figura 4.14. Síntesis de la CPms a diferentes temperaturas.

La reacción de **DAN** con **Anh Cta** a temperatura ambiente y a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ se realizan en CHCl_3 . La reacción a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ se realiza en THF, pero ésta se tiene que precipitar en agua, porque no precipita del medio de reacción. Esto se debe a que la **CPm-1** es más soluble que la **CPm-2**. Con los resultados de las reacciones a baja temperatura ahora determinados que la **CPm-1** es el producto cinético, porque es el primero que se forma y **CPm-2** es el producto termodinámico.

Al disminuir la temperatura en algunos casos se puede detener la prototropía del hidrógeno. Por lo cual se realiza la RMN de ^1H en $\text{DMF-}d_7$ de la **IPm** desde 0 hasta $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la compilación de espectros A1.15 se observa que parece una señal en 13 ppm que al disminuir la temperatura se define, pero en lo correspondiente a la prototropía no se observa que la hayamos detenido, porque se sigue observando la simetría en la parte aromática. La simetría se puede observar en los espectros A1.16 ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) y A1.17 ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) donde en ambos se ve un doblete, triplete, doblete, el cambio en el orden de las señales se debe por el efecto del

disolvente. Por lo que a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ no se logra detener el equilibrio del protón entre los nitrógenos.

4.3.7. Caracterización completa de las perimidinas 2-sustituidas sintetizadas

Con las masas de alta resolución para la **IPm** (figura 3.12), la **CPm-2** (figura 3.21) y las masas por electro spray de la **MPm** (figura 3.29) para las tres perimidinas obtenemos el ion molecular m/z^+ de cada perimidina 2-sustituída sintetizada, con lo que confirmamos que el precursor de la perinonas son los compuestos tipo perimidina.

Del estudio de estabilidad térmica mediante el TGA y el DSC se tienen las siguientes observaciones. Para la **IPm** en la curva del TGA (figura 3.13) se determina que la pérdida del 5 % peso es a $195.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ y con el DSC (figura 3.14) se observa un pico endotérmico que se podría confundir con el punto de fusión a $215\text{ }^{\circ}\text{C}$, pero no puede ser, porque durante el cambio de fase no hay pérdida de peso, por lo que es probable que a $195.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ se realice la ciclización térmica o alguna reacción de descomposición. Con los análisis de estabilidad térmica de las **CPms** con el TGA (figura 3.22) y el DSC (figura 3.24); de la **CPm-2** con el TGA (figura 3.23) y el DSC (figura 3.25); y de la **MPm** con el TGA (figura 3.30) y el DSC (figura 3.31), se observa la misma estabilidad térmica que en la **IPm**, por lo que tampoco tienen punto de fusión. Con estos resultados determinamos que la **IPm**, **CPms**, **CPm-2** y **MPm** primero se descomponen o reaccionan antes de fundirse.

Por otro lado, las perimidinas 2-sustituidas sintetizadas no se pueden recrystalizar para obtener su estructura por medio de rayos-X de monocristal, porque sólo son parcialmente solubles en DMSO, DMF y NMP. Pero con los experimentos realizados y lo reportado en la literatura [45] podemos concluir que hemos sintetizados 4 diferentes perimidinas 2-sustituidas (**IPm**, **CPm-1**, **CPm-2** y **MPm**) con una nueva ruta sintética a condiciones muy suaves y con rendimiento de casi el 100 %, cuando se sintetizan en disolventes de baja polaridad y baja constante dieléctrica.

4.3.8. Reacción de anilina con los anhídridos (**Anh Ita**, **Anh Cta** y **Anh Ma**)

De la reacción de **DAN** con el **Anh Cta** en CHCl_3 o THF el par de electrones del nitrógeno ataca a los dos carbonilos del anhídrido pero con una pequeña preferencia hacia el más impedido; por otro lado, con **Anh Ita** sólo se forma el producto del carbonilo menos impedido, lo que concuerda con lo reportado en la literatura [99]. Para indagar un poco más sobre la preferencia en el ataque del par de electrones del nitrógeno hacia el carbonilo del anhídrido; estudiamos el ataque del par de electrones del nitrógeno, pero de la anilina hacia el carbonilo de los diferentes anhídridos (**Anh Ita**, **Anh Cta** y **Anh Ma**); además, sí la anilina al ser más pequeña podrá atacar a los dos carbonilos del **Anh Ita**. El método de síntesis se describe en la sección 3.3. Las reacciones realizadas se muestran en la gráfica 4.15 y los productos se caracterizaron por IR, RMN de ^1H y ^{13}C . Para la asignación de la estructura de los productos se utilizaron las técnicas de RMN empleadas para las perimidinas 2-substituidas, los espectros se pueden ver en A1.18-A1.25.

Observamos en los espectros de IR para los ácidos *N*-aril ámicos de los diferentes anhídridos (**Anh Ita** figura 3.32, **Anh Cta** figura 3.35 y **Anh Ma** figura 3.38), la señal por 3000 cm^{-1} del OH del ácido sólo para el **Anh CTA**, porque en los demás sale la señal del puente de hidrógeno intermoleculalr de $3200 - 2200\text{ cm}^{-1}$, así como las señales de la amida (I, II y III) que no se observan en las perimidinas 2-substituidas. De los espectros de RMN de ^1H se observa que el ataque del par de electrones del nitrógeno de la anilina es al carbonilo menos impedido para el **Anh Ita** y el **Anh Cta**, por lo que sólo se forma un producto con **Anh Cta** y no 2 como cuando se usa **DAN**. También se tiene una señal en 12 ppm que corresponde al protón del ácido y otra en 10 ppm que corresponde al protón de la amida, las cuales no se observan en las perimidinas 2-substituidas. Además, la diferencia en el desplazamiento químico entre el carbonilo del ácido y el de la amida, que es pequeña aún para el ácido *N*-aril citraconámico (8 ppm), y no sale algún carbono alrededor de 150 ppm, como en las perimidinas 2-substituidas. Por lo que, con base de los resultados de las caracterizaciones, se corrobora que se forman los ácidos ámicos, mientras que con **Anh Cta** sólo se tiene el ataque al carbonilo menos impedido, como se reporta en la literatura [99]. En la figura 4.15 se muestran las reacciones y los productos que se forman.

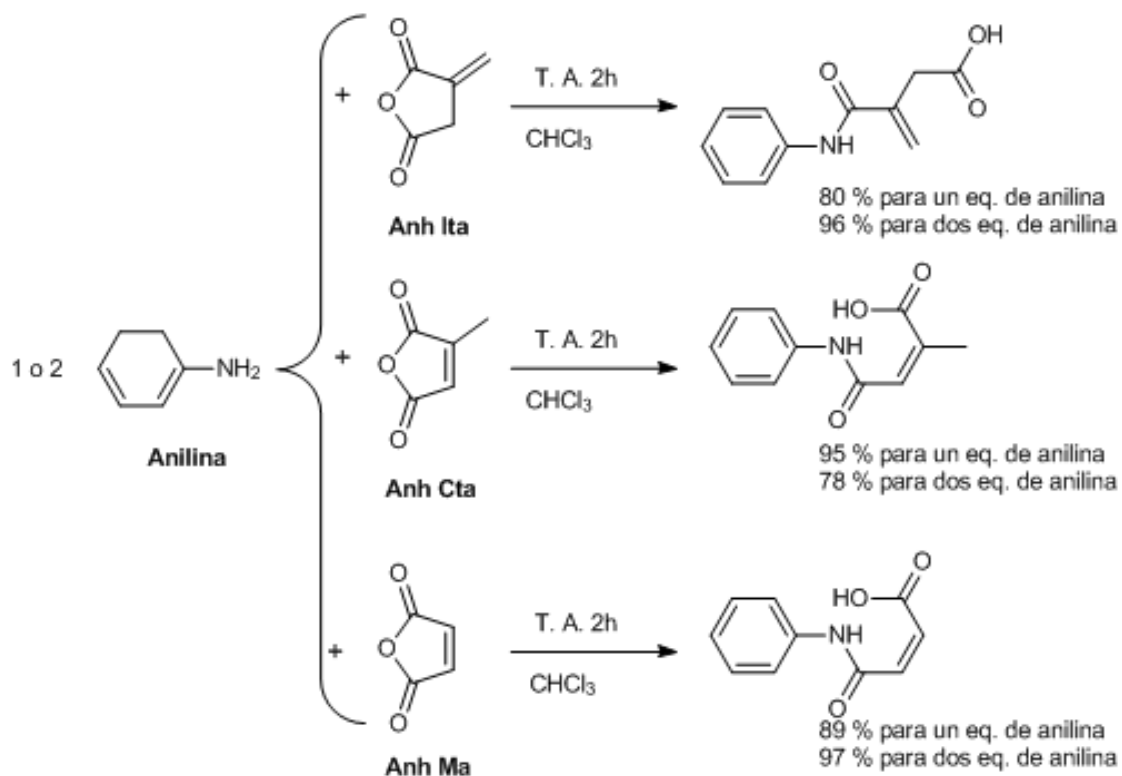


Figura 4.15. Reacciones de anilina con diferentes anhídridos para obtener ácidos N-aril ámicos.

4.3.9. Metilación de las pirimidinas 2-substituidas

La síntesis se describe en la sección 3.4.1. Las reacciones realizadas se muestran en la figura 4.16. Y los productos se caracterizan por medio de la RMN de ^1H y de ^{13}C ; además, para la completa asignación se usan los espectros en 2D (A1.27 - A1.32).

Con los resultados obtenidos de las síntesis, se observa que depende de las condiciones de reacción y de la sal empleada para obtener la **IPm** mono- o di-metilada; además, ambos productos son solubles en cloroformo. De la **IPm** monometilada se logró obtener monocristales, pero no se pudieron caracterizar por rayos-X porque los cristales se descompusieron antes de que los colectaran. También la **IPm** dimetilada es soluble pero al tratar de cristalizarla precipita como polvo. Cuando se monometila la **IPm** la simetría de la RMN de ^1H (A1.26) se pierde un poco y cuando se dimetila se pierde por completo la simetría de la RMN de ^1H (figura 3.41) y en la RMN de ^{13}C (figura 3.42) cada carbono es diferenciable. Además, de la reacción de metilación se obtienen varios subproductos,

después de aislar la mezcla de los productos, se logra identificar la **CP-2**, pero los otros no se pudieron identificar.

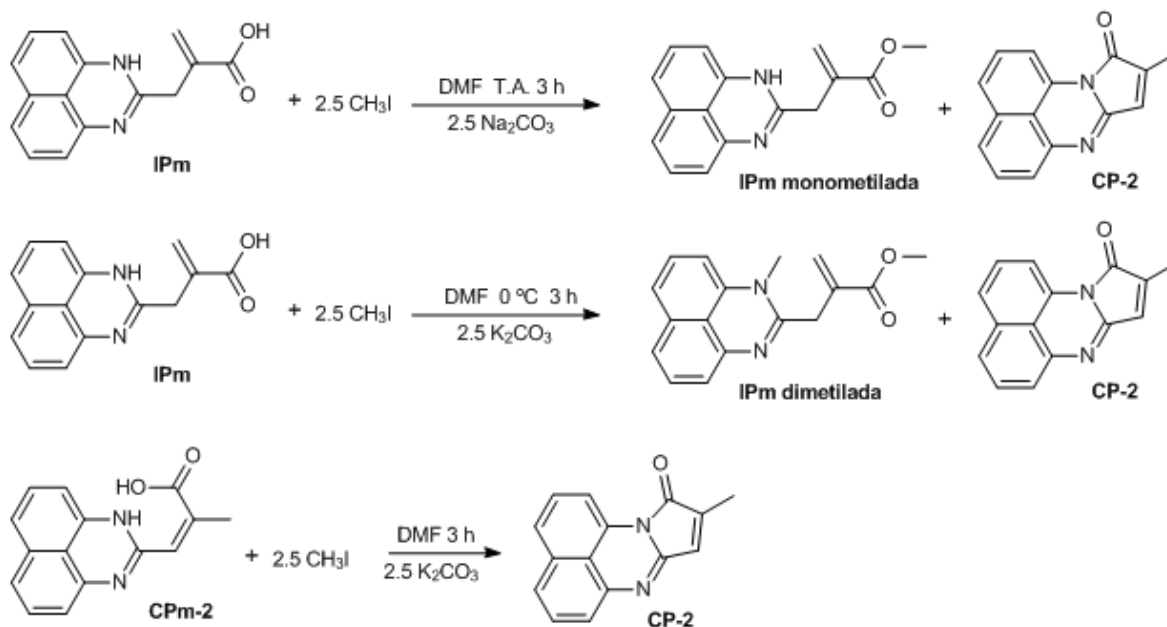


Figura 4.16. Reacciones de metilación de la IPm y CPm-2.

Por lo que se logra metilar la **IPm**, ya sea mono- o di-metilada, pero en la reacción se forma también la **CP-2** entre otros productos. Pero lo más importante es que al metilar la **IPm** se pierde la simetría de la molécula en el espectro de RMN de ¹H, lo cual es una manera indirecta de mostrar que la **IPm** es un perimidina 2-sustituída.

Pero al tratar de metilar la **CPm-2** se obtiene como único producto la **CP-2** (ver A1.33), debido a que en la **CPm-2** la doble ligadura impide el libre giro de la parte del anhídrido en la molécula. Por lo que primero se debe de metilar el oxígeno para formar el éster, y debido a la posición y la proximidad del éster con la amina, se favorece la ciclización intramolecular in situ para formar la **CP-2**. Por el contrario en la **IPm** como se tiene libre giro en la molécula se logra metilar y después una parte reacciona para formar la **CP-2** y otros productos.

4.3.10. Síntesis de la IPm por el método interfacial

Se sintetiza la **IPm** mediante la reacción interfacial, para lo cual en un matraz bola de fondo plano se agregan 2.5 g (15.8 mmol) de **DAN** disueltos en 40 mL de etanol y después se agregan 3.5 g (31.2 mmol) de **Anh Ita** disueltos en 40 mL de CHCl_3 , la mezcla de reacción se pone en agitación muy tranquila por 2.5 h a temperatura ambiente. Se obtiene un producto de color amarillo pálido. Esta síntesis se realiza para determinar si la formación de la **IPm** es por medio de una reacción intermolecular o intramolecular. Se caracteriza por RMN de ^1H (A1.34) donde se observa que sale igual que el de la figura 3.10, por lo que la formación de la **IPm** es mediante un rearrreglo intramolecular, porque si fuera intermolecular se debería de haber obtenido un poco del intermediario del ácido amico, porque en la interfase no habría la cantidad suficiente de moléculas para realizar el rearrreglo intermolecular y debería de quedar por lo menos trazas del ácido amico o de algún otro intermediario si el mecanismo de formación de la **IPm** fuera intermolecular.

4.4. Síntesis de la itacoperinona (IP)

Una vez que se logró caracterizar al precursor, que se trata de la itaconoperimidina, el siguiente paso fue realizar una ciclodeshidratación sin que haya isomerización itaco-citraco para obtener la itacoperinona con un buen rendimiento.

4.4.1. Método de una etapa

El primer método que utilizamos fue el método de una etapa reportado por Vargas [35], utilizando 4 anhídridos diferentes (**Anh Ita**, **Anh Cta**, **Anh Ma** y **Anh Su**). Los productos se caracterizan por RMN de ^1H y también se cristalizan en una mezcla EtOH/ H_2O en una relación 3:1, se obtienen cristales de agujas de color rojo para las **CPs**, agujas de color rojo para la **MP** y agujas de color beige para la **SP**. Las reacciones se muestran a continuación (figura 4.17).

En los espectros de ^1H de RMN de las figura 3.50 y 3.51 identificamos las **CPs** por las señales características de los protones ($=\text{CH}-$) en 6.44 ppm (**CP-1**) y en 6.96 ppm (**CP-2**), y ($-\text{CH}_2$) 2.24 ppm (**CP-2**) y 2.36 ppm (**CP-1**) se encuentra reportadas en la literatura [35]. Con este método sólo es posible obtener las **CPs** al usar **Anh Ita** ó **Anh Cta**. Encontramos que al usar **Anh Ita** se obtiene una mezcla 50:50 de las **CPs**, con acuerdo con los resultados obtenidos por Vargas [35], pero al usar **Anh Cta**, la relación cambia y se obtiene 0.59 de **CP-1** y 0.41 de **CP-2**. El par de electrones del nitrógeno del **DAN** prefiere atacar al carbonilo con mayor impedimento estérico cuando reacciona con el **Anh Cta**, en cambio en el **Anh Ita** el ataque es sólo al carbonilo menos impedido (con acuerdo con la obtención de sólo la **IPm**). Por lo que en el estado de transición de la perimidina 2-substituida debe ocurrir la isomerización itaco-citraco. En el espectro de RMN de ^1H de A1.35 (**MP**) y de A1.36 (**SP**) los desplazamientos químicos corresponden con lo reportado por Vargas [35]. Con los resultados de la RMN sabemos que el método de una etapa es efectivo para obtener una gama de perinonas, pero no para sintetizar la **IP**.

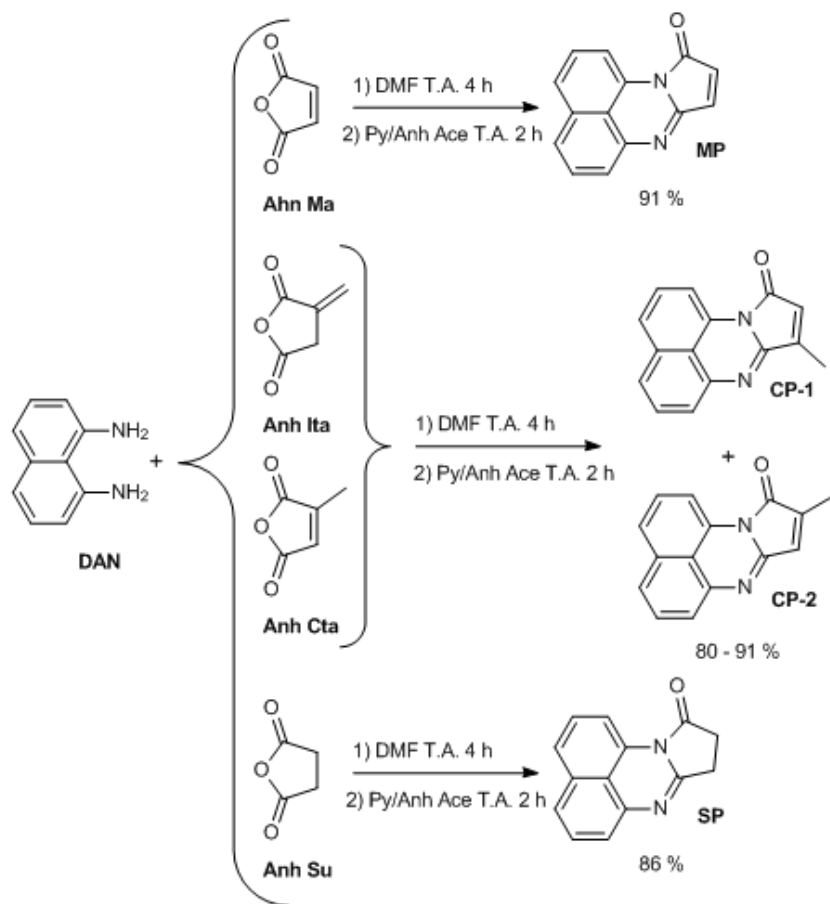


Figura 4.17. Reacciones del método de una etapa para la síntesis de perinonas.

4.4.2. Método de dos etapas

Se usa el método de dos etapas, reportado por Vargas [35]. A partir del precursor perimidina, se usaron: la **IPm**, las **CPms**, la **CPm-2** y la **MPm**. Los productos se caracterizan por RMN de ^1H . A continuación se muestran las reacciones (figura 4.18).

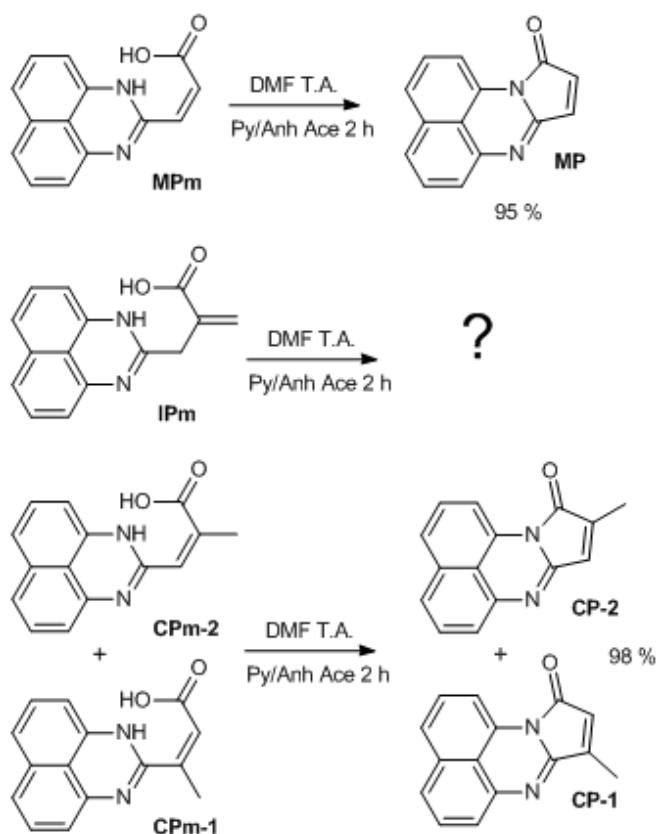


Figura 4.18. Reacciones empleadas para la obtención de las perinonas por el método de dos etapas.

Del espectro de RMN de ^1H (**CPs** figura 3.52, **CP-2** figura 3.53 y **MPm** A1.37) se observan los desplazamientos químicos reportados en la literatura [35] para las **CPs**, **CP-2** y **MP** a partir de los precursores **CPms**, **CPm-2** y **MPm** respectivamente. Estos resultados concuerdan con el trabajo realizado con anterioridad en el grupo de trabajo. Pero cuando se usa la **IPm** en las mismas condiciones de reacción que las otras perimidinas 2-substituidas, lo primero que se observa es que reacciona porque se obtiene un producto de color rojo soluble en CHCl_3 , y la **IPm** es insoluble en CHCl_3 . Al obtener la RMN de ^1H (A1.38) se observen señales mal definidas por 8 y 7.44 ppm que son características de los compuestos

tipo perinona, además por 2 ppm una señal que corresponde al metilo, por lo que podría haber isomerización itaco-citraco. Pero otras veces salen muchas señales por todo el espectro y no se observan las señales de la doble ligadura ni del metileno. Así que con el método de dos etapas usando **IPm** no podemos caracterizar el producto sintetizado para saber si se sintetizó la **IP** o alguna otra perinona.

4.4.3. Síntesis de la itacoperinona en dos etapas usando anhídrido acético/acetato de sodio

Con los resultados obtenidos hasta el momento por los otros métodos de síntesis, al usar Py o DMF pueden favorecer la isomerización itaco-citraco, como cuando se sintetiza la **CPm-2** a partir de **Anh Ita** o **Anh Cta** en NMP. Lo cual se debe a que los disolventes Py y DMF son bases nitrogenadas y favorecen la isomerización. Para evitar la isomerización se cambia la Py por acetato de sodio (NaOAc) y la DMF por diferentes disolventes, pero variamos su polaridad y constante dieléctrica para ver su efecto en la obtención de la **IP**. En un matraz bola se adicionan 0.8 mmol de la perimidina en 1 mL de solvente, para la **MPm** solo se usa acetona y para la **IPm** se usa acetona, THF, CHCl_3 y NMP. Después se adicionan 0.0126 g (0.2 mmol) de **NaOAc** y 0.127 mL (1.3 mmol) de **Anh Ace**. Se deja en agitación durante 3 h a diferentes temperaturas sin ninguna condición especial. Al término de las 3 h de reacción se tiene una mezcla homogénea, el producto se precipita en un exceso de agua y se filtra al vacío hasta peso constante. El producto aislado se caracteriza por RMN de ^1H . El esquema de reacción se muestra en la figura 4.19.

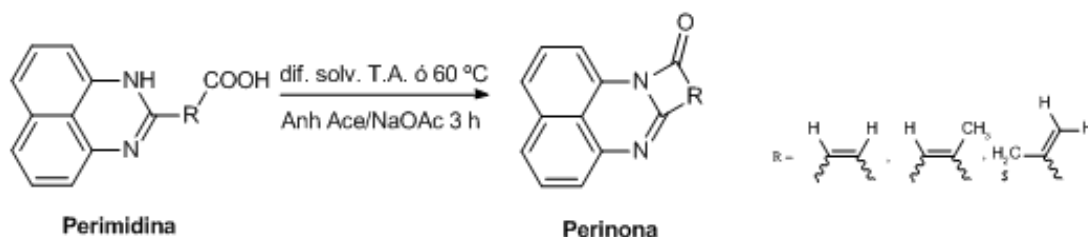


Figura 4.19. Síntesis de perinonas a partir de perimidinas 2-substituidas por el método de dos etapas.

En los espectros de RMN de ^1H se observan las señales por 8.2 y 7.4 ppm, características de los compuestos tipo perinona, también cabe señalar que para todas las condiciones de reacción se obtuvo producto y este es soluble en cloroformo. Para caracterizar el producto de cada reacción se pesan 15 mg y se disuelven en 0.6 mL de CDCl_3 , todas las resonancias se adquirieron a la misma concentración. A partir de la **IPm** en CHCl_3 a T. A. (A1.39) se observan señales en 6.95 (=CH-) y 2.23 (CH_2) ppm correspondientes a la **CP-2**, por lo cual para estas condiciones hubo isomerización itaco-citraco; además, que las señales salen mucho más pequeñas que la señal del CDCl_3 . A partir de la **IPm** en CHCl_3 a 60 °C (A1.40) solo se observa una señal de 2.23 ppm y todo lo demás sale al nivel de trazas. A partir de la **IPm** en THF a T. A. (A1.41) y a 60°C (A1.42) lo primero que observamos en ambos espectros fue que sale la señal del CDCl_3 no fue la principal. En A1.41 son observan dos señales en 5.7 ppm y 6.4 ppm que pueden ser de la doble ligadura exocíclica y en 3.1 ppm una señal que puede ser del metileno, pero las señales tienen baja intensidad; además, por 2 ppm salen las señales de las **CPs**. En A1.42 no se observa alguna señal que corresponda a la **IP**.

Se repitió la síntesis varias veces bajo estas condiciones para obtener 1g de producto de reacción, para después purificar la **IP** por medio de la cromatografía de columna. Después de varios intentos no se lograba observar las posibles señales de la **IP**, solamente en CHCl_3 a 60 °C (A1.43) se observaron de nuevo las probables señales de los protones de la doble ligadura exocíclica (=CH₂) en 5.7 ppm y 6.4 ppm. Después se procedió a aislar la **IP** por medio de la cromatografía de columna usando sílica como fase sólida y como fase móvil una mezcla de hexano:acetato de etilo, variando la polaridad de la mezcla al incrementar la concentración de acetato de etilo hasta que es puro acetato de etilo y al final puro metanol. Se colectan fracciones de 10 mL, las cuales se agrupan y se concentran de acuerdo a su elución en la cromatografía de capa fina. De esta forma se logran aislar 8 productos diferentes que se caracterizan por RMN de ^1H en CDCl_3 .

En todas las fracciones se tienen las señales por 8.2 y 7.4 ppm características de la perinona. En A1.44, la primera fracción que eluye, se observan las señales en 6.94 (=CH-) y 2.23 (CH_2) ppm que corresponde a la **CP-2**, cuando en el espectro A1.43 no se observa la señal de 6.94 ppm, por lo que la sílica debe provocar la isomerización itaco-citraco; además, solo se logran aislar 9 mg de la **CP-2**. En las siguientes fracciones A1.45-A1.51, son perinonas pero no se

puede asignar a alguna reportadaa con anterioridad. Antes de pasar el producto por la columna se corrió una placa, donde sólo se observaban 4 productos y no los 8 que se aislaron. Por lo que la **IP** debe sufrir la isomerización a **CP-2** y además se descompone en varias perinonas diferentes cuando se pasa en la columna de sílica.

Para determinar si la ruta sintética es la adecuada para sintetizar perinonas, se utiliza la **MPm** en las mismas condiciones usadas anteriormente, sólo que empleando acetona como disolvente a T. A. durante 9 h. En el espectro de RMN de ^1H (A1.52) se ven las señales reportadas para la **MP** por Vargas [35]. También se usan las **CPms** en NMP a T. A. por 3 h sintetizando las **CPs** (A1.53), mayoritariamente la **CP-1**. Y finalmente la **IPm** en NMP a 60 °C por 3 h solo se obtiene la **CP-2** (A1.54) como único producto. Así que con este método si se pueden sintetizar perinonas pero de nuevo la **IP** no como producto principal, además que no se puede purificar mediante columna cromatográfica. También al usar un solvente con una constante dieléctrica grande (NMP) con la **IPm** de nuevo se observa la isomerización itaco-citraco y se obtiene la **CP-2**.

4.4.4. Modificación de la succinoperinona

Con las condiciones empleadas anteriormente no se ha logrado sintetizar la **IP** como producto mayoritario. Ahora se tratará de obtener la **IP** mediante otro enfoque. Partiendo de la **SP** se modificará para obtener la **IP**, la ruta sintética propuesta se muestra en la figura 4.20.

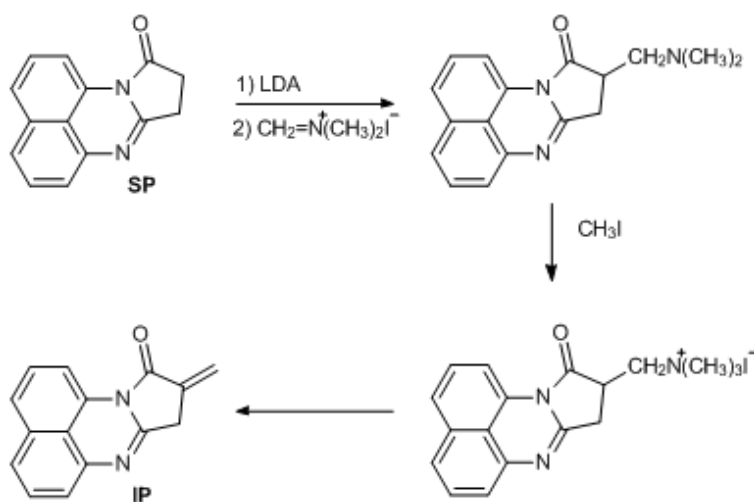


Figura 4.20. Ruta sintética propuesta para obtener la **IP** mediante la modificación de la **SP**.

La **SP** se sintetiza como se describe en la sección 3.5.2.1. En un matraz de una boca se pone 1 mL de THF anhidro bajo atmósfera de nitrógeno. Después se adicionan 0.14 mL (1 mmol) de DIA y se pone a -78 °C (baño de hielo seco con acetona). Después se adiciona 1 mL de n-BuLi lentamente para formar LDA. Se deja en agitación por 1 h. Ahora se disuelve 0.2 g (0.9 mmol) de **SP** en 6 mL de THF anhidro en el sonicador. Una vez disuelta la **SP** se realiza la transferencia con una cánula del matraz con LDA y se deja en agitación por 30 min. Después se adiciona 0.379 g (2.0 mmol) de la sal de Eschenmoser y se deja reaccionar por 30 min., la mezcla de reacción está de color amarilla. Se retira del baño y se deja que alcance la temperatura ambiente adquiriendo un color café con un precipitado blanco en el fondo. El producto se extrae con agua/acetato de etilo, se recupera la parte orgánica y la extracción se repite 4 veces. La parte orgánica se seca con MgSO₄ y se toma una placa en 50:50 hexano:acetato de etilo con una gota de MeOH, en la placa se observan muchos productos. Se concentra en el rotavapor. Para recuperar la amina se pone en HCl 1M por una hora, después se extrae con agua/acetato de etilo la parte inorgánica, la extracción se hace 4 veces. La parte inorgánica se neutraliza con una solución de NaHCO₃ durante 1 h. Después se extrae la parte orgánica con agua/acetato de etilo 4 veces. Se seca la parte orgánica con MgSO₄ y se toma una placa en 50:50 hexano:acetato de etilo con una gota de MeOH, en la placa se observa sólo un producto. El producto se caracteriza por medio de la RMN de ¹H.

En el espectro RMN de ¹H de la **SP** modificada (A1.55) no se observan las señales de los metilos de la sal de Eschenmoser; además, de que el espectro ya no se define bien, por lo que no se logró realizar el primer paso y los dos pasos restantes ya no se realizaron.

4.4.5. Reacción en un solo paso

Después de ver que a partir del precursor **IPm** usando como agente ciclodeshidratante la mezcla de Anh Ace/NaOAc es posible obtener la **IP** pero no como producto mayoritario y además de que en las mismas condiciones no hay reproducibilidad. Por lo que ahora intentaremos la síntesis de la **IP** en un solo paso, partiendo de **DAN** y **Anh Ita** con agente ciclodeshidratante la mezcla de Anh Ace/NaOAc.

En un matraz bola de fondo plano se agregan 5 mL de THF ó CHCl_3 , después se adicionan los reactivos en el siguiente orden: 0.126 g (0.8 mmol) de **DAN**, 0.0578 g (0.7 mmol) de NaOAc, 0.0892 g (0.8 mmol) de **Anh Ita** y 0.57 mL (6.0 mmol) de Anh Ace. La reacción se pone en agitación a 60 °C por 5 h sin alguna condición especial. Al termino de las 5 h se tiene una mezcla homogénea de color vino tinto, además de que durante el tiempo de reacción la mezcla no se pone viscosa como cuando se sintetizan las perimidinas 2-substituidas, de la reacción de **DAN** con el anhídrido de diácido. Después el producto se precipita en un exceso de agua y se neutraliza con una solución de bicarbonato de sodio hasta un pH = 7. El producto se filtra al vacío hasta peso constante y se caracteriza con RMN de ^1H . La reacción se muestra a continuación (figura 4.21).

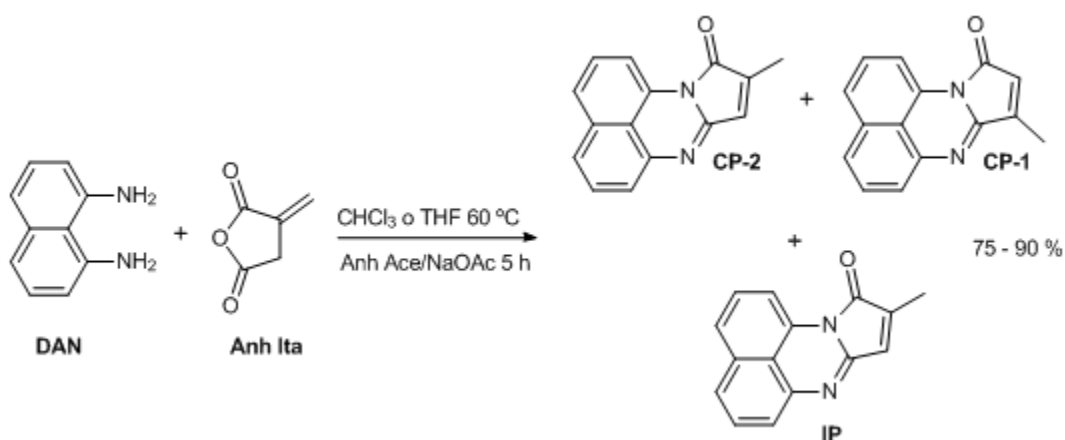


Figura 4.21. Ruta sintética en un solo paso para sintetizar la **IP** partiendo de **DAN** con **Anh Ita**.

En la espectroscopía de RMN de ^1H se observa en los espectros A1.56 - A1.58 las señales por 8.2 ppm y 7.4 ppm características del compuesto tipo perinona y otras señales particulares que se describen a continuación. Para la reacción en CHCl_3 (A1.56) solo se forman las **CPs** por las señales del protón ($=\text{CH}-$) en 6.96 ppm (**CP-2**) y 6.4 ppm (**CP-1**) y de los protones ($-\text{CH}_3$) en 2.36 ppm (**CP-1**) y 2.23 ppm (**CP-2**), por lo tanto de nuevo se tiene la isomerización itaco-citraco. Pero cuando la reacción se realiza en THF se tienen los siguientes resultados: en el espectro (A1.57) se observan las señales del protón en 6.94 ppm ($=\text{CH}-$) y de los protones en 2.23 ppm ($-\text{CH}_3$) que corresponde a la **CP-2**, el isómero de la **IP**; además, de las señales de los protones por 6.4 ppm y 5.9 ppm ($=\text{CH}_2$) de la doble ligadura exocíclica y otra señal en 3.7 ppm ($-\text{CH}_2-$) que podría ser del metileno por el desplazamiento en el que sale, pero las probables señales de la **IP** salen en muy baja

concentración. Pero al repetir la reacción con las mismas condiciones de reacción se tienen como productos la mezcla de las **CPs** (A1.58) por las señales del protón en 6.96 ppm (**CP-2**) y 6.4 ppm (=CH-) (**CP-1**) ppm y de los protones en 2.36 ppm (-CH₃) (**CP-1**) y 2.23 ppm (CH₃) (**CP-2**). Con base en los resultados obtenidos, al emplear el método de un solo paso partiendo de **DAN** con **Anh Ita** a 60 °C se favorece la isomerización itaco-citraco y en alguna ocasión se logran ver las probables señales de la **IP** en baja concentración, pero, como sabemos, no se puede purificar la **IP** porque se isomeriza a **CP-2** y se descompone en muchas otras perinonas.

4.4.6. Segunda ciclización de la **IPm** con anhídrido trifluoroacético

Con los resultados obtenidos hasta el momento sabemos que necesitamos partir del precursor **IPm** para obtener la **IP**. Así que ahora cambiaremos la mezcla ciclodeshidratante de Anh Ace/NaOAc por anhídrido trifluoroacético (Anh TFA). Se pesan 0.2 g (0.8 mmol) de **IPm** y después se adicionan 4 mL de cloroformo. La mezcla de reacción se realiza en diferentes temperaturas (T. A., 0 °C y -10 °C) y por último se adicionan 0.2 mL (3.1 mmol) de Anh TFA bajo atmósfera ambiente. Desde el momento en que se adiciona el Anh TFA se observa que la **IPm** reacciona, porque a los 10 min la reacción empieza a ponerse transparente. Se deja en agitación a diferentes tiempos. Se filtra y se seca en vacío hasta peso constante. El producto se caracteriza con RMN de ¹H. La reacción se puede ver en la figura 4.22.

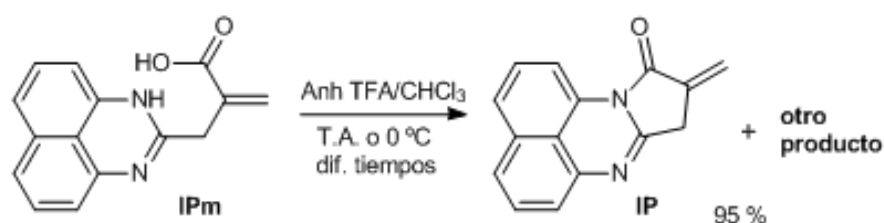
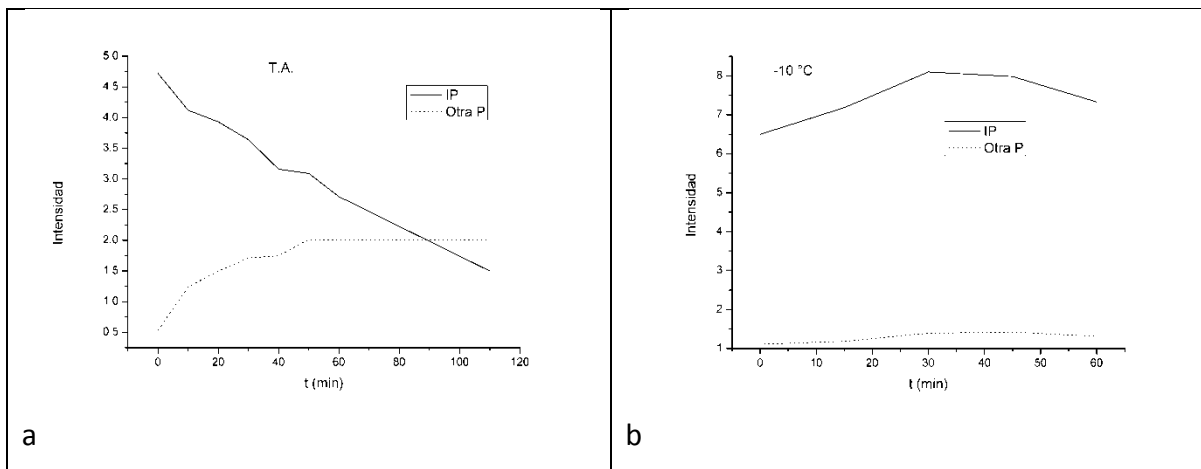


Figura 4.22. Segunda ciclodeshidratación de la **IPm** utilizando Anh TFA como agente deshidratante.

Lo primero que se realiza son las cinéticas a diferentes temperaturas y tiempos, que se monitorean por RMN de ¹H. Para las cuales se pesan 30 mg de la **IPm** y se adicionan a un tubo de resonancia, después se agregan 490 μL de CDCl₃ y 210 μL de Anh TFA. De la

cinética a T. A. en el espectro de RMN de ^1H (A1.59) se observa que al tiempo cero el producto mayoritario es la **IP** por las señales de 8.4 ppm, 7.6 ppm, 7.4 ppm y 7.13 ppm que corresponde a una perinona, los protones no equivalentes de la doble ligadura exocíclica ($=\text{CH}_2$) salen en 6.67 ppm y 6.12 ppm; en 4.14 ppm salen los protones del metileno ($-\text{CH}_2-$); además, la señal del CDCl_3 no es la señal principal en el espectro. También se observa que algunas señales van cambiando su intensidad con el tiempo. En el anexo A1.60 se observan la compilación de los espectros de RMN de ^1H , desde 0 hasta 60 min cada 10 min y finalmente una a los 110 min. Donde se observa la aparición de otras señales que van cambiando de intensidad conforme transcurre el tiempo, se ve que otra señal de perinona crece, la señal de la **IP** en 8 ppm empieza a disminuir y por la zona de la doble ligadura salen otras señales. En el anexo A1.61 se comparan dos espectros de RMN de ^{13}C a 60 min y 110 min, en donde se observan muchas señales, pero es por el Anh TFA y el ácido trifluoroacético (ATFA) que se forma; pero las señales del producto **IP** disminuyen conforme pasa el tiempo, se nota principalmente en la señal de 28.9 ppm (carbono alifático CH_2), pero no se observa que otras aumenten su intensidad o aparezcan.

Se repite la cinética pero a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ (se enfría con nitrógeno líquido en el equipo de RMN), se obtiene un espectro de RMN de ^1H desde 0 min hasta 60 min cada 15 min. En el anexo A1.62 se observa que aparece el segundo producto desde el tiempo cero, pero se debe de formar en cuanto se agregan el Anh TFA a la mezcla de reacción, porque nos tomó 10 min bajar la temperatura. Durante el tiempo que se encuentra a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ no se observa que crezcan las señales del otro producto y a los 60 min se empieza a perder el acoplamiento con el campo del equipo de RMN, por lo que ya no se dejó más tiempo. A los 60 min de reacción a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ en el espectro de ^{13}C (A1.63) se tiene 21 señales, 6 señales más que las 15 esperadas para la **IP**, la señal del carbonilo en 164 ppm sale un doblete, por lo que son dos carbonilos. Y el carbono cuaternario C2 unido a los dos nitrógenos se encuentra desplazado a campo bajo, con similitud a las señales de la **CPs**. Además, de 155.5 a 161 ppm salen dos carbonos, que no salen en las otras perinonas sintetizadas y reportadas por Vargas [35]. Por lo que se forman dos productos con estructuras muy parecidas, uno es la **IP** y el otro subproducto es otra perinona (**P**) (A1.59). Con las intensidades de la **IP** y de la **P** de las resonancias de RMN de ^1H de las cinéticas a T. A. y a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ se grafican en función del tiempo (gráfica 4.1).



Gráfica 4.1. Cinética de la **IP** en dos etapas partiendo de la **IPm** en CHCl_3 con Anh Ace/NaOAc a (a) T.A. en 110 min y (b) $-10\text{ }^\circ\text{C}$ en 60 min.

En la gráfica 4.1a se observa que a T. A. la **IP** se forma muy rápido pero con el tiempo empieza a disminuir. Por el contrario, la **P** al tiempo inicial de la cinética su concentración es pequeña, pero con el tiempo va aumentando la concentración hasta que a los 50 min la concentración se mantiene constante. La formación de **P** parece que es por una reacción intermolecular de la **IP**, pero también se debe de formar otro producto que no se ve en RMN de ^1H , porque la concentración de la **IP** todo el tiempo disminuye, pero la concentración de la **P** después de los 50 min es constante. En la gráfica 4.1b se observa que cuando la cinética se realiza a baja temperatura ($-10\text{ }^\circ\text{C}$), el comportamiento de la **IP** en los primeros 30 min es de aumentar, por lo que se está formando, pero después disminuye su concentración. El comportamiento de la **P** es que durante los primeros 30 min se está formando y después se mantiene constante. Por lo que se tiene el mismo comportamiento que en la gráfica 4.1a. Pero la cinética sólo se siguió por 60 min porque después se perdió el acoplamiento del campo del equipo de resonancia.

Con estos resultados observamos que se puede obtener la **IP** como producto mayoritario, pero se tiene la formación de subproductos, uno de ellos se puede seguir por la RMN de ^1H , pero de los demás no. Además, al parecer la formación de la **P** es por una reacción intermolecular de la **IP**, pero la formación de la **P** se puede inhibir a baja temperatura y en los primeros 30 min. Por lo que las reacciones se harán por 30 min a $0\text{ }^\circ\text{C}$ (baño de hielo) para evitar la formación de subproductos.

Después realizamos la reacción en las condiciones establecidas pero solo obteníamos espectros de RMN de ^1H como el espectro de A1.64, en donde se ven las señales de la **IP** pero su concentración es menor a la del CDCl_3 y no como los espectros de las cinéticas. Al parecer el producto en contacto con el aire se descompone y forma un compuesto que no se puede observar en la RMN, como había pasado anteriormente con algunos productos de la síntesis de la **IP** por diferentes métodos, en donde por medio de la RMN no se veía ninguna señal. Por lo que haremos la reacción a $0\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min bajo atmósfera de argón para evitar el oxígeno y la formación de los subproductos, para lo cual utilizamos un Schlenk, además de burbujear el CHCl_3 con argón y al final sólo evaporamos el CHCl_3 . Al producto obtenido se saca una resonancia bajo atmósfera de argón (A1.65) y otra parte del producto se deja en atmósfera ambiente por 24 h, después se adquiere la RMN de ^1H (A1.66). En A1.65 se observa que se forma la **IP** por las señales de la doble ligadura exocíclica ($=\text{CH}_2$) en 6.62 ppm y 6.03 ppm, y la señal de los protones ($-\text{CH}_2-$) en 4.09 ppm del metileno; el subproducto se forma aún porque la señal alrededor de 7.4 ppm que debería integrar para 5 protones, integra para 7, la señal del CDCl_3 sigue saliendo como la principal. Cuando la **IP** se deja al ambiente por 24 h (A1.66) se observa que aún es una perinona por las señales típicas que salen en 8.26 ppm y en 7.4 ppm, pero ya no se observan las señales de la doble ligadura y ahora se tiene una señal en 5.36 que integra para dos, también la señal del metileno en 4.09 ppm ya no se observa y ahora aparecen muchas señales en la zona alifática. Pero al dejarla en atmósfera ambiente no se observa ningún cambio en su coloración.

Con estos resultados observamos que se puede obtener la **IP** a partir de **IPm**, pero con el Anh TFA se forman subproductos (posible reacción bimolecular de la **IP**), que se pueden inhibir a baja temperatura (-10 o $0\text{ }^\circ\text{C}$) por 30 min. Pero el producto es inestable bajo atmósfera ambiente.

4.4.7. Ruta sintética para la obtención de la IP partiendo de la IPm

Ahora sabemos que con el método anterior se puede sintetizar la **IP** como producto mayoritario, pero es inestable en atmósfera ambiente. Por lo que volvimos a emplear la mezcla de Anh Ace/NaOAc solo que sin calentamiento y sin usar atmósfera de argón. La

ruta sintética se encuentra en la sección 3.5.1 y las diferentes condiciones de síntesis están en la tabla 4.4, donde se observa que a diferentes temperaturas no hay diferencia perceptible, por lo que se decide trabajar a T. A. En todas las resonancias de RMN de ^1H se observan las señales de la **IP** (A1.67) como producto mayoritario más el subproducto, hasta que se empezó a aumentar la cantidad de disolvente con lo cual favorece la formación de la **IP**, porque es una reacción intramolecular de la **IPm**; además, se corrobora que el subproducto **P** se forma por medio de una reacción intermolecular de la **IP**.

Cuando se parte de la **IPm** de color amarillo pálido se obtiene la **IP** de color amarillo que con el tiempo se pone naranja. Además, al obtener la RMN de ^1H con la **IP** de color amarillo, esta se acopla bien al campo del equipo de RMN, pero si se deja 6 h a T. A. en el tubo de resonancia al adquirir de nuevo la RMN de ^1H ya no se acopla bien al campo del equipo como la primera resonancia. Pero cuando el tubo se guarda las 6 h en el refrigerador, al adquirir de nuevo la RMN de ^1H ésta se acopla bien al campo del equipo de resonancia. Por lo que a la **IP** le debe de pasar algo en solución a T. A. y cuando se deja al ambiente porque rápido cambia de color amarillo a naranja, cuando se guarda bajo atmósfera de argón en el refrigerador el cambio de color amarillo a naranja es más lento.

Se logró desarrollar la ruta síntesis de la **IP** para obtenerla pura (2 % del subproducto), ya que no se puede purificar, porque al pasarla por la columna de sílica para aislar la **IP** se isomeriza una parte en **CP-2** y en muchas otras perinonas, de los resultados de intentos de purificar la **IP**. Aunque la **IP** es soluble en varios solventes orgánicos no cristaliza porque precipita y cuando se cristaliza en CHCl_3 por evaporación lenta se isomeriza a la **CP-2**. También cabe mencionar que, cuando se somete a una presión de una tonelada, se isomeriza a la **CP-2**. Con lo cual se observa que la **IP** es estable pero en solución o al aplicar una fuerza se isomeriza fácilmente a la **CP-2**.

Cuando se sintetizó la **CP-2** por esta ruta partiendo de la **CPm-2**, en un primer intento a temperatura ambiente por 4 h no hubo producto, por lo que se aumentó la temperatura de reacción a $40\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h con un rendimiento menor al 50 %. Con este resultado se observa que la reactividad entre la **IPm** y la **CPm-2** es muy diferente debido a la posición de la doble ligadura, ya que son isómeros entre sí (ver figura 4.23). La diferencia de reactividad se observa en varios ejemplos, como cuando se usa la síntesis en un solo paso a partir del **Anh**

Ita o **Anh Cta**, donde se obtiene la mezcla de **CPs**. Cuando se metilan las perimidinas 2-substituidas, la **IPm** sí se logra metilar pero hay que purificarla y con la **CPm-2** sólo se obtiene la **CP-2** como único producto. Cuando se hace la síntesis de perinonas mediante el método de dos pasos reportado por Vargas [35], con la **CPm-2** se obtiene la **CP-2**, con la **IPm** se obtiene un producto que no pudimos caracterizar. Y con el método de dos pasos con **Anh Ace/NaOAc** como mezcla ciclodeshidratante, se sintetiza la **IP** con buen rendimiento, pura y a condiciones muy suaves; por otro lado la **CP-2** también se obtiene cuando se aumenta la temperatura y tiempo de reacción con un rendimiento del 50 %. Por último, la actividad biológica de la **CPm-2** es mayor que la de la **IPm**, donde la posición de la doble ligadura también influye.

Por lo tanto la posición de la doble ligadura en las perimidinas 2-substituidas y perinonas es muy importante en su reactividad y estabilidad.

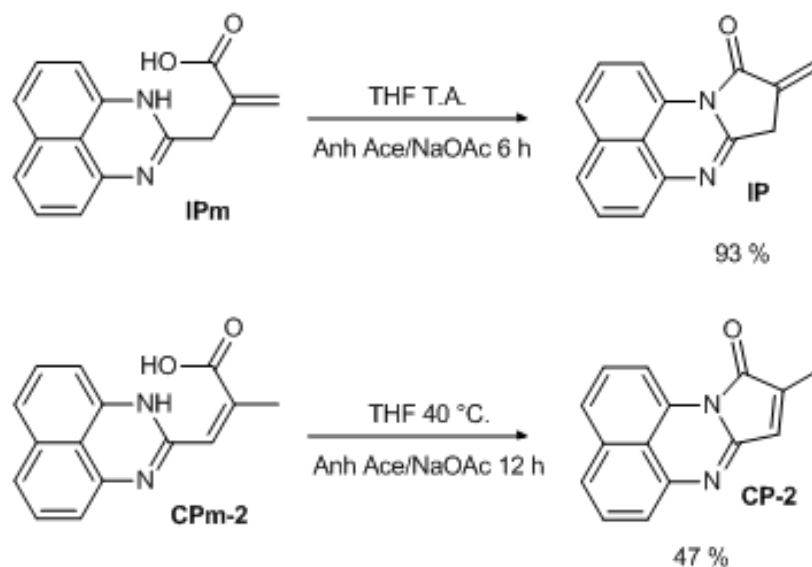


Figura 4.23. Reacción de ciclodeshidratación de la **IPm** y **CPm-2** utilizando como mezcla deshidratante Anh Ace/NaOAc.

Tabla 4.4. Reacciones realizadas para optimizar la síntesis de la **IP**.

Reacción	IPm (mmol)	NaOAc (mmol)	Anh Ace (mmol)	THF (mL)	θ (min)	T (°C)	Relación IPm/THF (mmol/mL)	Rendimie nto (%)	Color
13	3.98	3.35	88.16	13	140	40	0.31	98	Ladrillo
14	0.92	0.78	20.28	8 (3+5)	120	ambiente	0.11	97	Café
15	0.89	0.79	20.28	9	42	ambiente	0.10	54	Rojo
16	0.93	0.80	20.28	8	480	ambiente	0.10	90	
17	0.94	0.80	20.28	8	120	0	0.12		Naranja
18	0.94	0.82	20.28	8	106	ambiente	0.12	52	
19	3.99	3.38	88.16	13	108	ambiente	0.31	27	Naranja
20	0.94	0.82	20.28	8	540	ambiente	0.12	80	
21	0.94	0.83	20.28	8	76	ambiente	0.12	10	
22	0.94	0.83	20.28	8	240	ambiente	0.12	52	Poco rojo
23	0.94	0.85	20.28	8	60	ambiente	0.12	10	Rojo
24	3.98	3.39	88.16	35	120	ambiente	0.11	39	Naranja
25	4.00	3.39	88.16	35	120	ambiente	0.11		
26	3.98	3.40	88.16	35	120	ambiente	0.11		
27	11.94	10.18	264.47	105	60	ambiente	0.11	70	
28	3.76	3.40	81.10	20	120	60	0.19	100	Rojo
29	1.99	1.79	42.32	10	60	60	0.2	9	
20B	1.99	1.79	42.32	10	60	ambiente	0.2	23	rojo
21B	1.99	1.79	42.32	15	60	ambiente	0.13	28	rojo
22B	1.99	1.80	42.32	20	60	ambiente	0.1	37	Más intenso
23B	1.99	1.80	42.32	25	60	ambiente	0.08	41	Naranja
24B	1.99	1.80	42.32	30	60	ambiente	0.07	34	Naranja
25B	1.98	1.79	42.32	30	90	ambiente	0.07	33	Naranja
26B	1.99	1.8	42.32	30	180	ambiente	0.07	56	Naranja
27B	1.99	1.8	42.32	30	360	ambiente	0.07	93	Naranja
28B	1.99	1.8	42.32	60	270	ambiente	0.03	67	Naranja
29B	1.99	1.8	42.32	60	360	ambiente	0.03	67	Naranja
30B	1.99	1.8	42.32	60 (30+30)	240	ambiente	0.03	54	Naranja
31B	1.99	2.15	42.84	60 (30+30)		ambiente	0.03		
32B	2.00	2.15	42.32	60 (30+30)	360	ambiente	0.03	50	Naranja
33B	2.00	2.16	42.32	60 (30+30)	360	ambiente	0.03	64	Amarillo
34B	1.98	1.98	40.55	60 (30+30)	240	ambiente	0.03		Amarillo
35B	0.99	1.03	20	30(15+15)	180	ambiente	0.03	75	Amarillo
36B	0.99	1.03	20	30(15+15)	120	ambiente	0.03	75	Amarillo

4.4.8. Segunda ciclización de la IPm térmicamente y la estabilidad térmica de la IP

Se intenta obtener la **IP** térmicamente a partir de la **IPm**. La **IP** se pone dentro de un matraz Schlenk bajo atmósfera de argón, después se calienta por 4 h a dos temperaturas 160 y 170 °C. Se eligieron porque en el TGA (figura 3.13) se observa que a la temperatura de 150 °C la

IPm empieza a tener pérdida de peso, debe ser el momento cuando empieza a ciclodeshidratarse, con la finalidad de determinar si se obtiene la **IP**. Se observa un cambio de color de amarillo a rojo. Los productos se caracterizan por RMN de ^1H , para la reacción a $160\text{ }^\circ\text{C}$ (A1.68) se observa que se forma el segundo ciclo por las señales de los protones de la doble ligadura exocíclica ($=\text{CH}_2$) en 6.4 ppm y 5.7 ppm y la señal del metileno ($-\text{CH}_2-$) en 3.57 ppm, pero la zona de 8.3 ppm no integra para 1 protón sino para 3.29 protones, y alrededor de 7.4 ppm integra para 14 protones y no para los 4 protones; además, se observan las señales en 6.93 ppm y 2.21 ppm que corresponden a la **CP-2** (isómero de la **IP**), pero la relación es 1:0.66 de **IP:CP-2**. Por lo que también se está formando otro producto porque las integraciones no corresponden a la integración de la mezcla de isómeros, que debería de ser de 1.6 y no de 3.29 para la señal de 8.3 ppm. A la hora de preparar el tubo de resonancia se tuvo que filtrar la muestra para retirar la **IPm** que no reacciona.

Se realiza la ciclización térmica a $170\text{ }^\circ\text{C}$, la resonancia se prepara en $\text{DMSO-}d_6$ para disolver la **IPm** que no reacciona. En el espectro de RMN de ^1H (A1.69) se observan las señales de la **IPm** de los protones de la doble ligadura ($=\text{CH}_2$) en 6.18 ppm y 5.78 ppm, la señal de los protones del metileno ($-\text{CH}_2-$) en 3.26 ppm y en 6.39 ppm un protón aromático, pero no se observan las señales de los protones de la doble ligadura exocíclica de la **IP**. Pero si se observan señales de una perinona por las señales en 8.14 ppm, alrededor de 7.5 ppm y en 2.11 ppm, pero estos desplazamientos químicos son diferentes a los de las **CP-1** y **CP-2**.

Se puede obtener térmicamente la **IP** a partir de la **IPm**, pero no de alta pureza, ya que se obtiene una mezcla de perinonas más la **IPm** que no reacciona; además, como sabemos no podemos purificar la **IP** porque se descompones en muchas perinonas (ver figura 4.24).

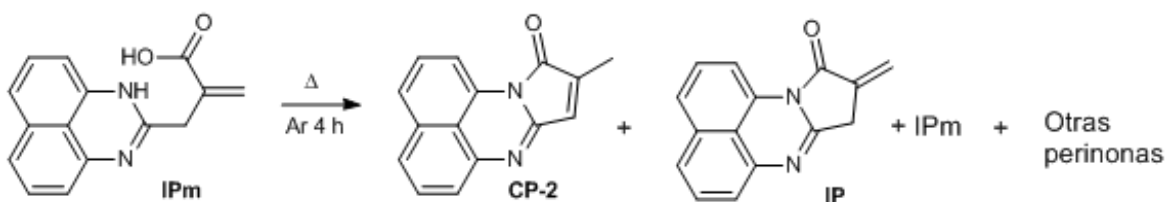


Figura 4.24. Segunda ciclización de la **IPm** térmicamente.

Ahora se estudió la estabilidad térmica de la **IP** para lo cual se pone dentro de un matraz Schlenk bajo atmósfera de Argón. Después se pone a dos temperaturas: 160 °C y 185 °C para determinar su estabilidad térmica. Por medio de la RMN de ¹H se observan los cambios de la **IP**, a 160 °C (A1.70) ya no se observan señales de la **IP**, pero si las de la **CP-2** en 6.96 (=CH-) ppm y 2.24 (CH₃) ppm, ver figura 4.25, pero la integración de la señal por 8.36 ppm integra para 1.55 en lugar de 1 protón y en la zona de 7.4 ppm en lugar de integrar para 4 protones integra para 5.5 protones, por lo que se ha de estar formando otra perinona además de la isomerización de la **IP** a la **CP-2**. Cuando la **IP** se calienta a 185 °C se observa que se obtiene una perinona por las señales características en 8.21 ppm y alrededor de 7.41 ppm, pero no se observan las señales de la **IP** ni de la **CP-2**, en su lugar aparecen unas señales con un desplazamiento químico en 3.41 ppm muy ancho y otro en 2.21 ppm, que no corresponde a las **CPs** ni la **IP**. Al calentar la **IP** se observa cambio de color naranja a rojo, por lo que cuando se calienta la **IP** un poco por arriba de 150 °C se isomeriza a la **CP-2** y se forma otra perinona, pero si se calienta a 185 °C se descompone en otra perinona que no son ni las **CPs** ni la **IP**. Con lo cual se corrobora la curva exotérmica del DSC en la figura 3.49, porque se ve que empieza a fundir pero en ese momento ocurre una reacción, que es la reacción de isomerización de itaco-citraco, con una energía de 7.3 Kcal/mol.

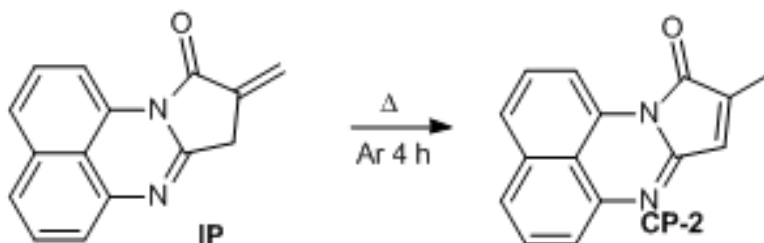


Figura 4.25. Estabilidad térmica de la **IP** a temperaturas superiores de 150 °C.

4.5. Estudio de las propiedades electrónicas de las perimidinas 2-substituidas y de las perinonas

4.5.1. Propiedades electrónicas de la IPm y de la CPm-2

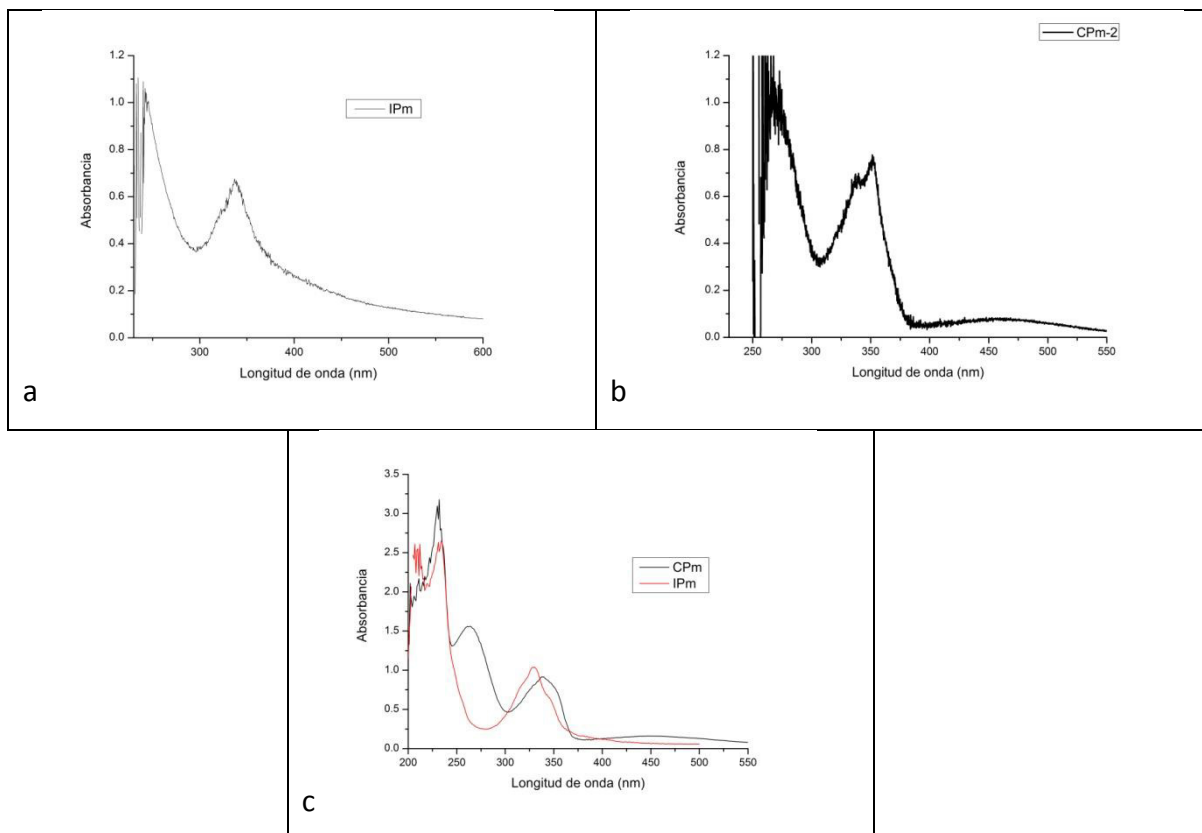
Como se menciona en la sección 1.3.1 la perimidina tiene un color amarillo, debido a la diferencia electrónica entre el heteroanillo y el anillo del naftaleno, cuando se tiene un sustituyente electroattractor en la posición 2, incrementa la diferencia electrónica entre los dos anillos y se tiene compuestos coloridos. La **IPm** tiene un color amarillo pálido, porque la doble ligadura en posición β al carbono C2 no tiene algún efecto de aumentar la diferencia electrónica entre los anillos. La **CPm-2** es de color rojo pálido, debido a que el metilo se encuentra en la posición β con respecto del carbono C2, por lo que el metilo dona densidad electrónica a la doble ligadura y hace que el efecto electroattractor disminuya, con lo cual la diferencia entre el heteroanillo y el de naftaleno es mayor. Las **CPms** son de color rojo más intenso que el de la **CPm-2**, en este caso el color es porque en la **CPm-1** el metilo se encuentra en la posición α con respecto del carbono C2, por lo que el metilo no dona densidad electrónica a la doble ligadura y no incrementa la diferencia entre los anillos. La **MPm** es de color morado, porque el carbono C2 está unido a una doble ligadura, la cual es un grupo electroattractor, aumentando la deficiencia electrónica en el heteroanillo. De esta forma se puede ver el efecto de los diferentes sustituyentes sobre el carbono C2 de la perimidina.

En la sección 1.3.1 se mencionó que en el espectro electrónico de la perimidina tiene tres bandas de absorción en la región de 400, 300 y 225 nm (bandas α , β y γ). Determinamos el espectro electrónico de la **IPm** y de la **CPm-2** a una concentración de 79.4 μM con 2 disolventes (CHCl_3 y MeOH grado espectrofotométrico), se emplearon porque el corte del cloroformo enmascara la señal que sale a 230 nm, se determino su absorcividad molar (E) solo en cloroformo. Para la **IPm** en CHCl_3 en la gráfica 4.2a se observan las siguientes bandas: por 450 nm debe tener una banda, porque la señal no llega a cero de absorbancia y otra banda por la región de 400 nm, por eso sale un hombro, pero estas dos señales no se definen en el espectro para localizar su longitud de onda máxima, por lo que no fue posible asignar la banda α ; pero a 334 nm ($E = 10.9 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) que corresponde a la banda β , se debe

a la transferencia del par de electrones del nitrógeno al orbital π^* ($p-\pi^*$) del anillo de naftaleno, además tiene dos hombros en 352.5 nm y en 322.5 nm; otra señal a 242 nm que corresponde a la banda χ , que es la más intensa, se debe a las transiciones del anillo de naftaleno. Para la **CPm-2** en CHCl_3 en la gráfica 4.2b se observan las siguientes bandas: se tiene una señal pequeña en 452.6 nm, la cual corresponde a la banda α , se debe a la transferencia de electrones π desde el anillo de naftaleno al heteroanillo, la cual es la responsable de la coloración como se explicó con anterioridad; otra a 352.4 nm ($E = 12.4 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) que corresponde a la banda β con un hombro en 339.8 nm; otra señal a 263 nm que podría corresponder a la banda χ , que es la más intensa, pero no se logra identificar bien porque se confunde con la absorción. Al usar cloroformo las señales de la **IPm** y de la **CPm-2** tienen cierta similitud con las de la perimidina. El hombro de la banda β de la **IPm** en 352.5 nm es la banda β de la **CPm-2**, se observa el mismo comportamiento en el hombro de la banda β de la **CPm-2** en 339.8 nm es la banda β de la **IPm** sólo un poco desplazada, por lo que tanto la **IPm** como la **CPm-2** presentan las mismas transiciones solo que varían su intensidad. Al incrementar la conjugación en el cromóforo se tiene un desplazamiento batocrómico y un aumento en la E, lo cual se observa en la **CPm-2** con respecto de la **IPm**, ya que la **CPm-2** tiene la doble ligadura próxima al sistema perimidina, por lo que debe estar en resonancia con todo el sistema de electrones π , en cambio en la **IPm** la doble ligadura no entra en resonancia con el sistema perimidina.

Cuando se obtienen los espectros en metanol (gráfica 4.2c) para la **IPm** se observan las mismas bandas sólo se desplazan un poco por el efecto del disolvente. Se tienen dos bandas una por 400 nm y la otra por 350 nm que hacen que la señal no llegué a cero, pero no se define la banda α ; la banda β a 330 nm con dos hombros uno a 343 nm que corresponde a la banda β de la **CPm-2** y otro a 317 nm; la banda χ a 234 nm. Pero en el espectro de la **CPm-2** se tiene la banda α a 454 nm, la banda β a 339 nm sin hombros; pero la banda que habíamos asignado como la banda χ , es otra banda que no tiene la perimidina, por lo que se debe de estudiar para ver a qué transición corresponde esta banda que sale a 264 nm; la banda χ sale en 232 nm.

La **IPm** y la **CPm-2** presentan las bandas características de la perimidina, con excepción que en la **IPm** no se define la banda α y la **CPm-2** presenta una banda entre las banda β y χ .

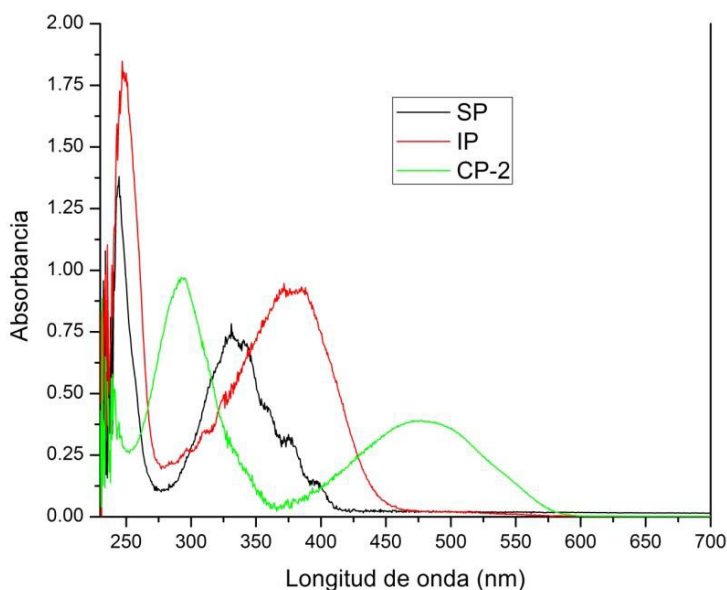


Gráfica 4.2. UV-visible a 79.4 µM. (a) es **IPm** en CHCl₃, (b) es **CPm-2** en CHCl₃ y (c) es la **IPm** y **CPm-2** en MeOH.

4.5.2. Propiedades electrónicas de la **IP**

Se estudian las propiedades electrónicas de la **IP** y se comparan con las perinonas **CP-2** y **SP** reportadas por Vargas [35]. La **CP-2** es el isómero de la **IP** y la **SP** no posee doble ligadura ni sustituyentes. En la gráfica 4.3 se observa que la **SP** tiene dos señales de absorción en 245 nm y en 330 nm; la señal de 330 nm tiene varias transiciones que salen como hombros. Además no posee ninguna señal que absorba dentro del visible por lo que no es colorida (color café). Para la **CP-2** se observan dos señales en 293 y 477 nm, aunque le falta una señal en 220 nm de acuerdo a lo reportado [35]; sin embargo, no se observa porque el corte del disolvente la encubre. Como la **CP-2** absorbe en el visible a 477 nm, el compuesto es de

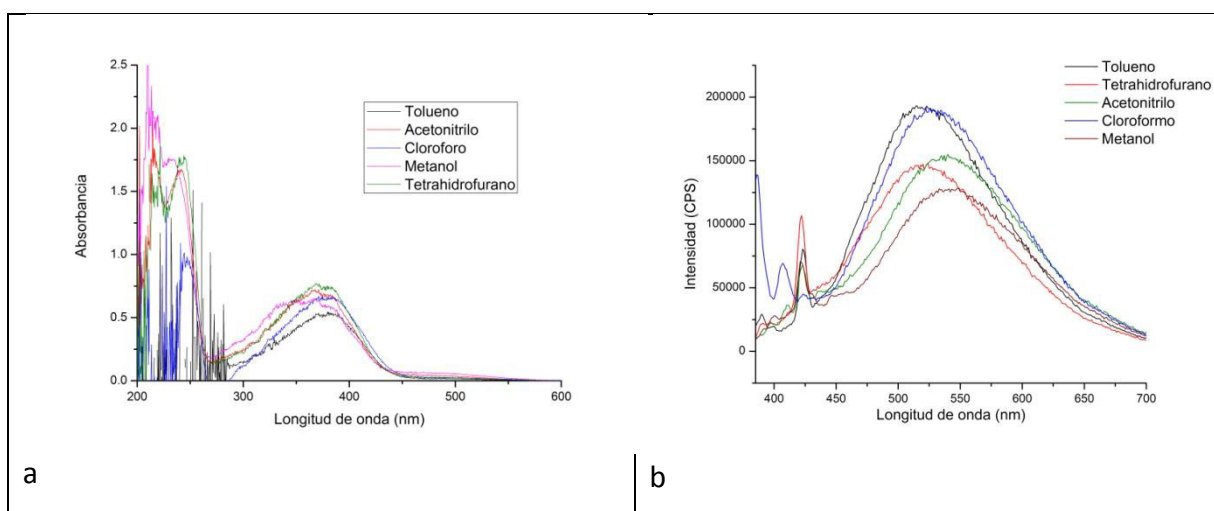
color rojo. Las señales de la **CP-2** corresponden con lo reportado en la literatura [35]. La **IP** tiene dos señales, la primera señal es definida con el máximo a 247 nm y la segunda señal es ancha con máximo a 370 nm; aunque no presenta una señal en el visible, la señal de 370 nm se expande hasta los 450 nm, por lo cual la **IP** es de color naranja. La absorción entre 220 – 250 nm es debida a transiciones del anillo de naftaleno. La señal a 293 nm de la **CP-2** se debe al sistema perimidina. Las señales de 330 – 370 nm se atribuyen a la transferencia del par de electrones del nitrógeno al orbital π^* ($p-\pi^*$) del anillo de naftaleno, que se observa en **SP** e **IP**. Por último, sólo la **CP-2** presenta una señal a 477 nm, que se debe a un complejo de transferencia de carga (CTC) entre el sistema perimidina rico en electrones y el heteroanillo de 5 miembros deficiente en electrones. El CTC solo aparece cuando el anillo de 5 miembros posee una doble ligadura endocíclica, haciendo que los electrones π de la doble ligadura estén en resonancia con el sistema de electrones π conjugados, como en la **CP-2**; en contraste la **IP** no presenta el CTC porque la doble ligadura es exocíclica y los electrones π de la doble ligadura no interactúan con el resto de la molécula. Además, la **IP** se parece más en la absorción electrónica a la **SP** que a la **CP-2**.



Gráfica 4.3. Espectro de absorción de **IP**, **CP-2** y **SP** (7.94×10^{-5} M en CHCl_3 grado espectrográfico).

Después de estudiar el espectro electrónico de la **IP**, se determinará si presenta fluorescencia; aunque del espectro de absorbancia podemos inferir, que tendrá fluorescencia,

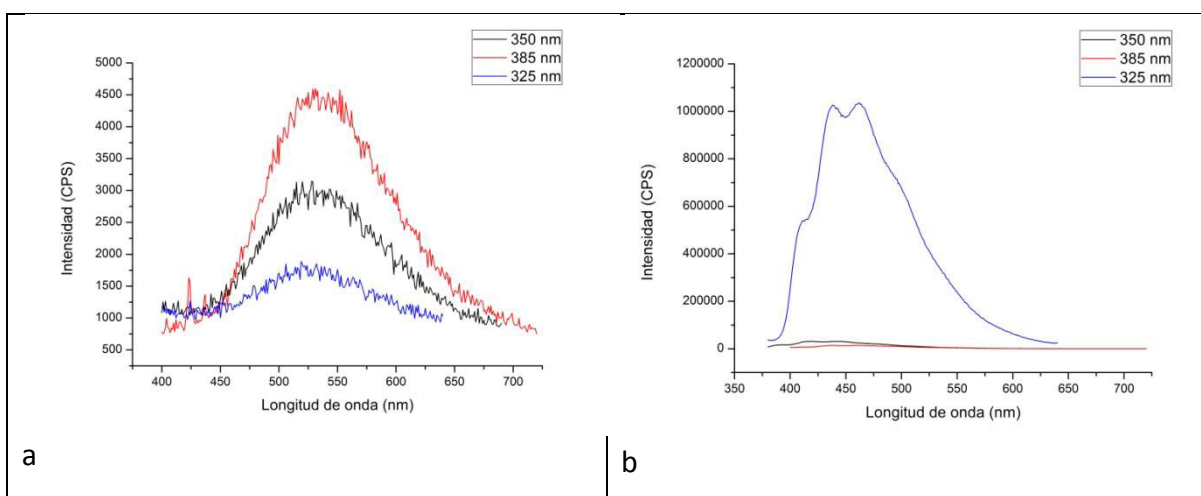
porque no forma el CTC como la **MP** y las **CPs** que si lo forman y por eso no emiten. También se estudia si el disolvente tiene algún efecto tanto en la absorción como en la fluorescencia, para lo cual se escogieron 5 disolventes (tolueno, acetonitrilo, cloroformo, metanol y tetrahidrofurano) con una concentración de 7.94×10^{-5} M. En la gráfica 4.4a se observa que dependiendo del disolvente, varía la absorción en la región de 200 nm que corresponde a las transiciones del anillo naftalénico. Después, las transiciones debidas a la transferencia del par de electrones del nitrógeno al orbital π^* ($p-\pi^*$) del anillo de naftaleno de 355 – 390 nm; todos los disolventes presentan la misma forma, excepto para MeOH, ya que la señal se hace más ancha. A la misma concentración de la **IP**, el incremento en la absorción en orden creciente para cada disolvente es: tolueno, cloroformo, acetonitrilo y tetrahidrofurano. Al medir la fluorescencia a 370 nm con las mismas muestras con las que se determinó la absorción en la gráfica 4.4b se observa que la fluorescencia para los diferentes disolventes es de 400 – 700 nm; presentan una emisión parecida para todos los disolventes. Se tiene la menor fluorescencia con metanol, después emiten el tetrahidrofurano con un máximo hacia el azul, y el acetonitrilo con un máximo hacia el verde. Los disolventes que presentan una fluorescencia mayor son el tolueno y el cloroformo con un máximo hacia el azul. Los disolventes que tiene mejor fluorescencia son los que tienen menor absorción. Todas las determinaciones de ahora en adelante se realizarán en cloroformo porque es en el que se tiene mayor fluorescencia y es más seguro de manejar que el tolueno.



Gráfica 4.4. Propiedades electrónicas de la **IP** en diferentes disolventes (tolueno, acetonitrilo, cloroformo, metanol y tetrahidrofurano) con una concentración de 7.94×10^{-5} M). (a) Espectro de absorción de la **IP** y (b) espectro de fluorescencia de la **IP**.

La **IP** presenta fluorescencia de 400 - 700 nm con un máximo hacia el verde en cloroformo. Pero ahora se hará una comparación con la **SP**, porque su estructura es muy parecida; además, los espectros de absorción de la **IP** y de la **SP** tienen ciertas similitudes. Se preparan las soluciones en cloroformo a una concentración de 7.94×10^{-5} M y se igualan las absorciones para que las perinonas absorban la misma cantidad de fotones, y se pueda comparar mejor la emisión a tres longitudes de onda (325 nm, 350 nm y 385 nm), las determinaciones se realizaron en las mismas condiciones del fluorímetro. De la gráfica 4.5a se observa que la emisión de la **IP** aumenta conforme se incrementa la longitud de onda. Y en contraste en la gráfica 4.5b se observa que la emisión de la **SP** es mayor a longitudes de onda menores. Además, la emisión de la **SP** es más intensa que la de la **IP**.

Aunque los espectros de absorción de la **IP** y de la **SP** se parecen, su fluorescencia es muy diferente, porque la **IP** tiene el máximo hacia el verde, menos intensa y se incrementa a longitud de onda mayores. Por otro lado, la **SP** tiene el máximo hacia el azul, más intensa y se incrementa a longitud de onda menores. También es muy interesante que la **IP** presenta una emisión diferente al azul como las perinonas que se habían sintetizado anteriormente, por lo cual la doble ligadura exocíclica debe tener un efecto en la molécula o algún otro factor está haciendo que presente una emisión en el verde.

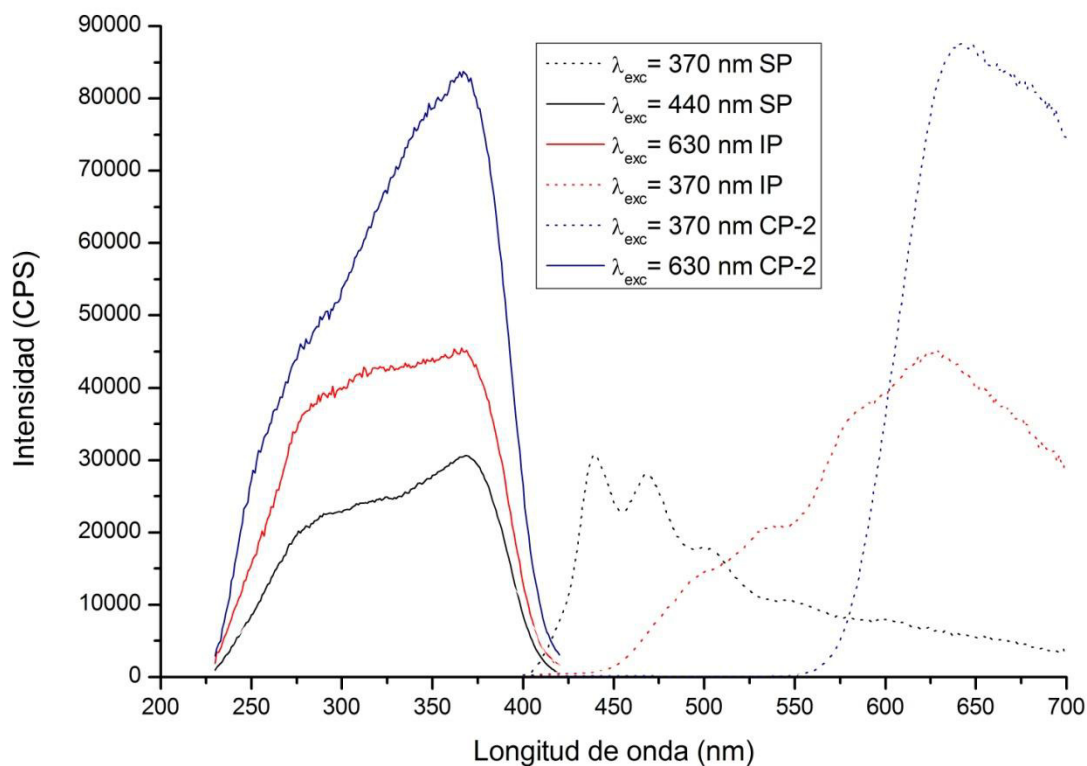


Gráfica 4.5. Comparación de la fluorescencia de la **IP** con la **SP** a tres longitudes de onda (325 nm, 350 nm y 385 nm) en CHCl_3 con una concentración de 7.94×10^{-5} M. (a) Espectro de fluorescencia de la **IP** y (b) espectro de fluorescencia de la **SP**.

Después de estudiar y comparar la fotoluminiscencia en líquidos de la **IP**, la **SP** y la **CP-2**. Ahora se determinará la fotoluminiscencia en polvos. De la gráfica 4.6 se determina es que la **SP** emite 4 veces más que la **IP** y 8 veces más que la **CP-2**, se tienen que abrir las ventanas del fluorímetro para controlar la cantidad de fotones en el detector del equipo para tener una buena medición. Se obtiene el espectro de excitación en la longitud máxima de emisión, para la **SP** a 440 nm (azul), para la **IP** y la **CP-2** a 630 nm (rojo). Se observa que para las tres perinonas se tiene el mismo espectro de excitación con un máximo en 370 nm, por lo que a esta longitud de onda se realizan los espectros de emisión. Para la **SP** se observa que tiene el máximo a 440 nm, y después presenta otras transiciones que aparecen como hombros. La **IP** tiene el máximo a 630 nm, además presenta varios hombros. De hecho los hombros que se observan en la **SP** corresponden a las emisiones más intensas de la **IP** solo que desplazadas hacia el azul y los hombros que la **IP** presenta son las emisiones más intensas de la **SP** desplazadas hacia el rojo. Por lo que la **IP** y la **SP** tienen cierta similitud, sólo que en cada una se favorecen ciertas transiciones en lugar de otras. En cambio en la emisión de **CP-2** el máximo está a 630 nm sin ningún hombro. Además de que presenta emisión en polvos, que no se observa en líquidos como está reportado por Vargas [35].

De la gráfica 4.6 se observa que el espectro de excitación es el mismo para las perinona, por lo que la estructura del cromóforo es la misma para las perinonas. También una propiedad característica del espectro de excitación y de emisión en los compuestos orgánicos, es que son como un espejo, porque el cromóforo es el responsable de la emisión y tiene una estructura rígida. Esta característica se observa en la **CP-2** y la **SP**, pero en la **IP** no tiene este comportamiento, por lo que el electrón libre que posee la **IP** debe de ser la responsable de la emisión.

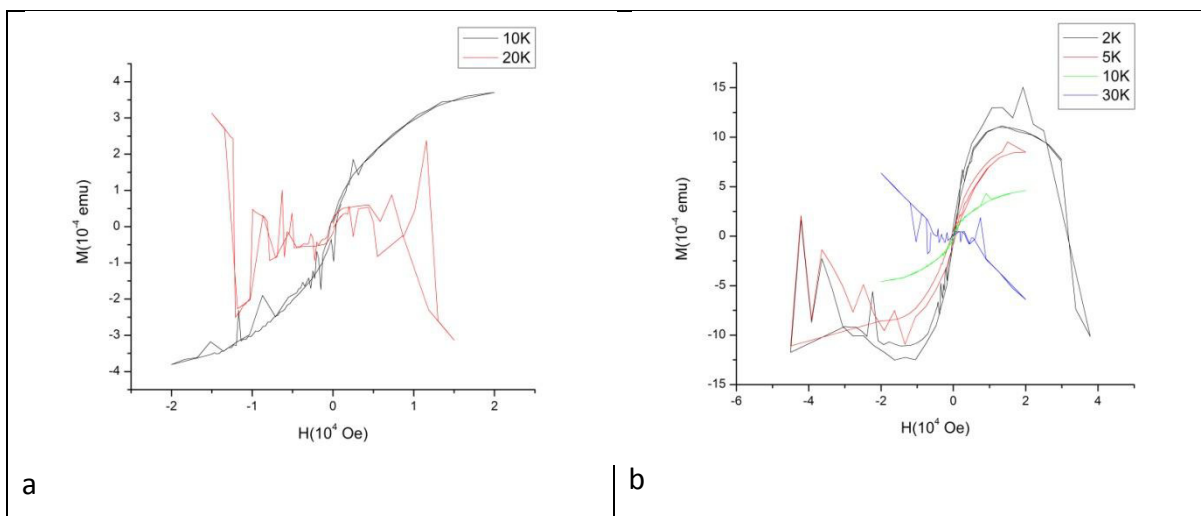
Se observa que la emisión de la **IP** en disolución como en polvos tienen el mismo ancho (400 - 700 nm), pero la emisión en solución tiene forma de campana con el máximo en el verde y en polvos no se tiene forma de campana, lo cual es debido al efecto del disolvente y en sólido se debe a como se organiza el compuesto.



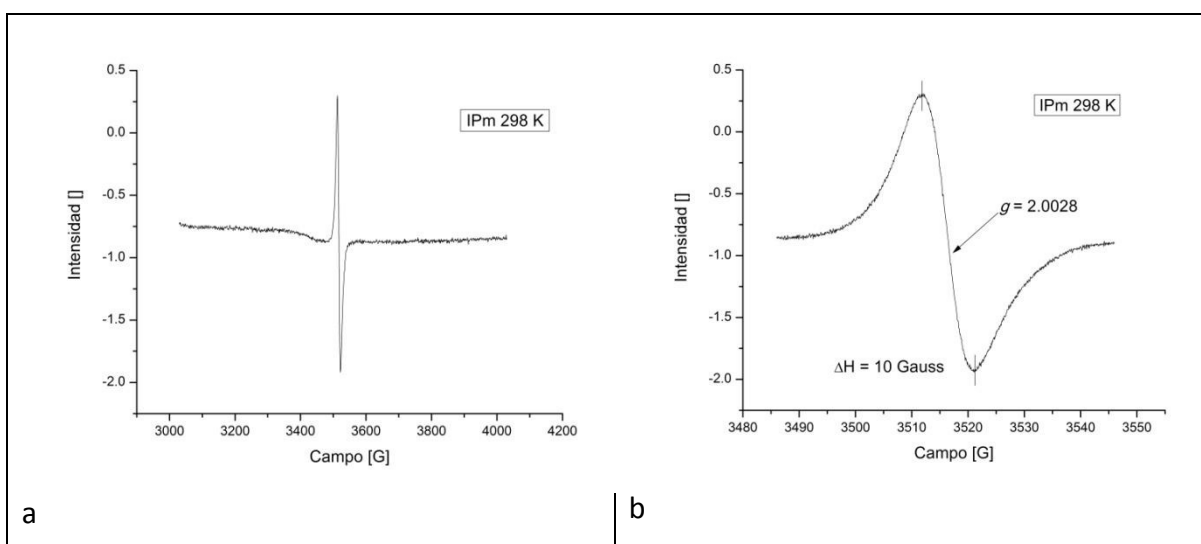
Gráfica 4.6. Comparación de la fluorescencia en polvos de la **IP**, la **SP** y la **CP-2**.

4.5.2. Propiedades magnéticas de la **IPm** y **CPm-2**.

Se midieron las propiedades magnéticas de la **IPm** y de la **CPm-2** en el SQUID y con el EPR. De la gráfica 4.7 podemos ver que **IPm** y **CPm-2** presentan ferromagnetismo a 10 K, es un resultado que se presenta en varios compuestos desarrollados en la literatura y además pasando esa temperatura tiene un comportamiento diamagnético como la mayoría de los compuestos orgánicos. En la gráfica 4.8 se observa que la **IPm** tiene un radical libre, porque la $g = 2.0028$; cuando el valor de la constante giromagnética es de 2.0023 corresponde a un electrón desapareado. Pero la intensidad del radical orgánico es muy pequeña; en el EPR no se mide directamente la concentración, pero sí la concentración de un radical tiene que ver con la intensidad en la gráfica, por eso la concentración del radical es pequeña con respecto a otros compuestos con mayor cantidad de electrones libres y además no se observa que tenga algún metal.



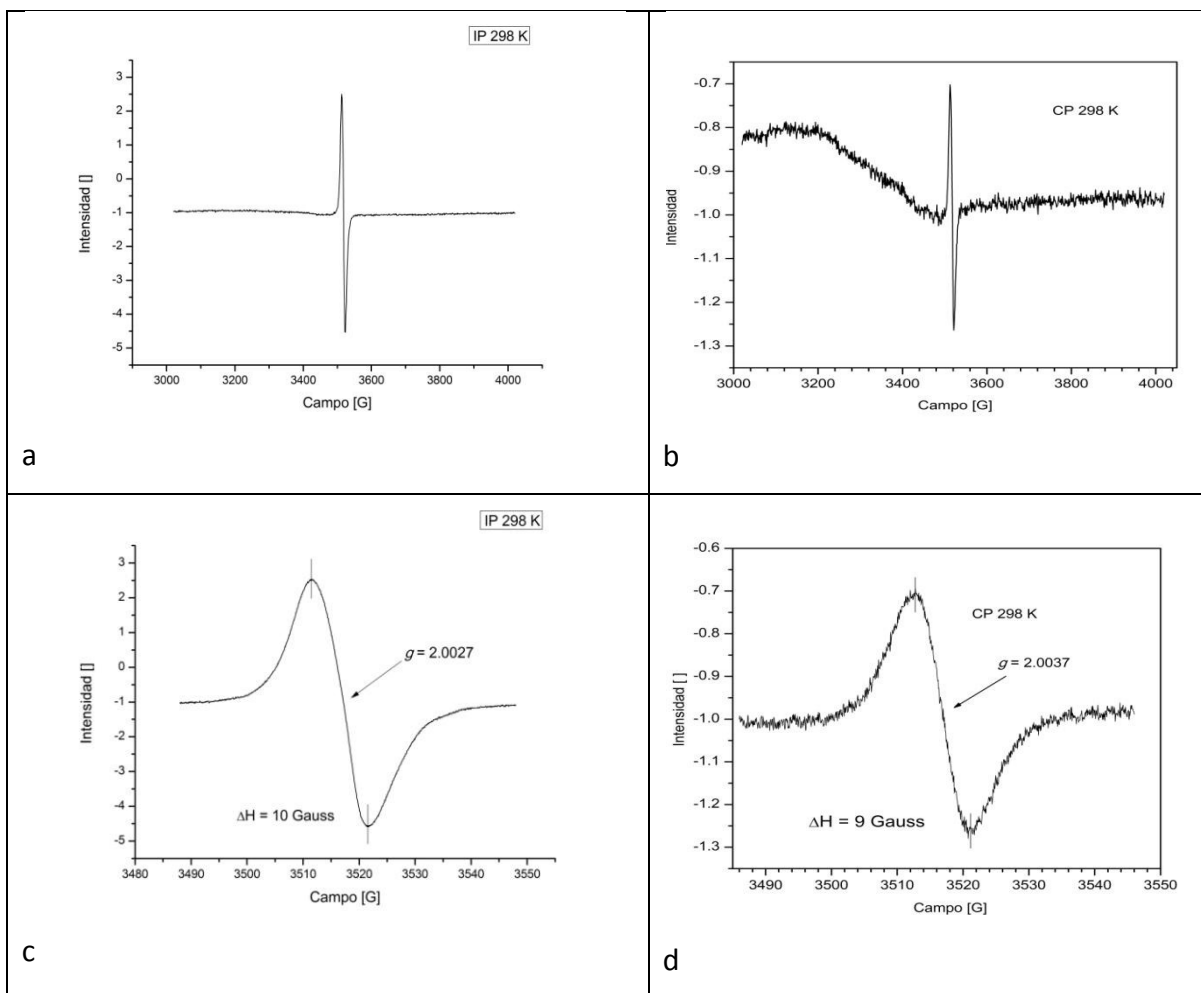
Gráfica 4.7. Magnetización contra campo magnético a diferentes temperaturas de: (a) de la IPm y (b) de la CPm-2.



Gráfica 4.8. Espectro de EPR de la IPm, (a) de 2900 a 4200 Gauss y (b) de 3480 a 3550 Gauss. Los EPRs se midieron a temperatura ambiente.

4.5.4. Propiedades magnéticas de la IP y de la CP-2.

Durante los intentos para sintetizar la IP, en varios productos al caracterizarlos por RMN de ^1H (A1.40) no se observan señales bien definidas o no se observaba nada. Esto nos hizo suponer que la molécula es paramagnética, por lo cual la caracterizamos por EPR.



Gráfica 4.9. Espectro de EPR a diferentes campos, (a) de 2900 a 4100 Gauss y (c) de 3480 a 3540 Gauss, ambos corresponden a la **IP**; y (b) de 3000 a 4050 Gauss y (d) de 3485 a 3550 Gauss, ambos son de la **CP-2**. Los EPRs se midieron a T.A. para **IP** y **CP-2**.

Con los espectros de EPR a temperatura ambiente de la **IP** y de la **CP-2** se obtienen las siguientes gráficas. De la gráfica 4.9a se observa que la **IP** tiene un radical orgánico, completamente deslocalizado en la molécula, porque sale como un singulete y no se ve observa alguna otra señal. En contraste, en la gráfica 4.9b de la **CP-2** se observa un radical que también está deslocalizado, pero también otra señal provocada por un metal. Además, la concentración del radical **IP** es 16 veces mayor con respecto el radical **CP-2**, con base en la diferencia de la intensidad de ambos compuestos. Por lo que la posición de la doble ligadura ayuda a estabilizar la formación del radical orgánico. En la gráfica 4.9c se observa que para la **IP** el valor de g es de 2.0027, lo cual corresponde a un radical orgánico, debido a que un radical libre tiene una g de 2.0023. Y en la gráfica 4.9d de la **CP-2** el valor de g es de 2.0037

lo cual nos indica que es un radical orgánico; además, la otra señal que se observa tiene una g con un valor de 2.1337, lo que corresponde a un metal.

A la IP se midió la susceptibilidad magnética (A2.2) $\chi_g = 1.71585 \times 10^{-6}$ con un $\mu_{\text{eff}} (\text{MB a } 24^\circ\text{C}) = 0.98$, lo cual nos dice que es paramagnético y a partir de las magnetones de Bohr la cantidad es de 0.5M, lo que nos indica que la concentración del radical orgánico es de la mitad de la concentración en el compuesto. También se determinó la pureza de los compuestos por medio del análisis químico elemental (A2.3) y se determinó que los compuestos son de alta pureza.

4.6. Síntesis de copolímeros

Los copolímeros intrínsecamente coloridos y fotoluminiscentes esperados se muestran a continuación en la figura 4.27. La estructura esperada para los copolímeros es del tipo al azar y al poner la perinona en una concentración muy baja en la alimentación no afecta las propiedades mecánicas del otro monómero, pero sí le confiere color y luminiscencia.

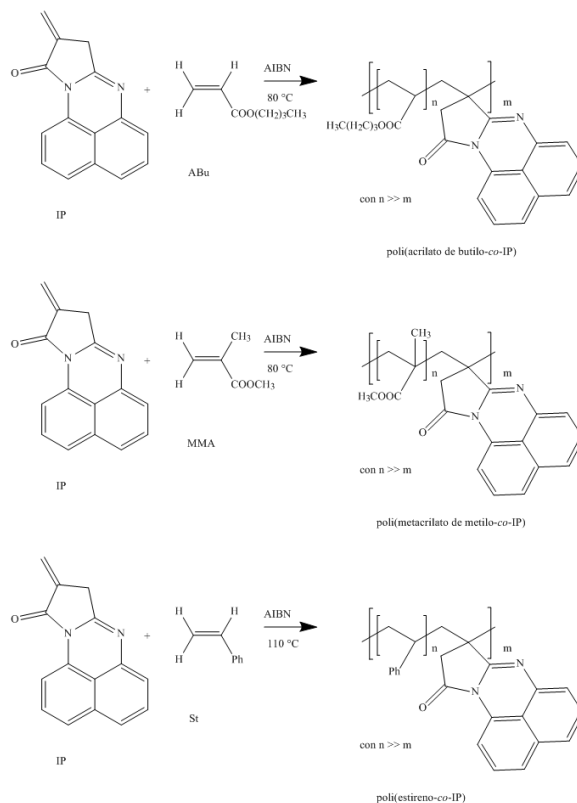


Figura 4.26. Esquema de copolímeros a partir de monómeros comerciales con IP.

El método de síntesis se describe en la sección 3.6 a continuación se muestran dos tablas, una para los copolímeros a 0.5 M y otra a 0.1 M de **AIBN**.

Tabla. 4.5. Copolímeros sintetizados con 0.5M de **AIBN** con diferentes formulaciones de monómero vinílico y diferentes alimentaciones de perinona. Los monómeros acrílicos se polimerizan a 80 °C y el estireno a 110 °C.

Monómero (M)	Perinona (P)	Relación P:M	θ (h)	Conversión (%)
MMA	-	0:100	0.25	90
ABu	-	0:100	0.50	98
St	-	0:100	0.67	68
ABu	IP	0.1:99.9	24	17
MMA	IP	0.1:99.9	3	95
MMA	IP	0.1:99.9	1.5	59
MMA	IP	0.3:99.7	3	78
MMA	IP	0.3:99.7	1.5	55
MMA	IP	1:99	6	50
MMA	IP	3:97	6	40
MMA	CP-2	0.3:99.7	3	70
St	IP	0.1:99.9	3.5	95
St	IP	0.1:99.9	1	53
St	IP	0.3:99.7	1.5	59
St	IP	3:97	2	53
-	IP	100:0	3	0
-	CP-2	100:0	3	0

Lo primero que se hizo fue la homopolimerización de cada monómero vinílico comercial y en la tabla 4.5 se observa que la reacción es rápida con buenas conversiones, excepto para el **St** que la conversión es del 78 %. También se trató de polimerizar las perinonas en solución usando tolueno como disolvente bajo las mismas condiciones, pero no se obtuvo polímero y no se caracterizó para determinar si se formaron dímeros u oligómeros de baja masa molecular. Después se hicieron polimerizaciones con diferentes concentraciones de **IP** en la alimentación. Con la concentración más baja de **IP** con **ABu** en 24 h se tiene un rendimiento de 17 % donde no se observa que haya entrado la **IP**, porque el copolímero es incoloro. La baja conversión y además que al parecer no se logró incorporar la **IP** se debe a que la diferencia en las constantes de propagación es muy grande, **ABu** ($k_p = 27 \times 10^3 \text{ Ms}^{-1}$) [100] y la **IP** ($k_p = 0.011 \times 10^3 \text{ Ms}^{-1}$ del dimetil itaconato un compuesto similar en estructura)

por lo cual no procede la polimerización y la **IP** actúa como un inhibidor, porque aumentó el tiempo de la polimerización y disminuyó la conversión. Con los otros dos monómeros se obtiene copolímero y esto es porque la diferencia entre las constantes de propagación no es tan grande **MMA** ($k_p = 0.648 \times 10^3 \text{ Ms}^{-1}$) y **St** ($k_p = 0.160 \times 10^3 \text{ Ms}^{-1}$).

Con el **MMA** al incrementar la concentración de la **IP** en la alimentación aumenta el tiempo de polimerización y disminuye la conversión. Dos polimerizaciones se repitieron, pero se detuvieron a la mitad del tiempo de reacción con lo cual se observa, que para ese tiempo la polimerización aún estaba en proceso y por eso la conversión es menor. Para el **St** con la concentración más pequeña de **IP** en la alimentación se tiene una conversión del 95 % con 3.5 h, cuando se detiene la polimerización a la hora la conversión es del 53 %, por lo cual la polimerización aún se encontraba en proceso. Al incrementar la concentración de la **IP** en la alimentación las conversiones llegan alrededor del 50 % y no disminuyen como le pasó al **MMA**.

El iniciador **AIBN** a 100 °C es muy poco eficiente, por lo cual se debe cambiar a otro iniciador para determinar si existe un efecto como fue observado con el **MMA** en función de la concentración de la **IP**.

Los copolímeros con **MMA** forman película y los de **St** no, porque el copolímero de **St** es de baja masa molecular promedio. Se determinó la cantidad de **IP** que se inserta químicamente mediante un enlace covalente en la cadena polimérica principal, al evaluar su absorción en la longitud de onda de 370 nm en el espectro electrónico y se compara con la absorción de una mezcla física del **PMMA** con la cantidad de **IP** que se puso en la alimentación. Se determina que para las alimentaciones de monómero de **IP/MMA** = 1/99 y 3/97 la cantidad de **IP** en los copolímeros es de 0.6 y 2 mol % respectivamente, se observa que solo se logra introducir la mitad de la **IP** que se pone en la alimentación. Cuando se realiza la copolimerización, con **CP-2** con una alimentación del 0.3 % M, el copolímero es incoloro y no se caracterizó por espectroscopía de **RMN** de ¹H. Sin embargo, con excitación a 356 nm, el copolímero luminesce en el azul, por lo cual se logró copolimerizar la **CP-2** con el **MMA** en muy baja concentración lo que se logró incorporar de la **CP-2**.

Tabla.4.6. Copolímeros sintetizados con 0.1M de **AIBN** con diferentes formulaciones de monómero vinílico con diferentes alimentaciones de **IP**. El monómero acrílico se polimeriza a 80 °C y el estireno a 110 °C.

Monómero (M)	Lote de IP	Relación P:M	θ (h)	Conversión (%)
St	-	0:100	1	64
MMA	-	0:100	2	30
St	30B	0.5:99.5	6	30
St	33B	0.5:99.5	21	30
St	30B	3:97	24	10
MMA	30B	0.5:99.5	6	-
MMA	33B	0.5:99.5	21	16
MMA	30B	3:97	24	-

Con la concentración del iniciador a 0.1 M de **AIBN** se hacen las homopolimerizaciones de los monómeros vinílicos. De la tabla 4.6 se observa un incremento en el tiempo de polimerización y una disminución en la conversión, donde el efecto es mucho mayor para el **MMA** que para el **St**.

En los copolímeros de **St** para una alimentación de 0.5 M tarda 6 h con una conversión del 30 % y, si la reacción se deja por más tiempo, la conversión no aumenta. Al aumentar la concentración de **IP** a 3 M en la alimentación sólo se tiene un 10 % de conversión en 24 h. En estas condiciones de polimerización se observa el efecto de la concentración de la **IP** en la alimentación con la conversión con **St**.

Con los copolímeros de **MMA** solo en la concentración menor de **IP** en la alimentación y con un tiempo de polimerización de 24 h, se tiene una conversión del 16 %, para las demás condiciones no se obtiene copolímero.

También se determinó la cantidad de **IP** que logra insertarse químicamente mediante un enlace covalente en la cadena polimérica principal, como se hizo con los copolímero de **MMA** con **IP**. Y se tiene que para las alimentaciones de $IP/St = 0.5/99.5$ y $3/97$ la cantidad de **IP** en los copolímeros fue de 0.5 y 2.8 mol %, respectivamente. Se observa que la **IP** tiene una mejor inserción química dentro de la cadena del copolímero con **St** a estas condiciones de polimerización. Además, se logran formar películas frágiles con el copolímero de **St**.

La polimerización de **IP** con **ABU** no procedió. Se obtuvieron copolímeros con **MMA** y **St**. Y la inserción es mejor con **St**, pero al usar 0.1 M de **AIBN**. La **IP** debe ser un monómero

electroatractor como la **DMI** por lo cual debe polimerizar mejor con monómeros electrodonadores. Los monómeros vinílicos empleados tienen el siguiente carácter: **ABu** sólo tiene un grupo electroatractor (el éster unido al carbonilo); **MMA** tiene un grupo electroatractor (el éster unido al carbonilo) y uno electrodonador (el metilo); y **St** sólo tiene un grupo electrodonador (el anillo aromático). Por lo que la **IP** copolimerizó mejor con el **St**, porque uno es electroatractor y el otro electrodonador. Está reportado que el **DMI** (dimetil itaconato) polimeriza mejor con **St** que con **MMA** [95].

Está reportado en la literatura que el **Anh Ita** o el **DMI** polimeriza con monómeros vinílicos, mejor que el **Anh Ma** [95]. El par de electrones π del doble enlace carbono-carbono endocíclico del fragmento de anhídrido en la **CP-2** se encuentra dentro del sistema de electrones π conjugados de toda la molécula, por lo cual es menos reactiva en la adición por radicales libres. Pero, con las perinona utilizadas por Vargas [35] se obtienen copolímeros con **St** y **MMA** hasta un máximo de 5 % **M** en la alimentación de la perinona; en la polimerización sólo entra alrededor del 3 % de la perinona se incorpora en el copolímero. Pero la tetrahidroftaloperinona con el doble enlace carbono-carbono aislado del sistema de electrones π conjugados de la molécula se obtienen copolímeros con un 15 % **M** en la alimentación [35]. Por lo que la **IP** debe ser más reactiva en las reacciones de adición por radicales libres en comparación con su isómero **CP-2** y con las perinonas con un doble enlace carbono-carbono endocíclico, lo cual se muestra en la figura 4.27. Pero los resultados muestran que sólo se obtuvieron copolímeros con la **IP** y con **MMA** o **St** con un máximo de 3 % **M** en la alimentación, por lo que algo en la estructura de la **IP** debe impedir la polimerización, ya que se observa que la **IP** no forma el CTC, por lo cual la doble ligadura no se encuentra en resonancia con el resto de los electrones π de la molécula.

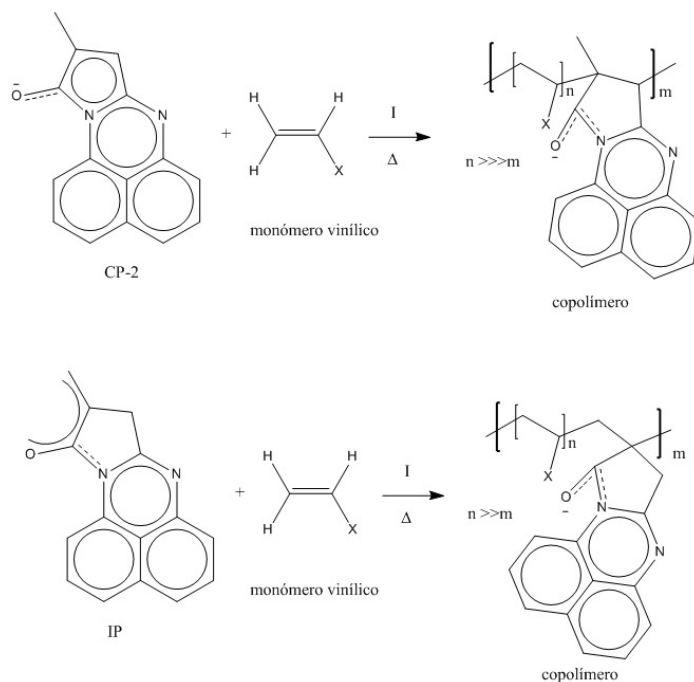


Figura 4.27. Diferencia de reactividad de la **IP** con respecto de la **CP-2**, debido a la diferencia de conjugación del par de electrones π del doble enlace de cada perinona con el sistema de electrones π conjugados de la molécula.

Sólo fue un estudio primario para determinar si la **IP** copolimeriza con diferentes monómeros vinílicos y se determinó que se logra introducir la **IP** dentro de la cadena polimérica mediante la formación de un enlace covalente, solo cuando se usan los monómeros vinílicos comerciales **MMA** y **St**, porque con el **ABu** no se logró introducir. También se observa el efecto de inhibir la polimerización al aumentar la concentración de la **IP** en la alimentación, algo que no esperábamos de la **IP**. Para los copolímeros con **St** con 0.1 M de **AIBN** se logra introducir casi toda la **IP** que se pone en la alimentación, como está reportado en la coplimerización entre **St** y **DMI** [95]. Por lo que aún hay trabajo por realizar para optimizar las condiciones de polimerización para obtener copolímeros de **MMA** y **St** con la **IP** en la cadena principal polimérica mediante un enlace covalente con conversiones mayores y determinar si se logra introducir más **IP**, porque con los resultados obtenidos no es posible determinar si la **IP** es más reactiva hacia las reacciones de adición radicalaria.

La estructura de los copolímeros sintetizados ya no se determinó, pero en base a los resultados obtenidos, las condiciones de reacción y la estructura de los monómeros empleados. Podemos descartar la formación de copolímeros del tipo injerto, porque no hay

un grupo o posición reactiva y las condiciones no son las propiedades para formar copolímero ramificados o formar un radical en la cadena polimérica donde se injerte la perinona. Del tipo bloque, es poco probable porque en las perinonas no se logró obtener homopolímero en las mismas condiciones empleadas para obtener copolímeros. La otra posibilidad donde la perinona se encuentre, es al final de la cadena polimérica. Pero debido a que se obtiene copolímero de alta masa molecular, porque podemos hacer películas con los copolímeros, además por la cantidad de perinona que se incorpora en el copolímero es mayor a la que debería insertarse por la cantidad de iniciador empleado y su eficiencia a la temperatura de reacción, por lo que la **IP** terminal en el copolímero es poco factible. Por lo que el copolímero deber ser al azar y muy probablemente con grupos perinona al final de la cadena, pero para determinar su estructura se necesita hacer un estudio físico-químico a detalle.

4.6.1. Copolímero de MMA con IPm

Como ahora conocemos la estructura del precursor (**IPm**) para sintetizar la **IP**. Se tratará de introducir la **IPm** dentro de la cadena polimérica. Se tratará de obtener copolímeros con el monómero vinílico comercial **MMA** y la **IPm**. En un matraz Schlenk de 25 mL, se agregan la **IPm**, el iniciador (**AIBN**), después el monómero y finalmente el solvente (THF o DMSO) utilizando la técnica de Schlenk. Se pone a polimerizar 80 °C bajo atmósfera de argón y se deja reaccionar por un cierto tiempo. Se determina la conversión por gravimetría y se purifica el copolímero filtrándolo y lavándolo porque la **IPm** es insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos. El copolímero esperado se puede observar en la figura 4.28.

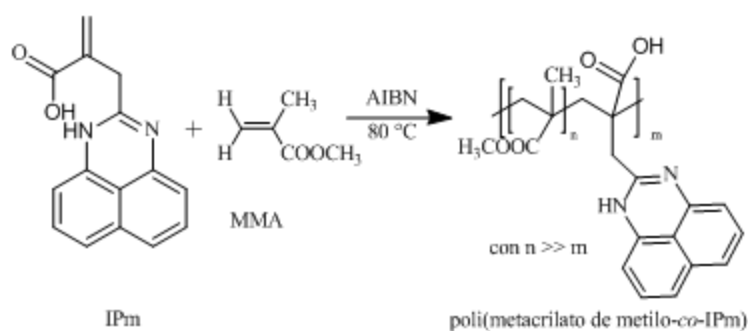


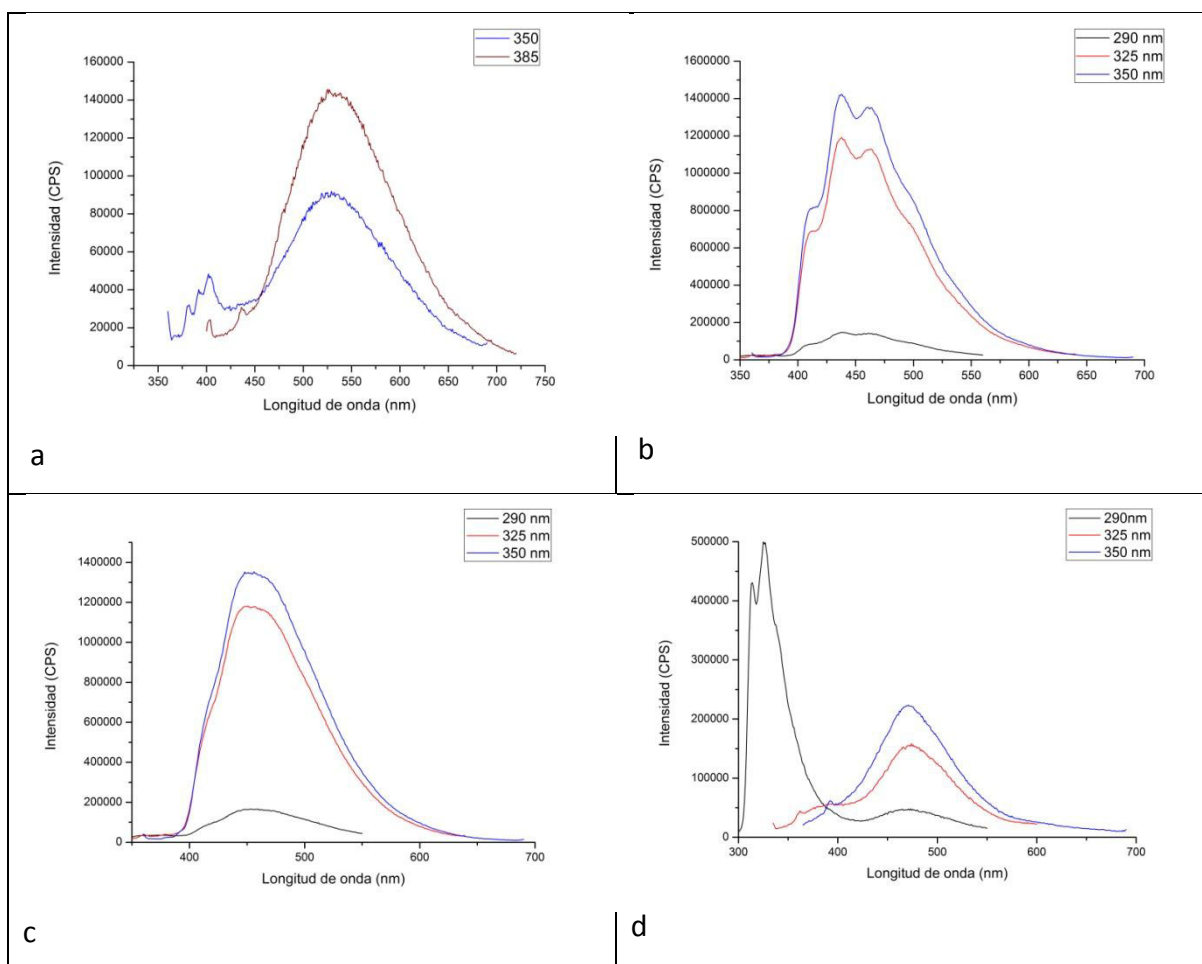
Figura 4.28. Diagrama para obtener copolímeros de **MMA** con **IPm**.

Por el momento con las diferentes condiciones de polimerización usadas no se ha logrado obtener copolímero. Se debe probar intentar obtener copolímeros con **St** ya que se introdujo mejor la **IP**, esta reportado en la literatura la fácil copolimerización de **St** con DMI [95]. También se puede probar la **CPm-2** y comparar con la reactividad de la **IPm**.

4.7. Estudio de las propiedades electrónicas de los copolímeros sintetizados de MMA y St con la IP.

4.7.1. Fotoluminiscencia en solución

De los copolímeros que se sintetizaron con diferentes concentraciones de **IP** en la alimentación con **MMA** o **St** sólo se midieron con los que se hicieron películas para medir sus propiedades fotoluminiscentes.



Gráfica 4.10. Fotoluminiscencia en solución de diferentes compuestos, (a) **IP**, (b) poli(MMA-co-IP), (c) poli(MMA-co-CP-2) y (d) poliMMA con **IP**.

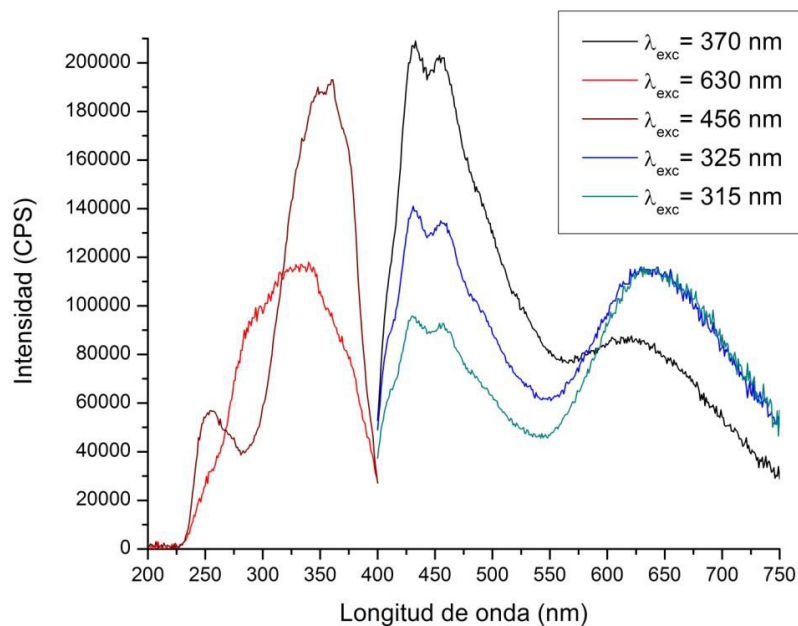
En la gráfica 4.11a se determina que la **IP** presenta emisión de 400 - 725 nm con una λ_{\max} a 525 nm para 2 longitudes de onda (350 nm y 385 nm), con una emisión mayor a 385 nm y sin emisión a 325 nm. En la gráfica 4.11b se observa que el poli(**MMA-co-IP**) presenta emisión de 385 - 650 nm, donde se ven 4 transiciones en 410 nm, 436 nm, 462 nm y 499 nm con una λ_{\max} a 436 nm para 3 longitudes de onda (290 nm, 325 nm y 350 nm), con 350 nm la emisión es máxima y a 290 nm la emisión es muy pequeña. En la gráfica 4.11c con el poli(**MMA-co-CP-2**) la emisión y las longitudes de onda para que emita son muy parecidas a las de la **IP**, pero no se observan las 4 transiciones como con el poli(**MMA-co-IP**) y la λ_{\max} está en 440 nm. En la gráfica 4.11d se observa como la mezcla física de poli**MMA** con **IP** emite cuando se excita a 3 longitudes de onda (290 nm, 325 nm y 350 nm). Se observa que la emisión se parece mucho a la de la **IP** en 350 nm y 385 nm con una λ_{\max} a 475 nm, pero a 290 nm presenta una emisión muy intensa con una λ_{\max} a 335 nm dentro del UV-visible que no se había observado en las demás perinona. Se determina que en la **IP** se logró introducir dentro de la cadena polimérica mediante un enlace covalente porque la emisión cambia de la **IP** a los copolímeros de **MMA** con **IP** o **CP-2**, se tiene corrimiento hacia el rojo. Además, de la emisión inesperada en el UV-visible de la mezcla física de **IP** con poli**MMA**, que se tiene que estudiar para determinar qué la origina.

4.7.2. Fotoluminiscencia en estado sólido

Con los polímeros sintetizados con diferentes concentraciones de **IP** en la alimentación con **MMA** cuando se usa 0.5M de **AIBN** se forman películas y con **St** cuando se usa 0.1M de **AIBN** forma películas quebradas. Para hacer las películas es por medio de la evaporación lenta, para lo cual se disuelve en THF los copolímeros, se vacían dentro de una caja petri y se deja evaporar el disolvente. Por lo que no se controla el espesor de la película, debido a que sólo fue una determinación preliminar.

De la gráfica 4.12 se observa que la película de poli(**MMA-co-IP**) en el espectro de emisión a 370 nm presenta dos emisiones, una máxima en el azul (420 nm) y otra en el rojo (635 nm). Después se obtienen dos espectros de excitación a 456 nm y 630 nm para determinar si las emisiones son producidas en la misma parte de la molécula, en los espectros se observa que

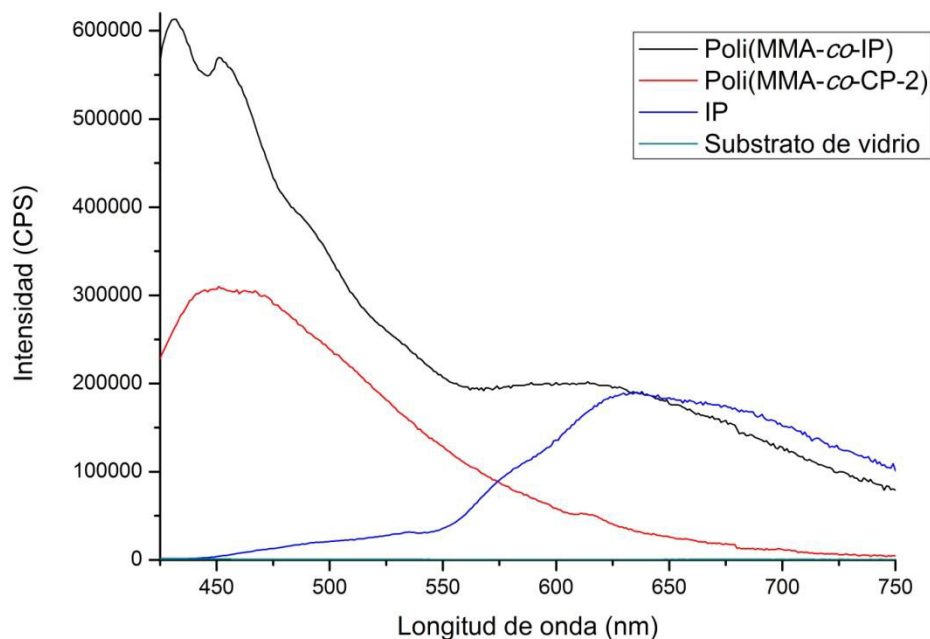
van de 200 - 400 nm pero su estructura es diferente, así que es muy probable que el copolímero posea dos luminóforos por lo cual emite en dos regiones del visible. De los espectros de excitación se toma la longitud de onda en donde se intersectan (315 nm) y un poco después a 325 nm para obtener otros espectros de emisión. Del espectro de emisión a 325 nm se observa que tanto la parte que emite en azul como la que emite en rojo tienen la misma intensidad por lo que se puede percibir un poco blanco y a 315 nm predomina la emisión del rojo. La emisión en el azul corresponde a la estructura tipo **SP**, porque al insertarse químicamente la **IP** dentro de la cadena polimérica al formar el enlace covalente la doble ligadura se rompe y su estructura es más parecida a la de la **SP**, además pasa lo mismo cuando se introduce la **MP** o las **CPs**, porque ya dentro del copolímero emiten debido a la ruptura del doble enlace la estructura se parecen más a la **SP**. En contraste, con la emisión de la **SP**, que es mayor a longitud de onda menores. Por otro lado la emisión de la **IP** en el verde no tiene que ver directamente con la estructura del luminóforo en las perinonas, ya que todas presentan emisión en el azul, así que debe ser otro cróforo el responsable. Al usar longitudes de onda menores, la componente en el azul disminuye en intensidad y la emisión en el rojo se mantiene constante casi para cualquier longitud. También se observa que la emisión en el rojo depende en que parte de la película se haga la medición.



Gráfica 4.12. Espectros de emisión y de excitación del poli(MMA-co-IP) con 0.3M de IP en la alimentación a diferentes longitudes de onda.

Se compara la emisión del poli(**MMA-co-IP**), del poli(**MMA-co-CP-2**), de la **IP** y del sustrato de vidrio. Los primeros tres para compararlos y el último para descartar que la emisión se deba al soporte. De la gráfica 4.13 se observa la emisión del poli(**MMA-co-IP**) con sus dos emisiones, una en el azul (más intensa) y la otra en el rojo. Y la emisión del poli(**MMA-co-CP-2**) donde se observa una emisión en el azul muy parecida a la del poli(**MMA-co-IP**), pero con menor intensidad porque la cantidad **CP-2** que se insertó dentro de la cadena polimérica principal fue poca, ya que es menos reactiva hacia la reacción de polimerización. Pero lo más importante es que carece de la emisión en el rojo, por lo que la emisión en el rojo se debe a la **IP** o una parte de ella. La **IP** y la **CP-2** son isómeros que al insertarse dentro del copolímero mediante un enlace covalente se rompe la doble ligadura, así que ambas moléculas tienen la misma estructura dentro del copolímero, pero la forma en que se conectan en el copolímero es diferente. Para la **IP** se observa que comparte la emisión en el rojo con el poli(**MMA-co-IP**), tal vez la emisión en el rojo no se deba a la estructura de la perinona, sino al radical orgánico que posee. Por otro lado, la longitud de onda máxima a la que emite la **IP** varía si es en líquido (verde) o en sólido (rojo).

En el grupo de trabajo se sintetizaron las siguientes perinonas **SP**, **THPP**, **DHPP**, las cuales emiten en el azul [35] y cuando se inserta la **MP** o las **CPs** dentro del copolímero por el rompimiento de la doble ligadura, ya emiten en el azul, porque su estructura es parecida a la de la **SP**. Por lo que en todas estas perinonas comparten el mismo luminóforo. Por lo cual, la **IP** debe tener otro luminóforo independiente al de la estructura de la perinona, algo más dentro de la molécula de la **IP** debe presentar la emisión en el rojo, que después de romperse la doble ligadura sigue presente en la molécula porque no se pierde la emisión en el rojo. La emisión del copolímero con **IP** es igual de intensa que la emisión de la pura **IP**, porque la concentración de la **IP** en la alimentación es pequeña y de esta solo se logra introducir la mitad. Por lo que debe existir un efecto de la **IP** dentro de la cadena polimérica, que hace que la emisión sea más intensa y este efecto es mucho mayor con el **St**.



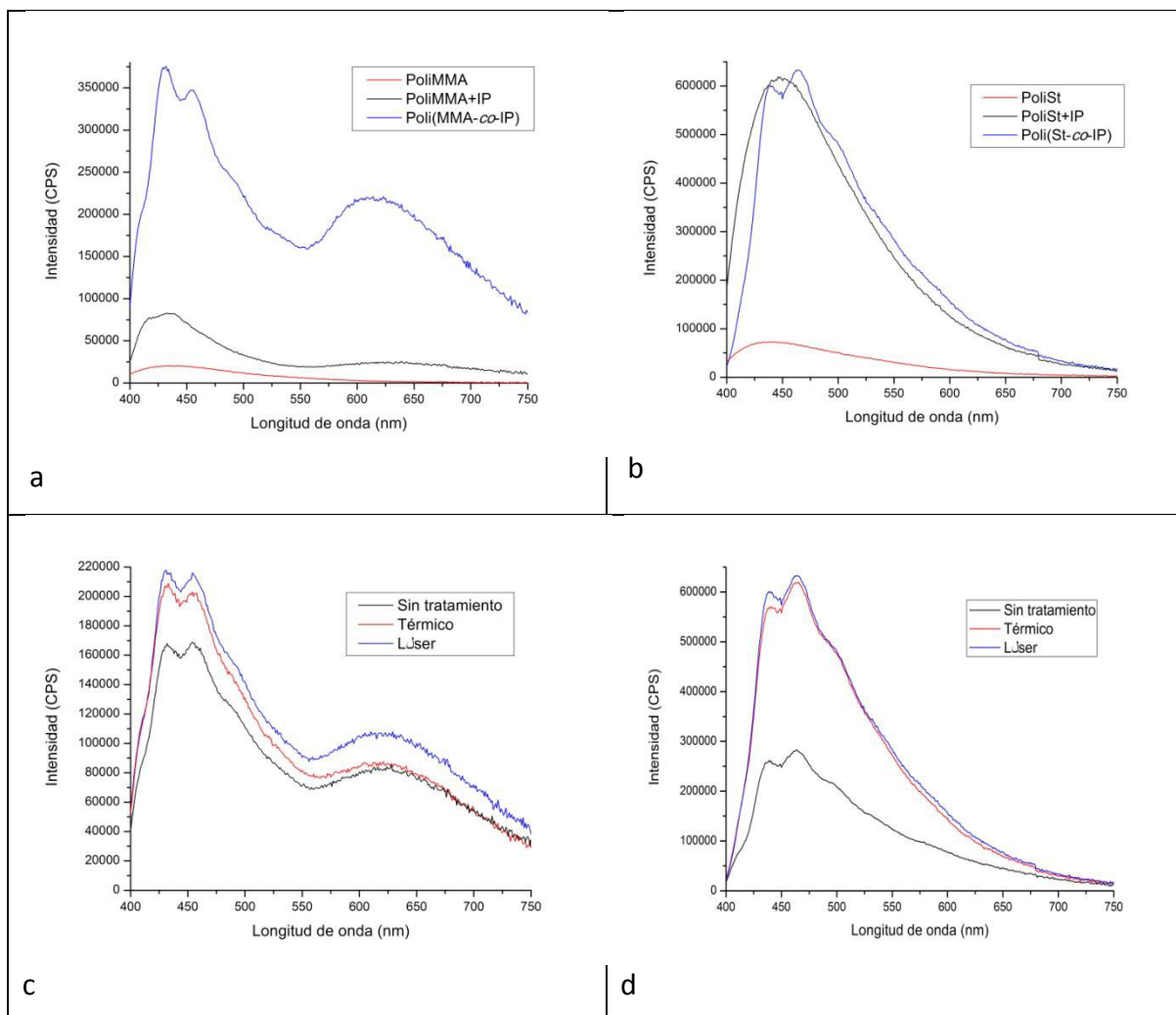
Gráfica 4.12. Espectros de emisión a 370 nm para los siguientes compuestos: poli(MMA-co-IP), poli(MMA-co-CP-2), IP y el substrato de vidrio. La concentración de la IP y de la CP-2 en la alimentación es de 0.3 M.

Ahora se procedió a verificar si la emisión en el azul no se debe al puro homopolímero y la emisión que tiene la mezcla física. Para estas determinaciones se realizó en películas del: copolímero de MMA o St con IP, del homopolímero y la mezcla física.

De la gráfica 4.14a se determina que la emisión en el azul no se debe al poliMMA por si solo, porque no presenta alguna emisión. Ahora entre la mezcla física que se prepara al 0.3M de IP con poliMMA y el poli(MMA-co-IP) con 0.3M de IP en la alimentación, pero que solo se logró introducir la mitad dentro de la cadena polímerica principal. Se observa que la mezcla física también presenta las emisiones en el azul y en el rojo pero en menor intensidad, de esta forma se determina que al insertar químicamente la IP dentro del copolímero mediante un enlace carbono la emisión es más intensa que la pura mezcla física. En la gráfica 4.14b para el poliSt, la mezcla de IP con poliSt y el poli(St-co-IP) se observa el mismo efecto que en la gráfica 4.14a, solo que aunque la mezcla física y el copolímero se vean igual de intensos, para el copolímero se tuvieron que cerrar las ventanas del equipo porque la emisión era muy intensa en comparación con la de la mezcla física. Por otro lado, la pura

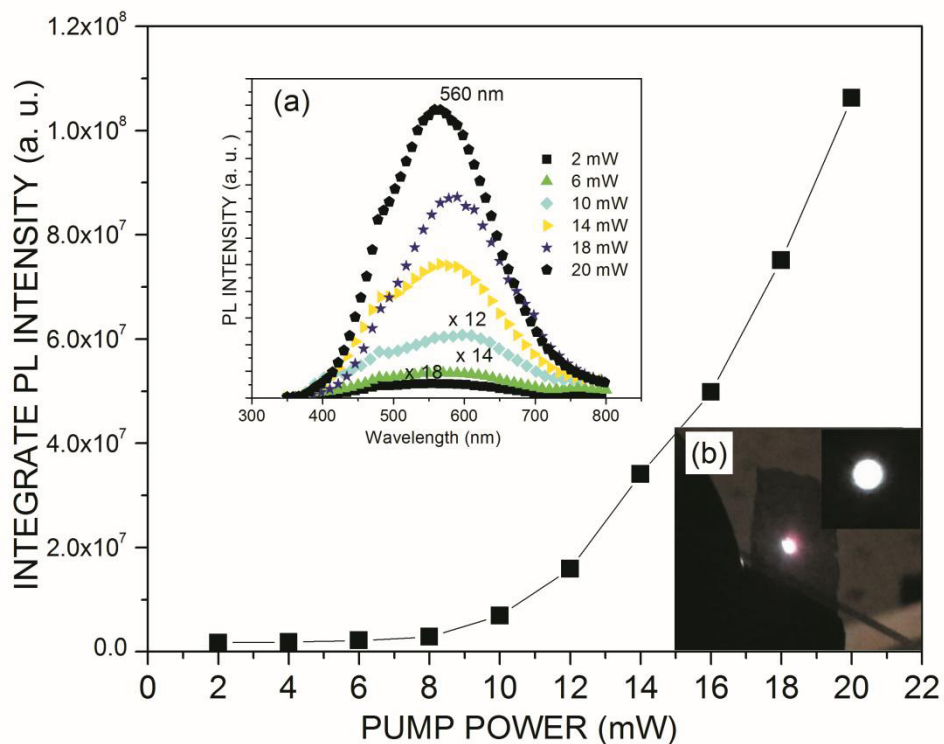
mezcla física presenta buena emisión en el azul. Tanto para la mezcla física como para el copolímero no se observa la emisión en el rojo debido a que la emisión en el azul es muy intensa, lo cual correspondería a la emisión producida por el luminóforo de la perinona. Además, del efecto de aumentar la emisión de la **IP** dentro del copolímero, el copolímero de **St** emite mucho más intenso que el copolímero de **MMA**, por lo que además la estructura del **St**, debe interactuar con el sistema de electrones π deslocalizado (anillo aromático) con la **IP**.

Después de corroborar que las emisiones se deben a que la **IP** se introdujo químicamente dentro de la cadena polimérica principal cuando se copolimeriza con el **MMA** o el **St**. Ahora se determinó si mediante algún tratamiento se puede mejorar la emisión de los copolímeros. Para lo cual se le aplicaron dos tratamientos uno térmico a 80 °C por 30 min y el otro con un láser, al someter la película al haz por unos instantes. En la gráfica 4.14c se observa que para el copolímero de **MMA** con **IP** el incremento con cualquiera de los dos tratamientos es prácticamente el mismo además de que el aumento no es muy significativo, así que se determinó que esta variable no influye en su emisión. Pero en la gráfica 4.14d se observa un incremento de tres veces en la emisión cuando se somete a cualquiera de los dos tratamientos. Ahora falta determinar que proceso ocurre desencadena el tratamiento sobre el copolímero de **St** con **IP** que triplica su emisión, pero con el tratamiento térmico la película se vuelve más quebradiza.



Gráfica 4.13. Espectros de emisión a 370 nm. (a) Se compararon los siguientes materiales poliMMA, poliMMA-IP y poli(MMA-co-IP). (b) Se compararon los siguientes materiales poliSt, poliSt-IP y poli(St-co-IP). (c) Se comparan los distintos tratamientos que se le hicieron a la película de poli(MMA-co-IP). (d) Se comparan los distintos tratamientos que se le hicieron a la película de poli(St-co-IP).

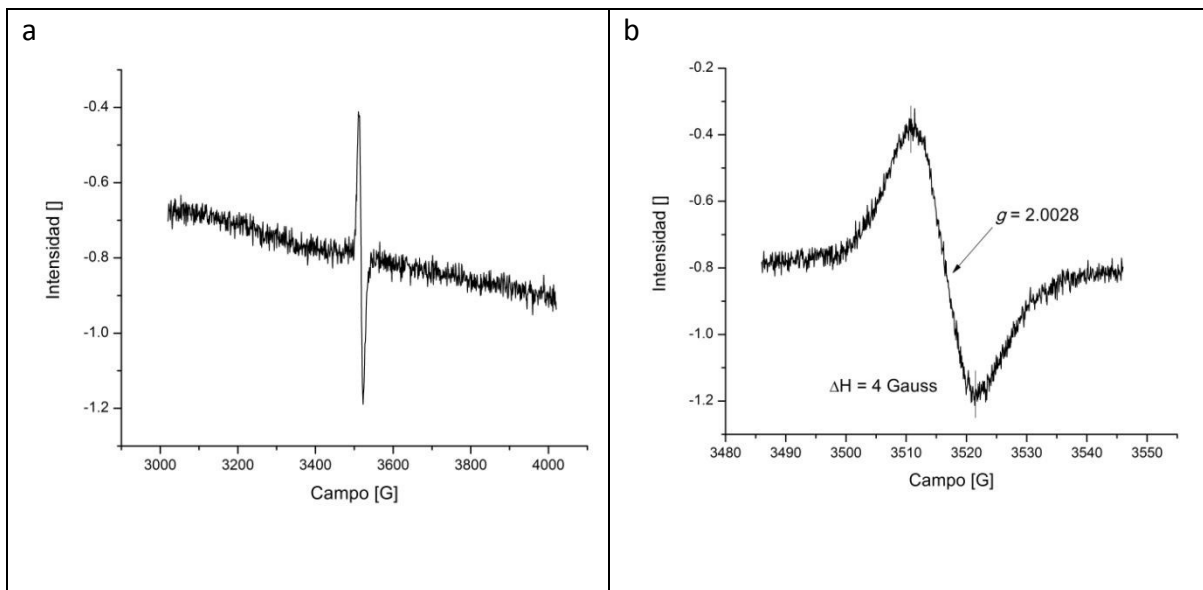
También se midieron las propiedades fotoluminiscentes de las películas de los copolímeros de **MMA** o **St** con **IP** con un láser de He-Cd a 325 nm a diferentes potencias. Se observa en la gráfica 4.15 que los copolímeros presentan emisión de 400 - 800 nm con un máximo en 560 nm para todas las potencias que se midió pero la emisión es máxima a 20 mW. Se observa que la película de copolímero imita a la luz natural. Además de que la emisión sólo presenta el máximo en el verde a diferencia de cuando se mide en el fluorímetro, que presenta dos emisiones (azul y rojo). Se puede deber a que como el láser es mucho más energético puede poblar todos los niveles de energía del copolímero haciendo que emita en todo el visible con un máximo en el verde.



Gráfica 4.14. Fotoluminiscencia de los copolímeros de MMA o St con la IP cuando se mide con un láser de He-Cd a 325 nm variando su potencia de 2mW a 20 mW.

4.7.3 Propiedades magnéticas

Como ya se determino, la IP posee un radical orgánico persistente que al copolimerizar por radical libres debe de reaccionar y desaparecer. Así que se caracterizó una película de poli(St-co-IP) con 0.5 M de IP en la alimentación y para nuestra sorpresa en la gráfica 4.16a y 4.16b se observa un radical orgánico poco intenso porque su concentración es poca dentro de la cadena polimérica principal, el radical es orgánico porque el valor de $g = 2.0042$. Con esto se demuestra el radical orgánico es muy estable, porque no reaccionó con los radicales libres de la polimerización. También el radical puede ser el causante de la emisión en el rojo tanto para los copolímeros como para la IP.



Gráfica 4.15. Espectro de EPR de la película de poli(**St-co-IP**) a diferentes campos a 298 K, (a) de 3000 a 4000 Gauss, (b) de 3480 a 3550 Gauss.

Capítulo 5.

Conclusiones

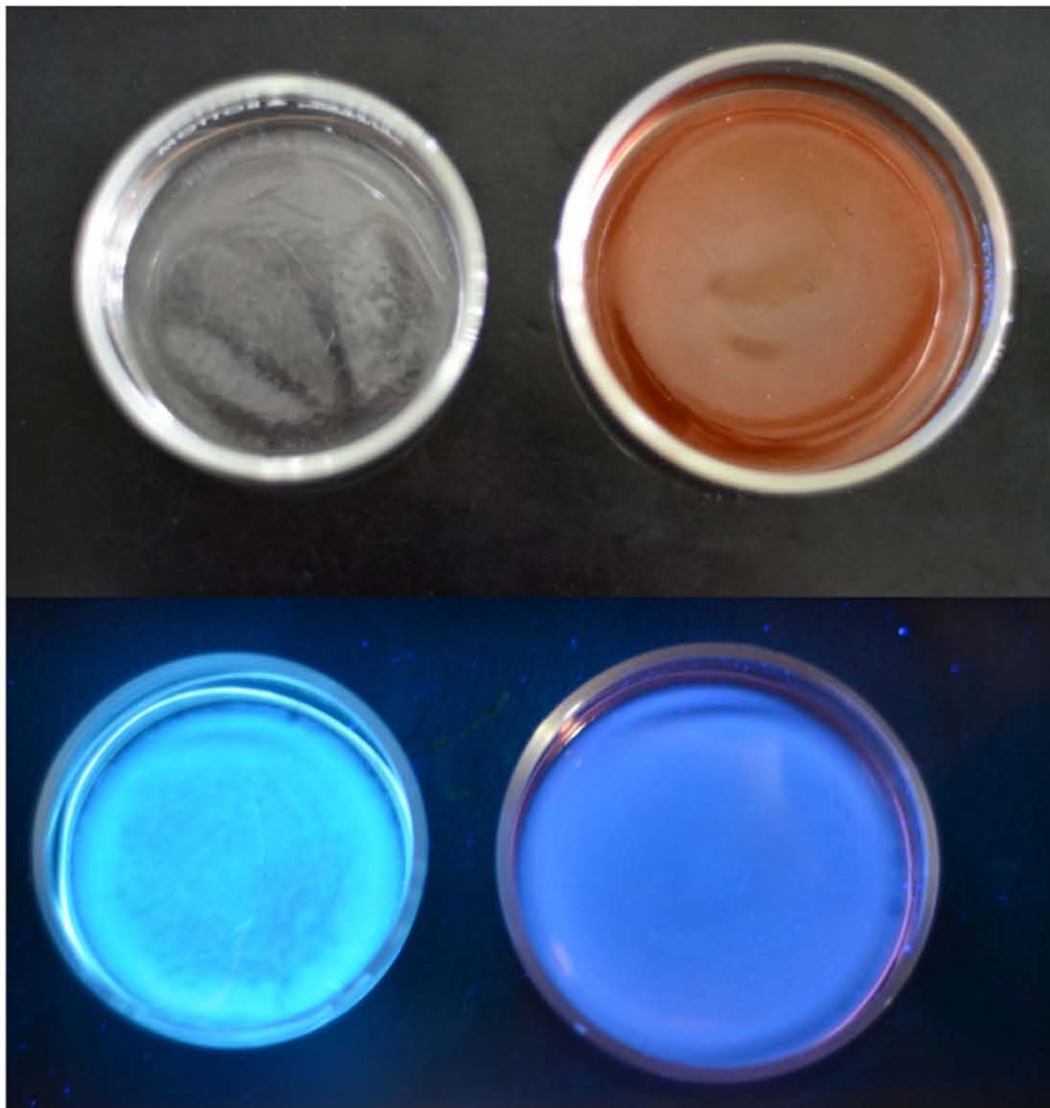


Foto: César Augusto F.G.

“En una carrera no te detienes hasta cruzar la meta”

Luis Ernesto Ramírez Regalado

Se desarrolló la ruta sintética para obtener la itacoperinona (**IP**) con un doble enlace carbono-carbono exocíclico polimerizable. La ruta consiste en dos reacciones a temperatura ambiente con un rendimiento global del 96 %. La **IP** se caracterizó por medio de las técnicas espectroscópicas que confirmaron su estructura; además, se descubrió que contiene un radical libre deslocalizado.

Se determinó que la posición de la doble ligadura en el anhídrido, perimidina y perinona influye en la reactividad y propiedades que presentan. Porque desde el anhídrido al reaccionar con DAN se tienen variaciones en los productos obtenidos. Su posición dentro de las perimidinas determina si se pueden metilar y la ruta de síntesis para obtener la perinona.

Los electrones π del sistema conjugado de la itacoperinona no están en resonancia con los electrones π del doble enlace, por lo cual no se forma un complejo de transferencia de carga y la molécula presenta un luminóforo que tiene emisión de 450 a 750 nm ($\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}} = 552$ nm) cuando se excita a 350 nm en líquidos, y de 450 a 850 nm ($\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}} = 633$ nm) en polvos cuando se excita a 370 nm.

Se logró insertar químicamente la itacoperinona dentro de la cadena principal polimérica mediante la formación de un enlace covalente con los monómeros vinílicos comerciales con lo cual ya no presenta las desventajas de la adición física de pigmentos en los polímeros.

No se logró mejorar la incorporación de la itacoperinona dentro de la cadena polimérica de los copolímeros. Sólo se logró insertar el 3 % **M** con **St** y el 1.5 % con **MMA**; además, actúa como un inhibidor de la polimerización, porque hace que las reacciones de polimerización se lleven a cabo en un tiempo mayor y disminuya el rendimiento, que cuando se obtiene el homopolímero del monómero vinílico comercial.

Se hicieron películas de los diferentes copolímeros sintetizados. Se determinó que en líquidos su emisión es muy pequeña. Pero éstas en sólido presentan buena emisión, cuando se mide en un fluorímetro a 370 nm presentan las siguientes emisiones: para el poli(MMA-*co*-**IP**) presenta dos emisiones, una en el azul ($\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}} = 432 \text{ nm}$) el doble de intensa que la otra en el rojo ($\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}} = 623 \text{ nm}$) y el poli(St-*co*-**IP**) presenta solo la emisión en el azul ($\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}} = 464 \text{ nm}$) muy intensa. Cuando se excita en un rayo láser a 325 nm emite en toda la región del visible de 400 a 800 nm muy intensamente con el máximo en el verde ($\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}} = 560 \text{ nm}$).

Trabajo a futuro



Foto: César Augusto F.G.

*“Caminante no hay camino,
se hace camino al caminar”*

Antonio Machado

Optimizar las condiciones para mejorar la incorporación química de la itacoperinona dentro de la cadena polimérica de los copolímeros sintetizados con **MMA** o **St**. También determinar el efecto de incrementar la itacoperinona en el copolímero como influye en el fenómeno de luminiscencia.

Realizar un estudio físico-químico detallado de la copolimerización de la itacoperinona con **MMA** o **St**. Y realizar la polimerización por microondas y caracterizar el efecto que tiene en la estructura de los copolímeros.

Profundizar en el estudio de las propiedades electrónicas y luminiscentes de la itacoperinona. Y determinar el mecanismo de formación del radical orgánico en la itacoperinona.

Referencias



Foto: César Augusto F.G.

“Roma no se construyó en un día”

Proverbio

1. <http://www.worldwatch.org/global-plastic-production-rises-recycling-lags-0>
2. <http://www.jornada.unam.mx/2013/05/27/eco-f.html>
3. Allen, G. A., Kuhn, H. H. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Interscience Publishers, Vol. 15, 314-9, **1970**.
4. Salomone. *Encyclopedia of Polymeric Materials*, Vol 3, 764-8.
5. Likhatchev, D.; Granados-Fócil, S.; Gaviño, R.; Canseco, M.; Alexandrova, L. *High Perform Polym.* **1999**, 405-15.
6. Kalopissis, G.; Viout, A. Fr patent 1527405, **1968.**; *Chem Abstr.* **1969**. 71, 92630x.
7. Utsumi, I.; Ida, T.; Takahashi, S. JP patent 17065, **1966.**; *Chem Abstr.* **1967**. 66, 47312f.
8. Ida, T.; Takahashi, S.; Utsumi, I. *Yakugaku Zasshi*. **1969**, 89, 517.; *Chem Abstr.* **1969**. 71, 51214w.
9. Ida, T.; Watanabe, S.; Takahashi, S.; Utsumi, I. *Yakugaku Zasshi*. **1969**, 89, 524.; *Chem Abstr.* **1969**. 71, 51215x.
10. Granados Fócil, Sergio. *Tesis de licenciatura*. IIM-UNAM. México D. F. **2001**.
11. Granados Fócil, Sergio. *Tesis de maestría*. IIM-UNAM. México D. F. **2002**.
12. Barrientos Ramírez, Sergio. *Tesis de maestría*. IIM-UNAM. México D. F. **2003**.
13. Alvarado Mota, Juana Lizbeth. *Tesis de licenciatura*. IIM-UNAM. México D. F. **2004**.
14. Vargas Alfredo, Nelson. *Tesis de licenciatura*. IIM-UNAM. México D. F. **2005**.
15. Kalopissis, G.; Viout, A. Belg patent 716565, **1968.**; *Chem Abstr.* **1969**. 71, 53468f.
16. Kalopissis, G. Belg patent 718865, **1969.**; *Chem Abstr.* **1969**. 71, 42172d.
17. Kalopissis, G. Fr patent 1547495, **1968.**; *Chem Abstr.* **1969**. 71, 82718t.
18. Konstantinova, T. N.; Grabchev, I. *Polym Int*. **1997**, 43, 39.
19. He, Z.; Milburn, G. H. W.; Baldwin, K. J.; Smith, D. A.; Danel, A.; Tomasik, P. *J Lumin*. **2000**, 86,1.
20. Grabchev, I.; Bojinov, V. *J Photochem Photobiol A*. **2001**, 139, 157.
21. Gather, M. C.; Köhnen, A.; Meerholz, K. *Adv Mater*. **2011**, 23, 233-248.
22. Herbst, W.; Hunger, K. *Industrial Organic Pigments*, 2 ed. VCH a Wiley Company, Germany, **1997**.
23. Roschger, P.; Hederich, V.; Michaelis, S. US patent US 5530130, **1996**.

24. IUPAC nomenclature of organic chemistry sections A & B 4th edition; 1979
25. Wade, L. G. *Organic chemistry*, 1^{era} ed. Prentice Hall Inc., USA, **1995**.
26. Herzog, H; Wunderlich, K.; Hohmann, W. EP 0104530, **1984**.
27. Dietz; Kapaun, G.; Schiessler, S. US patent US 5074919, **1991**.
28. Jaffe, E. US patent US 3622581, **1971**.
29. Papenfuhs, T.; Troster, H. US patent US 4097450, **1978**.
30. Roschger, P. US patent US 5466805, **1995**.
31. Burdeska, K. US patent US 3819632, **1971**.
32. Roschger, P.; Hederich, V.; Michaelis, S. US patent US 5530130, **1996**.
33. Zimmer, H.; Al-Khathlan, H. *J Heterocyclic Chem.* **1988**, 25, 1047-1049.
34. Dassingny, J. French patent FR 1075110, **1954**.
35. Dassingny, J. French patent FR 62491, **1955**.
36. Vargas Alfredo, N.; Likhatchev D.; Barrientos Ramirez, S.; Revilla Vázquez, J.; Cedillo Valverde, G.; Alexandrova, L. *Polymer.* **2008**, 49, 3654-62.
37. Sachs, F. *Annalen.* **1909**, 365, 53.
38. Nikil'skii, B.P. *Spravochnik Khimika (The Chemist's Handbook)*, Izd Khimika, 101, **1968**.
39. Pozharskii, A. F.; Kashparov, I.S.; Koroloeva, V.N.; Sokolov, V.I.; Brololev, I.V. (*conferencia sobre la química de los heterociclos nitrogenados*)., Chemogolovka, 101, **1973**.
40. Pozharskii, A.F. *Khim. Geterotskl. Soedin.* **1977**, 723.
41. Pozharskii, A.F.; Kashparov, I.S.; Holls, P.J.; Zaletov, V. G.; *Khim Geterotskl Soedin.* **1971**, 543.
42. Pozharskii, A. F.; Suslov, A. N.; Starshikov, N. M.; Popova, L.L.; Klyuev, N. A.; Adanin, V. M. *Zhur Org Khim.* **1980**, 16, 2216.
43. Minkin, V. I.; Zhdanov, Yu. A.; Sadekov, I. D.; Raevskii, O. A.; Garnoskii, A. D.; *Khim Geterotskl Soedin.* **1967**, 1100.
44. Pozharskii, A. F.; Vinokurova, T. I.; Zaletov, V. G. *Khim Geterotskl Soedin.* **1976**, 539.
45. Yoshida, Z.; Shimada, Y.; Oda, R. *J Chem Soc.* **1971**, 55. 523.

46. (a) Pozharskii, A. F.; Dal'nikovskaya, V. V. *Russ Chem Rev*. **1981**, 50 (9), 816-35.,
(b) Claramunt, R. M.; Dotor, J.; Elguero, J. *An Quim*. **1995**, 91, 151-83.
47. (a) Claramunt, R. M.; Dotor, J.; Sanz, D.; Foces-Foces, C.; Llamas-Saiz, A. L.;
Elguero, J.; Flammang, R.; Morizur, J. P.; Chapon, E.; Tortajada, J. *Helv Chim Acta*.
1994, 77, 121. (b) Pozharskii A.F.; Kashparov, I. S.; Andreichikiov, Yu. P.; Buryak,
A. I.; Konstantinchenko, A. A. *Khim Geterotskl Soedin*. **1971**, 807.
48. Woodgate, P.D.; Herbert, J.M.; Denny, W.A. *Magn Reson Chem*. **1988**, 26(3), 191-6.
49. Pugmire, R. J.; Grant, D. M. *J Am Chem Soc*. **1971**, 93, 1880.
50. Pozharskii, A. F.; Kashparov, I. S. *Chem Heterocycl Compounds URSS*. **1970**, 6, 106.
51. Pozharskii, A. F.; Dal'nikovskaya, V.V.; Pozharskaya, S. S.; Sheikman, A. K. *Khim
Geterotskl Soedin*. **1980**, 1398.
52. Kurasov, L. A.; Pozharskii, A. F. *Zh Org Khim*. **1983**, 19, 859.
53. Starshikov, N. M.; Pozharskii, A. F. *Khim Geterotskl Soedin*. **1978**, 1413.
54. Komissarov, I. V.; Konstantinchenko, A. A.; Pozharskii, A. F.; Filipov, I. T.;
Kashparov, I. S. *Khim Farm Zh*. **1976**, 10, 28.
55. (a) Paragamian, V.; Baker, M. B.; Puma, M. B.; Reale, J. *J Heterocycl Chem*. **1968**, 5,
591.; (b) Ried, W.; Patschorke, J. *Annalen*. **1958**, 616, 87.
56. Popp, F. D.; Catala, A. J. *J Heterocycl Chem*. **1964**, 1, 108.
57. Sachs, F. *Ber*. **1906**, 39, 3006.
58. Pozharskii, A. F.; Yurchuk, G. G.; Gervits, L. L. K. *Khim Geterotskl Soedin*. **1979**,
416.
59. (a) Ried, W.; Isenbruck, G. *Chem Ber*. **1972**, 105, 337.; (b) Ried, W.; Knorr, H. *Chem
Ber*. **1975**, 108, 2750.
60. (a) Vorozhtsov, N. N. Jr.; Ryulina, I. A. *Khim Nuuka Prom*. **1958**, 3, 840.; (b)
Pogovik, V. I.; La Vrishchev, V. A.; Tikhonov, V. I. *Khim Geterotskl Soedin*. **1969**,
1099.
61. Sahcs, F. *Annalen*. **1909**, 365, 135.
62. Hansen, G.; Dehnert, J. Fr patent 1361778, **1964**.; *Chem Abstr*. **1964**. 61, 14682.
63. (a) Botta, A. BRD patent 2321054, **1973**.; *Chem Abstr*. **1975**. 82, 73019.; (b) Botta, A.
Annalen. **1976**, 2, 236.
64. Brown, D. J.; Evans, R. F. *J Chem Soc*. **1962**, 4039.

65. Wagner, E. C. *J Org Chem.* **1940**, 5, 133.
66. (a) Nohira, H.; Nishikawa, Y.; Furuya, Y.; Mukaiyama, T. *Bull Chem Soc Japan.* **1965**, 38, 397.; (b) Jarre, W.; Bienek, D.; Korte, F. *Tetrahedron.* **1975**, 31, 619.; (c) Grundmann, E. J.; Kreutzberger, A. *J Am Chem Soc.* **1977**, 77, 6559.
67. Smellie, I.; Fromm, A.; Paton, R. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 4104-6.
68. Zhang, J.; Zhang, S. L.; Zhang, J. M. *Chinese Chem Lett.* **2007**, 18, 1057-60.
69. Mobinikhaledi. A.; Foroughifar, N.; Basaki. N. *Turk J Chem.* **2009**, 33, 555-60.
70. (a) Mobinikhaledi. A.; Amollahi, M. A.; Foroughifar, N.; Fathinejad Jirandehi. H. *Asian J Chem.* **2005**, 17 (4), 2411-4.; (b) Mobinikhaledi. A.; Foroughifar, N.; Goli, R. *Phosphorus Sulfur.* **2005**, 180, 2549-54.; (c) Zhu, W. J.; Ding, J.; Jiang, B. Tu, S. J. *J Heterocyclic Chem.* **2013**, 50, E63-66.
71. (a) Nedovesova, E. G.; Tesis doctoral, Inst. Ing, Quim, de Leningrado. **1951.**; (b) J. R. Geigy A. –G. Belg patent 630788, **1963.**; *Chem Abstr.***1964.** 60, 13384.; (c) Voltz, J.; Bossard, W. Swiss patent 374628, **1964.**; *Chem Abstr.***1964.** 61, 12137.
72. Christmann. O. BRD patent 1278647, **1969.**; *Chem Abstr.***1969.** 70, 38904.
73. (a) White, D. L.; Tayler, G. N. *J Appl Phys.* **1974**, 45, 4718.; *Chem Abstr.***1975.** 82, 24333.; (b) Grasso, R. P.; O'brien, M. K.; Shannon, P. J. Eur patent EP 460504, **1991.**; *Chem Abstr.***1992.** 116, 204674.; (c) Nippon Kayaku Co. Ltd. Jpn patent 5996171, **1984.**; *Chem Abstr.***1984.** 101, 173022.; (d) Shannon, P. J.; Sun, S. T. *Mol Cryst Liq Cryst Sci Technol Sect A.***1992**, 213, 42.; (e) O'brien, M. K.; Shannon, P. J.; Grasso, R. P. *Mol Cryst Liq Cryst Sci Technol Sect A.***1992**, 220, 167.
74. Fushimi, H. Jpn patent 4308858, **1992.**; *Chem Abstr.***1993.** 119, 82832.
75. Migdal, C. A.; Nalesnik, T. E.; Benfaremo, N.; Liu, C. S. Us patent 5075383, **1991.**; *Chem Abstr.***1992.** 116, 238684.
76. Luzzy, J. J.; Steinberg, D. H. Us patent 5147568, **1992.**; *Chem Abstr.***1993.** 118, 237439.
77. Borovlev, I. V.; Pozharskii, A. F. USSR patent 563417, **1976.**; *Byul Izobret.* **1977**, 2.; *Chem Abstr.***1977.** 87, 152261.
78. Pozharskii, A. F.; Borolev, I. V.; Yurchuk, G. G.; Bagrova, O. M; Vasilenok, Yu. I.; Lagunova, V. N. *Khim Geterotskl Soedin.* **1980**, 550.
79. Horie, S.; Makino, N. Jpn patent 3288859, **1991.**; *Chem Abstr.***1992.** 116, 265578.

80. (a) Watanabe, M.; Uso, M.; Ueno, S. Jpn patent 431402, **1992.**; *Chem Abstr.***1992.** 116, 256736.; (b) Kimura, T.; Morimoto, T.; Kuroda, S. Jpn patent 70505, **1993.**; *Chem Abstr.***1993.** 119, 28834.
81. Lambert, J. L.; Trum, E. L. Y Puakstelis, J. V. *Environ Sci Technol.* **1987**, 21, 497.
82. Burkhardt, U.; Johne, S. Ger (East) patent DD 232917, **1986.**; *Chem Abstr.***1986.** 105, 226625.
83. Pozharskii, A. F.; Koroleva, V. N.; Komissarov, I. V.; Filippo, I. T.; Borovlev, I. V. *Khim Farm Zhur.* **1976**, 10, 34.
84. French, F. A. *Proc Amer Ass Cancer Res.* **1962**, 3, 319.
85. Pershin, G. N.; Pozharskii, A. F.; Kashparov, I. S.; Bogdanova, N. S.; Novitskaya, N. A.; Mikerina, A. L. *Khim Farm Zhur.* **1973**, 7, 5.
86. Neunhoeffler, H. *1,2,3-Triazines and their Benzo Derivates, Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, (a. R. Katritzky Y C. W. Rees, Editores), Pergamon Press, Oxford, 3, 369, **1984.**
87. Drugvyatskaya, S. K.; Lopatin, B. V.; Pereverzeva, E. V.; Bekhi, A. F. *Khim Farm Zhur.* **1983**, 17, 158.
88. López, M. L.; Braña, M. F. *Eur J Med Chem.* **1990**, 25, 209.
89. Nokivov, V. N.; Pozharskii, A. F.; Doron'kin, V. N. *Khim Geterotskl Soedin.* **1976**, 244.
90. Damour, D.; Labaudiniere, R.; Malleron, J. L.; Mignani, S. Eur patent 511073, **1992.**; *Chem Abstr.***1993.** 118, 219850.
91. Siems, W. E.; Hender, G.; Jentsch, K. D.; Burkardt, U.; Johne, S.; Kuehmsted, H.; Kottke, K.; Wunderlich, I.; Oehme, P. *Experientia.* **1986**, 42, 141.
92. (a) Herbert, J. M.; Woodgate, P. D.; Denny, W. A. *J Med Chem.* **1987**, 30 2081-6.; (b) Isikdag, I.; Incesu, Z.; Gülnaz, D.; Özkay, Y. *FABAD J Pharm Sci.* **2008**, 33, 135-43.; (c) Farghaly, T. A.; Abbas, E. M. H.; Dawood, K. M.; El-Naggar, T. B. A. *Molecules.* **2014**, 19, 740-55.
93. Galanti, A. V.; Keen, B. T.; Pater, R. H.; Scola, D. A. *J Polym Sci Pol Chem.* **1981**, 19 (9), 2243-53.
94. Ratera, I.; Veciana, J. *Chem Soc Rev.* **2012**, 41, 303-49.
95. Lumb, M. D. *Luminescence Spectroscopy*, Academic Press Inc., London, **1978.**

96. Kamtekar, K. T.; Monkman, A. P.; Bryce, M. R. *Adv Mater.* **2010**, 22, 572-582.
97. Otsu, T.; Yang, J. Z. *Polym Int.* **1991**, 25, 245-51.
98. Mucmurry, J. E. *Organic Chemistry: With Biological Applications, 2nd Edition*, Cengage Learning, Chapter 16, **2011**.
99. Llamas-Saiz, A. L.; Foces-Foces, C.; Sanz, D.; Claramunt, R. M.; Dotor, J.; Elguero, J.; Catalán, J.; del Valle, J. C. *J Chem Soc Perkin Trans 2.* **1995**, 1389-99.
100. Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms*, fifth edition, Springer, NY, USA, 359, **2007**.
101. Faturaci, Y.; Coskun, N. *Turk J Chem.* **2012**, 36, 749-56.
102. Lyons, R. A.; Hutovic, J.; Piton, M. C.; Christie, D. I.; Clay, P. A.; Manders, B. G.; Kable, S. H.; Gilbert, R. G. *Macromolecules.* **1996**, 29, 1918-27.
103. Purcell, E. M. *Berkeley Physics Course, Volume 2- Electricidad y magnetism*, 2da ed, Reverté, España, 391, **2005**.

Anexos 1.

Compendio de espectros de RMN

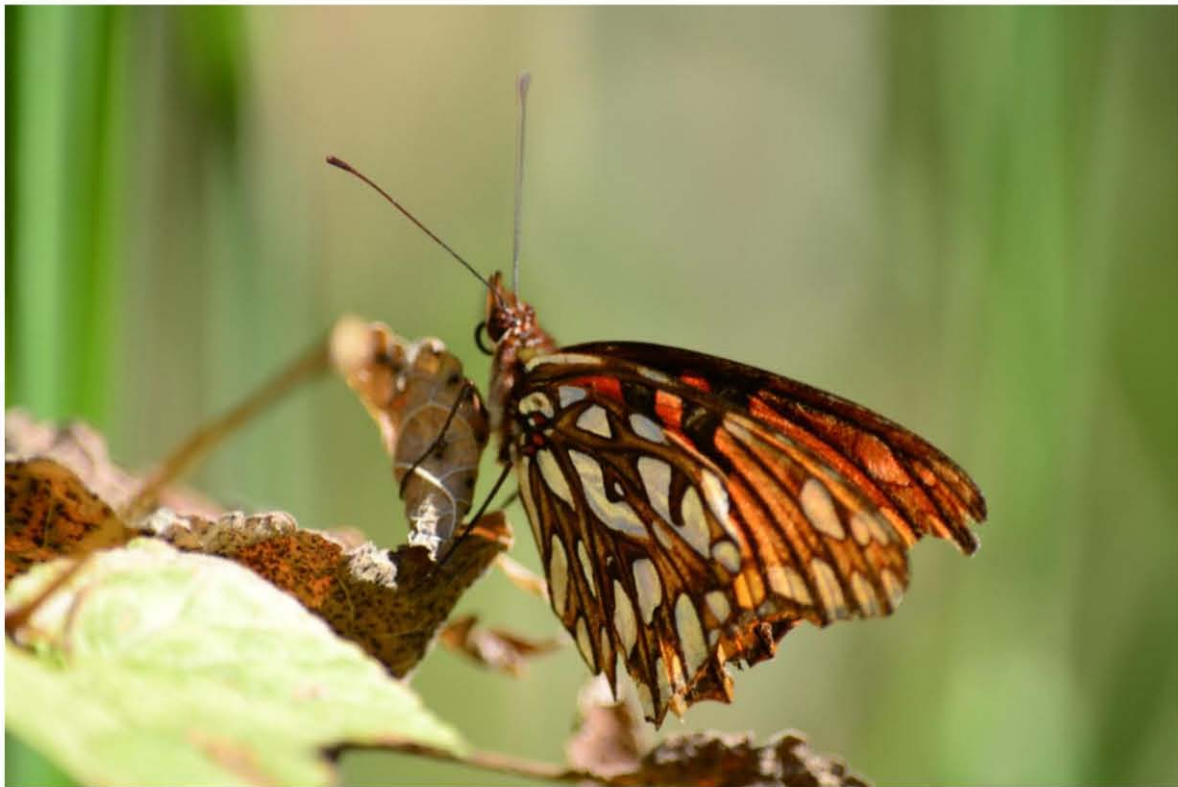
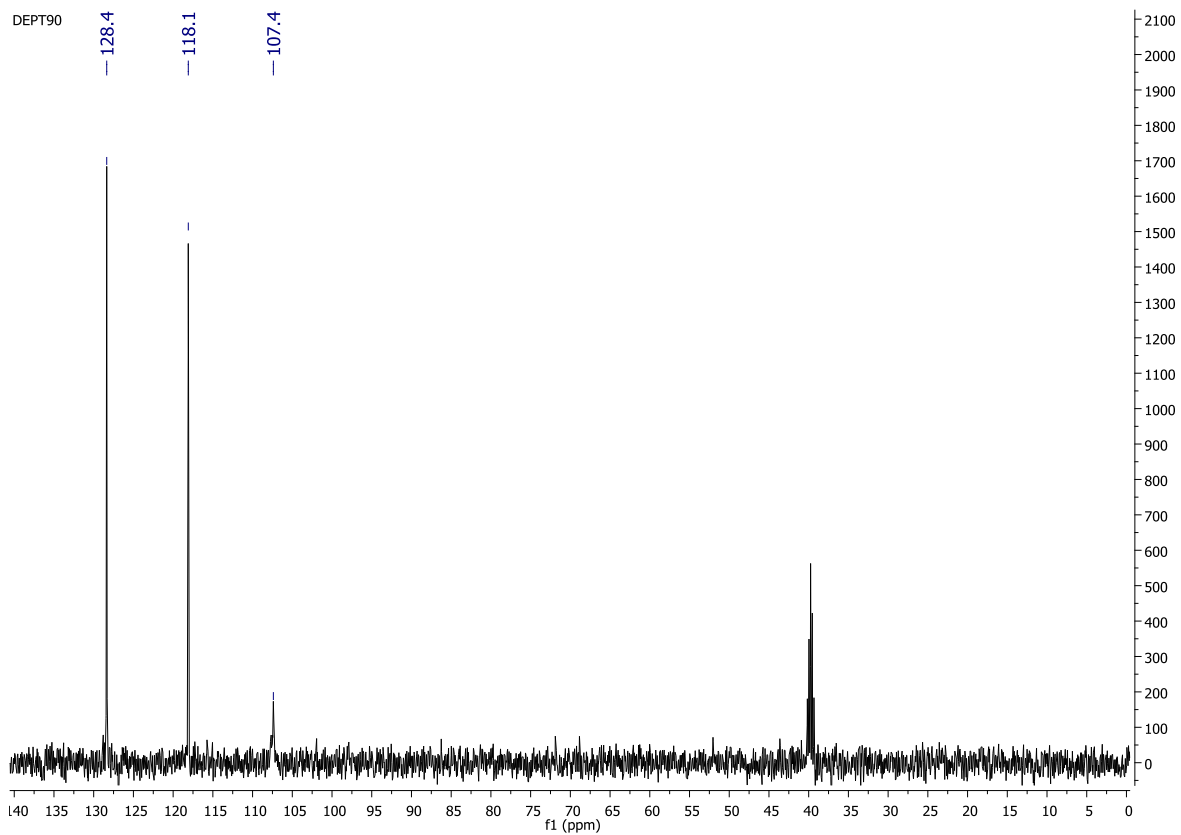


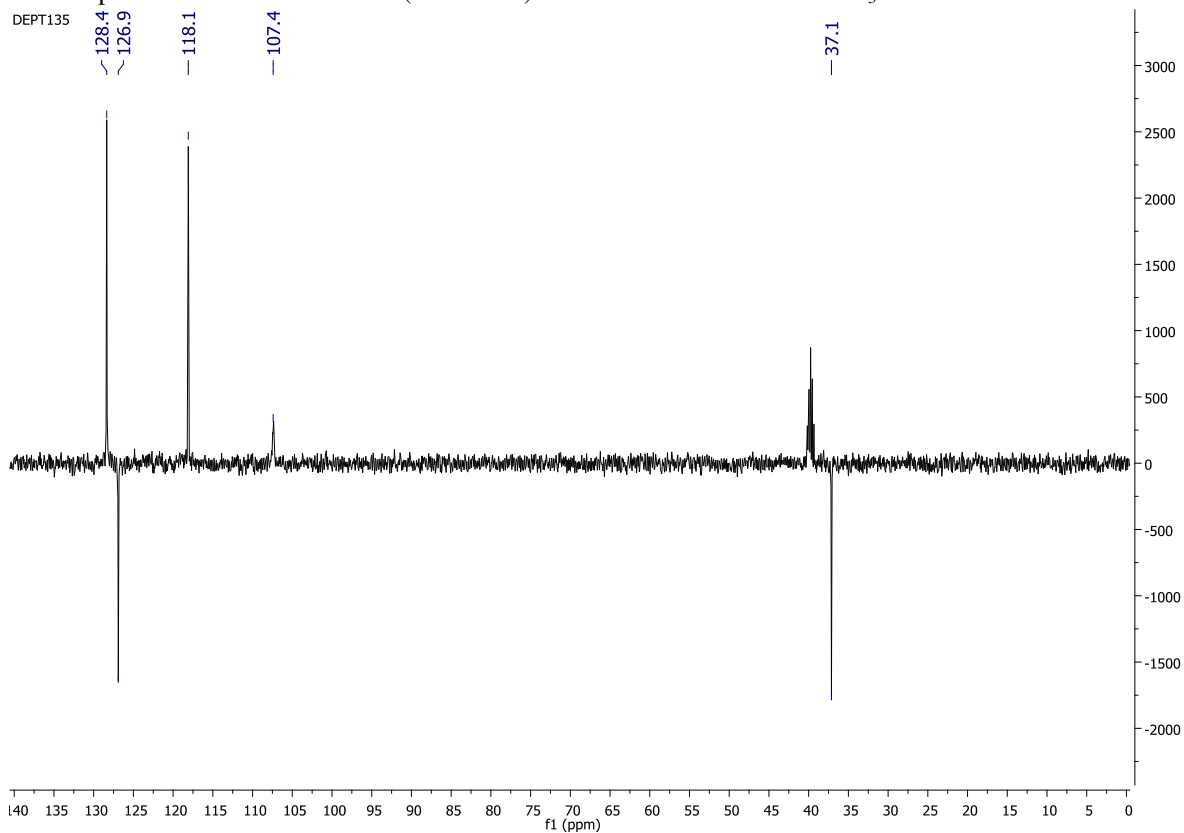
Foto: César Augusto F.G.

“Una imagen dice más que mil palabras”

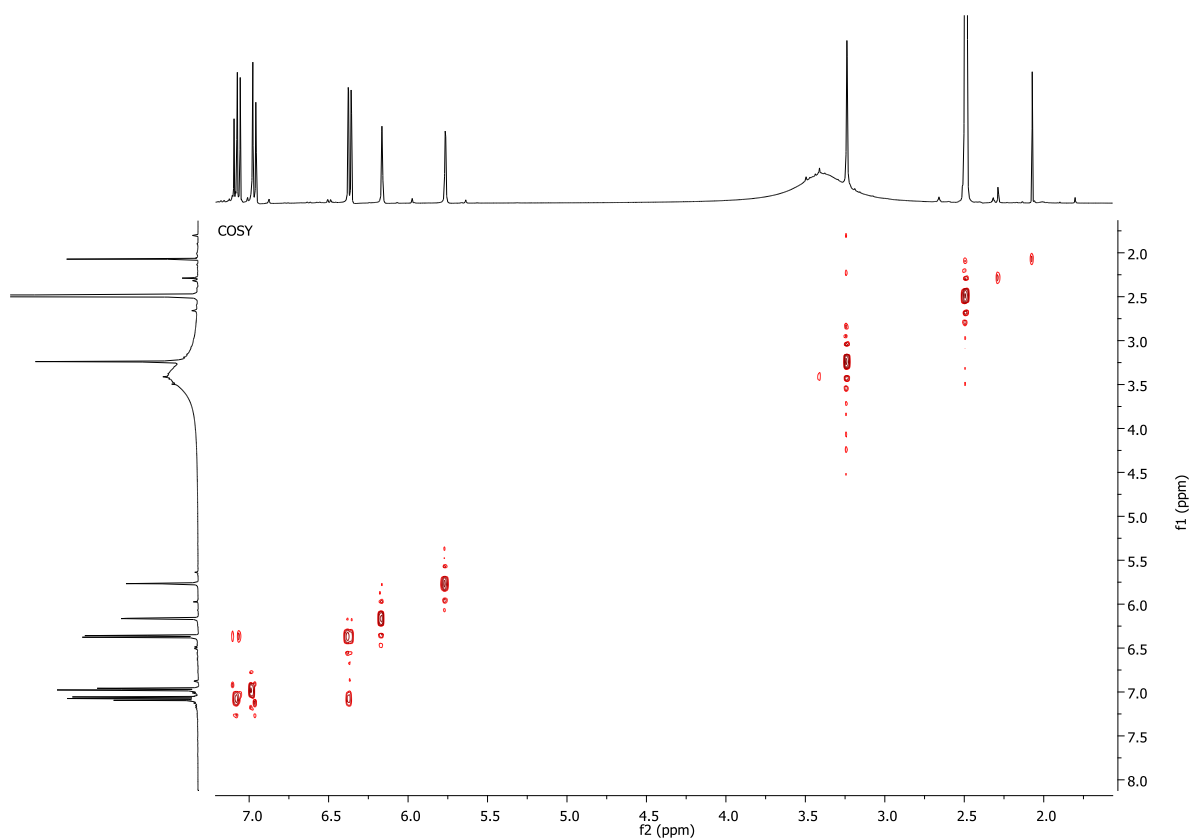
Proverbio



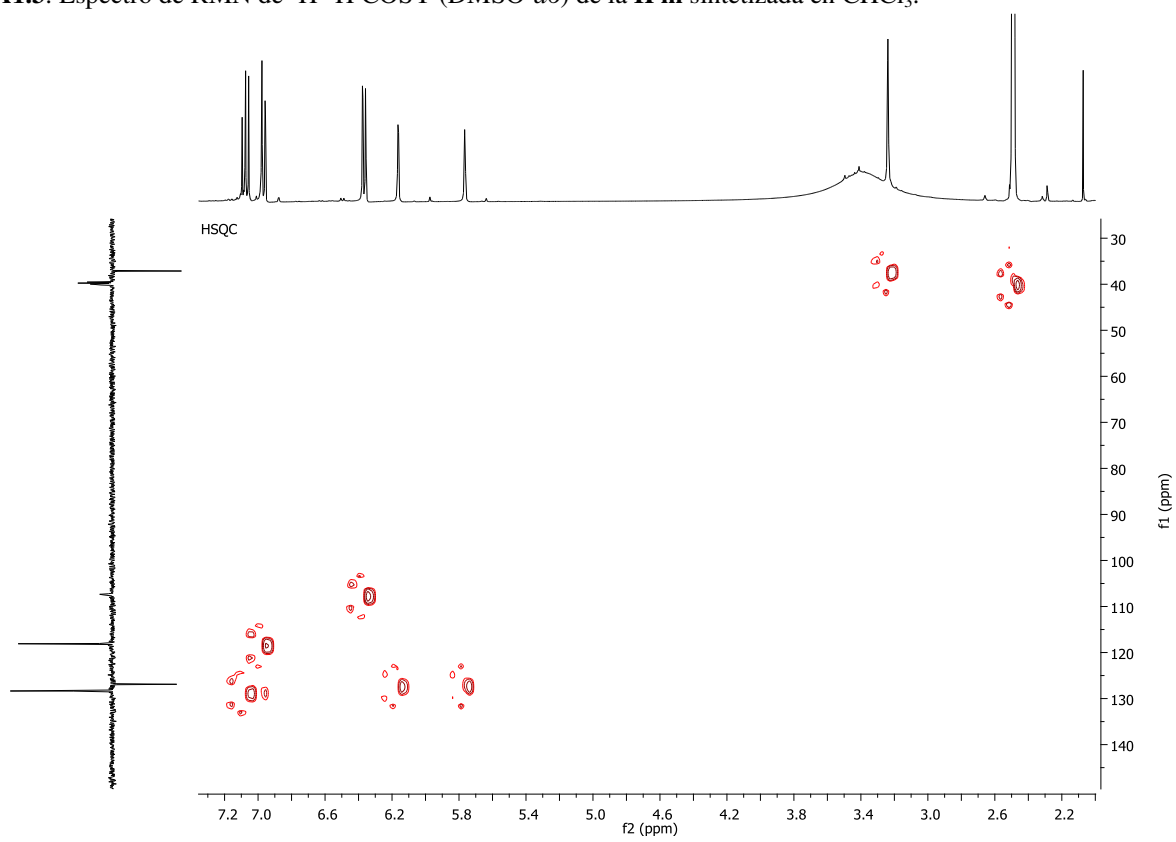
A1.1. Espectro de RMN de DEPT90 (DMSO-*d*6) de la IPm sintetizada en CHCl₃.



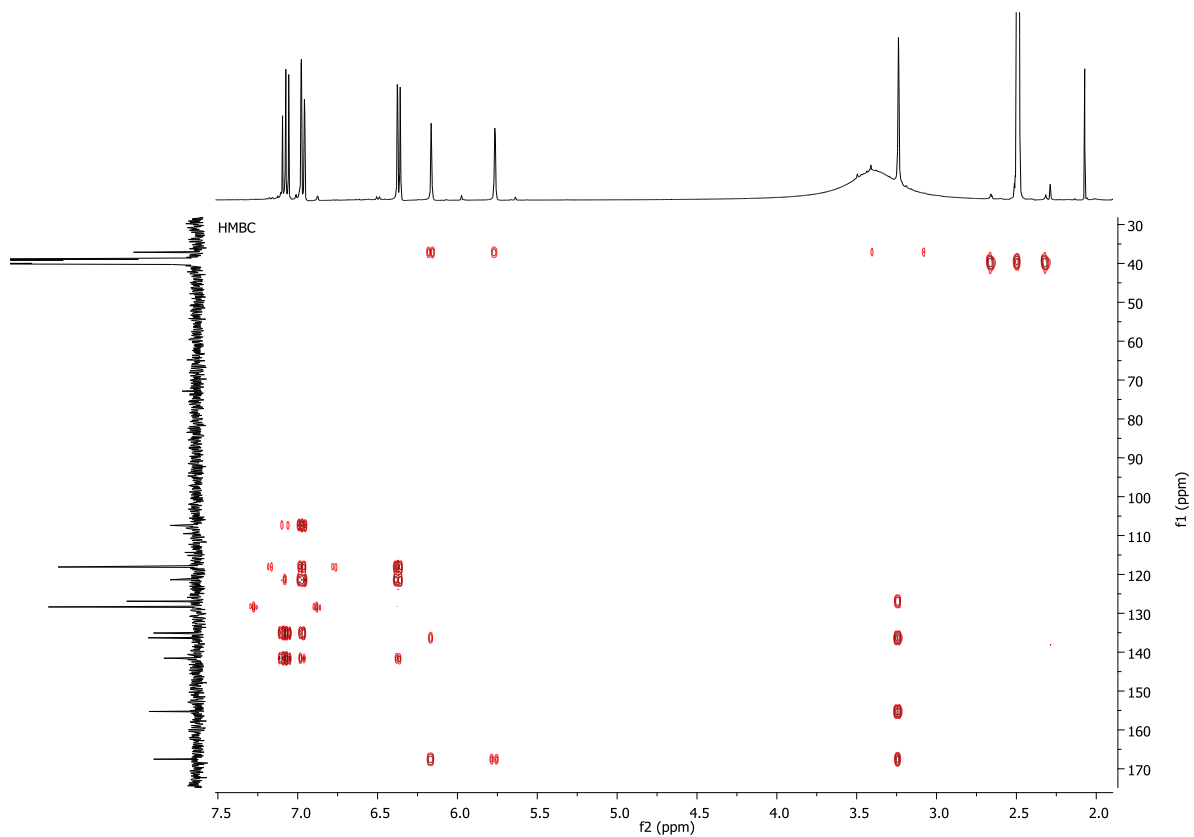
A1.2. Espectro de RMN de DEPT135 (DMSO-*d*6) de la IPm sintetizada en CHCl₃.



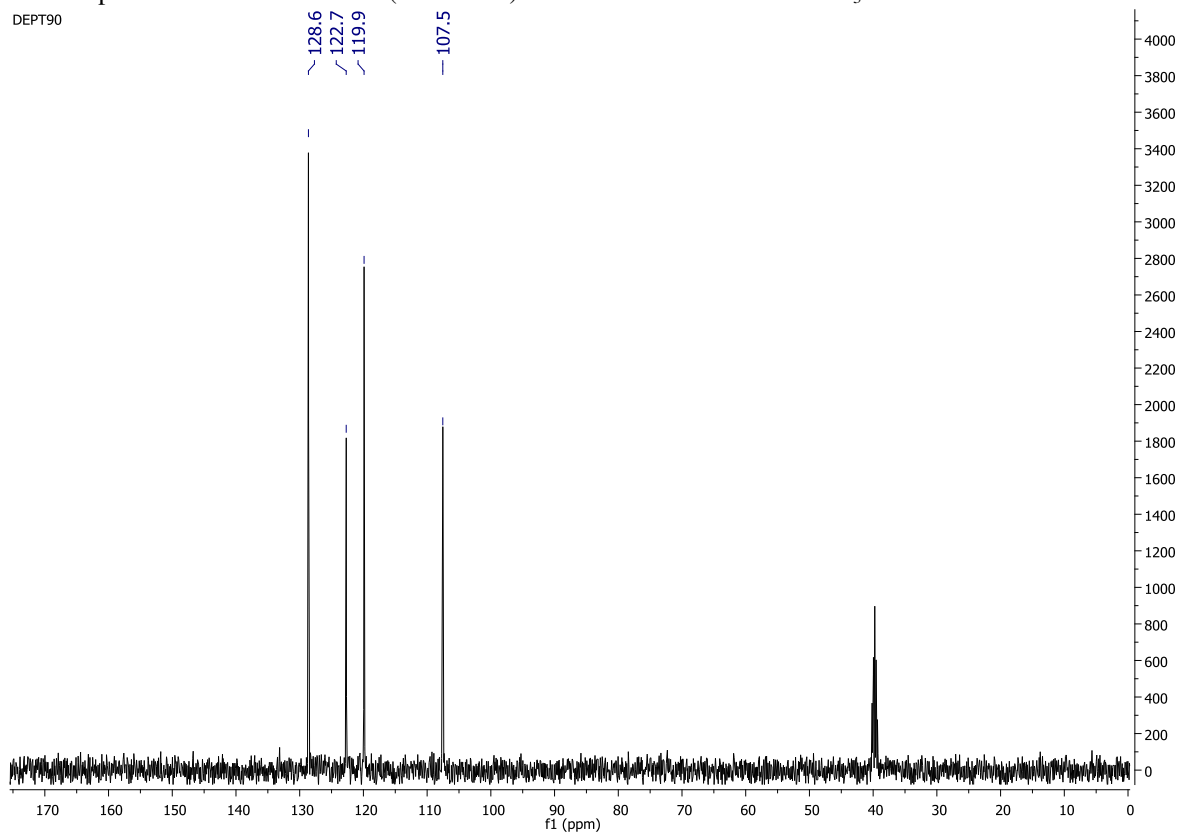
A1.3. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY (DMSO-*d*6) de la **IPm** sintetizada en CHCl_3 .



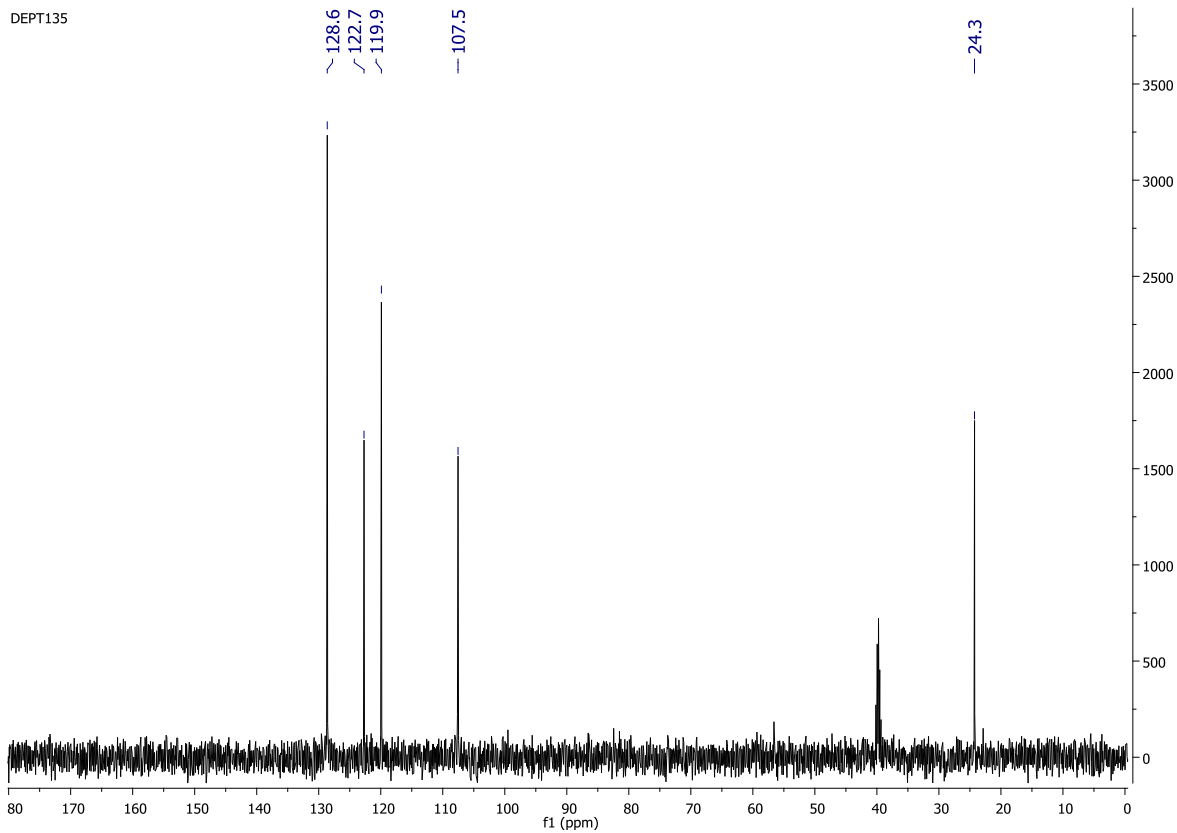
A1.4. Espectro de RMN de HSQC (DMSO-*d*6) de la **IPm** sintetizada en CHCl_3 .



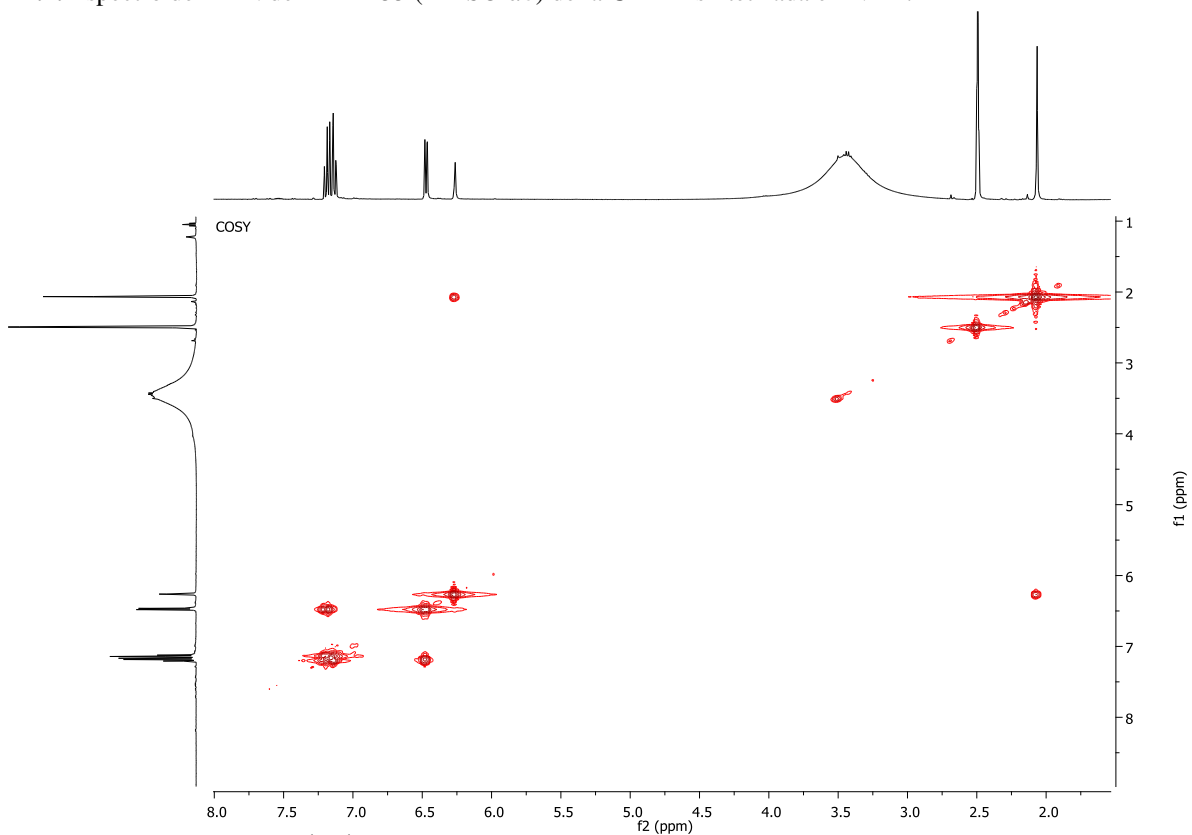
A1.5. Espectro de RMN de HMBC (DMSO-*d*₆) de la **IPm** sintetizada en CHCl₃.



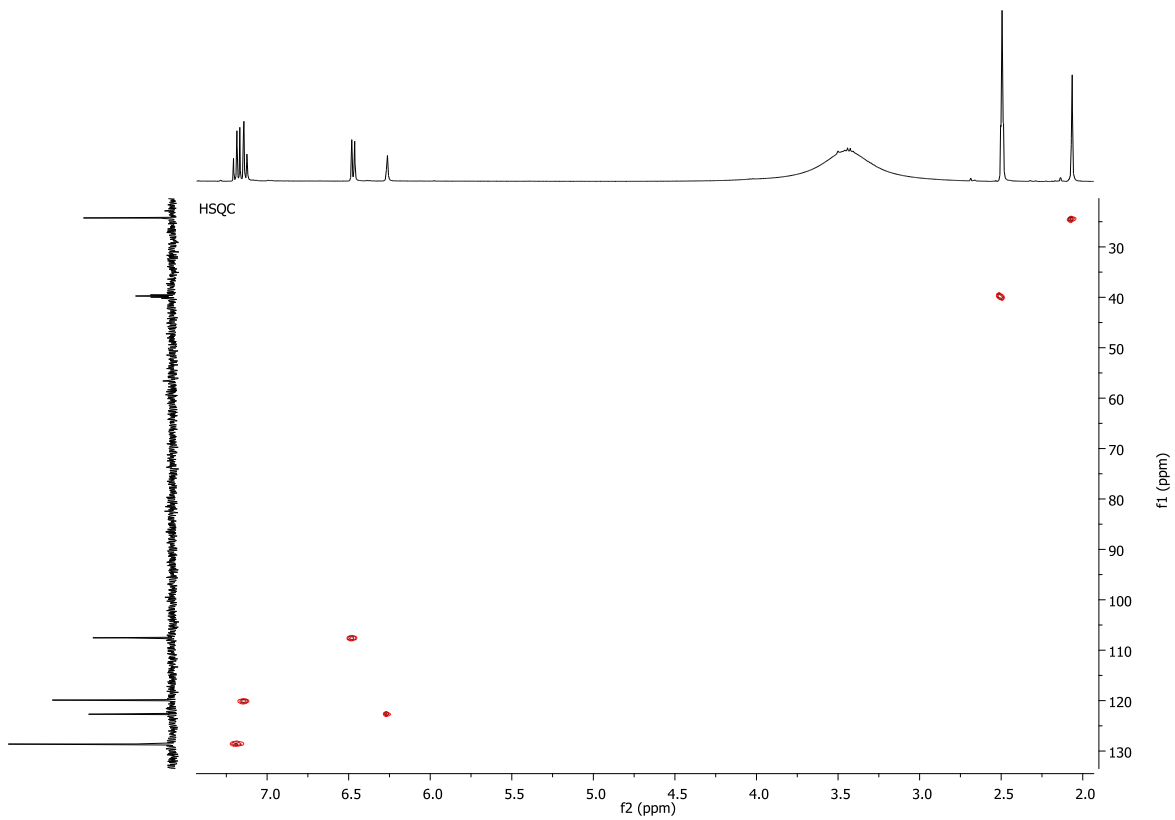
A1.6. Espectro de RMN de DEPT90 (DMSO-*d*₆) de la **CPm-2** sintetizada en NMP.



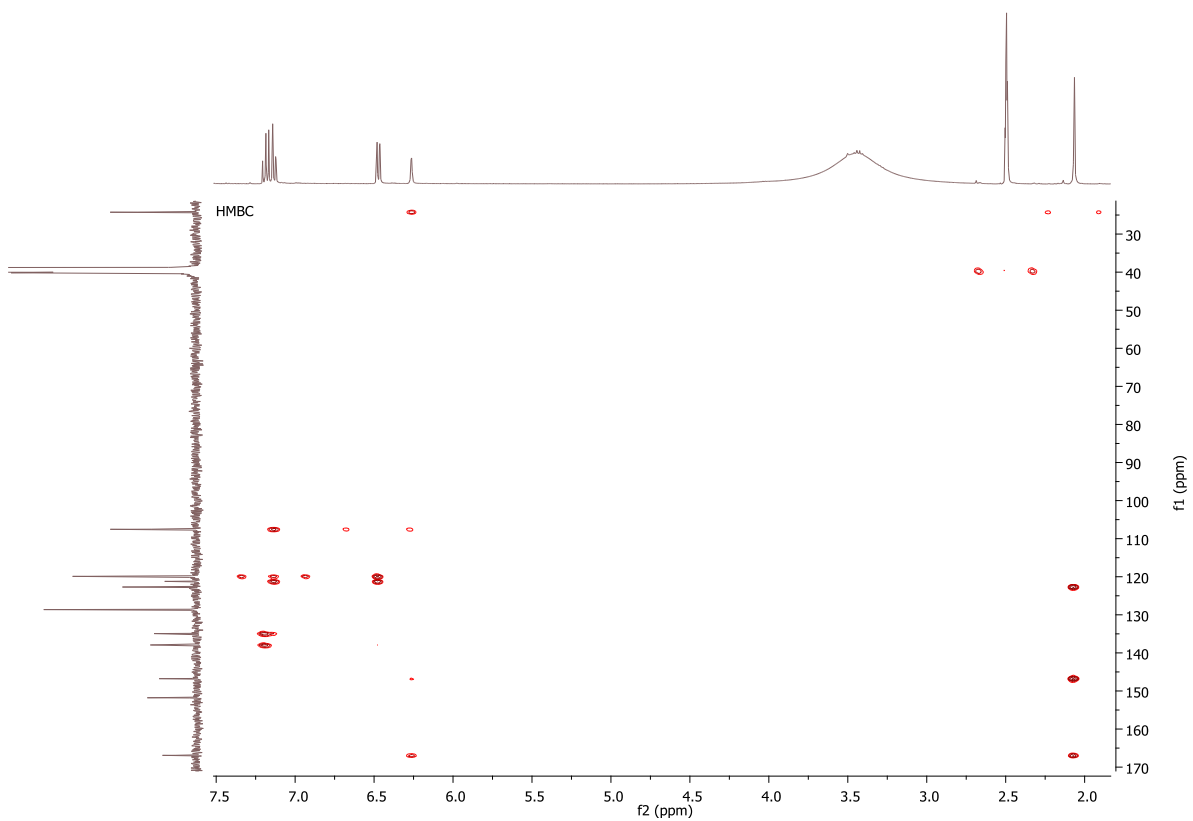
A1.7. Espectro de RMN de DEPT135 (DMSO-*d*₆) de la CPm-2 sintetizada en NMP.



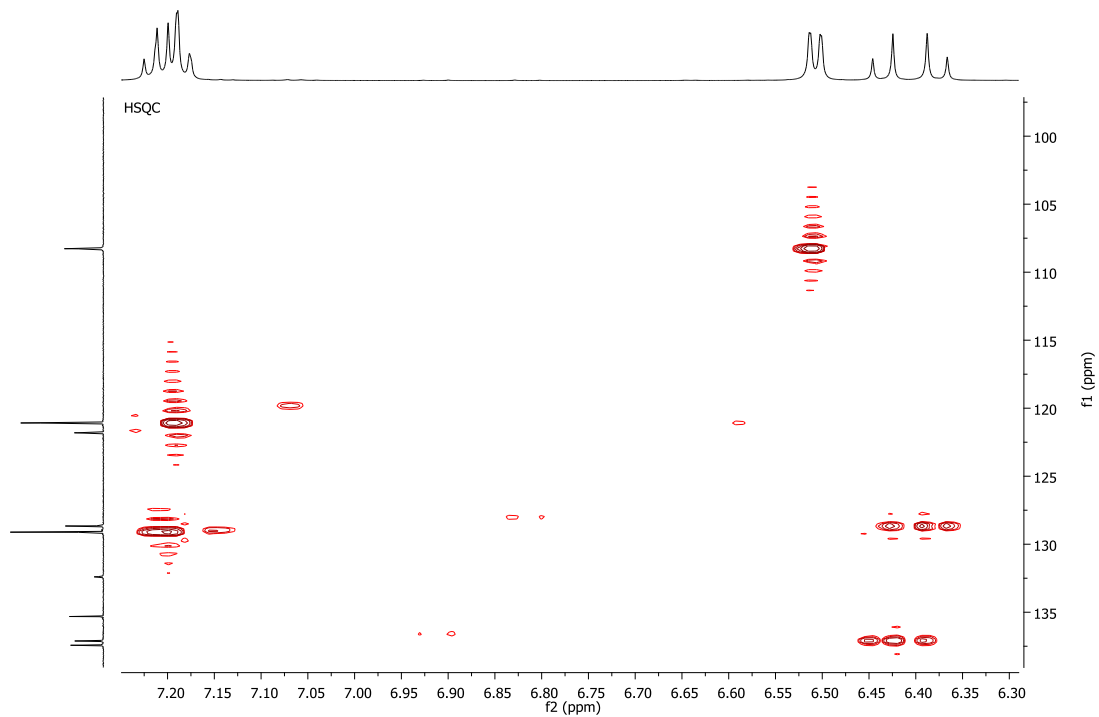
A1.8. Espectro de RMN de ¹H-¹H COSY (DMSO-*d*₆) de la CPm-2 sintetizada en NMP.



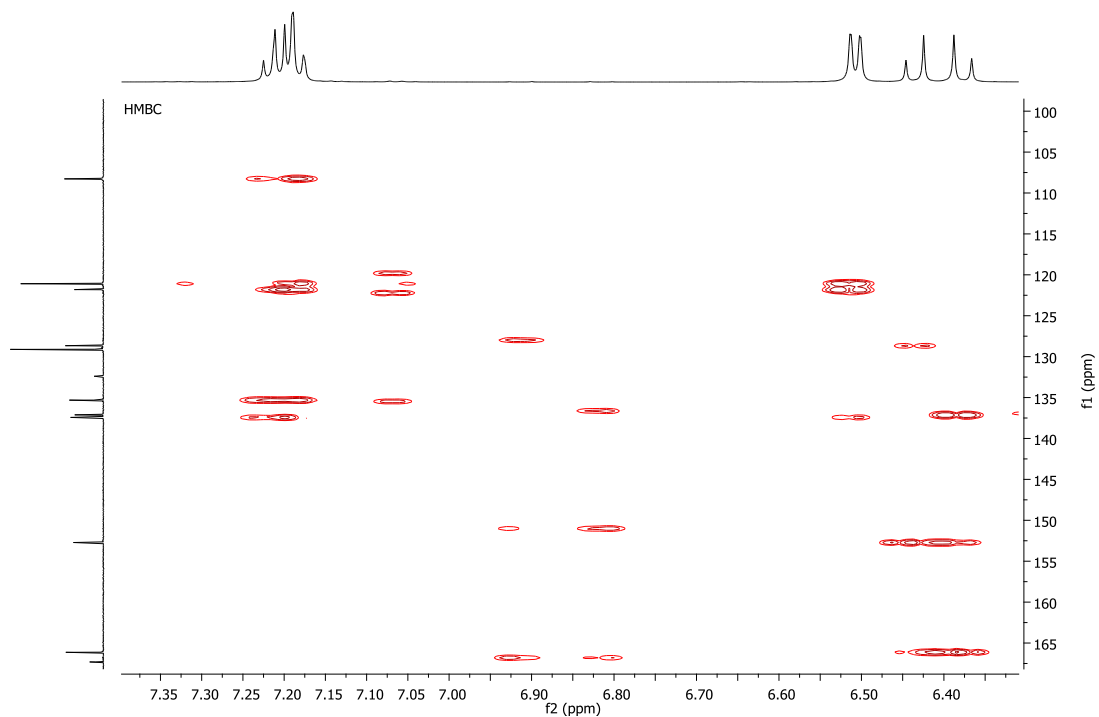
A1.9. Espectro de RMN de HSQC (DMSO-*d*₆) de la CPm-2 sintetizada en NMP.



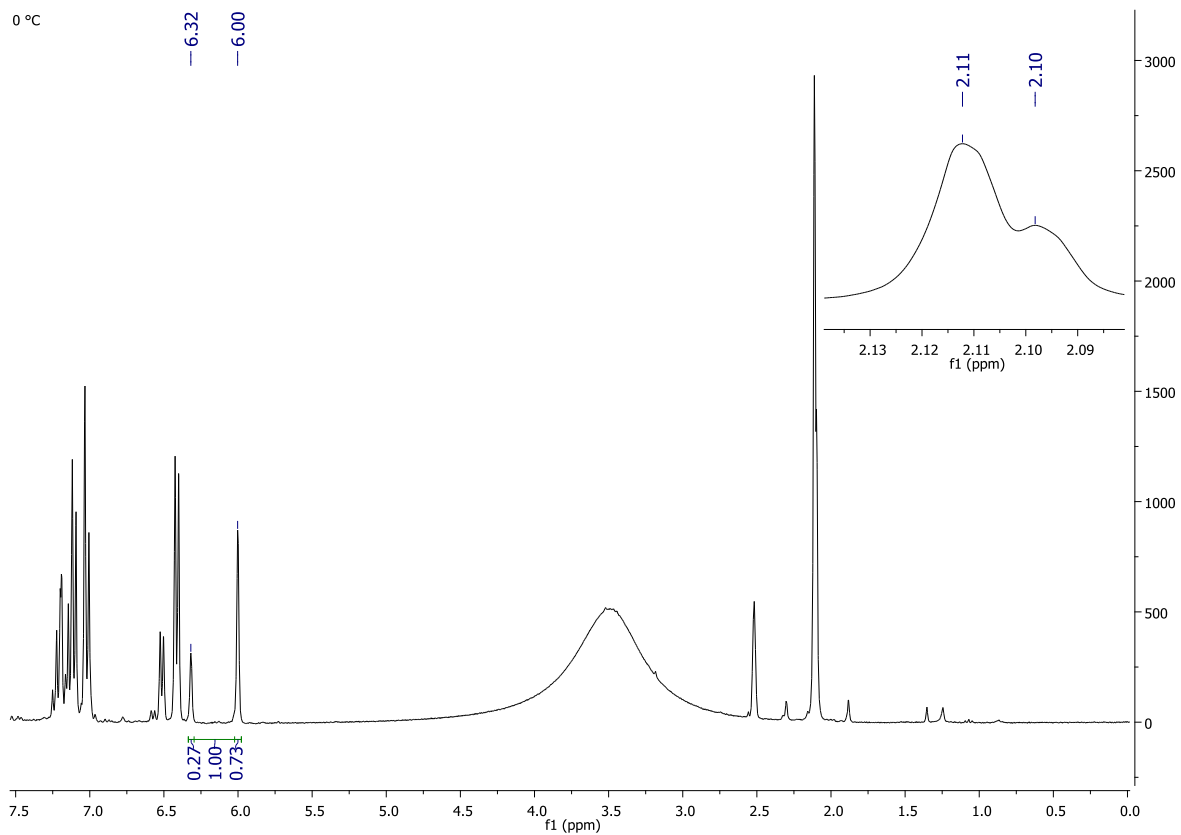
A1.10. Espectro de RMN de HMBC (DMSO-*d*₆) de la CPm-2 sintetizada en NMP.



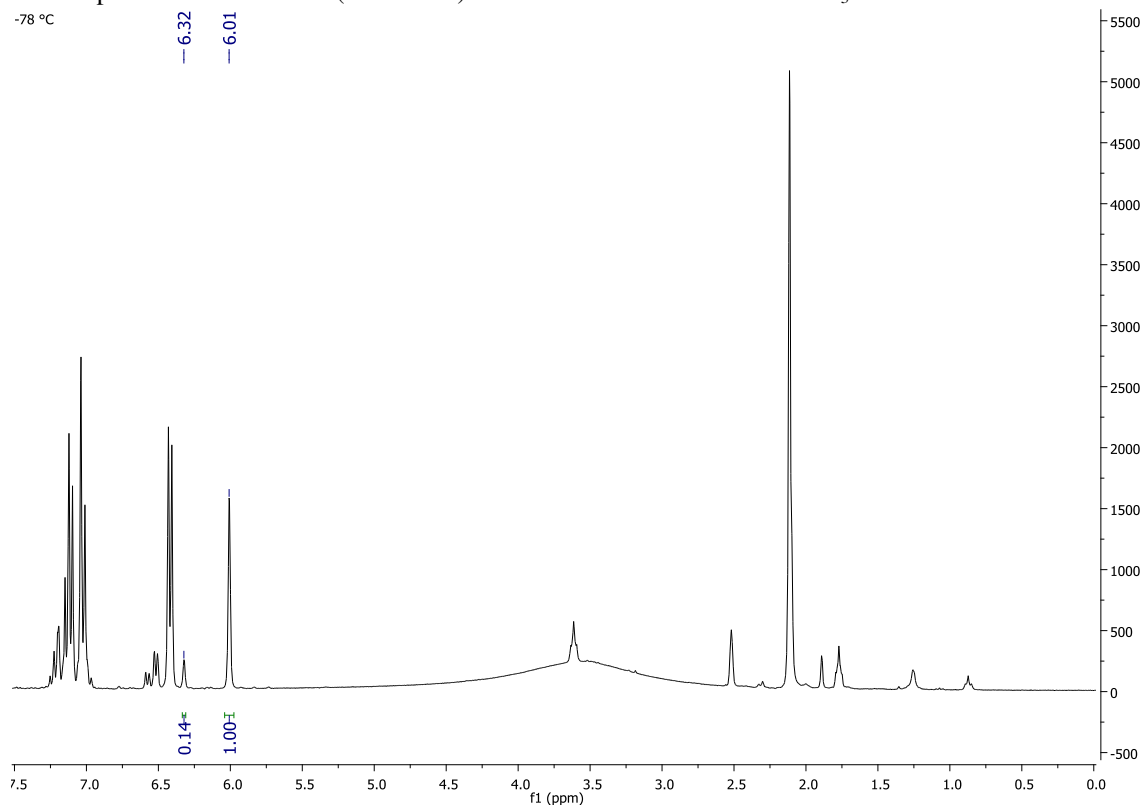
A1.11. Espectro de RMN de HSQC (DMSO-*d*₆) de la **MPm** sintetizada en CHCl₃.



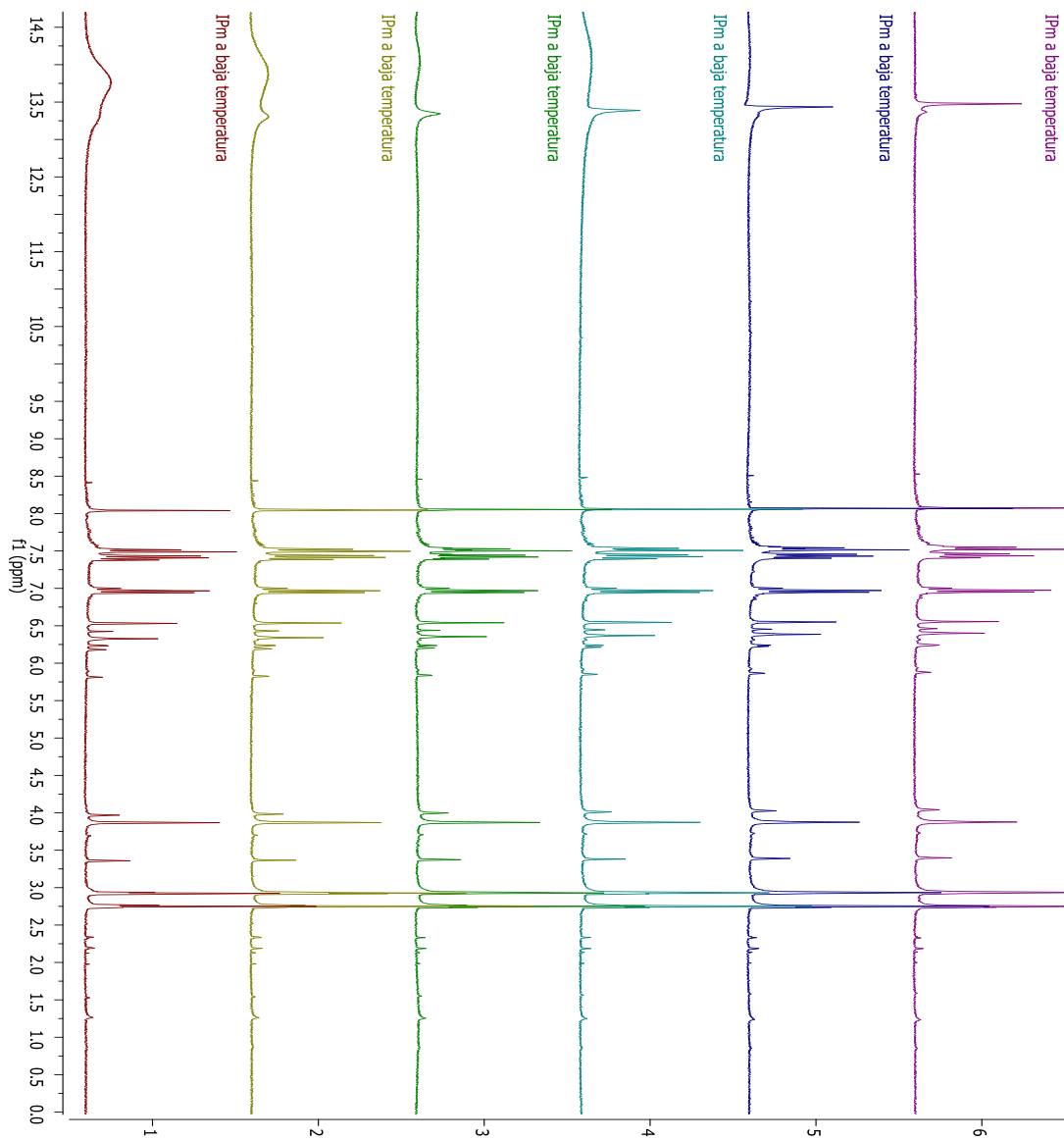
A1.12. Espectro de RMN de HMBC (DMSO-*d*₆) de la **MPm** sintetizada en CHCl₃.



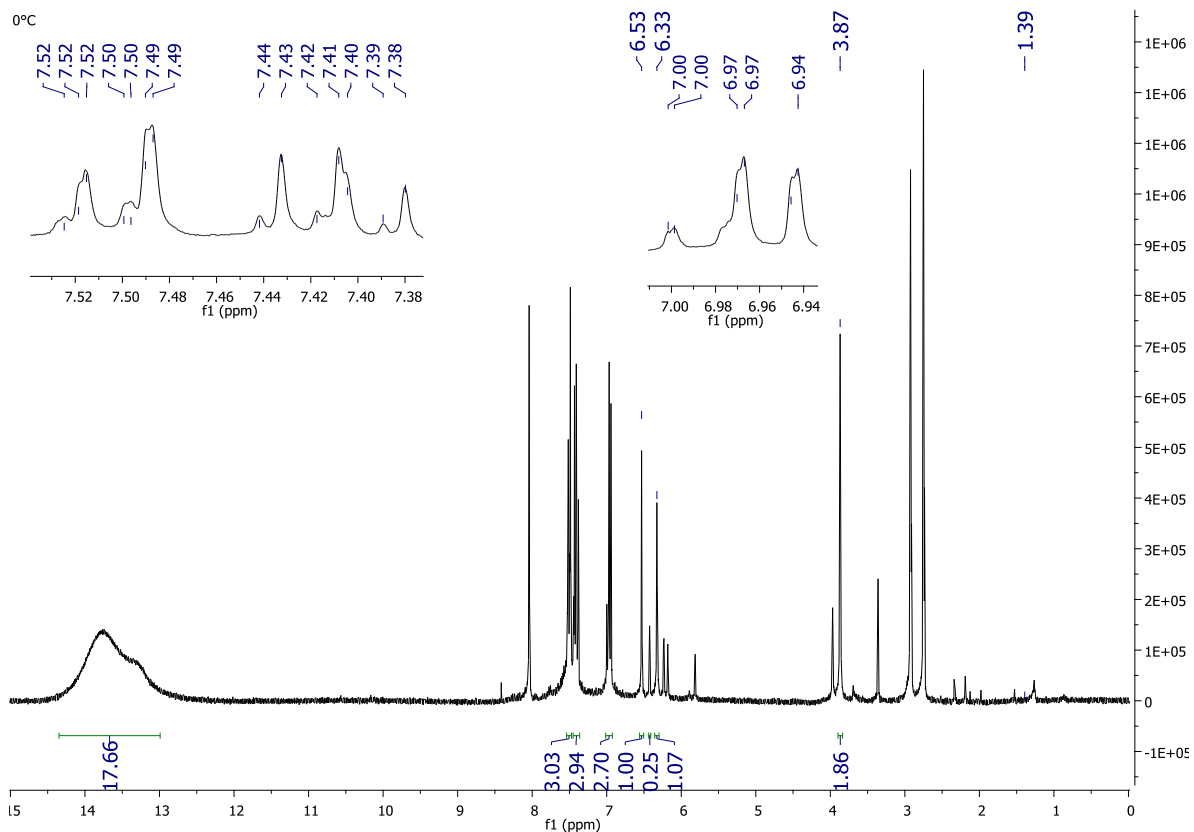
A1.13. Espectro de RMN de ^1H (DMSO-*d*₆) de las CPms sintetizadas en CHCl_3 a 0 °C.



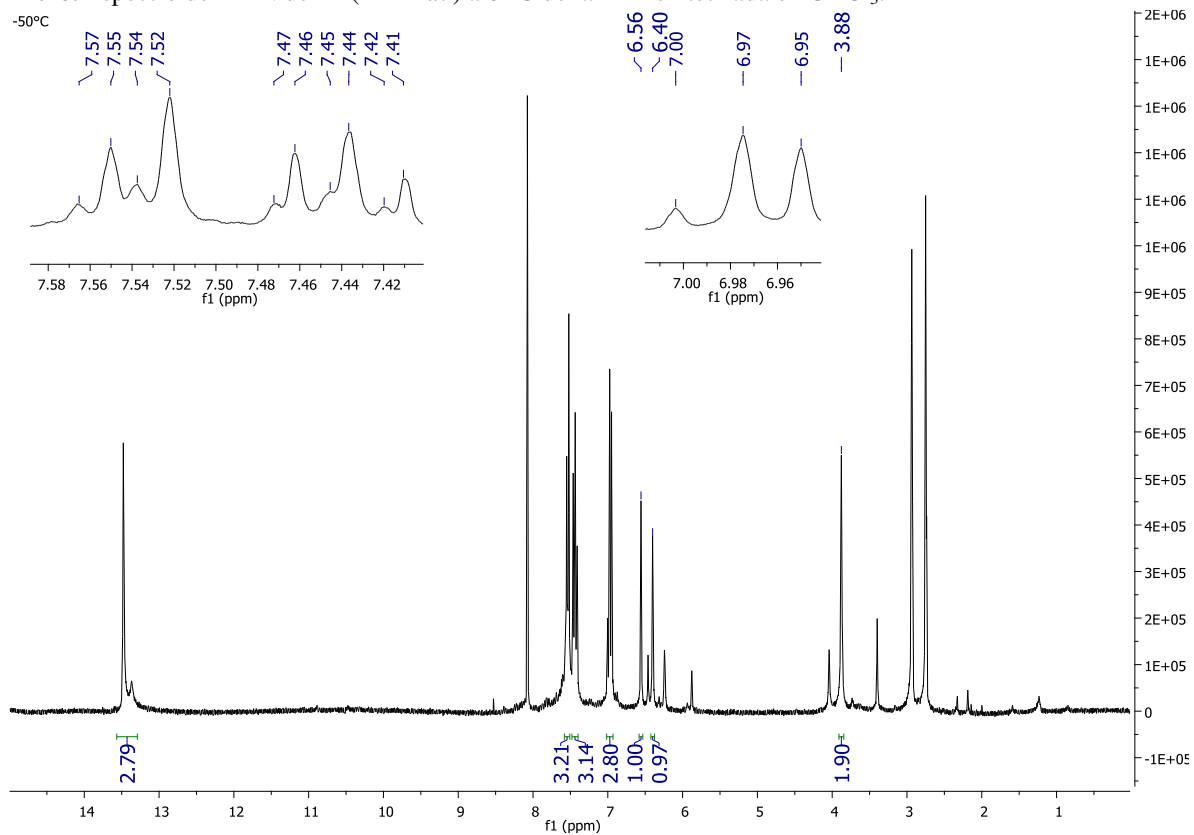
A1.14. Espectro de RMN de ^1H (DMSO-*d*₆) de las CPms sintetizadas en THF a -78 °C.



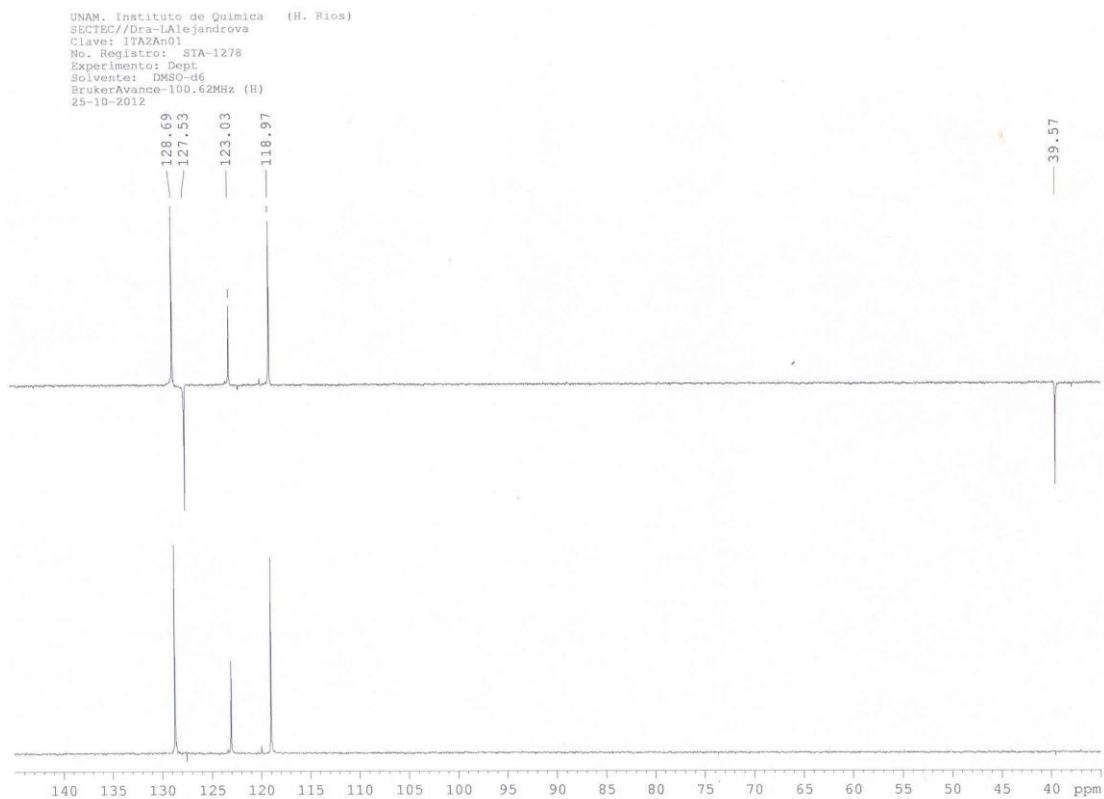
A1.15. Compilación de espectros de RMN de ^1H (DMF-*d*7) de la **IPm** sintetizada en CHCl_3 a diferentes temperaturas, el espectro del fondo se hizo a $0\text{ }^\circ\text{C}$ y se fue disminuyendo $10\text{ }^\circ\text{C}$ hasta llegar a $-50\text{ }^\circ\text{C}$.



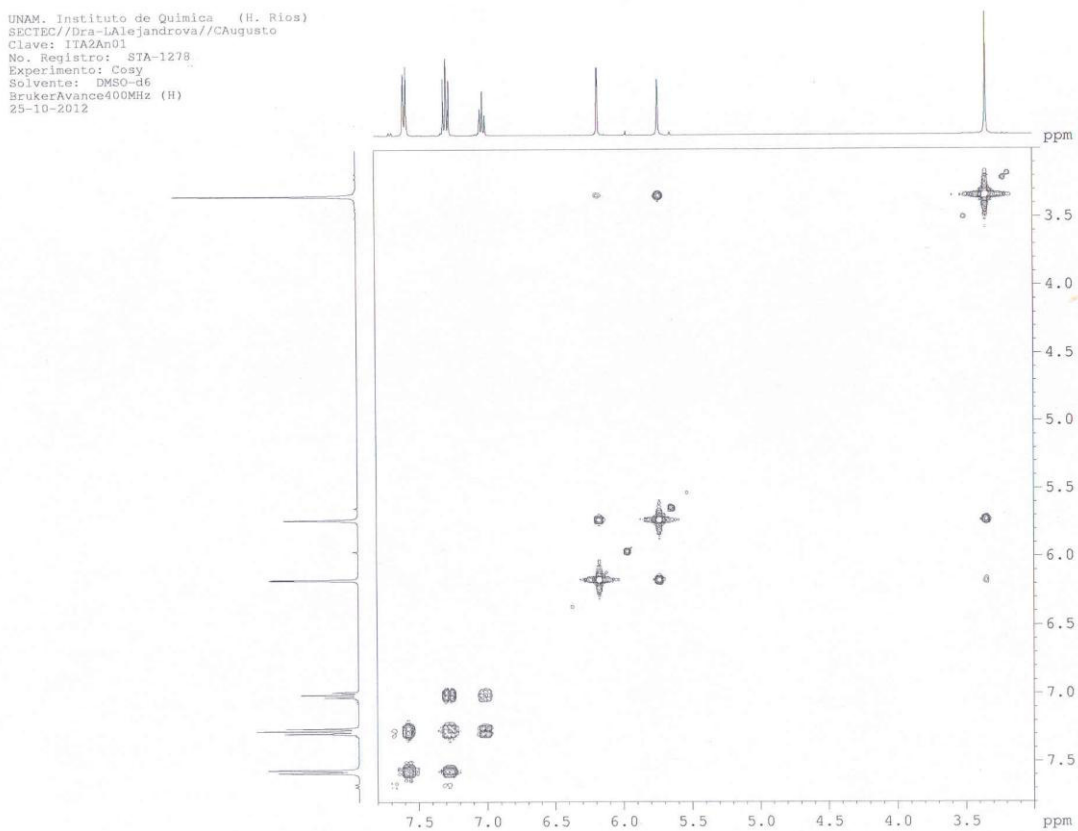
A1.16. Espectro de RMN de ^1H (DMF- d_7) a 0 °C de la IPm sintetizada en CHCl_3 .



A1.17. Espectro de RMN de ^1H (DMF- d_7) a -50 °C de la IPm sintetizada en CHCl_3 .

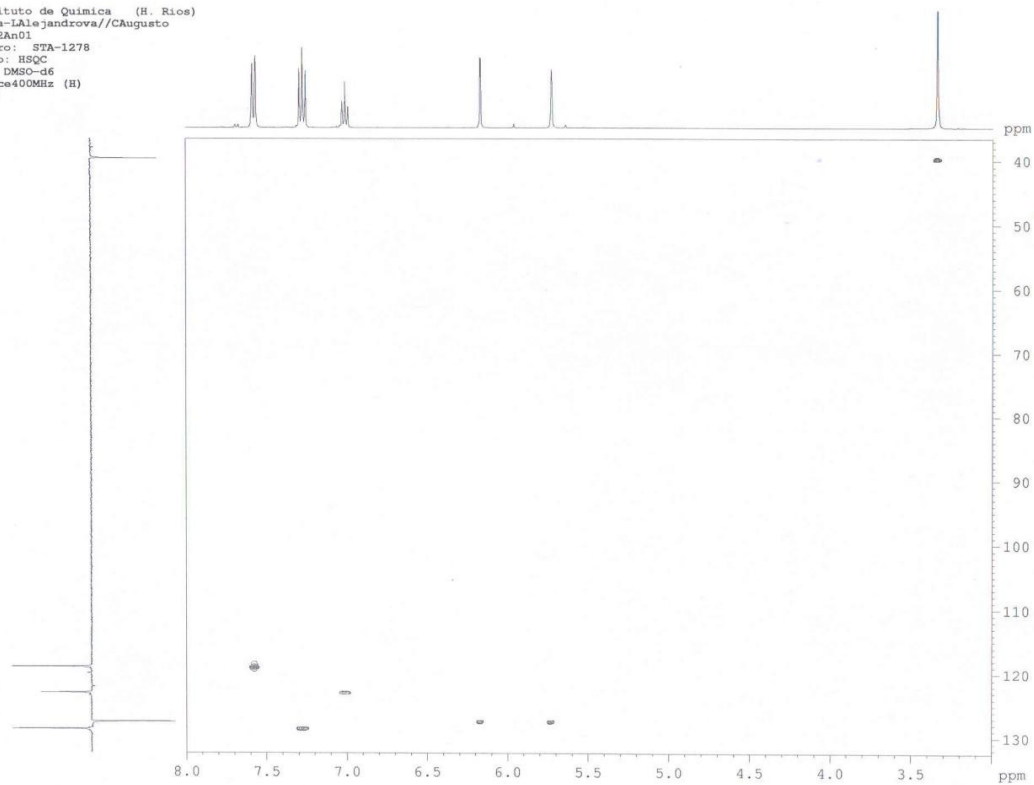


A1.18. Espectro de RMN de DEPT (DMSO-*d*6) del ácido *N*-aril itaconámico sintetizado en CHCl_3 .



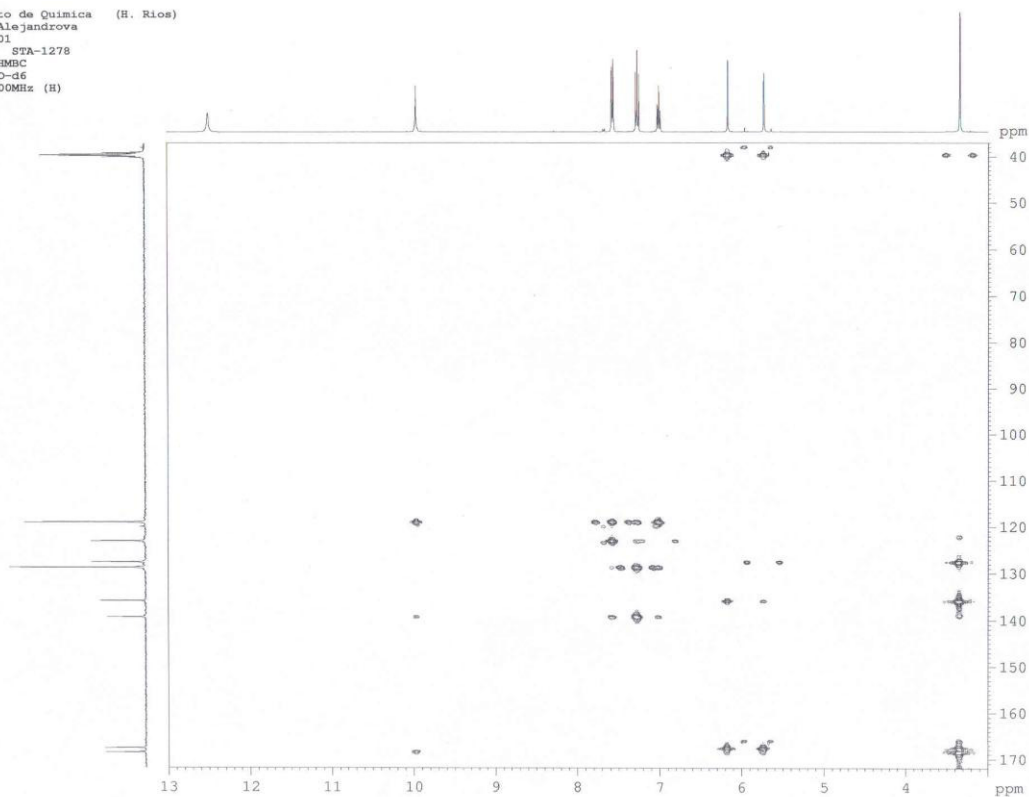
A.1.19. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY (DMSO-*d*6) del ácido *N*-aril itaconámico sintetizado en CHCl_3 .

UNAM. Instituto de Química (H. Ríos)
SECTEC//Dra-Lalejandrova//CAugusto
Clave: ITA2An01
No. Registro: STA-1278
Experimento: HSQC
Solvente: DMSO-d6
BrukerAvance400MHz (H)
25-10-2012



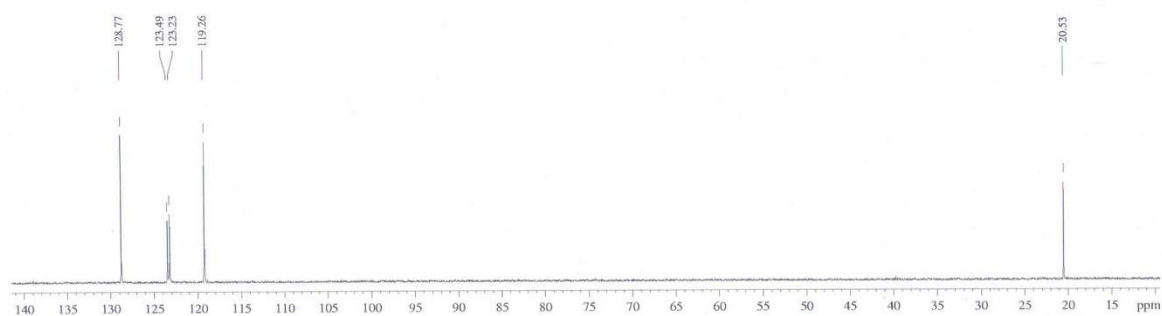
A1.20. Espectro de RMN de HSQC (DMSO-*d*6) del ácido *N*-aril itaconámico sintetizado en CHCl_3 .

UNAM. Instituto de Química (H. Ríos)
SECTEC//Dra-Lalejandrova
Clave: ITA2An01
No. Registro: STA-1278
Experimento: HMBC
Solvente: DMSO-d6
BrukerAvance400MHz (H)
25-10-2012



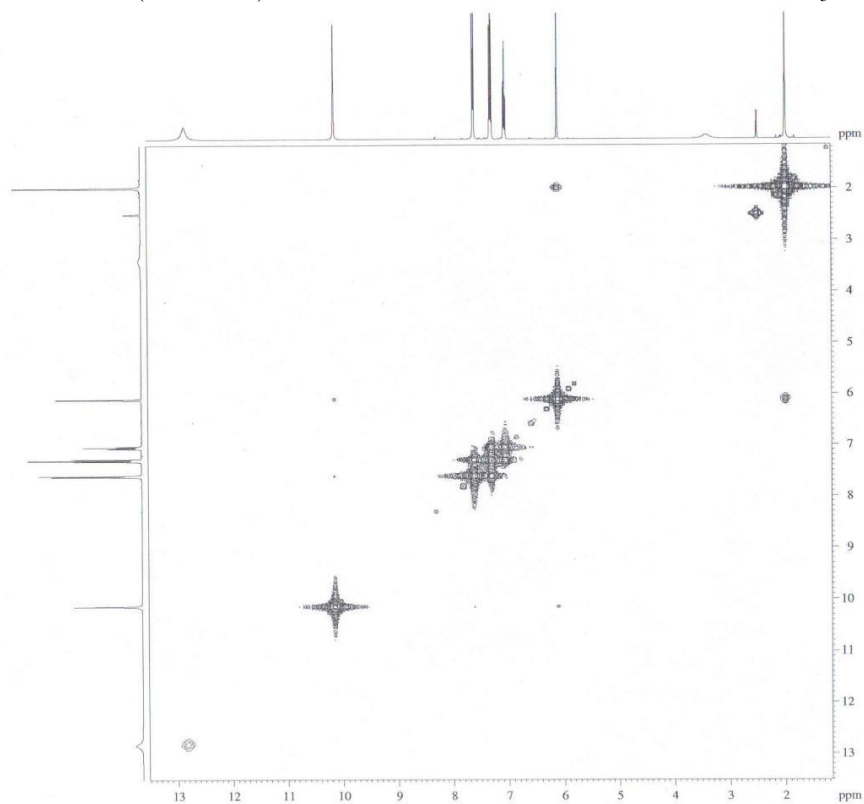
A1.21. Espectro de RMN de HMBC (DMSO-*d*6) del ácido *N*-aril itaconámico sintetizado en CHCl_3 .

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM/ E. Huerta
Secretaria Técnica/ IIM
Dra. Larissa A/ Cesar A.
Clave: CTA2An03
Disolvente: DMSO-*d*6
DEPT135
Bruker Avance III 400 MHz (H)
7-11-12
No. de Registro: STA-1279



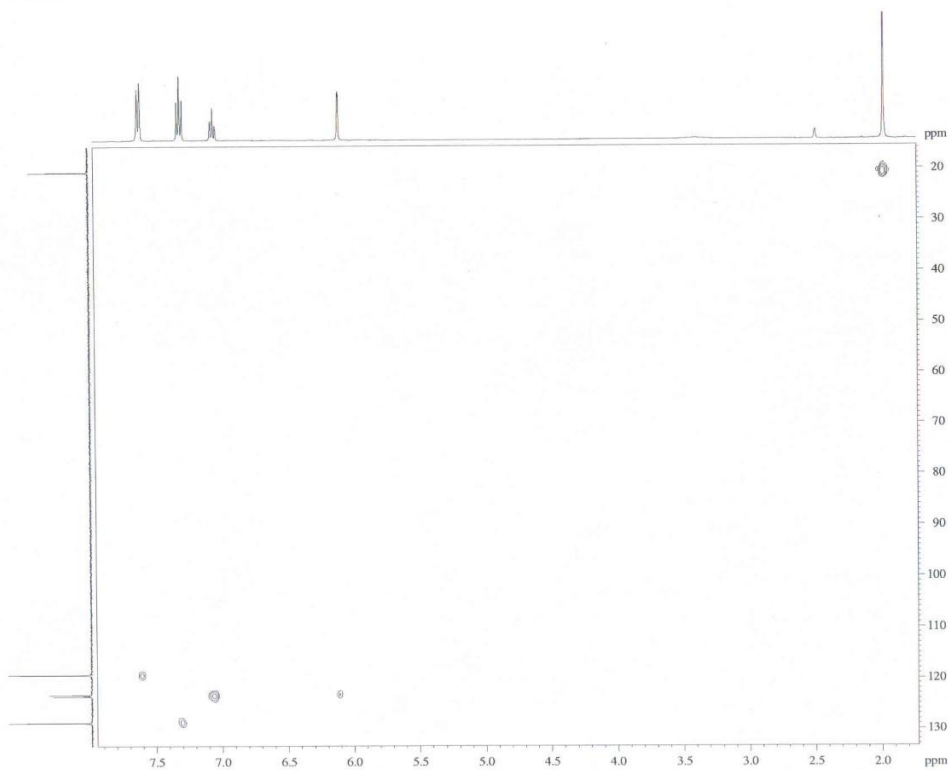
A1.22. Espectro de RMN de DEPT135 (DMSO-*d*6) del ácido *N*-aril citraconámico sintetizado en CHCl₃.

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM/ E. Huerta
Secretaria Técnica/ IIM
Dra. Larissa A/ Cesar A.
Clave: CTA2An03
Disolvente: DMSO-*d*6
COSY
Bruker Avance III 400 MHz (H)
7-11-2012
No. de registro: STA-1279



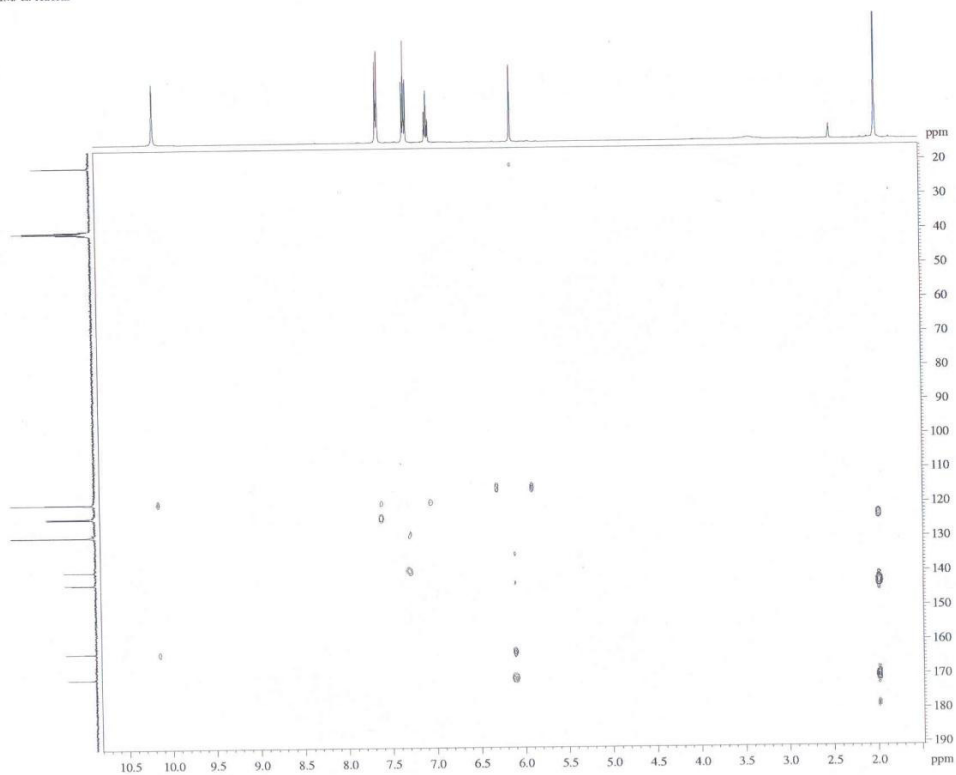
A1.23. Espectro de RMN de ¹H-¹H COSY (DMSO-*d*6) del ácido *N*-aril citraconámico sintetizado en CHCl₃.

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM/ E. Huerta
Secretaria Técnica/ IIM
Dra. Larissa A. / Cesar A.
Clave: CTA2Am03
Disolvente: DMSO-d6
HSQC
Bruker Avance III 400 MHz (H)
07-11-12
No. de registro: STA-1279

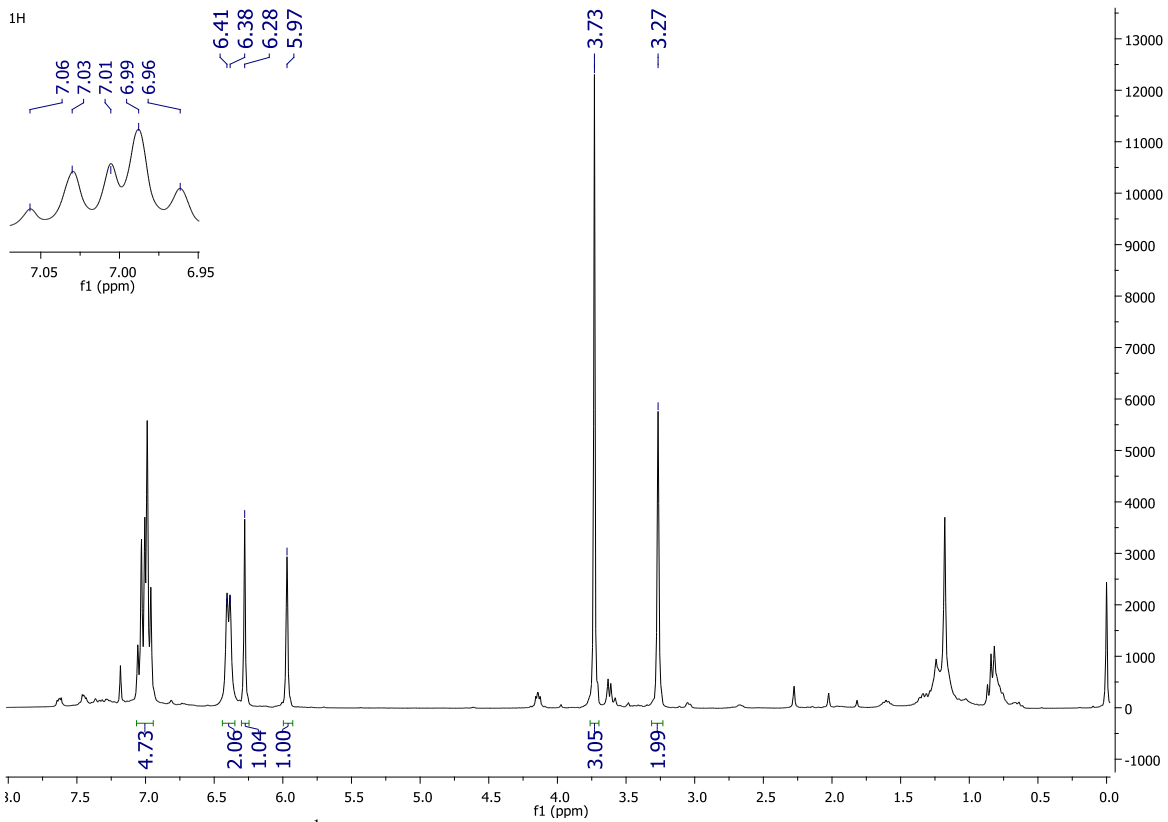


A1.24. Espectro de RMN de HSQC (DMSO-*d*6) del ácido *N*-aril citraconámico sintetizado en CHCl₃.

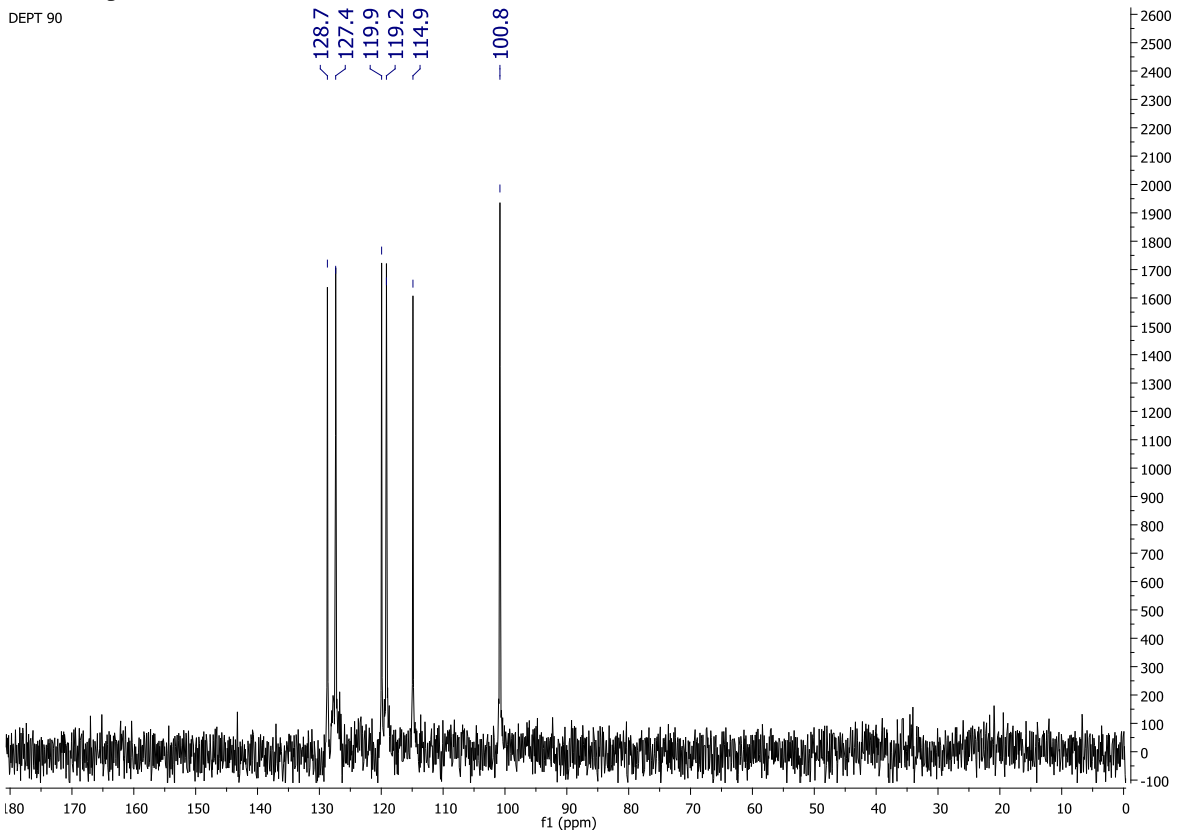
INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM/ E. Huerta
Secretaria Técnica/ IIM
Dra. Larissa A. / Cesar A.
Clave: CTA2Am03
Disolvente: DMSO-d6
HMBC
Bruker Avance III 400 MHz (H)
07-11-12
No. de Registro: STA-1279



A1.25. Espectro de RMN de HMBC (DMSO-*d*6) del ácido *N*-aril citraconámico sintetizado en CHCl₃.

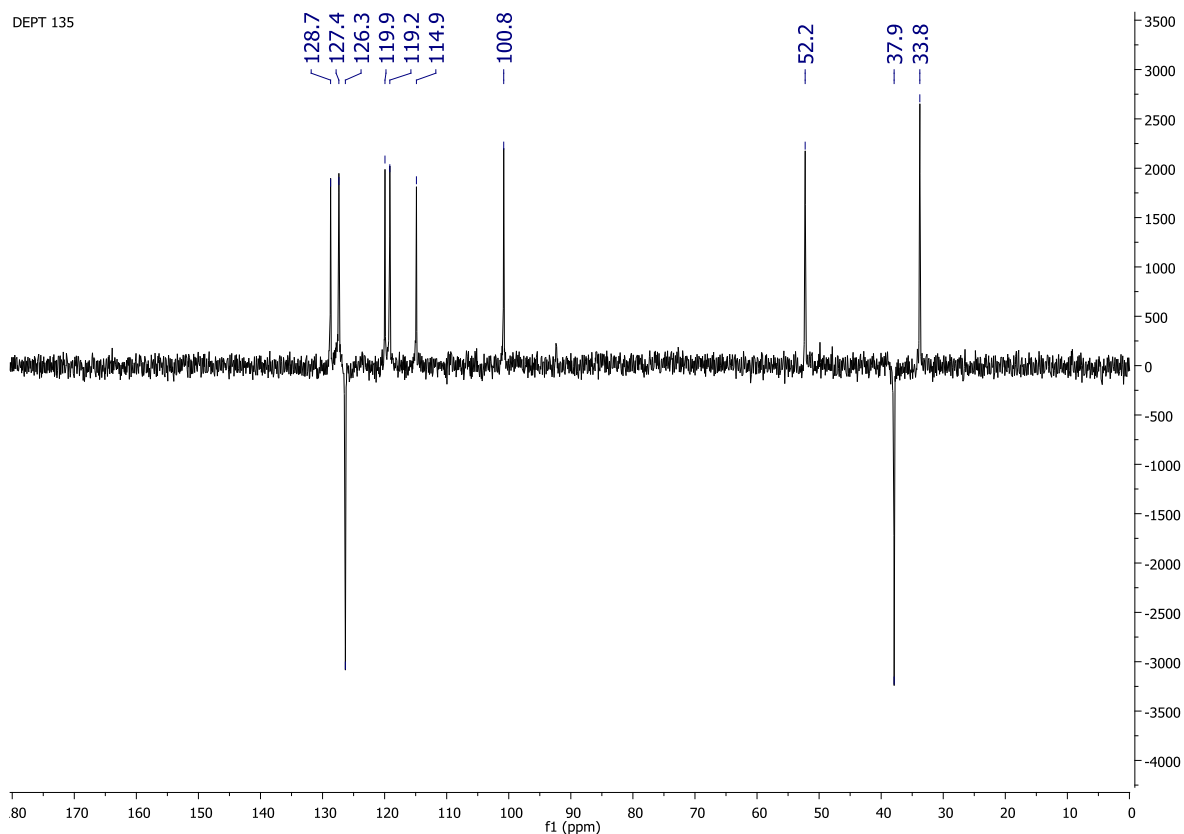


A1.26. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de la **IPm** monometilada.

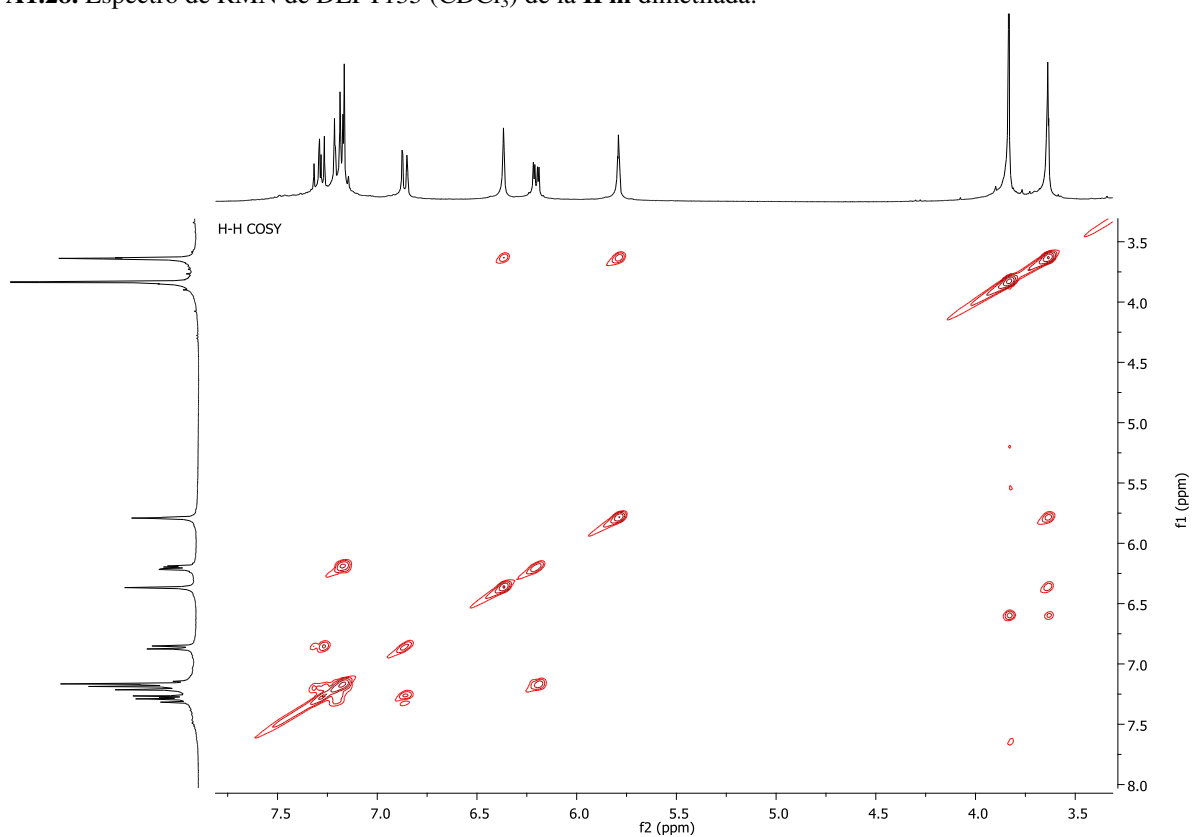


A1.27. Espectro de RMN de DEPT90 (CDCl_3) de la **IPm** dimetilada.

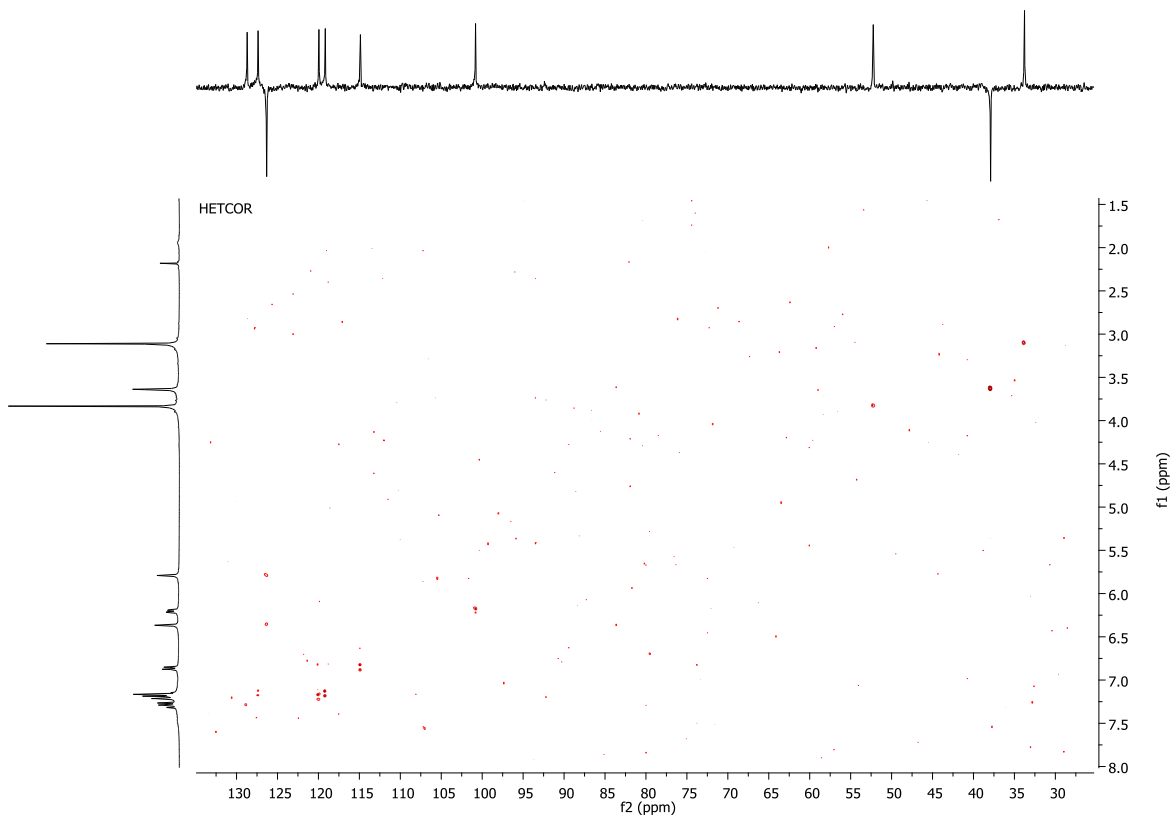
DEPT 135



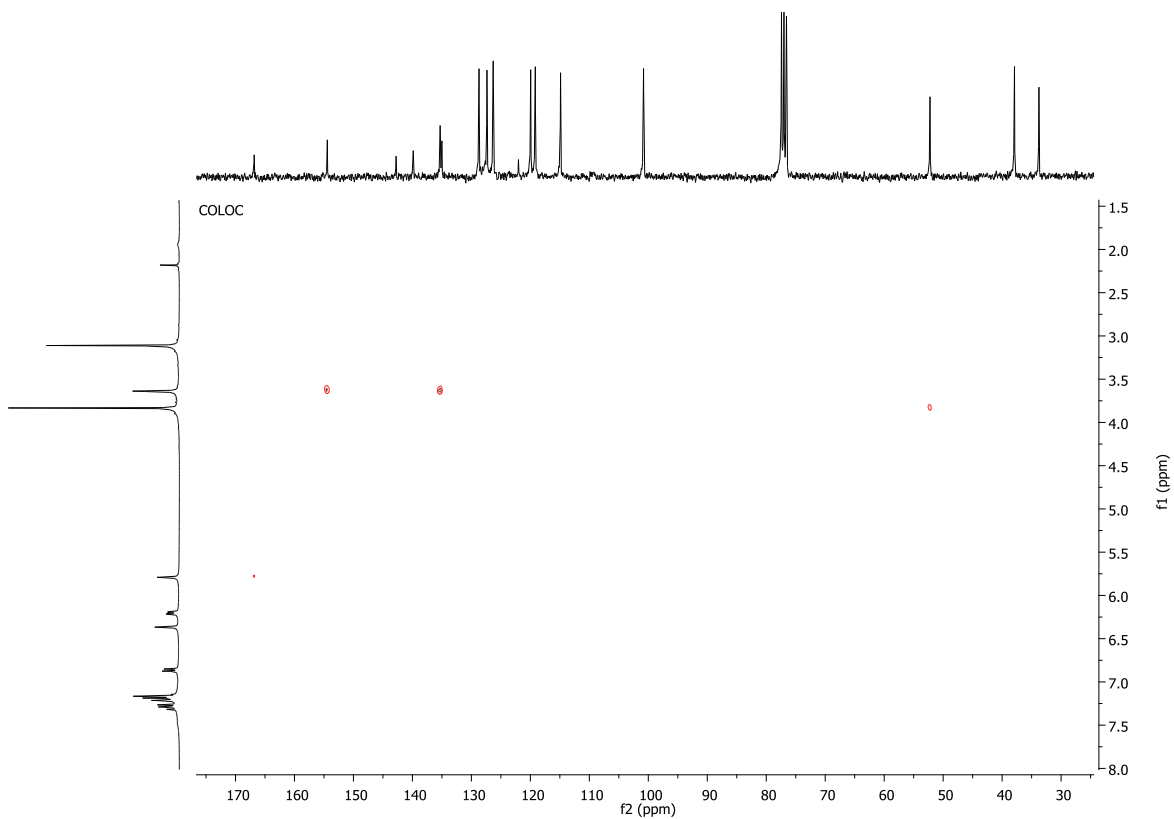
A1.28. Espectro de RMN de DEPT135 (CDCl_3) de la **IPm** dimetilada.



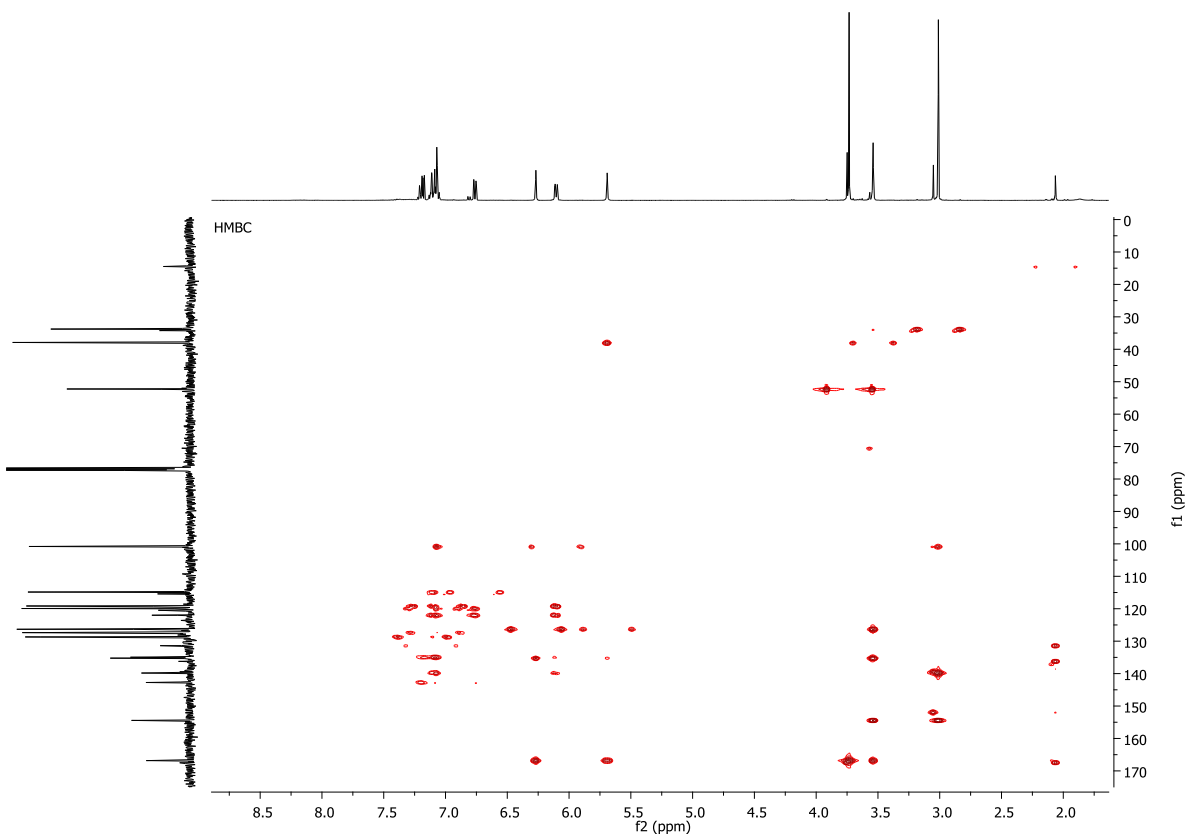
A1.29. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY (CDCl_3) de la **IPm** dimetilada.



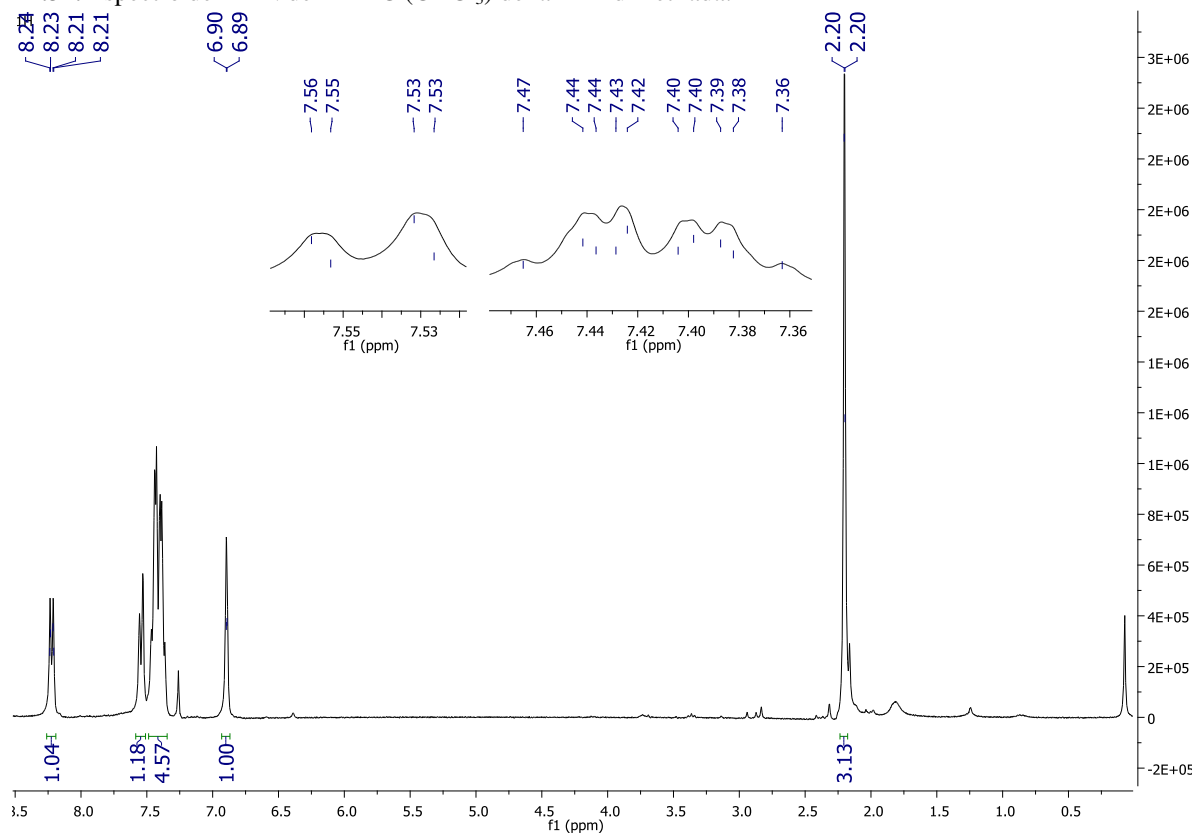
A1.30. Espectro de RMN de HETCOR (CDCl_3) de la **IPm** dimetilada.



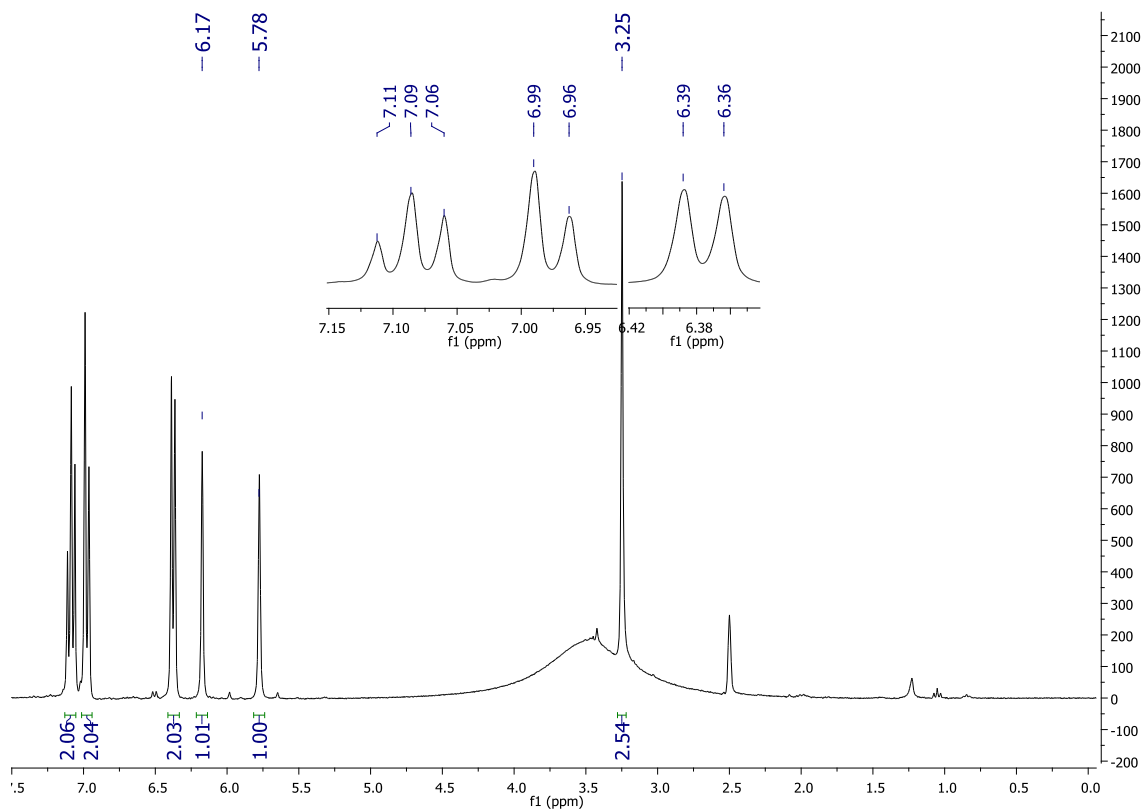
A1.31. Espectro de RMN de COLOC (CDCl_3) de la **IPm** dimetilada.



A1.32. Espectro de RMN de HMBC (CDCl_3) de la **IPm** dimetilada.

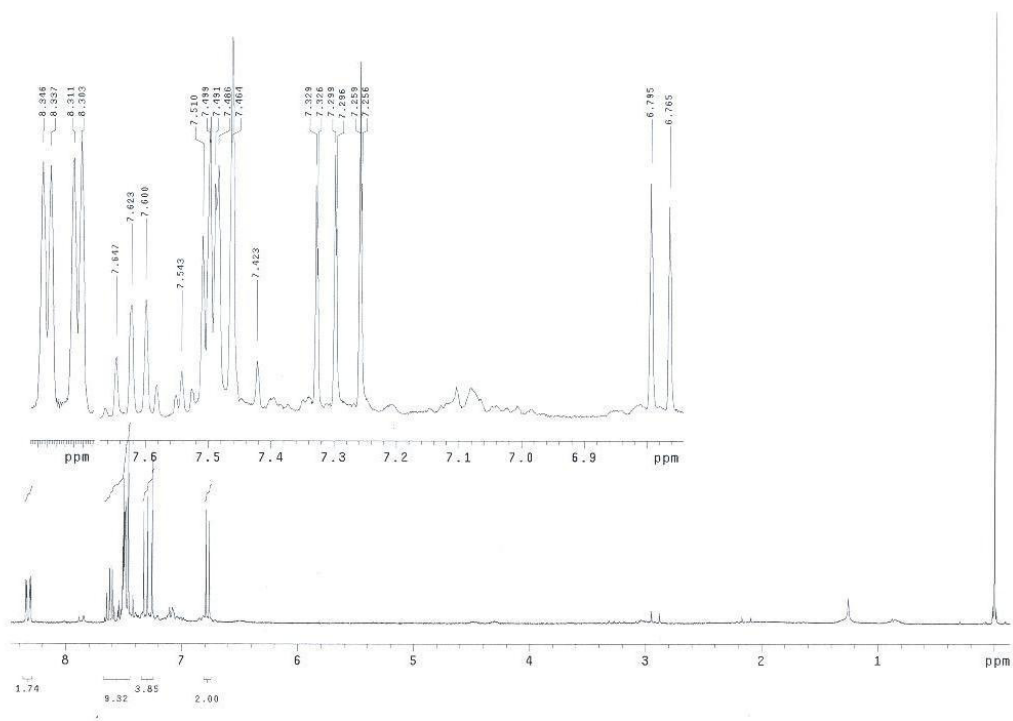


A1.33. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de la **CP-2** al metilar la **CPm-2**.

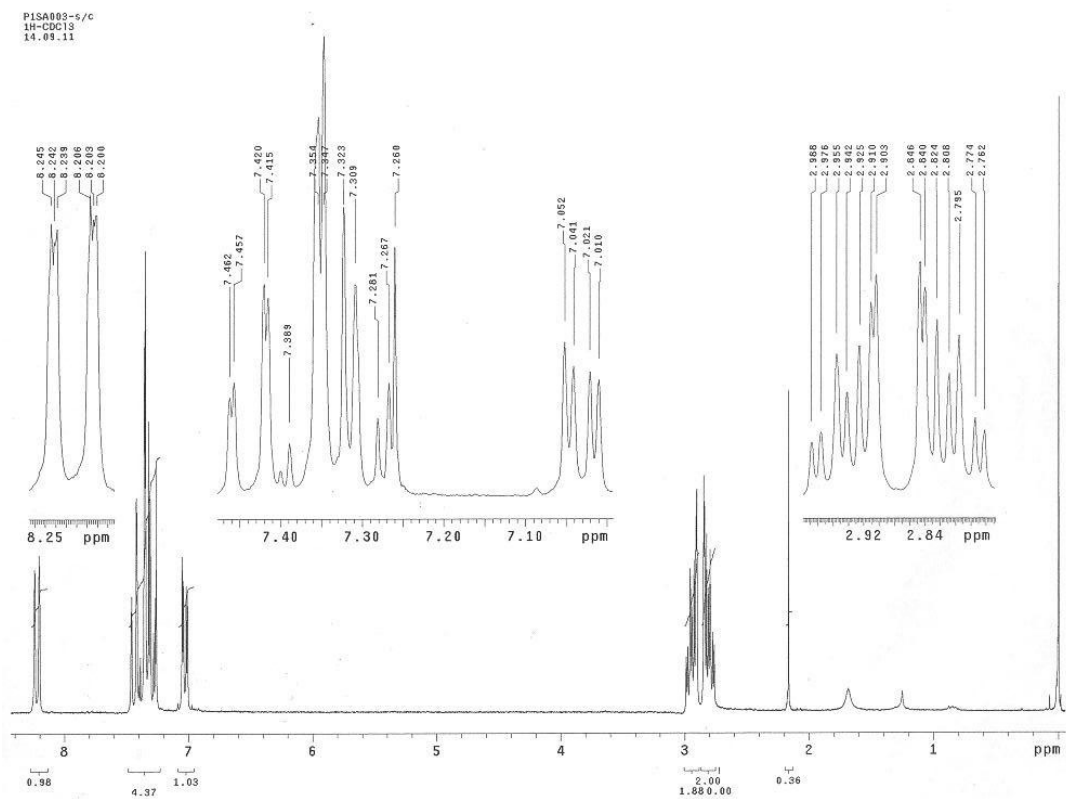


A1.34. Espectro de RMN de ^1H ($\text{DMSO-}d_6$) de la **IPm** sintetizada por el método interfacial.

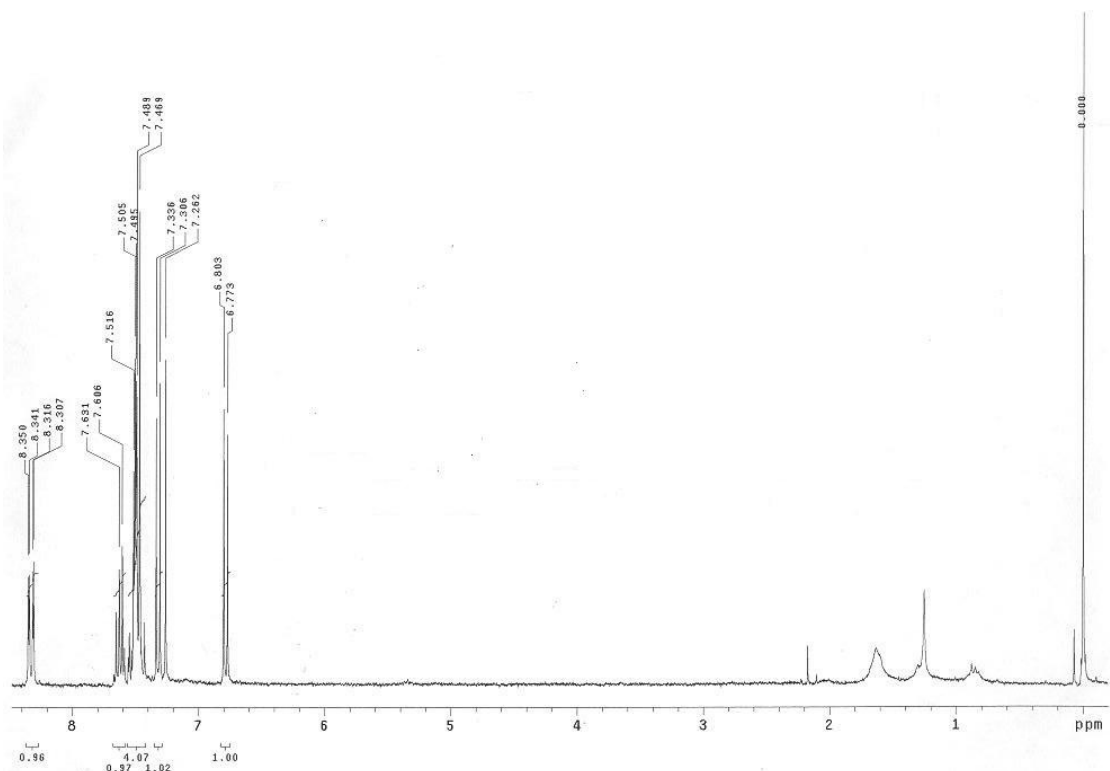
PI-MA001
 1H
 14.06.11



A1.35. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de la **MP** sintetizada en una etapa a partir de **Anh Ma**.

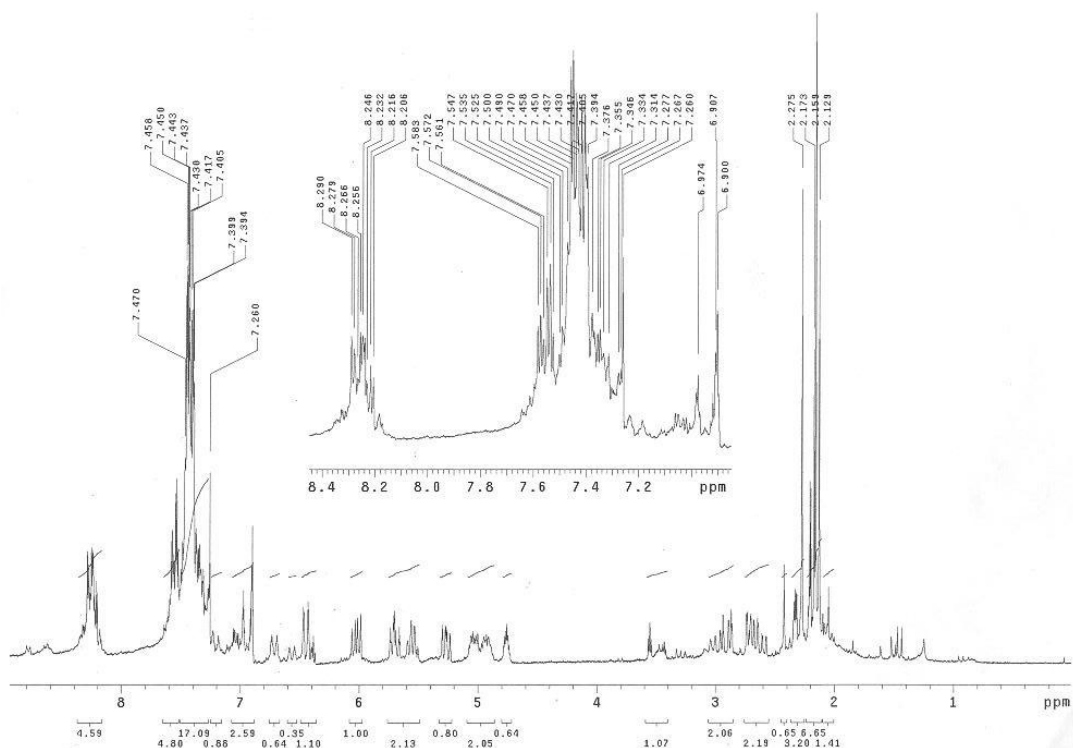


A1.36. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃) de la **SP** sintetizada en una etapa a partir de **Anh Su**.

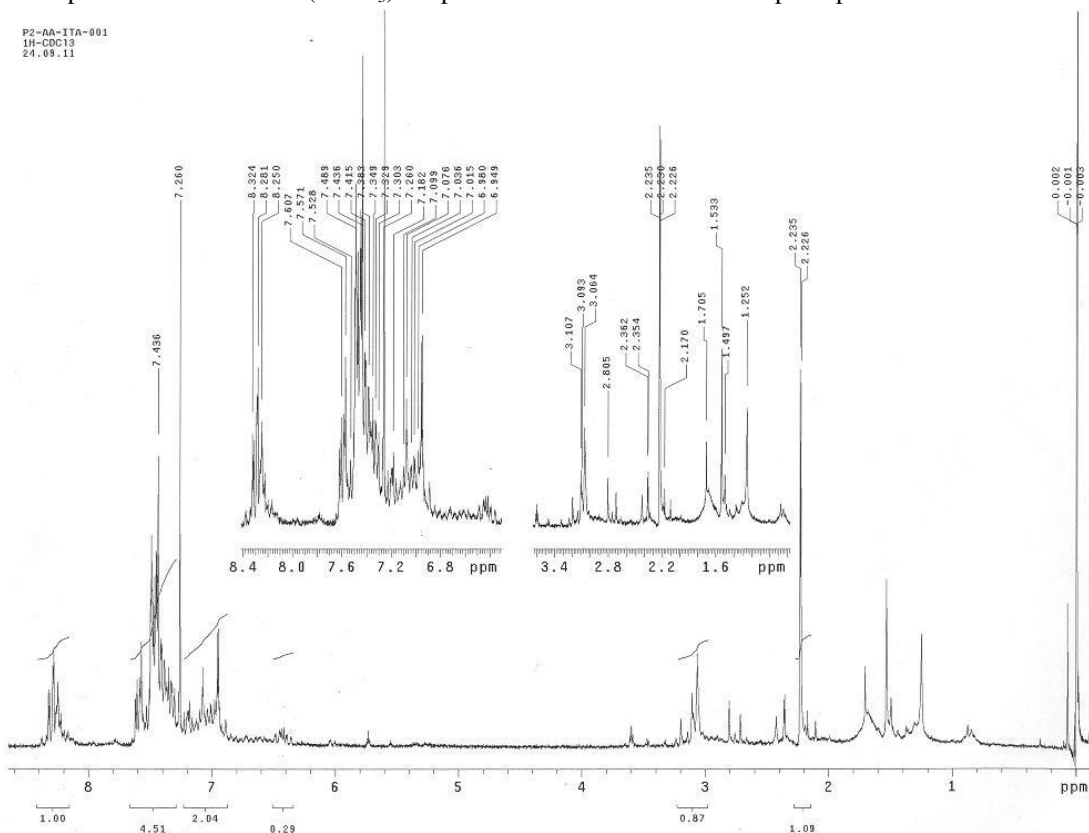


A1.37. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃) de la **MP** sintetizada en dos etapas a partir de **MPm**.

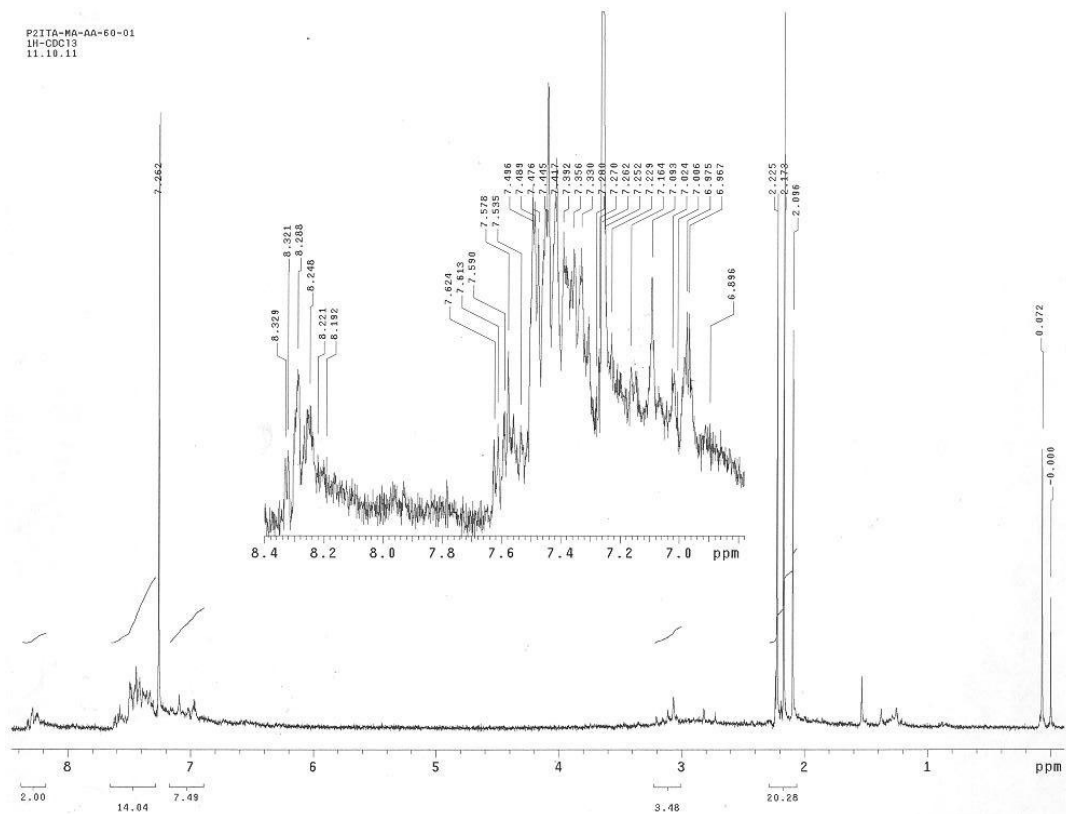
P2-ITA001.2
1H
22.06.11



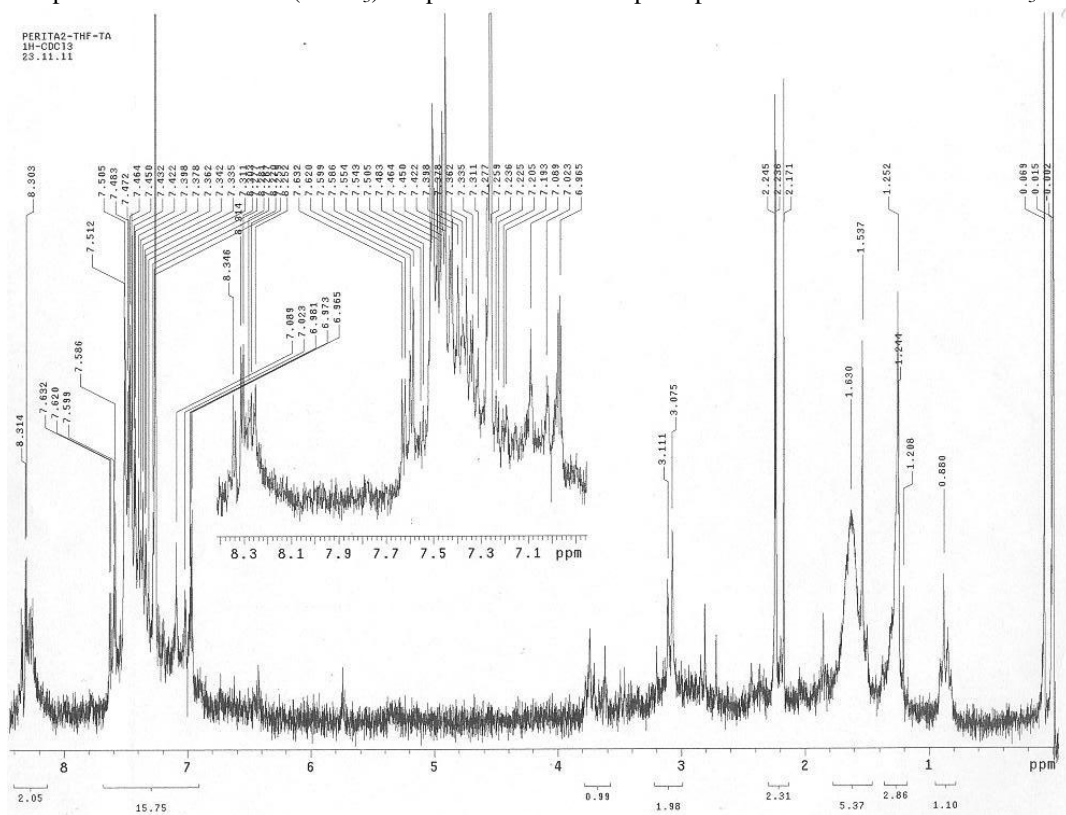
A1.38. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del producto del método de dos etapas a partir de **IPm**.



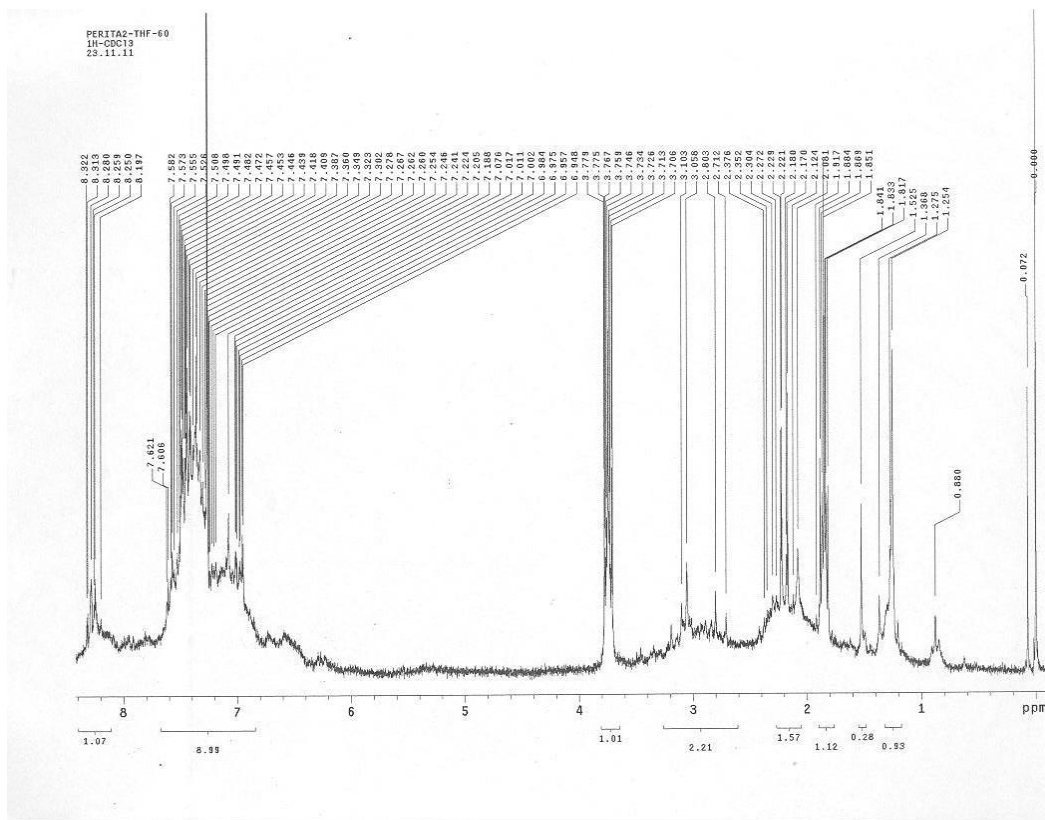
A1.39. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del producto de dos etapas a partir de **IPm** a T. A. en CHCl_3 .



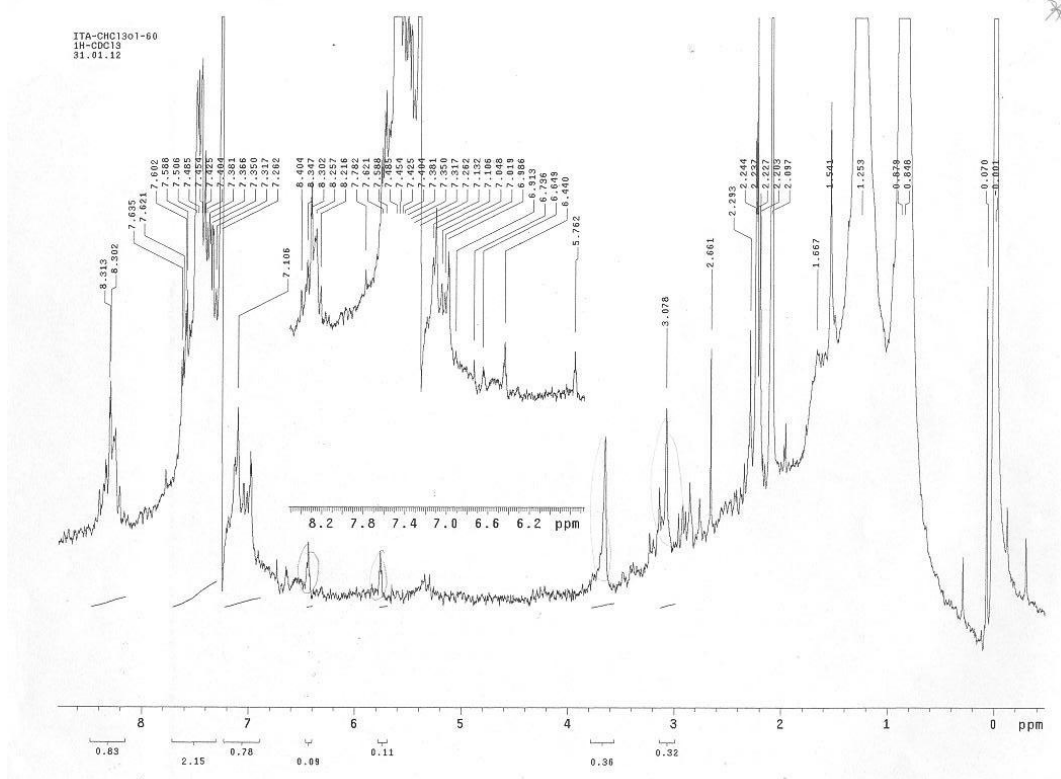
A1.40. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del producto de dos etapas a partir de **IPm** a 60°C en CHCl_3 .



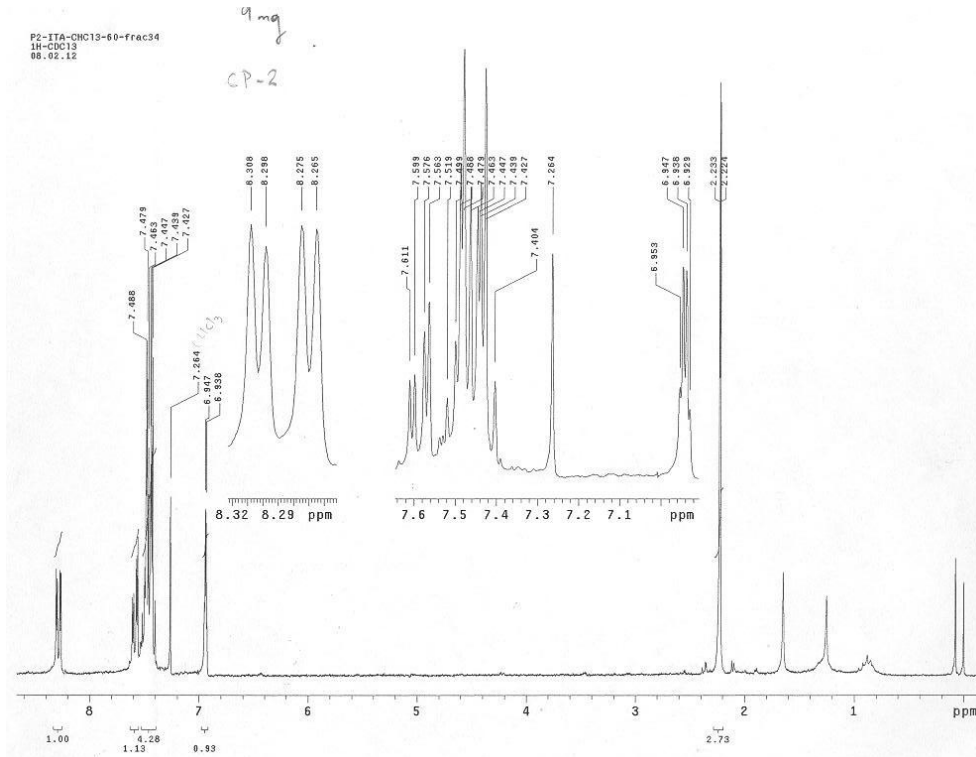
A1.41. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del producto de dos etapas a partir de **IPm** a T. A. en THF.



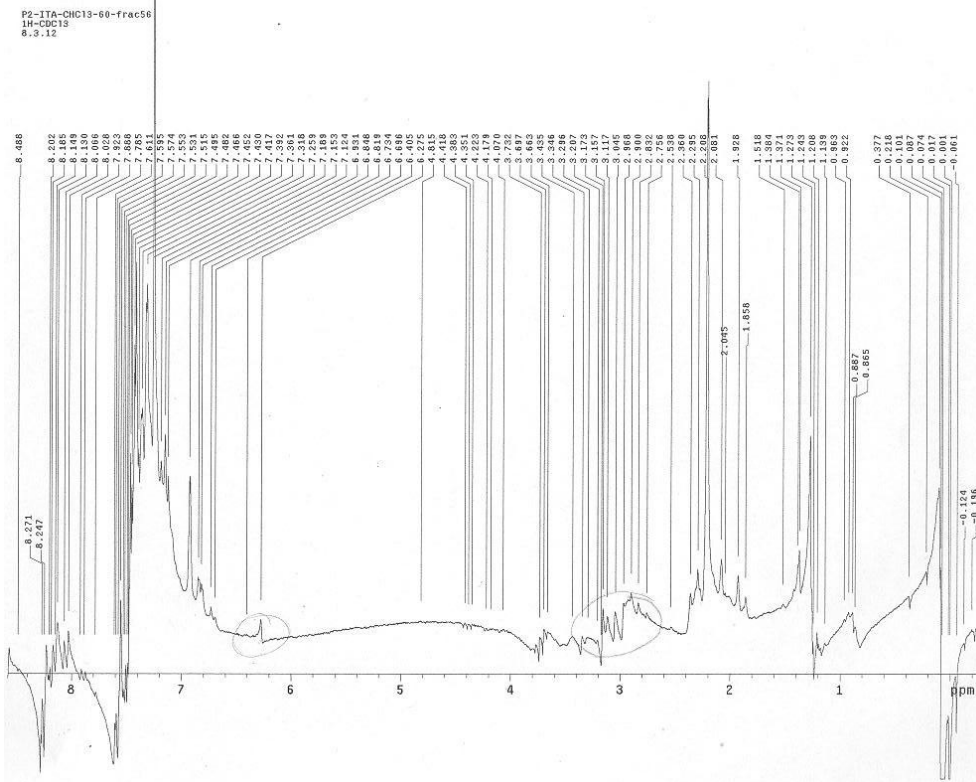
A1.42. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del producto de dos etapas a partir de **IPm** a 60°C en THF.



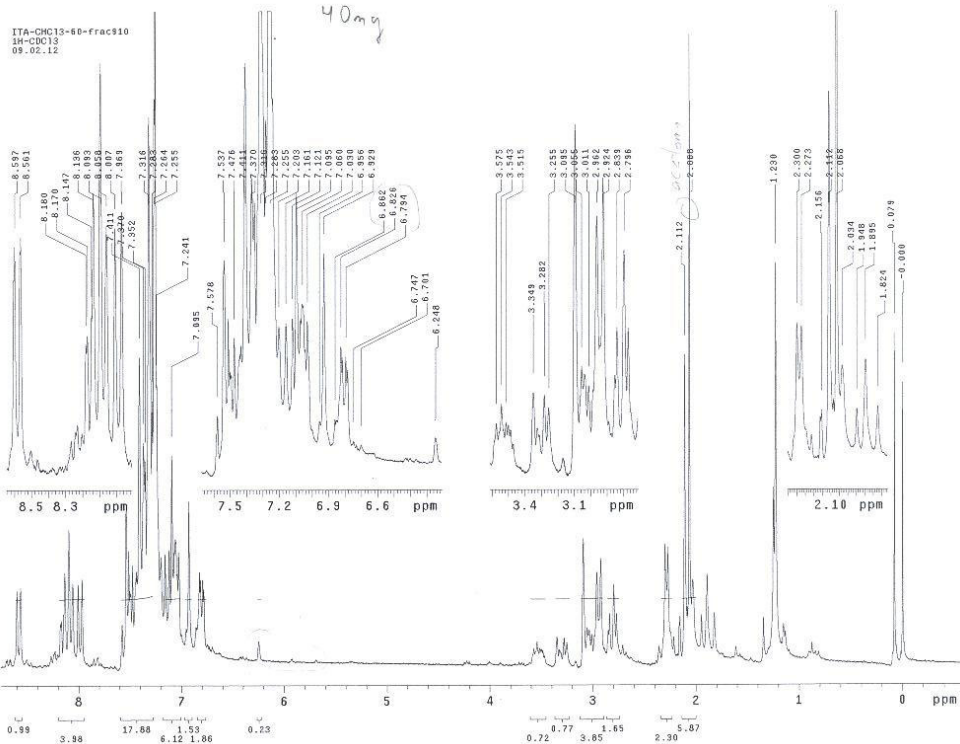
A1.43. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de un lg del producto de dos etapas a partir de **IPm** a 60°C en CHCl_3 .



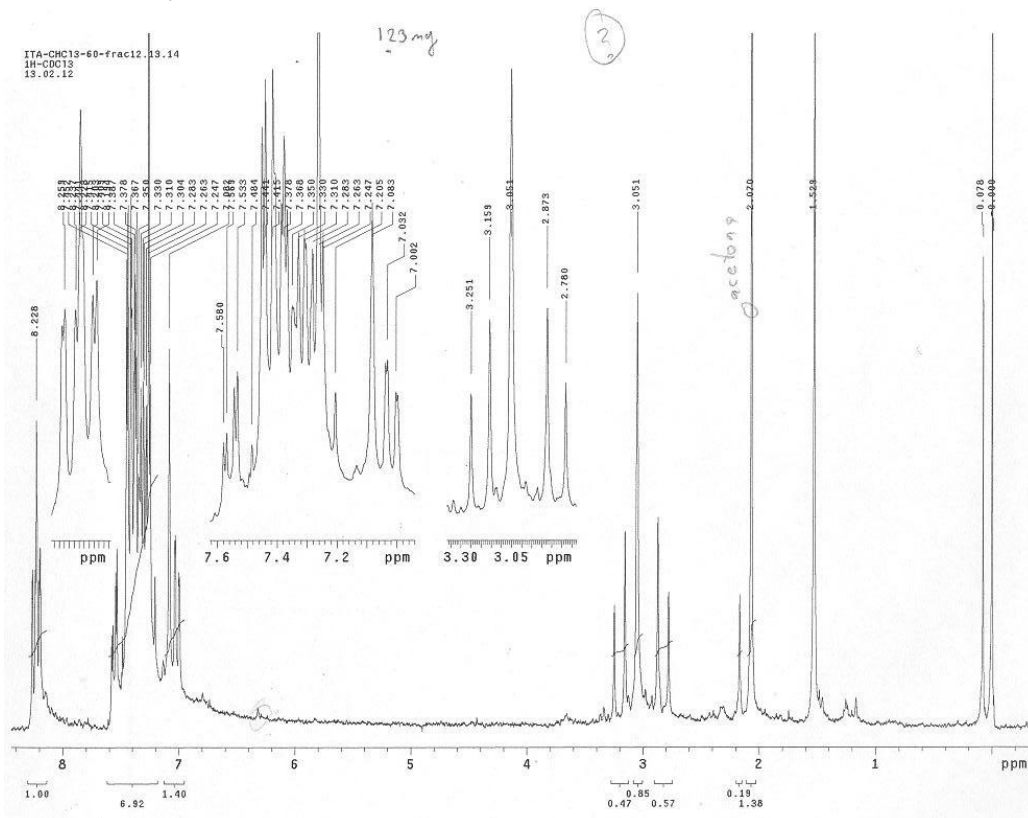
A1.44. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) primera fracción del producto del método de dos etapas a partir de **IPm** a 60°C en CHCl_3 .



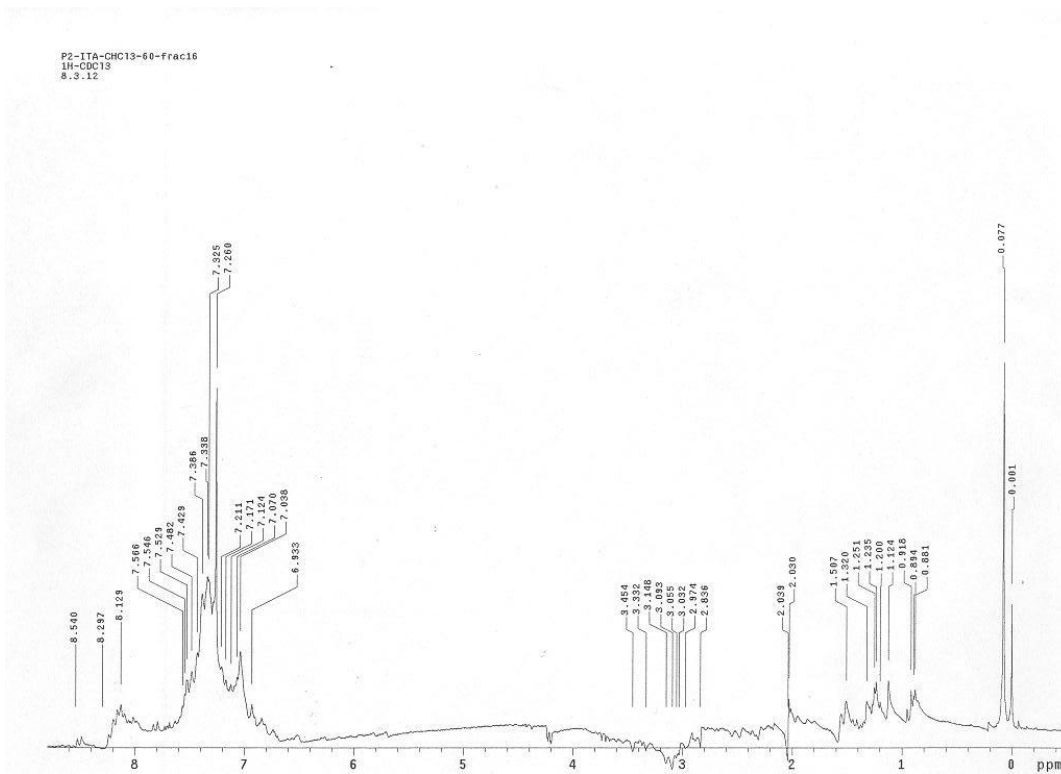
A1.45. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) segunda fracción del producto del método de dos etapas a partir de **IPm** a 60°C en CHCl_3 .



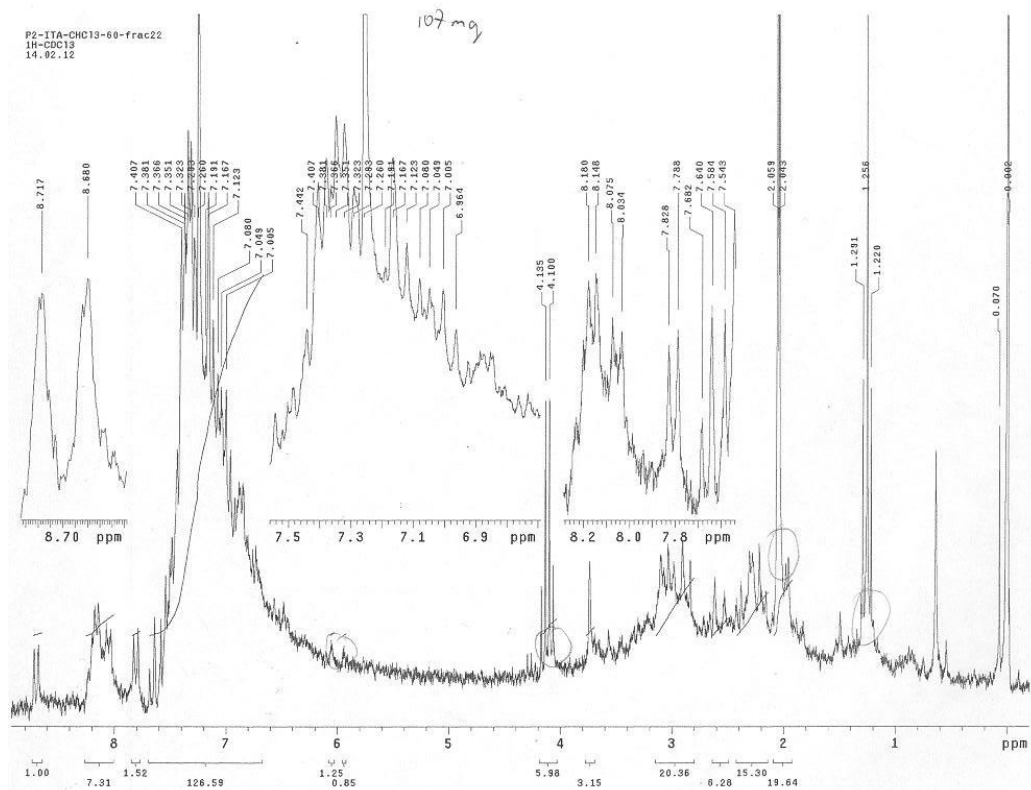
A1.46. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) tercera fracción del producto del método de dos etapas a partir de **IPm** a 60°C en CHCl_3 .



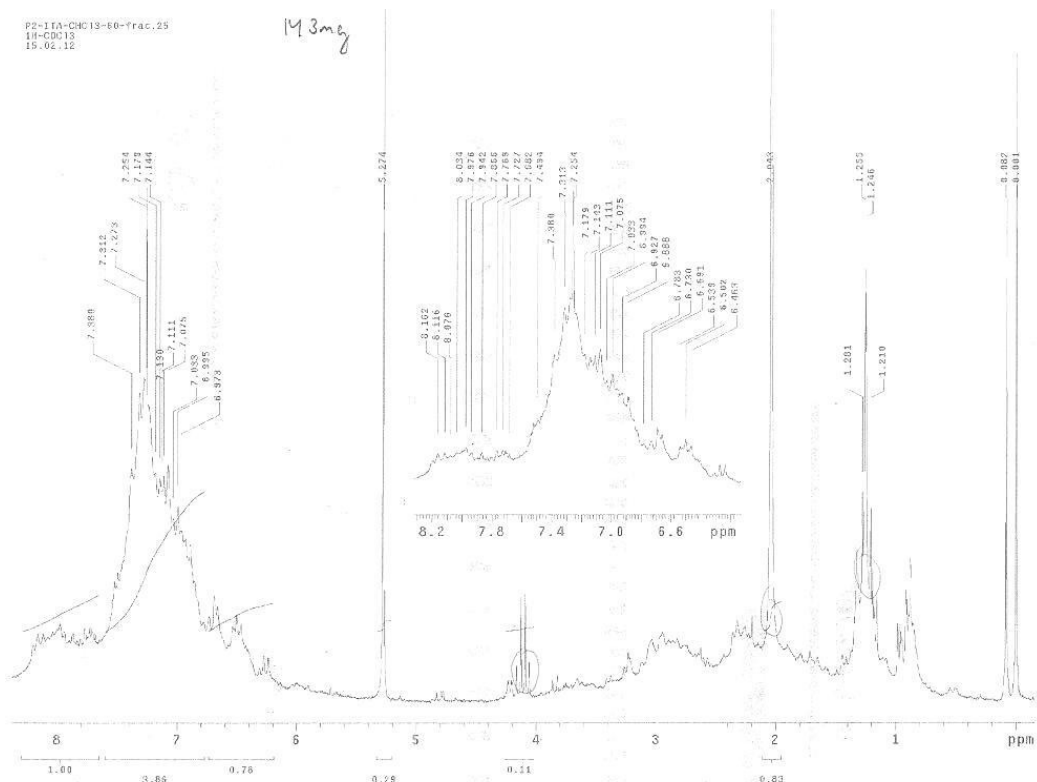
A1.47. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) cuarta fracción del producto del método de dos etapas a partir de **IPm** a 60°C en CHCl_3 .



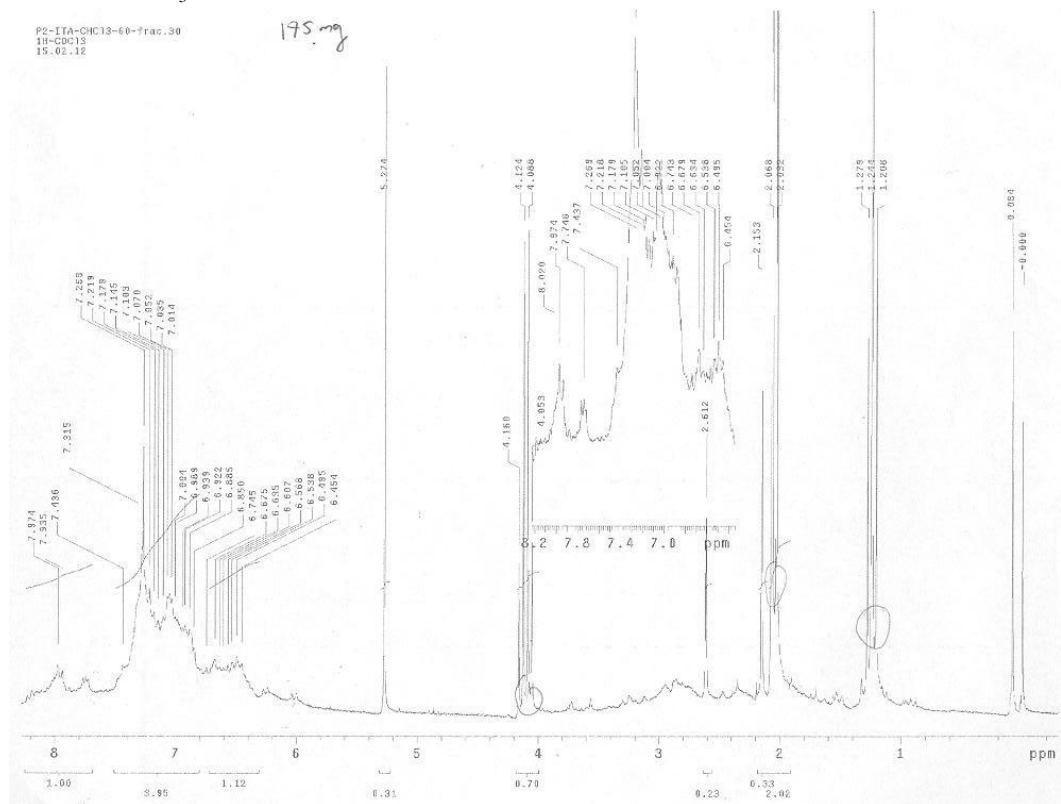
A1.48. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) quinta fracción del producto del método de dos etapas a partir de **IPm** a 60°C en CHCl_3 .



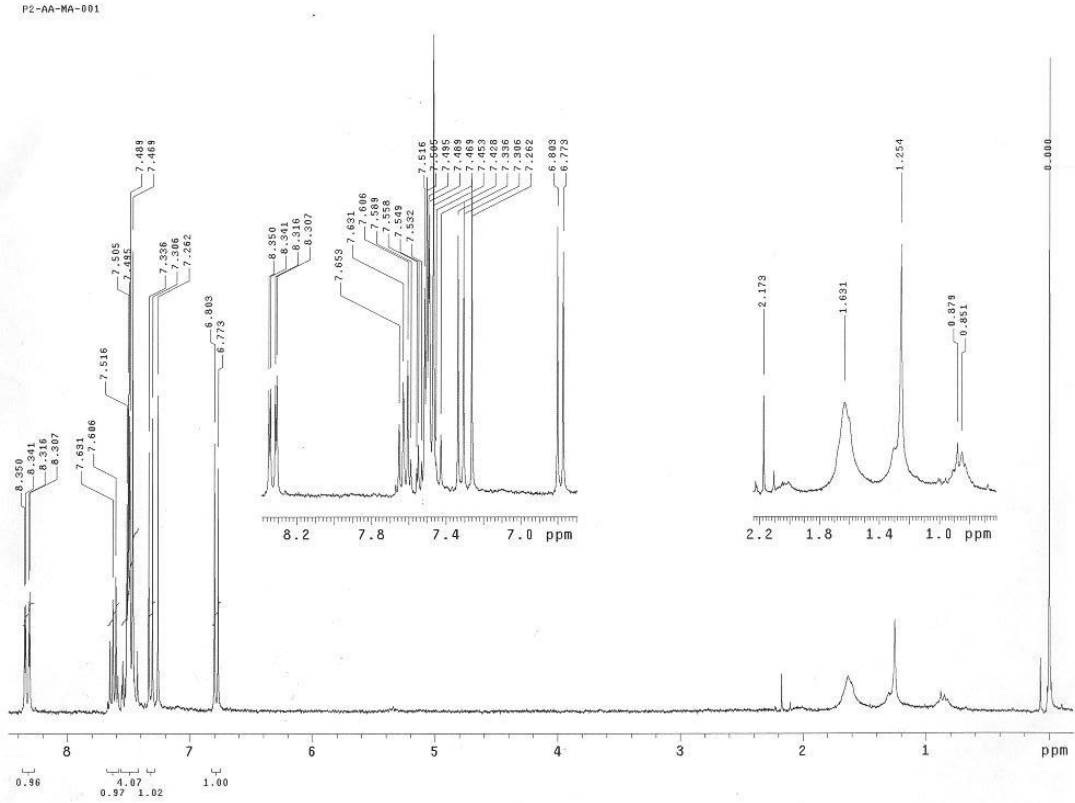
A1.49. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) sexta fracción del producto del método de dos etapas a partir de **IPm** a 60°C en CHCl_3 .



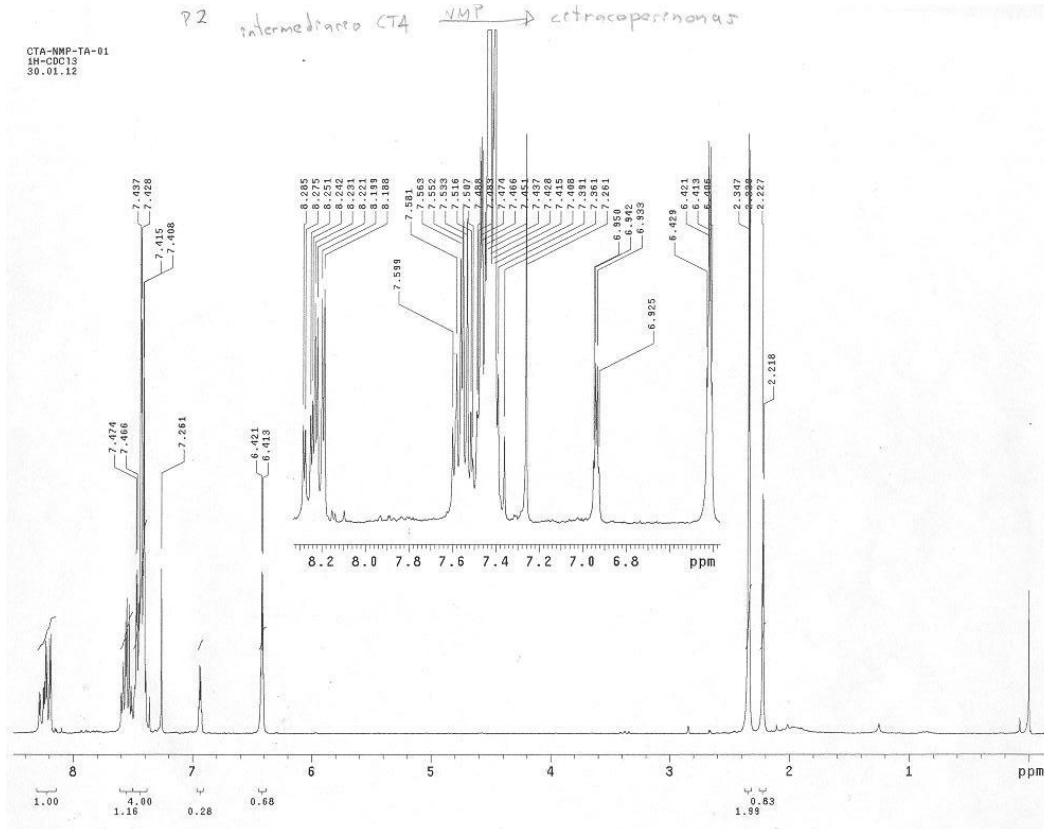
A1.50. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) séptima fracción del producto del método de dos etapas a partir de **IPm** a 60°C en CHCl_3 .



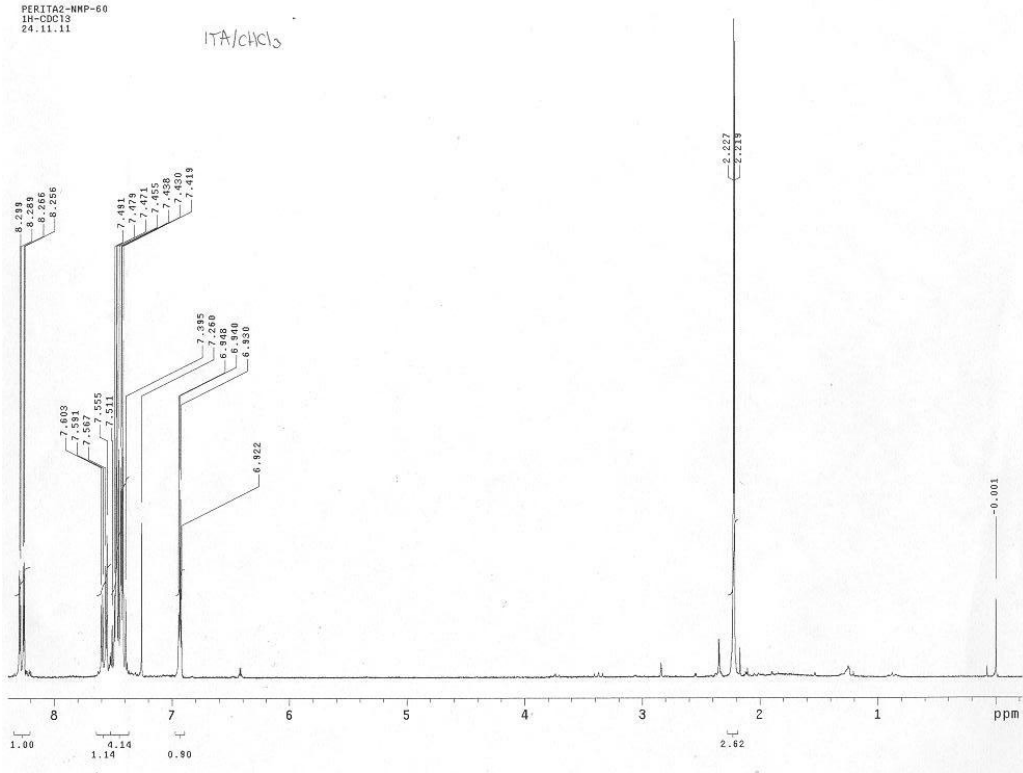
A1.51. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) octava fracción del producto del método de dos etapas a partir de **IPm** a 60°C en CHCl_3 .



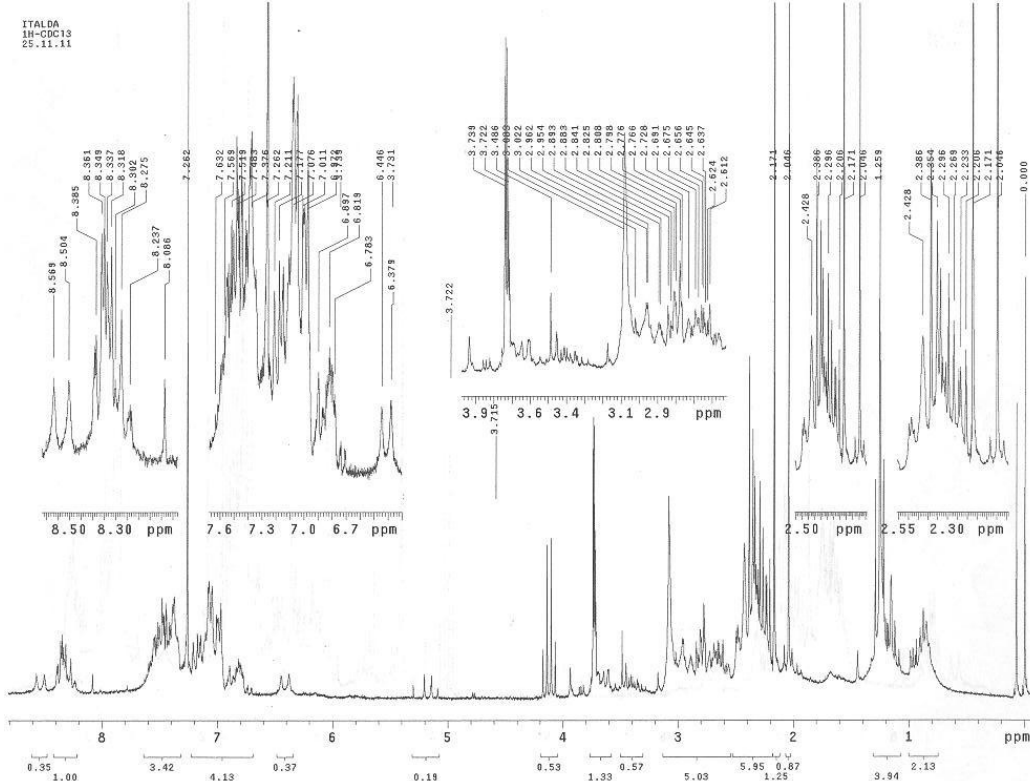
A1.52. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de la MP a partir de MPm en acetona a T. A. en dos etapas.



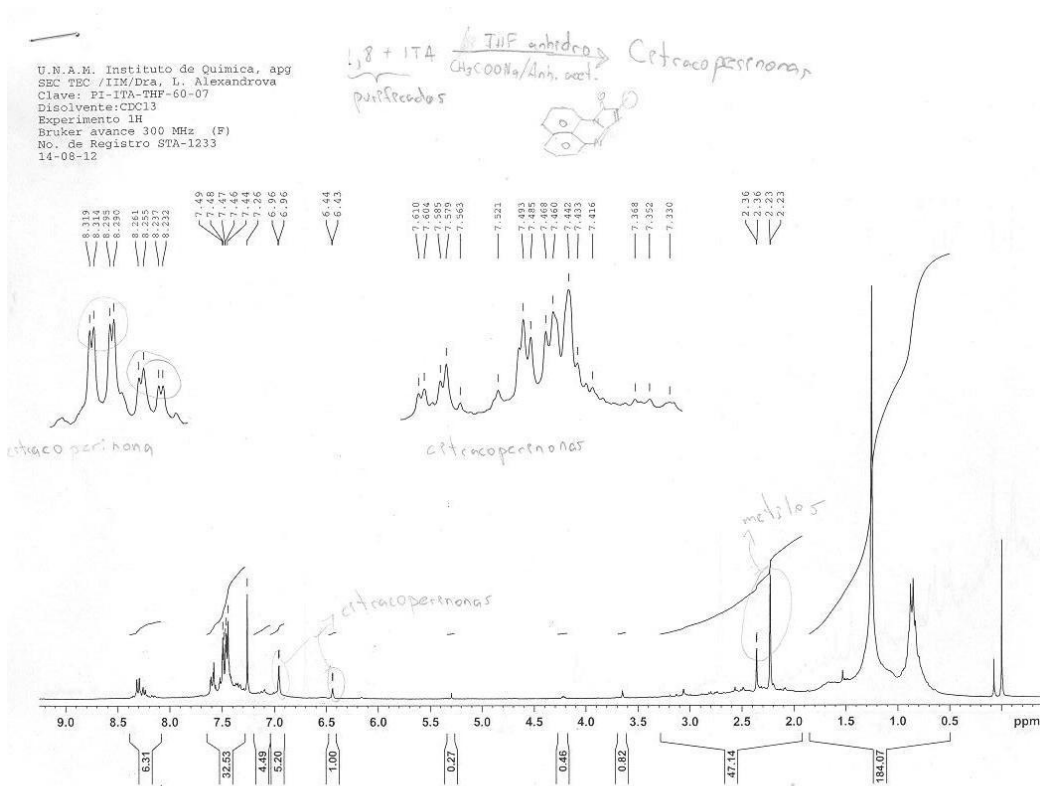
A1.53. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de las CPs a partir de CPms en NMP a T. A. en dos etapas.



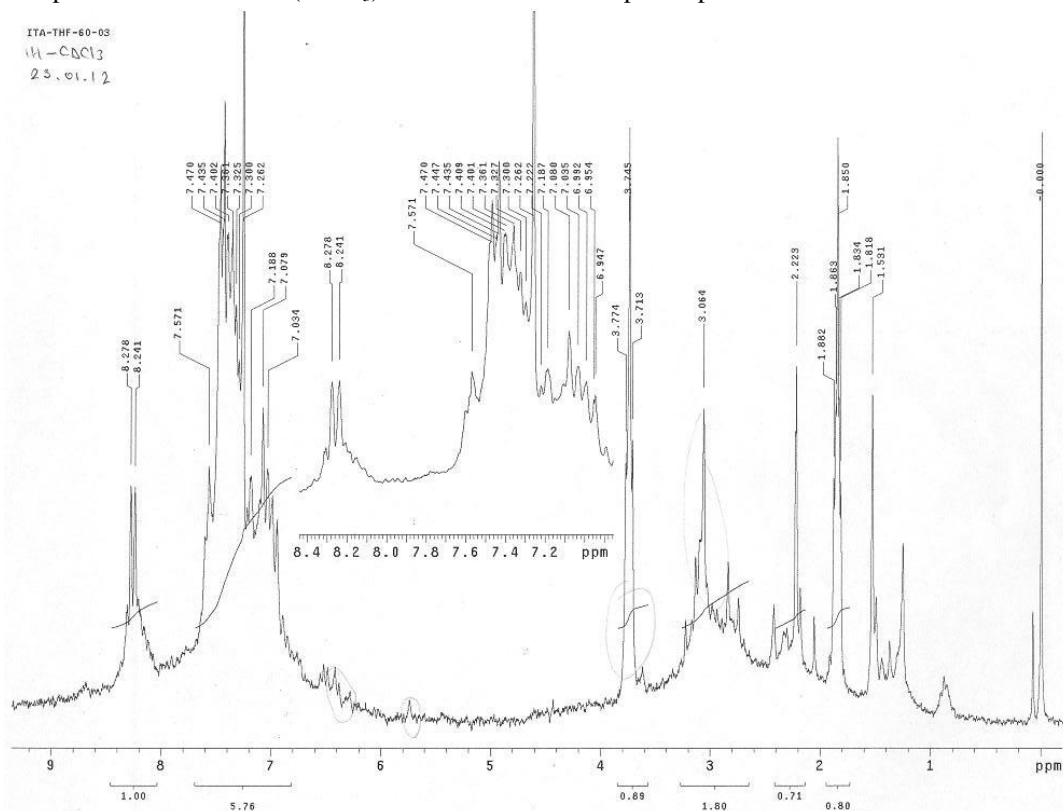
A1.54. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de la CP-2 a partir de IPm en NMP a 60 °C en dos etapas.



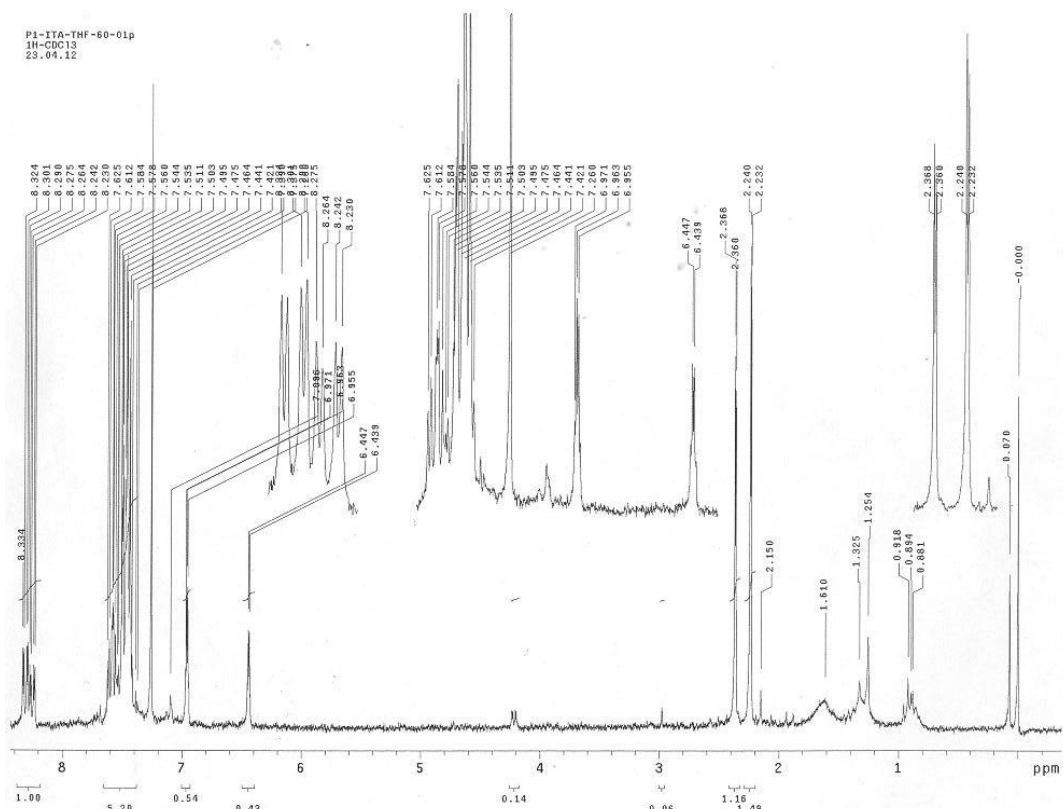
A1.55. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de la SP modificada.



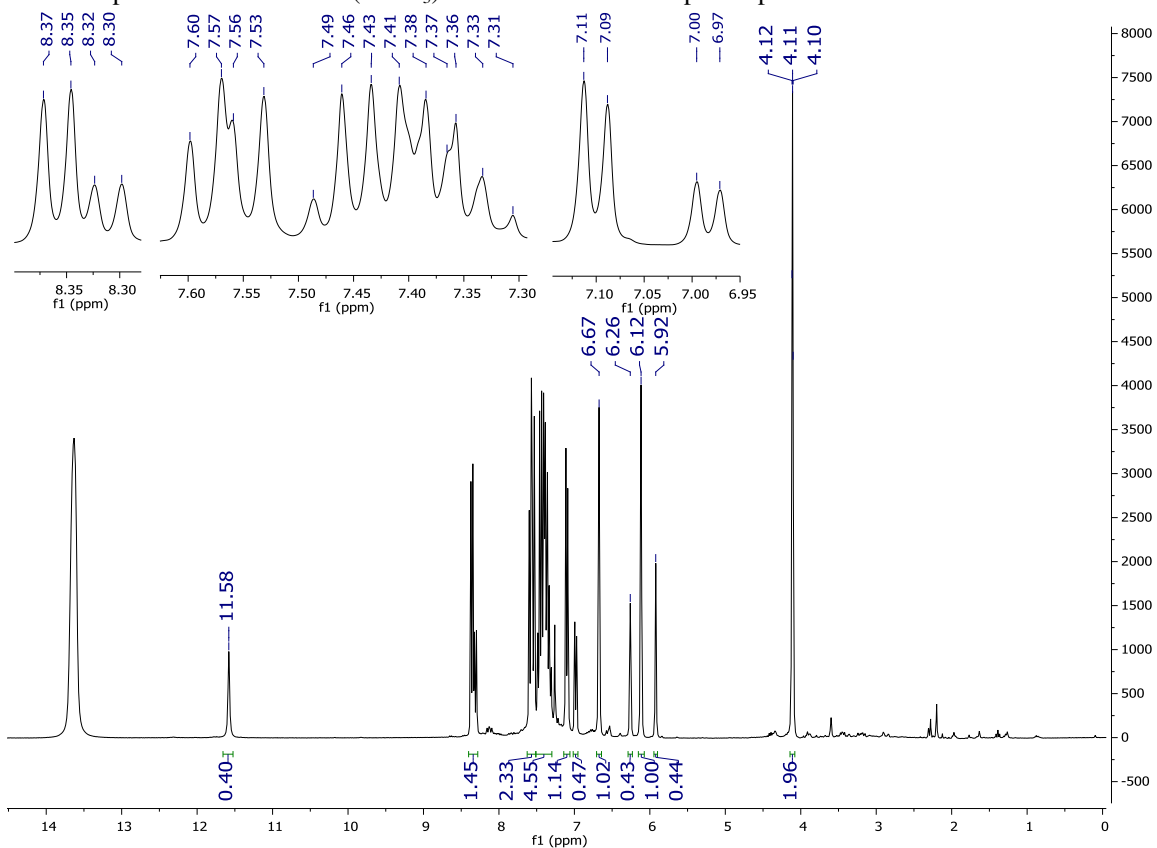
A1.56. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃) de las CPs en un solo paso a partir de DAN con Anh Ita en CHCl₃.



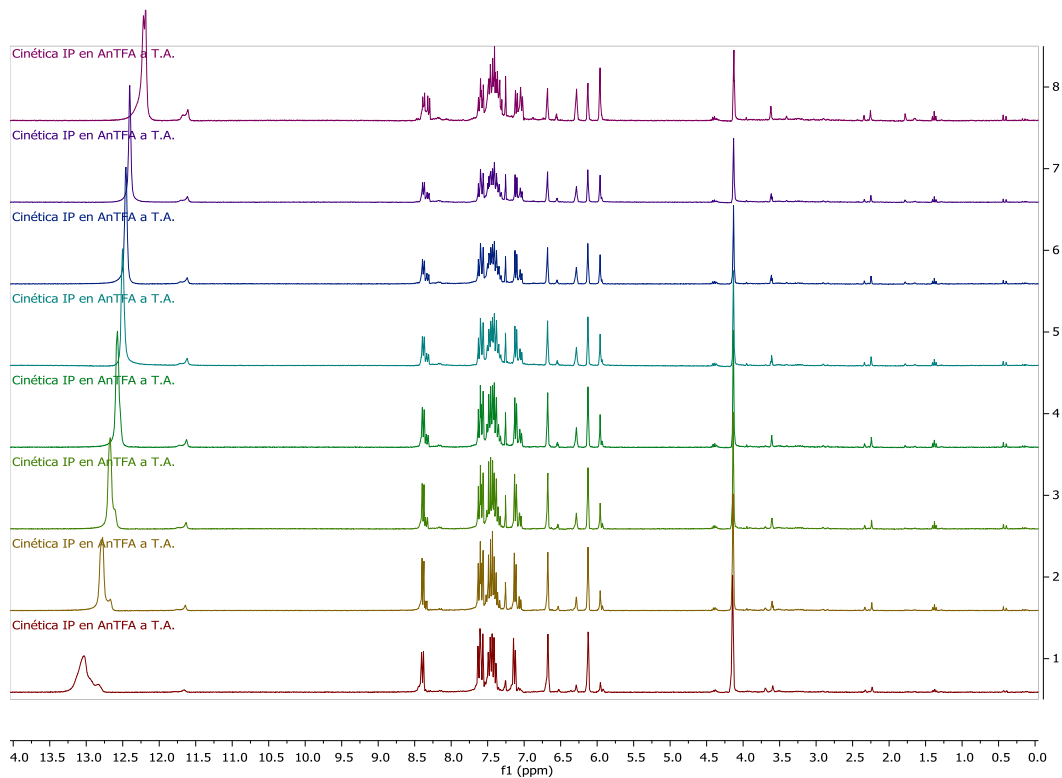
A1.57. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃) de IP y CP-2 en un solo paso a partir de DAN con Anh Ita en THF.



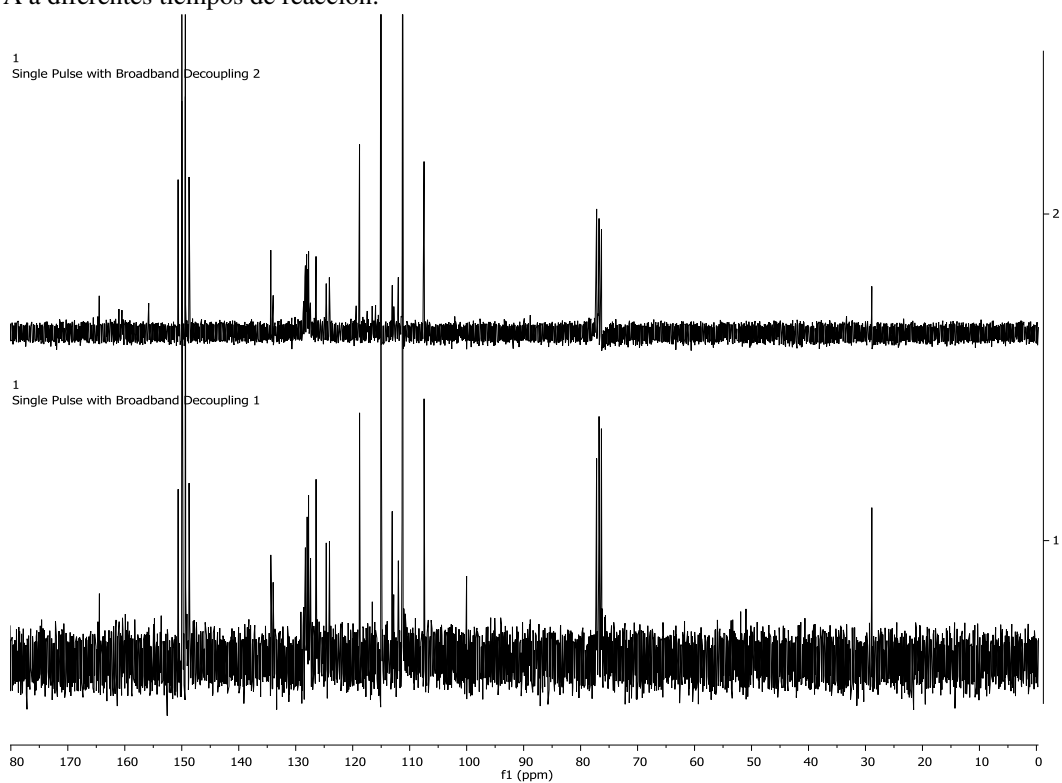
A1.58. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃) de las CPs en un solo paso a partir de DAN con Anh Ita en THF.



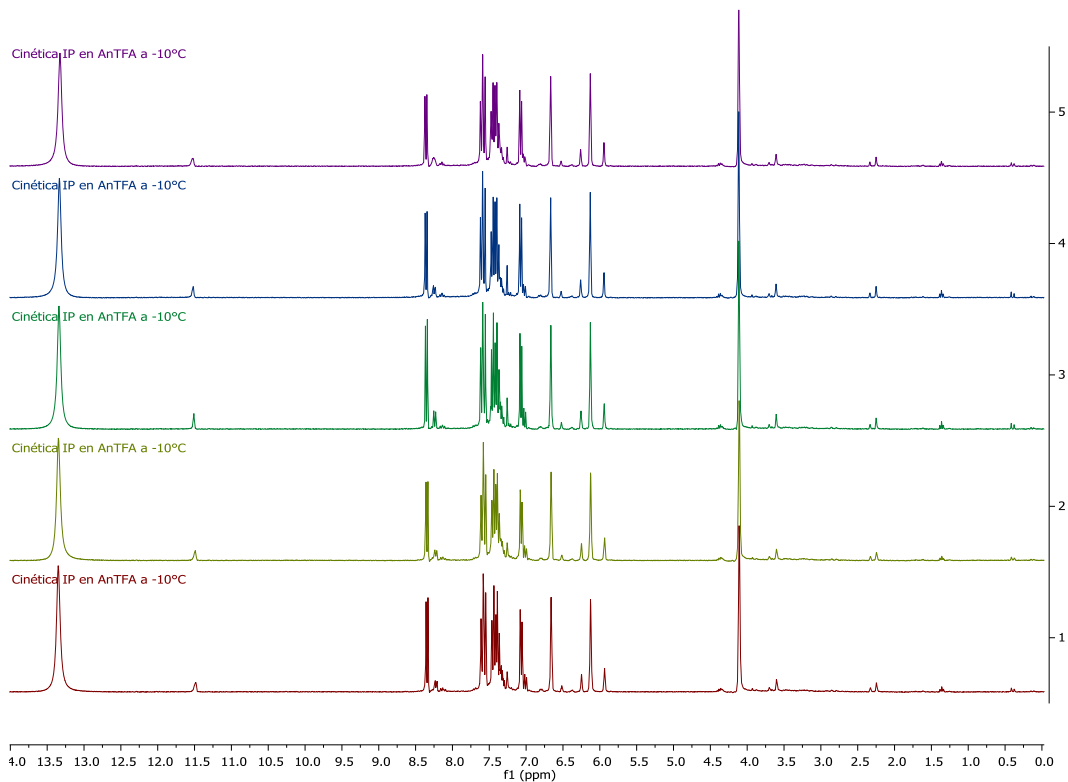
A1.59. Espectro de RMN de ¹H (CDCl₃) de IP en dos etapas a partir de IPm en CHCl₃ a T. A. con Anh TFA.



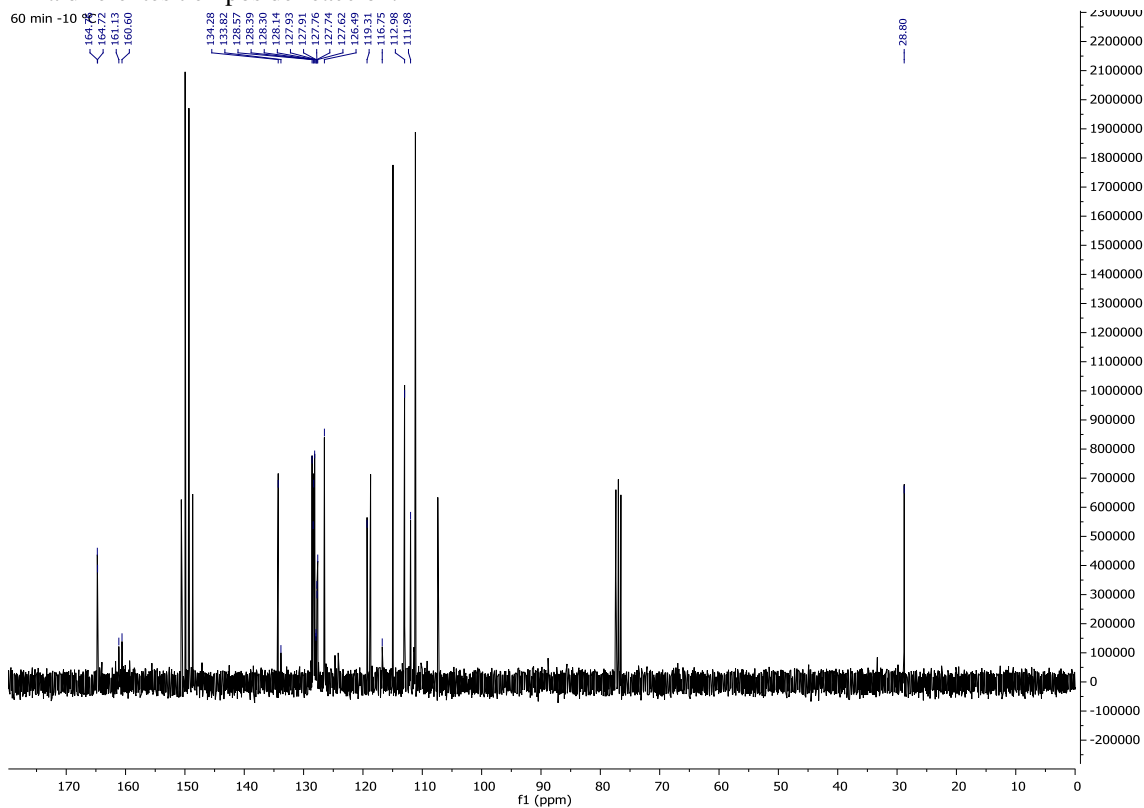
A1.60. Compendio de RMN de ^1H (CDCl_3) de **IP** en dos etapas a partir de **IPm** en CHCl_3 a T. A. con Anh TFA a diferentes tiempos de reacción.



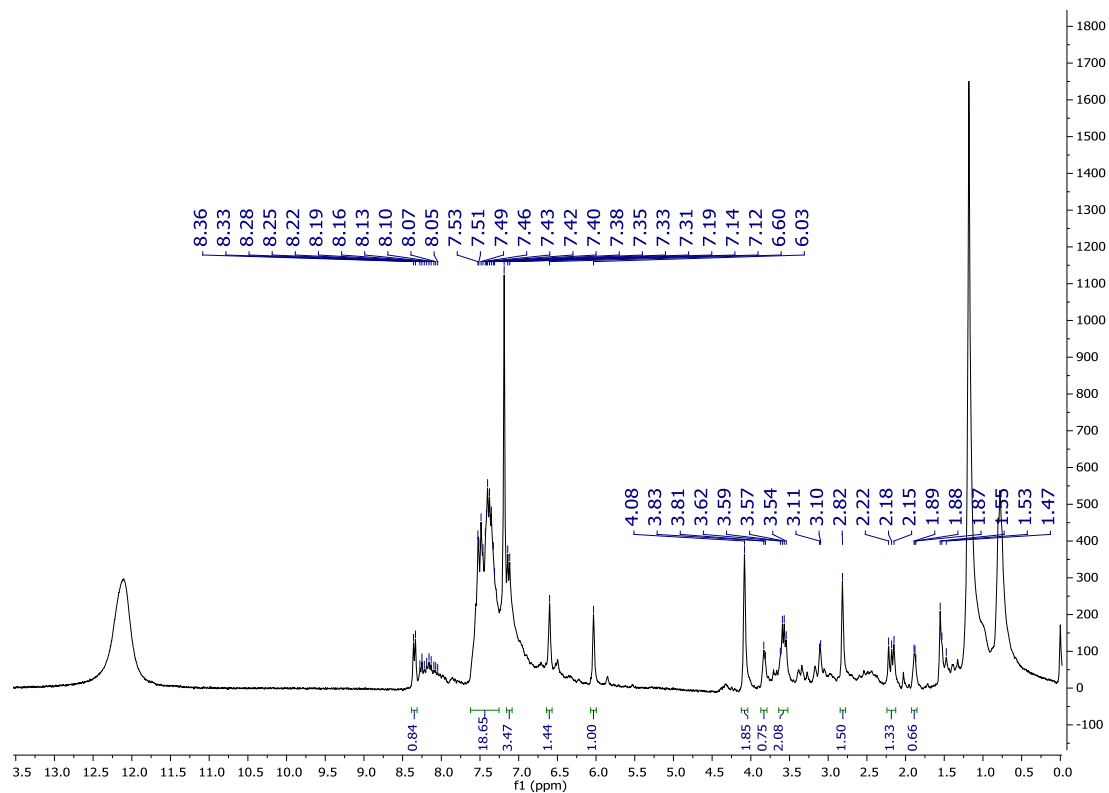
A1.61. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) de **IP** en dos etapas a partir de **IPm** en CHCl_3 a T. A. con Anh TFA a 60 min (parte inferior) y 110 min (parte superior).



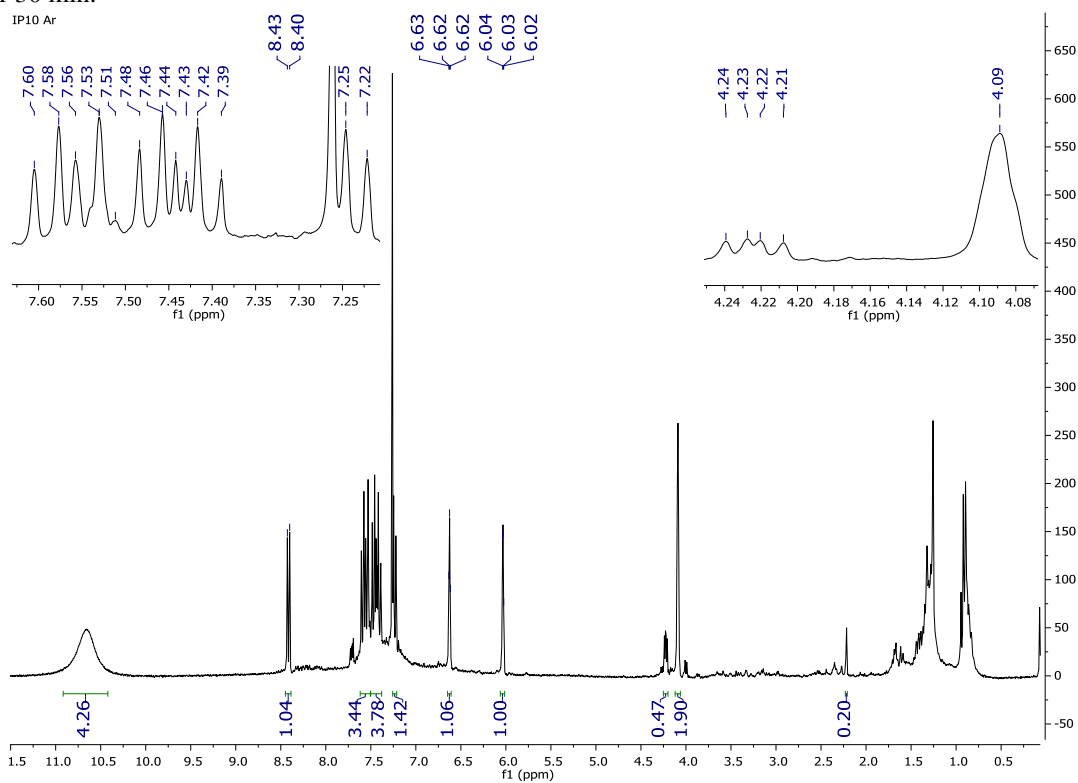
A1.62. Compendio de RMN de ^1H (CDCl_3) de **IP** en dos etapas a partir de **IPm** en CHCl_3 a -10°C con Anh TFA a diferentes tiempos de reacción.



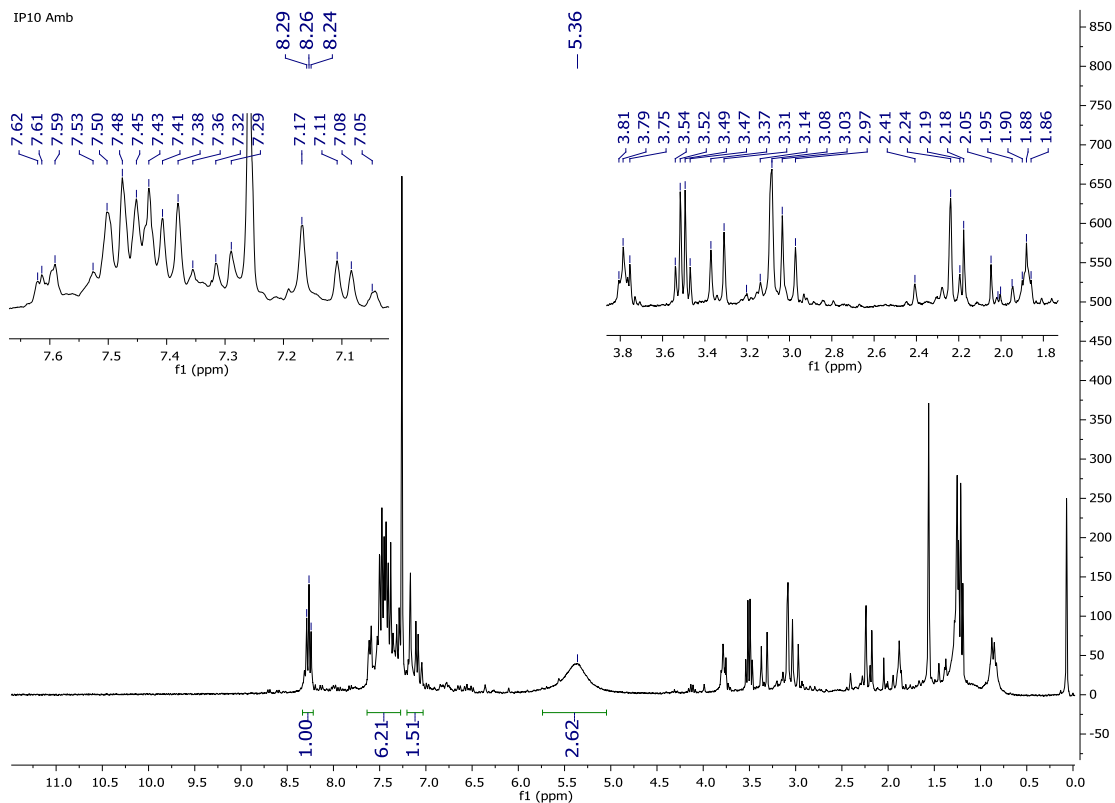
A1.63. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) de **IP** en dos etapas a partir de **IPm** en CHCl_3 a -10°C con Anh TFA a 60 min.



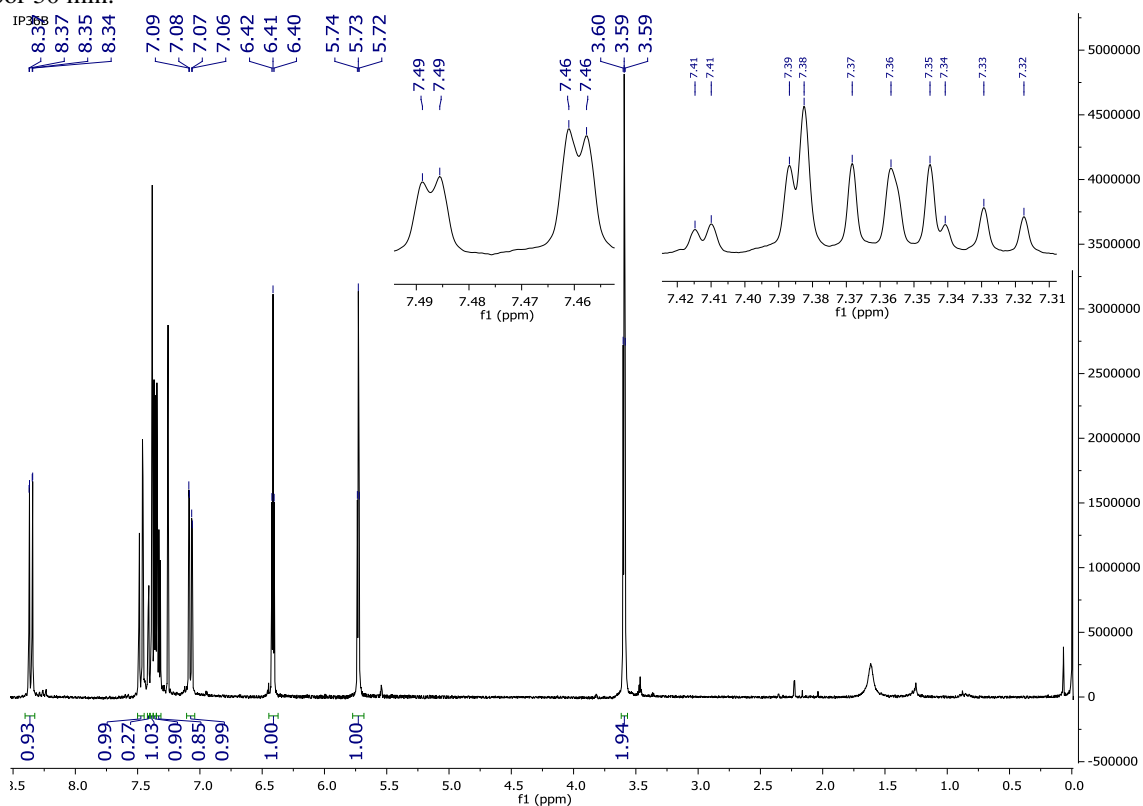
A1.64. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de **IP** en dos etapas a partir de **IPm** en CHCl_3 a 0°C con Anh TFA por 30 min.



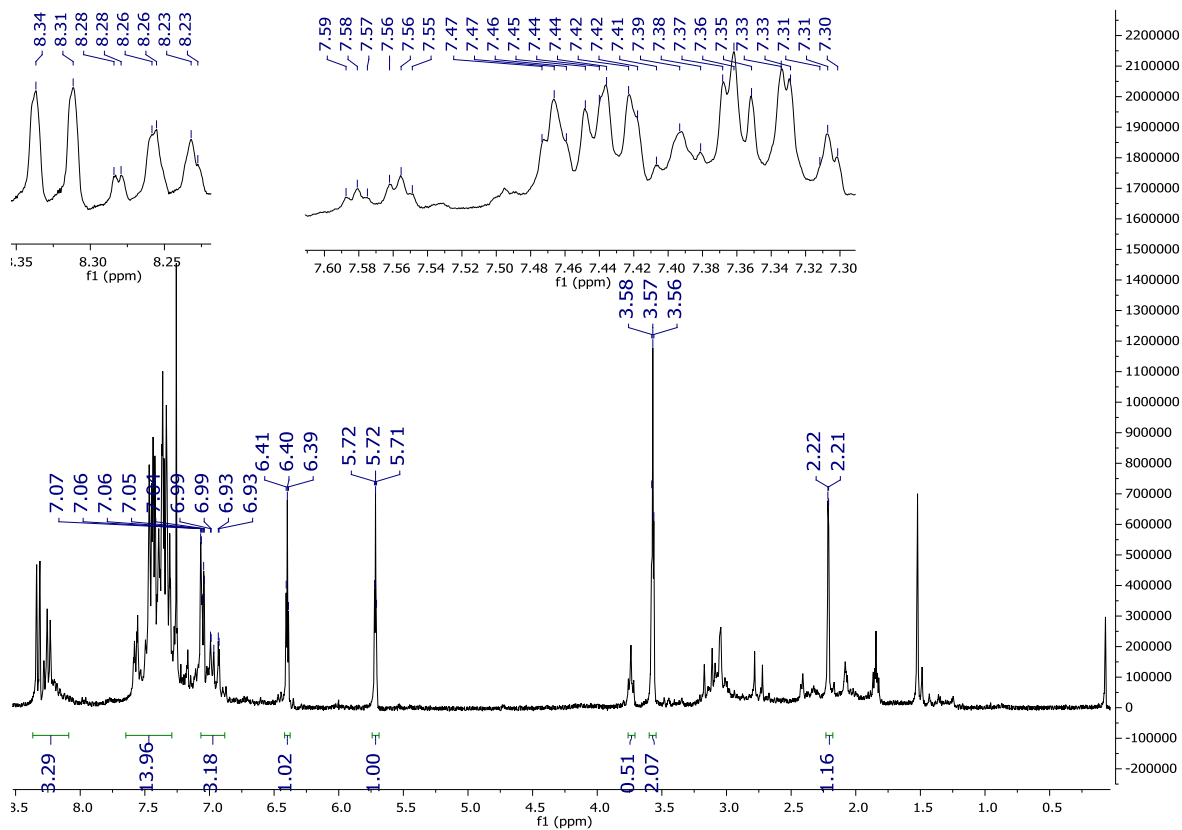
A1.65. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , Ar) de **IP** en dos pasos a partir de **IPm** en CHCl_3 a -0°C con Anh TFA por 30 min.



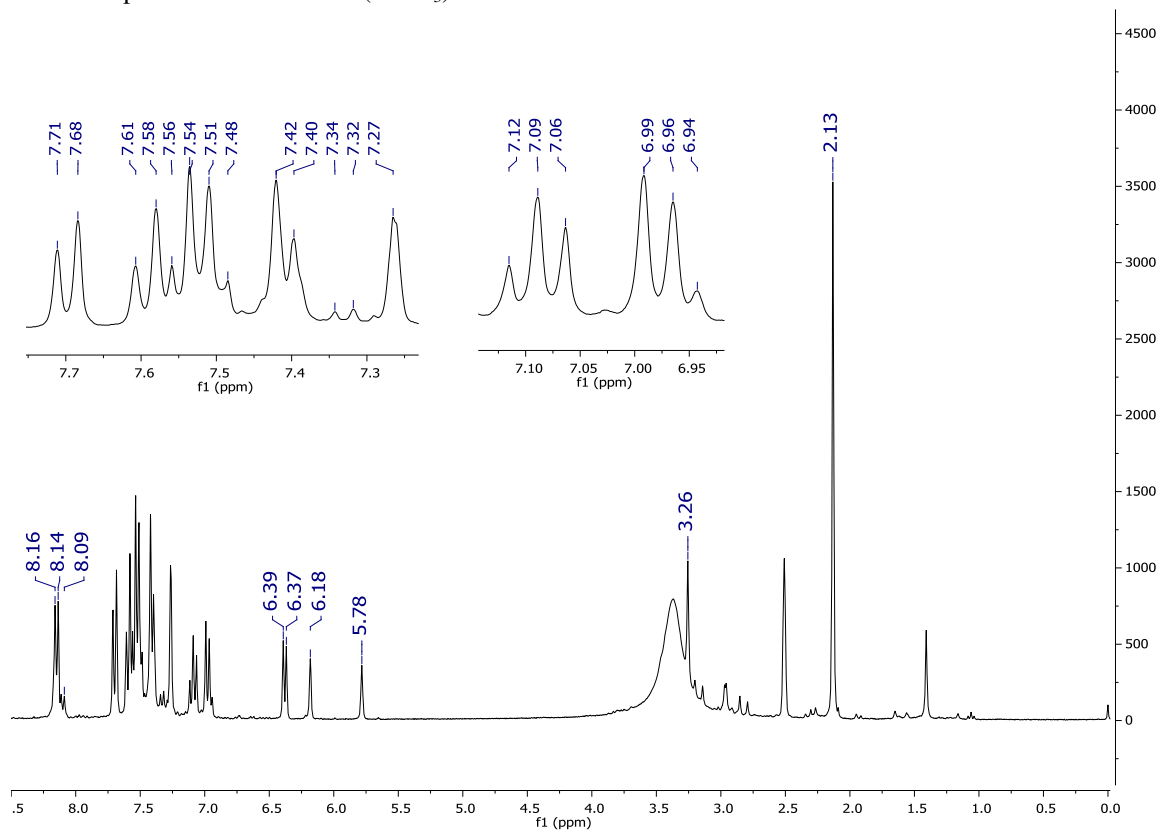
A1.66. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de **IP** en dos pasos a partir de **IPm** en CHCl_3 a 0°C con Anh TFA por 30 min.



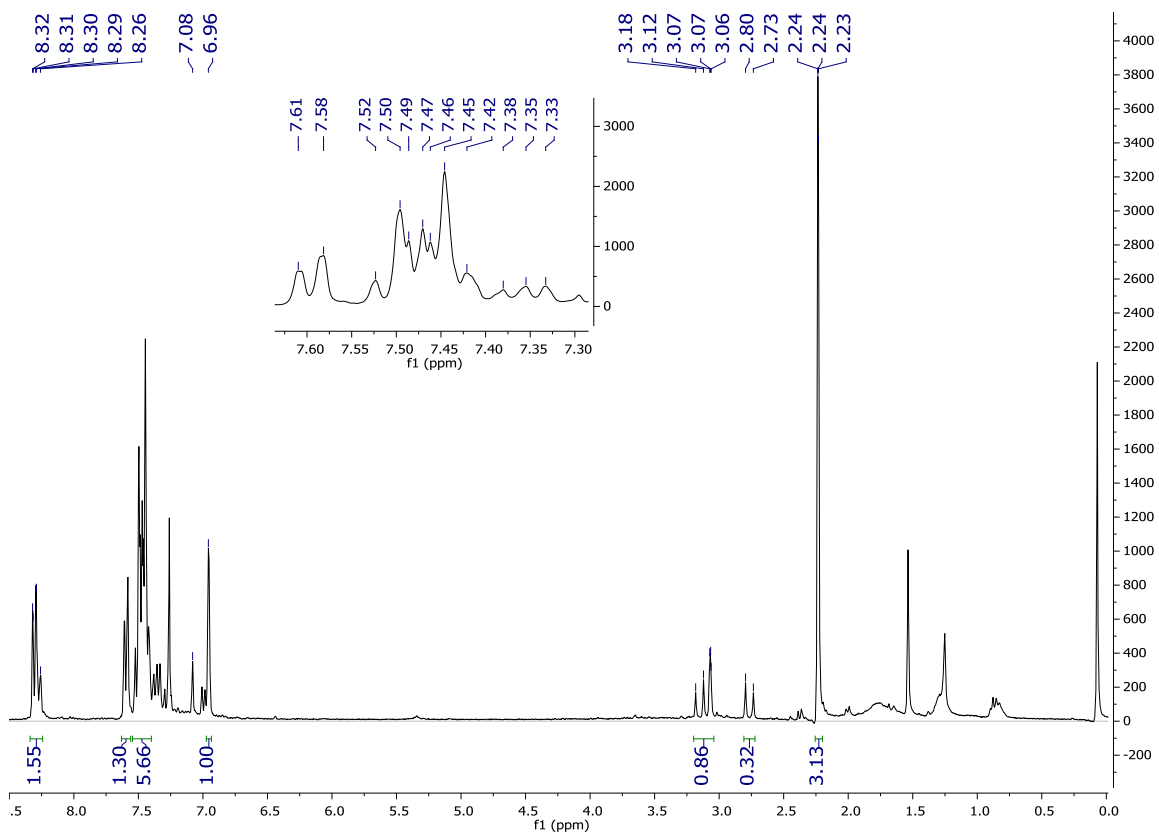
A1.67. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de **IP** en dos etapas a partir de **IPm** en THF Anh Ace/NaOAc.



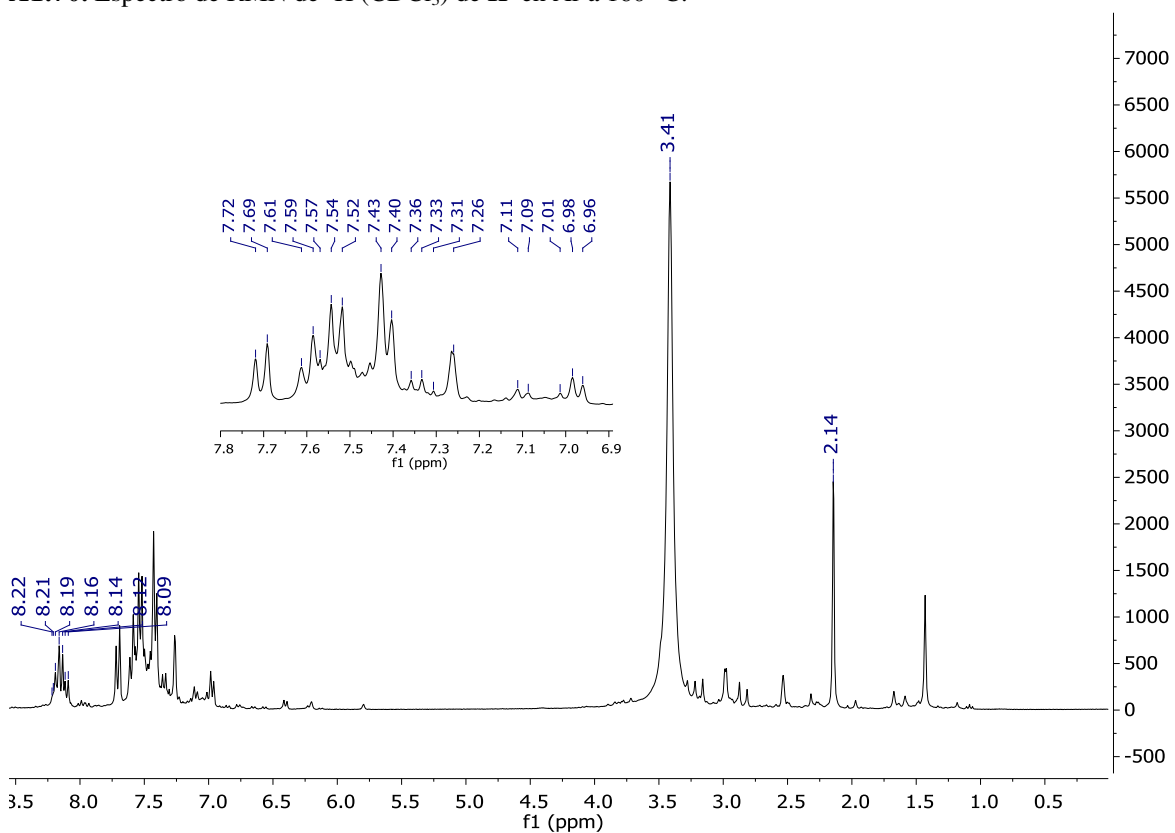
A1.68. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de **IPm** en Ar a 160 °C.



A1.69. Espectro de RMN de ^1H ($\text{DMSO-}d_6$) de **IPm** en Ar a 170 °C.



A1.70. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de **IP** en Ar a 160 °C.



A1.71. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de **IP** en Ar a 185 °C.

Anexos 2.

Otros análisis de: IPm, CPm-2, IP y CP-2

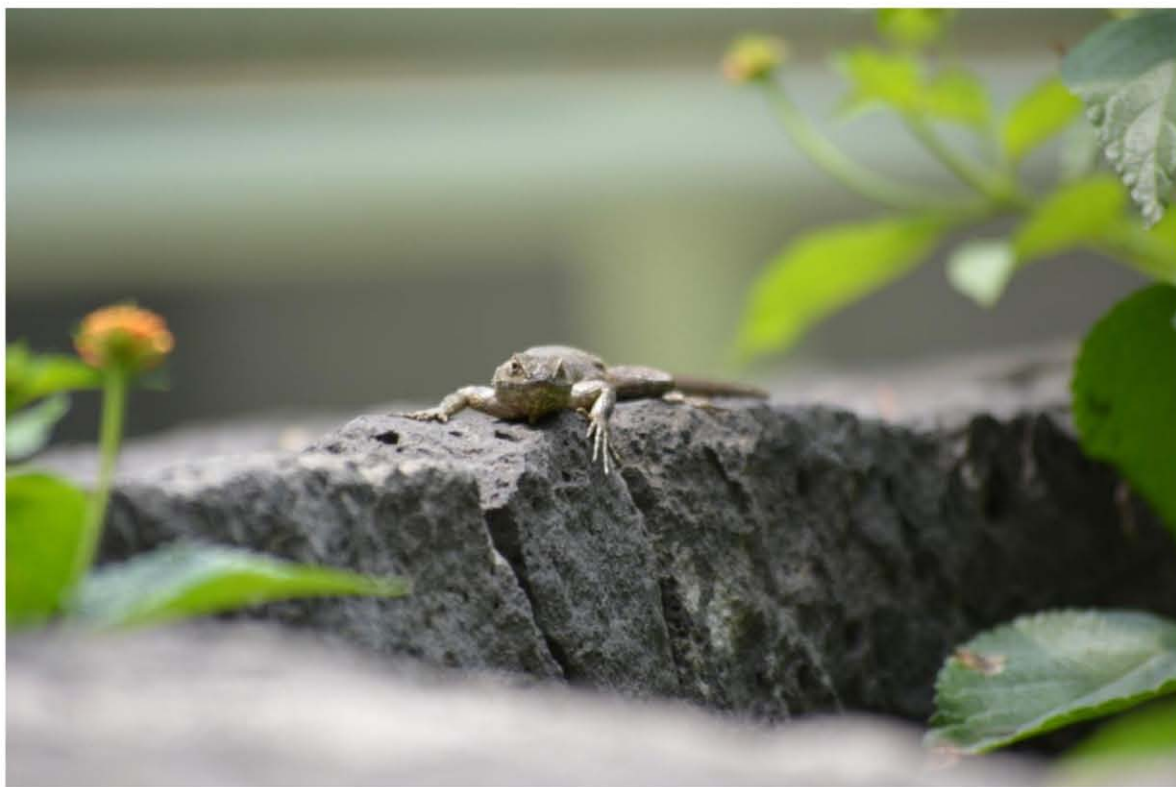
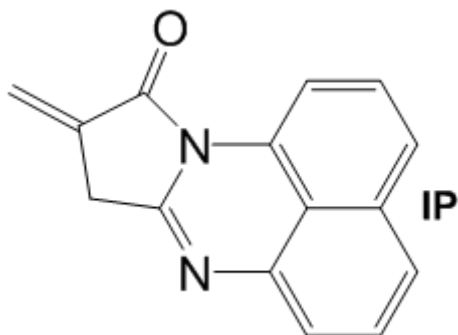


Foto: César Augusto EG.

“L’essentiel est invisible pour les yeux”

Antoine de Saint-Exupéry

A2.1. Determinación de la susceptibilidad magnética de la IP



Masa molar: 234.25 g/mol

Constantes de Pascal ($10^6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)	
C aromático	-6.24
H	-2.63
N aromático	-4.61
Oxígeno	-4.61

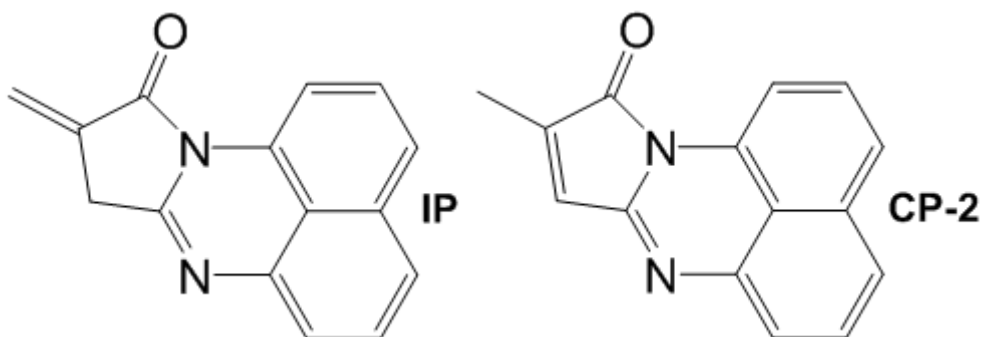
Para un compuesto $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ la corrección diamagnética es: $133.73 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

A continuación se presentan los resultados de susceptibilidad magnética por gramo, susceptibilidad molar, susceptibilidad corregida con las constantes de Pascal y los valores de momento magnético efectivo de la IP.

Muestra	χ_g	χ_{mol}	χ_{corr}	$\mu_{\text{eff}} (\text{MB a } 24^\circ\text{C})$
IP	1.71585×10^{-6}			0.98

A2.3. Análisis elemental de la IP y CP-2

Las siguientes estructuras se presentan para los compuestos IP y CP-2:



Ambas estructuras tienen una fórmula condensada: $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$

Muestras **IP** y **CP-2**

En la siguiente tabla se presentan los resultados de las muestras enviadas a análisis elemental y los porcentajes obtenidos para los átomos de carbono, hidrógeno y nitrógeno:

Una observación general es que en todas las muestras el porcentaje obtenido para hidrógeno es menor al porcentaje calculado.

De acuerdo a los resultados, las muestras presentan alta pureza.

$C_{15}H_{10}N_2O$ Teórico		IP	CP-2
% C	76.90	75.85	76.99
% H	4.30	3.58	3.37
% N	11.96	12.02	12.30

Anexos 3.

Agradecimientos



Foto: César Augusto F.G.

“Amigos en la montaña

amigos por siempre”

Proverbio montañista

La foto de portada muestra el compromiso que tenemos no solo de hacer ciencia sino también de involucrarnos en cuestiones políticas, porque somos individuos que vivimos dentro de una sociedad y si no estamos de acuerdo con algo, hay que manifestarlo.

Durante el período de este proyecto no todo fue pura cuestión académica, sino también personas que me dejaron enseñanzas muy grandes, que sin ellas no estaría ni habría conseguido lo que tengo al momento.

En primer lugar a una parte fundamental, en especial a mami, tú me criaste. A mi mamá y mi papá que me dieron lo que pudieron. A mis hermanos, que somos muy diferentes pero es bueno tenerlos. A mis tías y mi tío, a mis primos.

A mis amigos, desde la primaria “El respeto al derecho ajeno es la paz”, secundaria “Ludwig Van Beethoven”, pero a los que más frecuento son a los de la preparatoria 6 “Antonio Caso” a: Nico, Gnomo, Niño, Carlos, Borrego, a Don Beto, Bogus, Tapado, Mora y el otro Borrego y a la doña (Patricia), etc. A todos que chido compartir tantos momentos.

A los de la Facultad de Química desde el primer semestre a Almeja, a mis compañeros I. Q.s, a las Ilusas, a los del “Drink Team”, a los Óscars, a Hansel y a muchos otros.

Del Instituto de Investigaciones en Materiales, a mis compañeros del primer Simposio... del IIM: Mildred, Jairo, Natas, Isra y Carlos José. A Jess, excelente amiga desde mi llegada al instituto, a mis compañeros del grupo de trabajo de “Polímeros de alto rendimiento”. Al Dr Enrique Gefroy por las pláticas con café A los Ronan del Instituto de Química.

A mis profesores, en especial a la maestra Celia Franco, por ella aprendí Química, al Q. Luis Pedraza por enseñarme más química. A la maestra Lolita de la primaria. En general gracias a todos los maestros que he tenido durante mi formación, por ustedes he llegado hasta aquí.

Del deporte, que han sido varios. Del atletismo a Susy's Team y a Luis Ramírez mi entrenador de la prepa que me enseñó a correr, al Caimán mi primer amigo en la pista de calentamiento. De la natación a Raúl Porta por mejora mis técnicas y muchos otros aspectos más allá del deporte, a Lorenzo por enseñarme a nadar, a V, al chocoJoe, a Carlítoris por su amistad. Del ciclismo a la División del Sur de donde hice muchos amigos, en especial a Héctor Ríos (el master de la fotografía).

Del CELE a mi maestra del inglés Martha Mora porque logró lo que creía impensable, que me gustará el inglés; y a muchos compañeros de muchos cursos que llevé, en especiales a los tabariches. A mi profesor de francés del CELEX que me enseñó todo lo que sé de francés y me sirvió cuando estuve en Francia.

De mi faceta como fotógrafo, una etapa que se ha ido desarrollando de manera autodidacta y también con los consejos de excelentes fotógrafos como Juan Antonio y Jacob, también a Cristian Arafat. La parte más sorprendente es que me llevó a conocer una gran cantidad de personas, en especial deportistas como March y hasta tener dos portadas en la gaceta de la UNAM.

En esta parte es muy difícil acordarse de todos, como estaba olvidando a mis amigos del montañismo del básico de David Tirado, a John, Néstor, Salo, Su, Robert. Isra y al Robert militar. Les ofrezco una disculpa por no recordarlos a todos y nombrarlos en este momento, además cuando estaba redactando esta parte recordé muchas anécdotas que por falta de espacio no puedo relatarles.

Y a TZeé Zuka Pluc una persona excelente que me dejó muchas enseñanzas.

A todos ustedes gracias por lo que han dejado en mí.

Y a darle átomos para desarrollar excelente ciencia y tecnología en el país.

Merci beaucoup à tous!

César Augusto



Itaco-perinone as a molecule with potential use in white light emitting materials. The effect of methyl- and methylene groups on the formation of perimidine and perinone structures



César Augusto Fernández-Gijón^a, Federico del Río-Portilla^b, David Ríos-Jara^c, Sergei Fomine^a, Guillermo Santana^a, Larissa Alexandrova^{a,*}

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, 04510, Mexico City, Mexico

^b Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, 04510, Mexico City, Mexico

^c Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., Camino a la Presa de San Jose, 2055, San Luis Potosi, SLP, 78216, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 April 2015

Received in revised form 21 June 2015

Accepted 22 June 2015

Available online 26 June 2015

Keywords:

Perinones

Perimidines

White-light emitting diodes

Organic luminescent materials

Photoluminescence

Copolymers

ABSTRACT

New perimidine derivatives were synthesized via direct condensation between naphthalene-1,8-diamine and itaconic and citraconic anhydrides at low temperature. It was shown that substituent group in the anhydride had an important effect on pathway of the cyclization and the structure of the product. The target itaco-perinone molecule formed via double low temperature cyclization was found to have promising fluorescence properties emitting white light. Additionally, itaco-perinone was successfully copolymerized with styrene and methyl methacrylate via free radical mechanism and the ability to emit intensive white light from the polymer films was maintained.

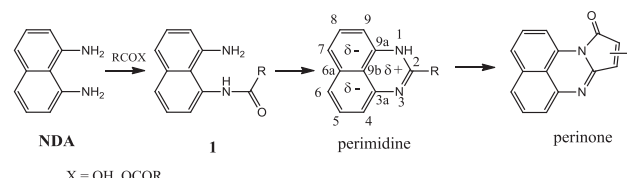
© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Pyrroloperimidines or perinones are fused heterocyclic compounds and generally known as basis for various patented dyes and pigments recommended for wide range of industrial plastics, synthetic and natural fibers.^{1–4} Owing to the highly conjugated structures these compounds have excellent resistance to heat and light and maintain the brightness of color even under plastic processing or long term sun exposure. Some of them, except bright color, show photoluminescence and thus may be promising materials for applications as luminescence sensors, organic light emitting diodes and other optoelectronic and analytical devices.^{5–7}

The majority of the methods reported for synthesis of the perinones are based on condensation of naphthalene-1,8-diamine (NDA) with dicarboxylic acids or the corresponding anhydrides by refluxing in high boiling solvents or in aggressive acidic media.^{3,8–10} The reaction proceeds by double cyclization via a monoacyl intermediate (**1**) and the formation of 2-substituted *H*-

perimidine as the most probable product of the first cyclization step as shown in Scheme 1.^{9–13}



Scheme 1. Synthesis of perinones from NDA and acid derivatives.

The arising interest in the perimidine-like structures in the last few years has been owned to their possible biological activities. Such various 1- and 2- substituted perimidines have been proposed as *anti*-fungal, *anti*-ulcer and *anti*-tumor agents.^{10,12–14}

The 2-substituted perimidines are formed by condensation of NDA not only with acids and their derivatives (anhydrides, acyl chlorides), but also with other compounds containing carbonyl groups as aldehydes or ketones.^{10–13} The ring-closure reaction with anhydrides is considered as the best synthetic route for the following reasons: (i) this method allows the formation of the product

* Corresponding author.

directly in one step in contrast to the reaction with aldehydes or ketones and (ii) has been seen to result in the highest yield and less contaminated product in comparison to the reactions with carboxylic acids or acyl chlorides. However, frequently reflux in acetic or trifluoroacetic anhydrides for several hours is needed for the cyclization. Recently, microwave-assisted synthesis has been developed, which decreased the reaction time and simultaneously increased the yields with both aliphatic and aromatic acids but high power oven (900 W) was used.¹⁵

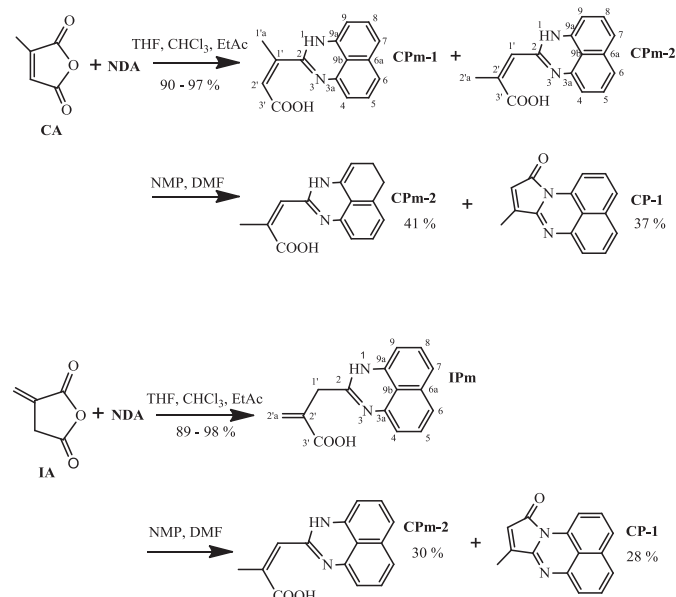
Synthesis and *re*-arrangement of heterocycles have been a part of our interest for the search of new routes for synthesis of polyheteroarylenes.¹⁶ The investigation of cyclization between acid anhydrides and aromatic diamines, such as *o*-phenylene diamine and **NDA**, resulted in synthesis of fused pyrrole and perinone frameworks, respectively at ambient temperature.⁶ The route to perinones was particularly effective affording the products in very high yields (Scheme 2). Thus, using maleic, succinic, *cis*-1,2,3,6-tetrahydrophthalic and 1,2-cyclohexandicarboxylic anhydrides the corresponding perinones (**MP**, **SP**, **THPP** and **HHPP**) have been readily obtained. However, only citracon-perinones (**CPs**), in two isomeric forms differing from each other by the position of the methyl group (at the carbon atom 8 or 9, **CP-1** and **CP-2**, respectively) were formed from itaconic anhydride (**IA**), and so far no itacon-perinone (**IP**) has been obtained. The perinones with a carbon–carbon double bond in anhydride fragment were able to copolymerize with styrene (St) and methyl methacrylate (MMA) via free radical mechanism producing fluorescent polymers.⁶ The reactivity of the perinones in the copolymerizations strongly depended on the position of the double bond and less conjugated **THPP** was easier to incorporate into the polymer chain than more conjugated **MP** and **CPs**. Therefore, it can be assumed that **IP** with a carbon–carbon double bond located outside the five-membered cycle should be much more active in the addition polymerization as it has been demonstrated for various itaconic derivatives, in comparison to the maleic ones.¹⁷ Additionally, since the itacon-citracon isomerization occurs at significant rate above 50 °C,¹⁸ **IP** could not be obtained using high temperature methods. Therefore, the low temperature approach is the only way to prepare this compound, but the reaction conditions need to be modified.

Herein we report the synthesis of the target **IP** and the influence of methyl- and methylene groups in the acid anhydride on the cyclizations and formation of perimidine skeletons. The electronic properties of the **IP** and its co-polymerization with MMA and St have also been studied.

2. Results and discussion

In our previous publication the majority of the synthesized perinones were obtained via single-stage method and the intermediate compounds were not fully characterized.⁶ However, according to the numerous literature^{11,19} it was logical to propose the formation of the corresponding monoacylated intermediates (**1** in Scheme 1) as principal products of the reactions between **NDA** and the anhydrides, when used in equimolar amounts before the addition of the dehydrating agent. As mentioned above, elevated temperatures or/and acidic conditions are required for the synthesis of the perimidines. Thus, the reaction between **NDA** and strongly dehydrating trifluoroacetic anhydride resulted in the formation of 2-trifluoromethylperimidine at low temperature when 10-fold excess of the anhydride was used. If the same reaction was carried out with equimolar amounts of the reagents, the corresponding monoacyl compound was obtained.^{19a}

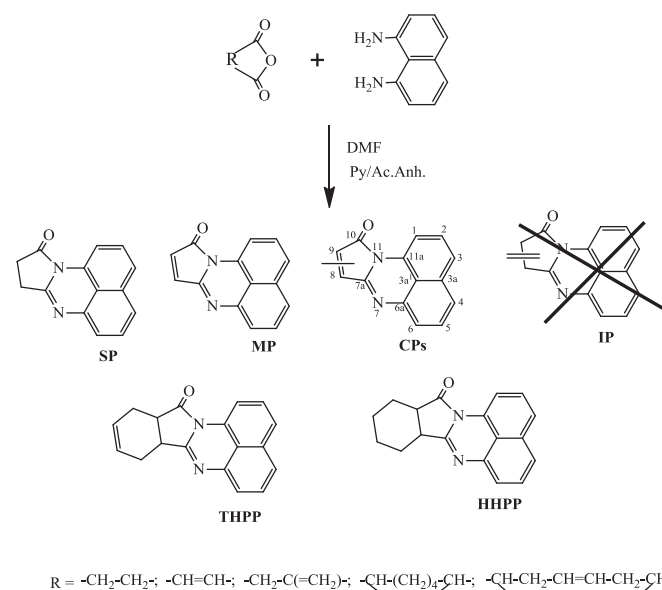
With the aim of finding the conditions for the synthesis of **IP** we have studied in detail the reactions of **NDA** with **IA** and its isomer, citraconic anhydride (**CA**). The results are shown in Scheme 3.



Scheme 3. Condensations of **NDA** with **IA** and **CA** in different solvents. Conditions: room temperature, 2 h. The yields were determined on isolated products.

2.1. Citracon- and itacon-perimidines

It has already been demonstrated that the condensation of **NDA** with **IA** in the presence of dehydrating acetic anhydride/pyridine mixture resulted in two isomeric forms of citracon-perinone, **CP-1** and **CP-2**, but not in the desirable **IP** (Scheme 2).⁶ Analyzing the reactions step by step we have found that the perimidine framework is readily formed in low polar solvents with both, **IA** and **CA**, anhydrides without any heating or the addition of a dehydrating agent (Scheme 3). The perimidines precipitated directly from the reaction mixture as pale-yellow or reddish powder for itacon- and citracon-derivatives, respectively. The reactions were carried out in the temperature range from –78 to 25 °C; and the corresponding



Scheme 2. Synthesis of perinones from **NDA** and diacid anhydrides at room temperature.

perimidines were always obtained practically in quantitative yields; no monoacylated derivatives were isolated even at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. The perimidines synthesized were poorly soluble even in organic solvents such as DMF, NMP and DMSO. The ^1H and ^{13}C NMR spectra of the product of the condensation with **IA** were quite simple and resemble those of 2-substituted *H*-perimidines, with the characteristically upfield shifted H4 and H9 protons.^{10–13,20} As a consequence of the degenerate tautomerism the aromatic carbons and protons in positions 4 and 9, 5 and 8, 6 and 7 become equivalent. Thus, based on the NMR data together with results of mass analysis and IR spectrum the sole reaction product was identified as 2-acrylic acid perimidine (**IPm**). The reaction between **NDA** and **CA** under the same conditions resulted in two perimidines differing by the position of the methyl group either at 10 (**CPm-1**) or 11 (**CPm-2**) carbon atom, similar to the perinone isomerism (**CP-1** and **CP-2**) previously reported.⁶ The isomers were formed almost in equal proportion at room temperature, the **CPm-1**:**CPm-2** molar ratio=0.57:0.43, was independent of the solvent, but the amount of **CPm-1** isomer increased with decreasing temperature as shown in Table 1. For example, the reaction at $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ produced the mixture with a molar ratio **CPm-1**:**CPm-2**=0.73:0.27, while at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ the molar fraction of **CPm-1** practically reached 90%. Such temperature dependence suggested that the isomer **CPm-1** is a kinetically favorable product and **CPm-2** is thermodynamically favorable.²¹

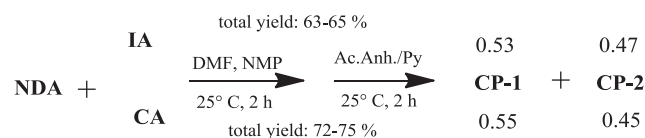
Table 1

Influence of the temperature on the composition of **CPm** mixture obtained in condensation of **NDA** with **CA** in CHCl_3

T, $^{\circ}\text{C}$	Total yield, %	CPm-1/CPm-2 M ratio
25	97	0.57/0.43
0	95	0.73/0.27
-78	92	0.87/0.13

When the same reaction between **NDA** and the anhydrides, both **IA** and **CA**, was carried out in polar NMP or DMF two fused heterocycles resulted from the first (perimidine) and secondary (perinone) cyclizations were obtained in quite similar yields. The perimidines were separated by simple filtration from the reaction mixture; and the perinones were isolated as a precipitate after pouring the dark red mother liquid in cold water. Only citracos were obtained from **IA** meaning that polarity of the solvent may even be more important factor than the amine basicity for the itaco-citraco isomerization, as has been generally assumed.¹⁸ Interestingly, only one isomeric form of each products, namely **CPm-2** and **CP-1**, were formed under these conditions. This coincides with our conclusion on a higher thermodynamic stability of the **CPm-2** isomer, meanwhile less stable **CPm-1** undergoes further dehydration producing the **CP-1** perinone. It is noteworthy that cyclization of **CPm-1** to **CP-1** took place even in the solid state during the storage of the product, obviously but the process was much slower. Thus, the secondary cyclodehydration partially proceeded in polar solvents at room temperature without any dehydrating agents. However, the targeted **IP** could not be obtained under these conditions because of the fast itaco-citraco isomerization occurring even before the first cyclization step.

This data is in good agreement to the results obtained when the cyclization to the perinones was performed in the presence of acetic anhydride/pyridine dehydrating mixture in one stage without isolation of intermediates as shown in Scheme 4. Both **CP-1** and **CP-2** were obtained in practically equal amounts with only a small excess of the **CP-1** isomer. The dehydrating mixture was mainly used for the cyclodehydration of the more stable **CPm-2**.



Scheme 4. One-pot condensation of **NDA** with **IA** and **CA** in polar solvents.

2.2. Theoretical considerations

To get deeper insight into the reaction mechanism the elemental steps of some of the above mentioned transformation have been studied using quantum chemistry tools. Our goal was to evaluate influence of methyl- and methylene substituent groups in anhydride on the cyclization reactions. Thus we studied the reaction pathway from the amic acid, as the first intermediate in the reaction between the diamine and diacid anhydride (**1** in Scheme 1), to the corresponding perimidines for non-substituted maleic anhydride (**MA**), and substituted **CA** and **IA**. The attack of nitrogen atom of free amino-group at carbonyl carbon, is the rate determining step for the cyclization. The calculations showed that the Gibbs free energy of activation for formation of **CPm-1** is 3.0 kcal/mol lower compared to that for the formation of non-substituted malei-perimidine. The difference in the activation energies between these very similar compounds is related to the higher stability of the non-substituted amic acid intermediate because of strong hydrogen bond between amide carbonyl and hydroxyl group. As can be seen from Fig. 1 such conformation cannot be adopted by the methyl-substituted intermediate due to steric hindrance caused by the methyl group. As a result the cyclization of the amic acid produced from **CA** should occur easier.

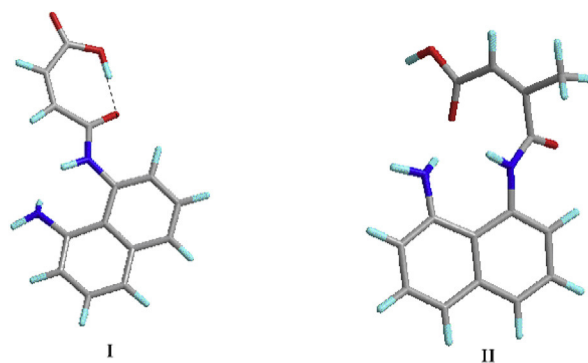


Fig. 1. The lowest energy conformations for amic acids formed from **NDA** and anhydrides, maleic (**I**) and citraconic (**II**).

The cyclodehydration reaction of **CPm-1** and **CPm-2** leads to the corresponding methyl-10*H*-pyrrolo[1,2-*a*]perimidin-10-ones, **CP-1** and **CP-2**. And, again, much easier formation of **CP-1** is accounted for the influence of the methyl group. The optimized geometries of the rate limiting transition states (TS) for the formation of the perinones, **TS-CP-1** and **TS-CP-2**, are depicted in Fig. 2. The **TS-CP-1** is 2.7 kcal/mol lower in the Gibbs free energy compared to **TS-CP-2**. This difference can be explained by the repulsion between lone pair of the pyrimidine nitrogen atom and methyl group in **TS-CP-1** that facilitates the ring closure. There is no such assistance for the ring closure in **TS-CP-2** resulting in the higher activation energy process.

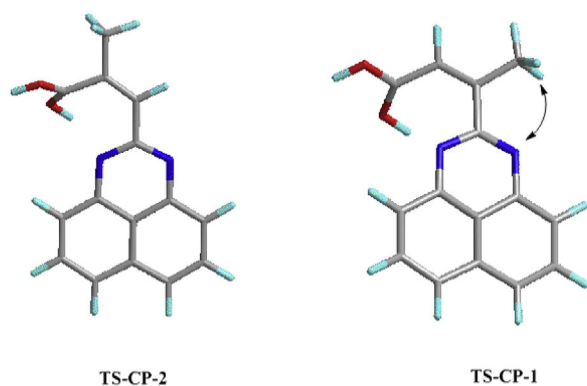
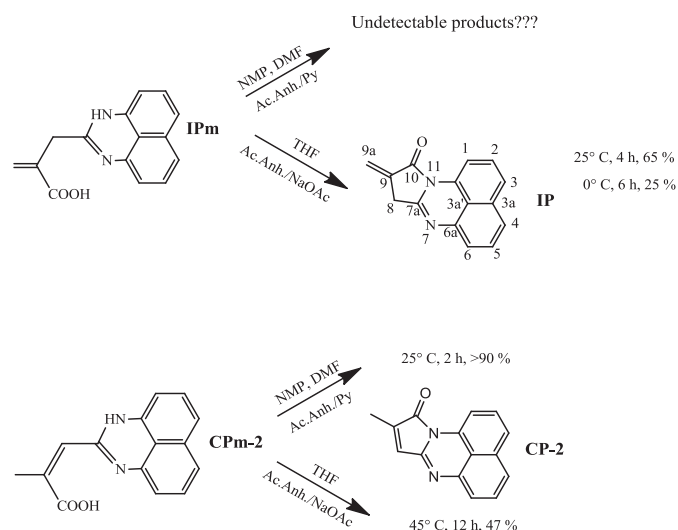


Fig. 2. Optimized transition state structures for the formation of citraco-perinones.

2.3. Itacoperinone

Since **IPm** was the only appropriate intermediate for the following synthesis of the target **IP** we started to search for the conditions of its cyclization under, which the carbon–carbon π -bond in the anhydride fragment would not be affected. The results are summarized in Scheme 5.



Scheme 5. Cyclodehydration of itaco- and citraco-perimidines to the corresponding perinones.

At first we tried to obtain **IP** skeleton using the traditional acetic anhydride/pyridine dehydrating mixture in amidic solvents because in contrast to **IA** the itaco-perimidine was very stable and according to DSC analysis did not undergo so readily itaco-citraco rearrangement at heating as **IA**. The reaction was clearly observed under these conditions, the insoluble **IPm** disappeared giving dark-red homogeneous solution. The product as a red powder was isolated by filtration after precipitation in cold water in quite high yield, but we could not determine its structure. The ^1H NMR spectrum of the dry crude product showed very broad ill defined signals, no resonances from methylene- or methyl-protons were observed. Mass analysis showed peaks from various molecular ions, one of them corresponded to mass of the perinone. Attempts to purify by recrystallization or by column chromatography (silica), techniques effectively applied for purification and separation of **CPs**, were unsuccessful. The product did not form crystals and only **CP-2** was isolated as a result of the chromatography but in minor amount (less than 10%).

For comparison, the cyclization of **CPm-2**, an isomeric form of **IPm**, was also carried out under the same conditions. Similarly, dark-red homogeneous solution was obtained and the product was isolated by filtration after precipitation in water; it was dried to a constant weight and without further purification analyzed by NMR spectroscopy. According to the ^1H NMR data it was identified as **CP-2** compound of very high purity, no other signals, except those from **CP-2**, were seen in the spectrum.

Then, other cyclization conditions were applied using an acetic anhydride/NaOAc dehydrating mixture in THF to lower the basicity and polarity of the reaction system.²² Since the dehydrating capacity of acetic anhydride/NaOAc is weaker the temperature was increased to 50 °C because the cyclization proceeded very slow at lower temperatures while higher temperatures increased the possibility of itaco-citraco isomerization.^{18a} Thus, the pale orange-reddish powder was obtained after the appropriate reaction treatment; the ^1H NMR spectrum of the dry crude product contained, except the aromatic resonances, two intense signals from methylene protons at 5.70 and 6.39 ppm, presumably due to the presence of itaco-perinone compound in an important amount. However, the purification was problematic again; after the column separation only citraco-perinone was isolated in very low yield (~8%), but not its itaco-isomer. It was assumed that **IP** was not stable enough under the chromatography conditions and its purification turned out to be a difficult task. Therefore, we decided to decrease the reaction temperature in order to suppress the side reactions and obtained much more pure **IP**. And, indeed, practically pure **IP** was obtained as an orange powder at room temperature after 4 h; the yield of 65% was reasonably good but not as high as for the citraco-isomers using acetic anhydride/pyridine mixture. Prolongation of the reaction time to 8 h did not lead to a significant increase in the **IP** yield and, moreover another product started to form. We also carried out the cyclization at 0 °C, but the reaction was too slow. Interestingly, the conversion of **CPm-2** into **CP-2**, which was very fast and efficient using acetic anhydride/pyridine mixture at room temperature, barely proceeded in the presence of acetic anhydride/NaOAc dehydrating agent. The reaction was slow even at 45 °C producing less than 50% yield after 12 h. Therefore the substituent plays very important role in the cyclization mechanism.

2.4. Electronic absorption and emission spectra

Perimidines rarely luminescence on irradiation with UV light, only a few photo-emitting perimidine-based compounds are known to the date,^{10–13,23} and one of such examples is luminescent pyrrolo-perimidines previously reported by our group.⁶ Thus, electronic absorption and emission properties of the perimidines synthesized were studied and the main results are summarized in Table 2. Typically, the electronic absorption spectra of perimidine system consists of two highly intense broad bands with maxima at approx. 230 and 330 nm, which are related to the electronic transitions within naphthalene ring and the transfer of the electron pair of the nitrogen to the antibonding π orbital of the naphthalene, respectively.^{10,11,13} Frequently, the third low intense absorption related to charge-transfer between the naphthalene ring (π -donor) and hetero-cycle (π -acceptor) is also manifested as a shoulder at 400 nm (most perimidines are of bright yellow color) but its position may vary depending on the 2-substituting group.^{10,11,24} Since **CPms** and **IPm** were poorly soluble in organic solvents their spectral characteristic were studied in DMSO but even in this solvent the solubility was very limited. UV–vis spectrum of **IPm** was quite typical for perimidine framework showing the main absorption at 330 nm with long-wave shoulder at 380 nm explaining its pale-yellow color. Unfortunately, the short-wave band could not be seen because of DMSO absorption in this region. In comparison to the electronic spectrum of **IPm**, the absorption bands of **CPm** were

Table 2

UV–vis absorption and emission spectral data of the perimidine and perinone compounds

Compound	Absorption, nm ($\epsilon_{\max} \times 10^{-3}$, L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Emission, nm	Quantum yield, Φ_f
CPms	351 (12.4)	—	—
	460 (3.6)	—	—
IPm	334 (10.9)	610	0.004
	380 sh.	—	—
IP	245 (21.3)	560	0.13
	371 (11.1)	—	—
CPs	230 (46.1) ^a	No	—
	293 (15.6)	—	—
	480 (6.6)	—	—
SP	245 (16.8)	470	0.10
	332 (8.9)	—	—

The absorption spectra of **CPms** and **IPm** were run in DMSO and their emission spectra in MeOH. The spectra of perinones were measured in CHCl₃.

^a This band was not seen in CHCl₃, the data measured in MeOH is taken from Ref. 6.

red shifted; the main absorption was observed at 350 nm while another band of much lower intensity at 460 nm. Such difference in the spectra between **IPm** and **CPm** may be explained by influence of the carbon–carbon double bond in the anhydride fragment on the heterocycle. In **CPms** the C=C bond enters in conjugation to the C=N bond of the heterocycle, while the C=C bond of **IPm** is separated by distance of two σ -carbon–carbon bonds from the heterocycle.

The spectral features of **IP** were compared to those of the previously described⁶ similar perinones, **CPs** and **SP** (Table 2). The UV–vis absorption spectrum of **IP** showed only two principal bands at 245 and 370 nm. These bands are strongly bathochromically shifted in comparison to the absorptions of **CPs**, and the longest wavelength charge-transfer absorption at 480 nm, which is characteristic of **CPs**, was not observed for **IP**. Therefore, the positions and extinction coefficients of the **IP** absorption bands are more similar to the spectral data of less conjugated **SP** than the spectrum of isomeric **CPs**.

Furthermore, similar to **SP**, the **IP** molecule also emitted visible light. In fact, both itaco-derivatives, **IPm** and **IP**, fluoresced although the intensity of the fluorescence of **IPm** was very low (see Table 2). **CPms** did not show any notable luminescence that coincides with the results for completely cyclized **CPs**.⁶ On the contrary, fluorescence of **IP** was of relatively high intensity and, more importantly, **IP** emitted white light with a maximum intensity at 560 nm, meaning that the emission was broad and covered practically the whole visible region from 390 to 700 nm. The above is illustrated by results presented in Table 2 and insets (a) and (b) of Fig. 3.

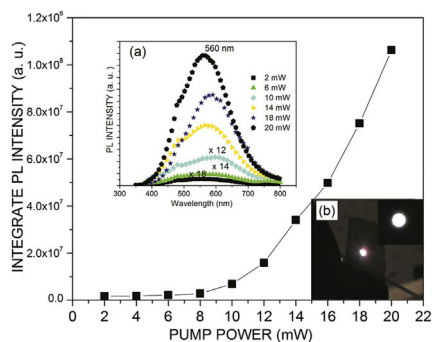


Fig. 3. The exponential tendency of the integrate photoluminescence (PL) intensity of poly(MMA-co-IP) film, containing 0.6 mol% of **IP**, with respect to the laser power. Insets show (a) the whole PL spectrum and (b) the intense spot emission of the copolymer.

2.5. Copolymerization of IP

Organic luminescent materials are generally preferred over their inorganic counterparts owing to their low cost, solution processability, flexibility and etc.²⁵ Current trends in artificial lighting have boosted the demand for white organic light-emitting materials, because in most cases, white-light emitting diodes are made of combination of individual compound emitting in red, green and blue area of spectrum.^{25,26} Although considerable progress has been made in this field, development of purely organic white-light emitting materials of simple structure still remains very urgent task. Thus, **IP** is a promising molecule from this point of view. Since, very frequently the generation of white-light is limited to solution state, **IP** was tried in co-polymerization with styrene (St) and methyl methacrylate (MMA). This was actually our principal stimulus for the synthesis because the non-conjugated exocyclic methylene in **IP** was expected to co-polymerize readily with these traditional monomers. And, indeed, **IP** could be successfully introduced into the polymer chains via free radical mechanism. The details of the co-polymerization are currently under investigation, but flexible polymer films were obtained and we would like to report that the **IP** molecules being even chemically incorporated into the polymers, keep the ability to emit white light intensively. Fig. 3 shows the features of photoluminescence of the copolymer of MMA with **IP** (1 mol% in the monomer feed); the emission spectrum of the copolymer and the picture of the emitting sample are given as insets (a) and (b) correspondingly. The emission spectrum of poly(St-co-IP) looked very similar. Additionally, the influence of laser power on the luminescence intensity of the copolymers has been investigated at room temperature. The data is presented in Fig. 3 as a plot of the integrated photoluminescence intensity versus pump power. Pump power has been varied from 2 mW until 20 mW with the step of 2 mW. It is important to note that there is an exponential increase of the integrated luminescence as a function of laser power, which clearly demonstrates a tendency to optical gain of this material.²⁷

3. Conclusions

In conclusion, the reaction between **NDA** and isomeric **CA** and **IA** resulted in a formation of the 2-substituted perimidines in quantitative yields at low temperature without any dehydrating agent. The solvent nature and substituent group had an important effect on the structure of the products. The efficient route for synthesis of the new **IP** molecule has also been found. **IP** turned out to be luminescent with the broad emission spectrum covering the whole visible region. Additionally, **IP** could be readily copolymerized with MMA and St maintaining its ability to emit white light intensively from the polymer films. Thus, **IP** may very promising compound for development of new organic light emitting devices.

4. Computational details

All calculations were carried out using a robust M06-2X functional^{28a} in combination with large def2-TZVPP basis set.^{28b} SMD continuum solvation model^{28c} was used to take into account solvent effect of THF—the reaction media. Gaussian 09 rev D.01 suite of programs^{28d} has been used for all calculations. For all systems frequency calculations were run to ensure that a minimum (0 imaginary modes) or a transition state (1 imaginary mode) have been located.

5. Experimental

5.1. General

Starting materials, reagents and solvents were supplied by Aldrich. 1,8-diaminonaphthalene (**NDA**) was recrystallized from ethanol, methyl methacrylate (MMA) and styrene (St) were passed through a column filled with neutral alumina prior to use. All other chemicals were used as received. Thermal analysis were performed on TA Instruments Thermogravimetric Analyzer, Model Q5000IR, and TA Instruments Differential Scanning Calorimeter, Model DSCQ 2000 at a heating rate of 20 °C/min. UV–vis spectra were recorded on a Varian Cary 400 UV–vis spectrophotometer. Fluorescence spectra in solutions were recorded on a Perkin–Elmer LS50B fluorescent spectrometer with Rhodamin 6G as a standard. Photoluminescence spectra of the copolymer samples were obtained using a Kimmon Koha He–Cd laser with $\lambda_{\text{exit}}=325$ nm and output power was varied from 2 mW to 20 mW, at room temperature. The sample emission was focused into an Acton SpectraPro 2500i spectrograph and detected by a photomultiplier tube. All the spectra were corrected taking into account the spectral response of the system. Infrared spectra were recorded on a Bruker Alpha-P ATR FTIR spectrometer. The ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded either on Varian Unity Inova 500 MHz spectrometer or on Bruker Avance III 400 MHz spectrometer in CDCl_3 for perinone and $\text{DMSO}-d_6$ for perimidines. The peaks from residual non-deuterated solvents (CHCl_3 : 7.26 ppm for ^1H and 77.2 ppm for ^{13}C) (DMSO : 2.54 ppm for ^1H and 40.5 ppm for ^{13}C) were used as the internal references. For detailed peak assignments DEPT 90, Dept 135 and 2D spectra were run (^1H – ^1H COSY, HSQC, HMBC). High-resolution mass spectra were measured on Jeol JMS T100LC with an IonSense Direct Analysis Real Time (DART). The molecular weights and the molecular weight distributions of the polymers were determined by GPC with THF eluent at 35 °C using a Waters 2695 ALLIANCE Separation Module equipped with a RI Waters 2414 detector and two HSP gel columns (HR MB-L molecular weight range from 5×10^2 to 7×10^5 and MB-B from 10^3 to 4×10^6).

5.2. Synthesis of 2-substituted *H*-perimidines

The perimidines were synthesized via condensation of **NDA** with the corresponding anhydride taken in equimolar amounts. Most of the reactions were carried out at room temperature, but several condensations in CHCl_3 were conducted at -78 °C (acetone/dry ice cooling bath), -10 °C (ice/NaCl cooling bath) and 0 °C. The details are described below. All the structures synthesized were characterized by NMR (^1H and ^{13}C), FTIR, UV–vis and mass-spectroscopies and thermal analysis. The yields were determined on isolated products.

5.2.1. Itaco-perimidine (IPm, IUPAC name 2-((1*H*-perimidin-2-yl)methyl)acrylic acid). Itaconic anhydride (1 g, 0.004 mol) was added to a solution of **NDA** (0.6328 g, 0.004 mol) in 50 mL of chloroform, THF or ethyl acetate and the reaction mixture was stirred for 2 h. A pale yellow powder precipitated from the reaction mixture was filtered off, then washed with ethanol (200 ml) at continuous stirring for another 1 h in order to remove the unreacted residues, then filtered off again and dried in vacuum to a constant weight. The yields were 98% in CHCl_3 and 89% in THF, and EtAc at room temperature. Slightly lower yield of 92% in CHCl_3 was obtained at -78 °C; mp=215 °C; IR (ATR): 2100–3100 (hydrogen bonds), 1657 (C=O), 1548 (C–N) cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, DMSO , δ , ppm): 3.24 (s, 2H)(1'), 5.76 (d, $J=1.4$ Hz, 1H)(2a'), 6.16 (d, $J=1.4$ Hz, 1H)(2a'), 6.37 (dd, $J=7.4$, 0.9 Hz, 2H)(4 and 9), 6.97 (dd, $J=8.4$, 0.9 Hz, 2H)(6 and 7), 7.08 (dd, $J=8.3$, 7.4 Hz, 2H)(5 and 8); ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO , δ , ppm): 167.5 (quart)(3'), 155.3 (quart)(2), 141.6 (3a and

9a)(quart), 136.3 (quart), 135.1 (quart)(6a), 128.2 (*tert*)(5 and 8), 126.9 (*sec*)(2a'), 121.4 (quart)(9b), 118.1 (*tert*)(6 and 7), 107.3 (*tert*)(4 and 9), 37.1 (*sec*)(1'); HRMS (DART⁺) calcd for $[\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2]$ 253.0977 found 253.09762.

5.2.2. Citracon-perimidines (CPms, IUPAC names (Z)-3-(1*H*-perimidin-2-yl)but-2-enoic acid, CPm-1, and (Z)-2-methyl-3-(1*H*-perimidin-2-yl)acrylic acid, CPm-2). These perimidines were obtained analogously but using citraconic anhydride. In difference to **IPm** the product was of pale reddish color. The total yields were 97% in CHCl_3 and 90% in THF, and EtAc; mp=221.5 °C; IR (ATR): 2200–3048 (hydrogen bonds), 1651 (C=O), 1587 (C–N) cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, DMSO , δ , ppm) for CPm-1: ^1H NMR (300 MHz, DMSO , δ , ppm): 2.11 (s, 3H)(1a'), 6.01 (s, 1H)(2'), 6.42 (d, $J=7.2$ Hz, 2H)(4 and 9), 7.02 (d, $J=8.3$ Hz, 2H)(6 and 7), 7.12 (dd, $J=7.2$ Hz, 2H)(5 and 8) and for CPm-2: 2.07 (d, $J=1.4$ Hz, 3H)(2a'), 6.26 (d, $J=1.4$ Hz, 1H)(1'), 6.47 (dd, $J=7.1$, 1.0 Hz, 2H)(4 and 9), 7.13 (dd, $J=8.4$, 0.9 Hz, 2H)(6 and 7), 7.19 (dd, $J=8.3$, 7.2 Hz, 2H)(5 and 8); ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO , δ , ppm) for CPm-1: 165.1 (quart)(3'), 154.8 (quart)(2), 145.4 (quart)(1'), 140.9 (quart)(3a and 9a), 134.9 (quart)(6a), 127.9 (*tert*)(5 and 8), 122.6 (*tert*)(2'), 121.5 (quart)(9b), 118.1 (*tert*)(6 and 7), 107.3 (*tert*)(4 and 9), 22 (CH_3)(1a') and for CPm-2: 166.9 (quart)(3'), 151.8 (quart)(2), 146.8 (quart)(2'), 137.9 (quart)(3a and 9a), 134.9 (quart)(6a), 128.6 (*tert*)(5 and 8), 122.7 (*tert*)(1'), 121.2 (quart)(9b), 119.9 (*tert*)(6 and 7), 107.5 (*tert*)(4 and 9), 24.3 (CH_3)(2a'); HRMS (DART⁺) calcd for $[\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2]$ 253.0977 found 253.09769.

5.2.2.1. This compound was obtained as a reddish precipitate in the reaction of **NDA** with **CA** or **IA** using the same procedure as described in Section 2.2 but in polar amidic solvents, DMF or NMP. Analogously the precipitate was filtered off, washed with ethanol and dried. The yields were 40 and 30% for **CA** and **IA**, respectively. **CP-1** was formed as precipitate after pouring mother liquid in cold water.

5.3. Itacoperinone (IP, IUPAC name 9-methylene-8*H*-pyrrolo [1,2-*a*]perimidin-10(9*H*)-one)

IPm (1 g, 0.004 mol) was added to 120 ml of THF with sodium acetate (0.278 g, 0.001 mol), then acetic anhydride (5 mL, 0.053 mol) was added and the mixture was stirred for 4 h at room temperature. Then unreacted **IPm** was filtered off and the mother liquid was poured in water (200 ml) and neutralized with sodium bicarbonate. The orange precipitate was filtered off, washed with water and dried in vacuum to a constant weight. The yield was 65%; mp \approx 145 °C (the endotherm overlaps with the exotherm of isomerization); IR (ATR): 1739 (C=O), 1663 (C=N), 1583 (heteroc. syst.), 1403 (C–N) cm^{-1} ; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 3.55 (t, $J=2.5$ Hz, 2H)(8), 5.70 (t, $J=2.3$ Hz, 1H)(9a), 6.39 (t, $J=2.7$ Hz, 1H)(9a), 7.04 (dd, $J=7.1$, 1.1 Hz, 1H)(6), 7.32 (td, $J=8.1$, 2.3 Hz, 2H)(2 and 5), 7.36 (dd, $J=8.3$, 1.0 Hz, 1H)(4), 7.44 (dd, $J=8.3$, 0.6 Hz, 1H)(3), 8.31 (dd, $J=7.7$, 0.8 Hz, 1H)(1). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 166.1 (quart)(10), 153.5 (quart)(7a), 139.4 (quart)(6a), 134.2 (quart)(3a), 133.1 (quart)(9), 131.8 (quart)(11a), 128.1 (*tert*)(5), 127.3 (*tert*)(2), 123.9 (*tert*)(3), 123.6 (*tert*)(4), 120.9 (*sec*)(9a), 119.8 (quart)(3a'), 118.8 (*tert*)(6), 109.8 (*tert*)(1), 31.1 (*sec*)(8); HRMS (DART⁺) calcd for $[\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}]$ 235.08714 found 235.08703.

5.4. Copolymerizations of IP with MMA and St

The initial monomer feeds containing 0.5, 1.0, 3.0 and 5.0 mol % of **IP** were used for co-polymerizations. The polymerizations were carried out in bulk under N_2 using AIBN (0.1 M) as radical initiator at 80 °C for MMA and 110 °C for St. The monomer conversion was

determined gravimetrically. The co-polymerizations with MMA were stopped after 120 min by cooling and the conversions of 48% (IP/MMA=0.5/99.5), 32% (IP/MMA=1/99) and 14% (IP/MMA=3/97) were obtained. The copolymerizations with St were stopped after 180 min that resulted in conversions of 44% and 16% for IP/St=0.5/99.5 and IP/St=5/95 feeding compositions correspondingly. In order to remove the unreacted IP the copolymers obtained were dissolved in THF and then precipitated in methanol. The procedure was repeated several times until no absorption bands related to IP were observed in UV–vis spectrum of the methanol used for the precipitation. The copolymers were characterized by GPC and ^1H NMR techniques. The molecular weight characteristics were the following: (i) for poly(MMA-co-IP) Mn=109,000 and Mw/Mn=2.04 (IP/MMA=0.5/99.5); Mn=86,000 and Mw/Mn=2.17 (IP/MMA=1/99); Mn=11,000 and Mw/Mn=2.23 (IP/MMA=3/97); (ii) poly(St-co-IP) Mn=45,000 and Mw/Mn=2.36 (IP/St=0.5/99.5); Mn=3,000 and Mw/Mn=2.40 (IP/St=5/95). The ^1H NMR spectra of the copolymers with 3.0 and 5 mol % of IP are given in Supplementary data. The amounts of IP in the co-polymers were evaluated using the absorption at 370 nm in the electronic spectra. Thus, for the monomer feeds of IP/MMA=1/99 and 3/97 the amount of IP in the copolymers were 0.6 and 2 mol %, respectively; for the feeds IP/St=0.5/99.5 and 5/95 the amount of IP in the copolymers were 0.36 and 3.5 mol %, respectively.

Acknowledgements

Financial support from CONACyT (project 129801 and grant 46777 to C.A.F.-G.) is gratefully acknowledged. The authors also thank D. Cabrero Palomino, I.Q. G. Cedillo Valverde, M.A. Canseco Martínez, M. en C. S. López Morales (all from Instituto de Investigaciones en Materiales) and Dr. R. L. Gaviño Ramirez (Instituto de Química) for their assistances in analytical measurements.

Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2015.06.086>.

References and notes

- Herbst, W.; Hunger, K. *Industrial Organic Pigments*, 3rd ed.; Wiley-VCH GmbH KGaA: Weinheim, Germany, 2004.
- Nagao, Y.; Tsuda, K.; Kozawa, K.; Uchida, T. *Heterocycles* **2001**, *54*, 757–764.
- Kobrakov, K. I.; Zubkova, N. S.; Stankevich, G. S.; Shestakova, Yu. S.; Stroganov, V. S.; Adrov, O. I. *Fibre Chem.* **2006**, *38*, 183–187.
- (a) Harada D., Ichihara Y. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2014; JP 2014214244 A 20141117; (b) Sasaki K. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2013; JP 2013203931 A 20131007; (c) Nishijima T., Yasui K. Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2012; JP 2012172070 A 20120910; (d) Dern G.; Meyer A.; Reichenauer J., U.S. Pat. Appl. Publ. 2012, US 20120157586 A1 20120621; (e) Eliu V. P., Froehling B., Kauffmann D. PCT Int. Appl. 2008, WO 2008092771 A1 20080807.
- Meng, Y.; Abu-Yousef, I. A.; Hlil, A. R.; Hay, A. S. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9185–9191.
- Vargas Alfredo, N.; Likhatchev, D.; Barrientes Ramirez, S.; Revilla Vazquez, J.; Cedillo Valverde, G.; Alexandrova, L. *Polymer* **2008**, *49*, 3654–3662.
- (a) Goswami, S.; Sen, D.; Das, N. K.; Hazra, G. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5563–5566; (b) Feast, W. J.; Peace, R. J.; Sage, I. C.; Wood, E. L. *Polym. Bull.* **1999**, *42*, 167–174; (c) Debije, M. G.; Verbunt, P. P. C.; Nadkarni, P. J.; Velate, S.; Bhaumik, K.; Nedumbamana, S.; Rowan, B. C.; Richards, B. S.; Hoeks, T. L. *Appl. Opt.* **2011**, *50*, 163–169; (d) Suresh V.; Jeevaji N. P.; Meerakani S. M.; Kumar V. V.; Sankaran N. U. S. Pat. Appl. Publ. 2014, US 2014345195 A1 20141127.
- (a) Roschger P., Hederich V., Michaelis S., US Patent, US 5,530,130, 1996; (b) Roschger P., U. S. Patent, US 5,466,805, 1995; (c) Kalz D., Arlt D., Reinhardt K. H., Eur. Patent EP 828,986, 1998; (d) Pelster T., Kalz D., US Patent US 5,830,931, 1998; (e) Michaelis S., Sttawitz J. W., Eur. Patent EP 1,245,645, 2002; (f) Watson, W. H.; Chen, T.; Richmond, M. G. *J. Chem. Crystallogr.* **2004**, *34*, 697–702.
- Rogovik, V. I.; Lavrishechev, V. A.; Tikhonov, V. I. *Chem. Heterocyc. Compd.* **1969**, *5*, 832–833.
- Pozharskii, A. F.; Dal'nikovskaya, V. V. *Russ. Chem. Rev.* **1981**, *50*, 816–835.
- Undheim, K.; Benneche, T. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*; Katritzky, A. R., Rees, C. W., Scriven, E. F. V., Eds.; Pergamon: Oxford, UK, 1996; Vol. 6, pp 93–231.
- Rewcastle, G. W. In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*; Katritzky, A. R., Rees, C. W., Scriven, E. F. V., Taylor, R. J. K., Eds.; Elsevier Science Ltd.: Thr Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, UK, 2008; Vol. 8, pp 117–271.
- Claramunt, R. M.; Dotor, J.; Elguero, J. *An. Quim.* **1995**, *91*, 151–183.
- (a) Herbert, J. M.; Woodgate, P. D.; Denny, W. A. *J. Med. Chem.* **1987**, *30*, 2081–2086; (b) Luthin, D. R.; Rabinovich, A. K.; Bhummalkar, D. R.; Youngblood, K. L.; Bychowski, R. A.; Dhanoa, D. S.; May, J. M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1999**, *9*, 765–770; (c) Bu, X.; Deady, L. W.; Finlay, G. J.; Baguley, B. C.; Denny, W. A. *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 2004–2014; (d) Feng, M.; Jiang, X.; Dong, Z.; Zhang, D.; Wang, B.; Gao, G. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 6292–6296.
- (a) Mobinikhaledi, A.; Amrollahi, M. A.; Foroughifar, N.; Jirandehi, H. F. *Asian J. Chem.* **2005**, *17*, 2411–2414; (b) Mobinikhaledi, A.; Foroughifar, N.; Coli, R. *Phosphorus, Sulfur* **2005**, *180*, 2549–2554.
- (a) Likhatchev, D.; Valle, L.; Canseco, M.; Gaviño, R.; Martínez-Richa, A.; Alexandrova, L.; Vera-Graziano, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *67*, 609–619; (b) Guzman-Lucero, D.; Likhatchev, D. *Polym. Bull.* **2002**, *48*, 261–269; (c) Salcedo, R.; Valle, L.; Alexandrova, L.; Likhatchev, D. *J. Molec. Struct. (Theochem)* **1999**, *463*, 231–235; (d) Likhatchev, D.; Granados-Focil, S.; Gaviño, R.; Alexandrova, L. *High. Perform. Polym.* **1999**, *11*, 405–415.
- (a) Hartford, S. L.; Subramanian, S.; Parker, J. A. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1978**, *16*, 137–153; (b) Otsu, T.; Yang, J.-Z. *Polym. Int.* **1991**, *25*, 245–251; (c) Watanabe, H.; Matsumoto, A.; Otsu, T. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 2073–2083; (d) Solanki, A.; Choudhary, V.; Varma, I. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84*, 2277–2282.
- (a) Solanki, A.; Choudhary, V.; Varma, K. *Polym. Int.* **2002**, *51*, 493–501; (b) Galanty, A. V. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1981**, *19*, 2243–2253; (c) Dinand, E.; Zloh, M.; Brocchini, S. *Aust. J. Chem.* **2002**, *55*, 467–474.
- (a) Pozharskii, A. F.; Yurchuk, G. G.; Gervits, L. L. *Chem. Heterocyc. Compd.* **1979**, *15*, 342–345; (b) Mikiciuk-Olasik, E.; Kotelko, B. *Pol. J. Chem.* **1985**, *58*, 585–589; (c) Al-Khathlan, H.; Zimmer, H. J. *Heterocycl. Chem.* **1988**, *25*, 1047–1048.
- (a) Woodgate, P. D.; Herbert, J. M.; Denny, W. A. *Magn. Reson. Chem.* **1988**, *26*, 191–196; (b) Llamas-Sainz, A. L.; Foces-Foces, C.; Sanz, D.; Claramunt, R. M.; Dotor, J.; Elguero, J.; Catalan, J.; del Valle, J. C. *J. Chem. Soc.; Perkin Trans. 2* **1995**, 1389–1398.
- Sorrell, T. N. *Organic Chemistry*, 2nd ed.; University Science Book: Sausalito, California, USA, 2006.
- Dewick, P. M. *Essentials of Organic Chemistry. For Students of Pharmacy, Medicinal Chemistry and Biological Chemistry*; Wiley and Sons, Ltd.; University of Nottingham: UK, 2006.
- (a) Catalan, J.; del Valle, J. C.; Claramunt, R. M.; Sanz, D.; Dotor, J. *J. Lumin.* **1996**, *68*, 165–170; (b) Chou, C.-C.; Liu, H.-j.; Chao, L. H.-C. *Chem. Commun.* **2009**, 6382–6384; (c) Varsha, G.; Arun, V.; Robinson, P. P.; Sebastian, M.; Varghese, D.; Leeju, P.; Jayachandran, V. P.; Yusuff, K. M. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2174–2177.
- Pozharskii, A. F.; Kashparov, I. S.; Holls, P. J.; Zaletov, V. G. *Khim. Geterotsikl.* **1971**, *4*, 543–552.
- (a) Schwab, T.; Lüsse, B.; Furno, M.; Gather, M. C.; Leo, K. *Organic Light-emitting Diodes (OLEDs), Handbook of Organic Materials for Optical and (Opto) electronic Devices*, 2013; pp 508–534; (b) Mukherjee, S.; Thilagar, P. *Dye Pigments* **2014**, *110*, 2–27.
- Thiery, S.; Declairieux, C.; Tondelier, D.; Seo, G.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Me-tivier, R.; Rault-Berthelot; Poriel, C. *Tetrahedron* **2014**, 6337–6351.
- Lehnhardt, M.; Riedl, T.; Scherf, U.; Rabe, T.; Kowalsky, W. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 1346–1351.
- (a) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008** published online, 10.1007/s00214-007-0310-x; (b) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305; (c) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *113*, 6378–6396; (d) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, J. E., Jr.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09 Revision D.01*; Gaussian: Wallingford CT, 2013.



Defillo & Associates, Inc.

VÍA E-MAIL SOLAMENTE

norma.garcia@ipicyt.edu.mx

Junio 21, 2016

Señorita Norma Garcia
IPICYT
Camino a la Presa San Jose 2055
San Luis Potosí, SLP 78216
México

Nuestro Ref.: 1009.033
Vuestra Ref.: White Light

Re: Aplicación de patente en USA No. 15/188,142
Aplicación de: IPICYT y UNAM
Titulo: WHITE LIGHT EMITTING MATERIALS AND METHOD OF
PREPARATION AND USES THEREOF

Estimada Norma:

Siguiendo sus instrucciones, hemos presentado en el día de hoy la aplicación identificada más arriba. Adjunto estamos enviando una copia del recibo emitido por el USPTO sobre la presentación de la aplicación conjuntamente con una copia de todos los papeles enviados al USPTO.

La aplicación ha recibido el numero 15/188,142.

Si usted tiene cualquier pregunta o comentarios, por favor comuníquese con nosotros. Muchas gracias por permitirnos ayudarlos.

Sinceramente,

Evelyn A Defillo

Evelyn A. Defillo
Agente Registrado de Patentes

EAD/
Adjuntos- via e-mail solamente

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	26126956
Application Number:	15188142
International Application Number:	
Confirmation Number:	6299
Title of Invention:	WHITE LIGHT EMITTING MATERIAL AND METHOD OF PREPARATION AND USES THEREOF
First Named Inventor/Applicant Name:	Alejandro Ricardo FEMAT FLORES
Customer Number:	58152
Filer:	Evelyn Altagracia DeFillo
Filer Authorized By:	
Attorney Docket Number:	1009.033
Receipt Date:	21-JUN-2016
Filing Date:	
Time Stamp:	14:09:18
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	Credit Card
Payment was successfully received in RAM	\$730
RAM confirmation Number	1742
Deposit Account	
Authorized User	

The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows:

File Listing:					
Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Transmittal of New Application	1009_033_trm_non_provisional_06_21_16.pdf	39746 3fb95ba97d13c58063be1ec319499d759512881b	no	2
Warnings:					
Information:					
2	Application Data Sheet	1009_033_data_sheet_06_21_16.pdf	1824181 21221941cd194491bc18bb10c393554d89e894db	no	10
Warnings:					
Information:					
3	Power of Attorney	1009_033_power_06_21_16.pdf	3040880 afa32bf7e538bc2d63da1f2412986899f14ffaca	no	3
Warnings:					
Information:					
4	Oath or Declaration filed	1009_033_declaration_femat_06_21_16.pdf	6258334 7266e8eec53675cbf77b9726b501403d48c187af	no	2
Warnings:					
Information:					
5	Oath or Declaration filed	1009_033_declaration_jara_06_21_16.pdf	6256324 f40f0959cd8601ca9d53e7a55f929778d2cb507c	no	2
Warnings:					
Information:					
6	Oath or Declaration filed	1009_033_declaration_alexandrova_06_21_16.pdf	6181901 ff10c5d75c7020e3060def93483de1cf8a1aa67	no	2
Warnings:					
Information:					
7	Oath or Declaration filed	1009_033_declaration_fernandez_06_21_16.pdf	6211045 036fd3072e5171f289061950509e3429172d2af7	no	2
Warnings:					
Information:					

8	Oath or Declaration filed	1009_033_declaration_santana_06_21_16.pdf	6262879 1f4aa341fd9cd64ca6148b12740cdfca01b4310b	no	2
Warnings:					
Information:					
9		1009_033_application_06_21_16.pdf	148184 889fe2abc66810dc487c4393bf7f182ba0383f24	yes	18
	Multipart Description/PDF files in .zip description				
	Document Description		Start	End	
	Specification		1	15	
	Claims		16	17	
	Abstract		18	18	
Warnings:					
Information:					
10	Drawings-only black and white line drawings	1009_033_drawings_06_21_16.pdf	258514 91eb7ba87d588adfe710064b0cb23a0c3f604b0a	no	3
Warnings:					
Information:					
11	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	34928 176fca7540a596683d84f1e251e224650be35bd3	no	2
Warnings:					
Information:					
Total Files Size (in bytes):			36516916		

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

Please wait...

If this message is not eventually replaced by the proper contents of the document, your PDF viewer may not be able to display this type of document.

You can upgrade to the latest version of Adobe Reader for Windows®, Mac, or Linux® by visiting http://www.adobe.com/go/reader_download.

For more assistance with Adobe Reader visit <http://www.adobe.com/go/acrreader>.

Windows is either a registered trademark or a trademark of Microsoft Corporation in the United States and/or other countries. Mac is a trademark of Apple Inc., registered in the United States and other countries. Linux is the registered trademark of Linus Torvalds in the U.S. and other countries.