IMPI
INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

(11) **MX 2016008396 A**

(12) **SOLICITUD de PATENTE**

(43) Fecha de publicación: **16/01/2017**

(22) Fecha de presentación: **23/06/2016**

(21) Número de solicitud: **2016008396**

(51) Int. Cl: ***C07D487/06*** *(2006.01)*
C08F220/14 *(2006.01)*
C09K 11/06 (2006.01)

(30) Prioridad(es): **23/06/2015 US 62/183,325**

(71) Solicidante:
INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.
Camino a la Presa San José No 2055 78216 San Luis Potosí San Luís Potosí MX

(72) Inventor(es):
DAVID RIOS JARA
Av. Periferico Sur 3915 Edif. Leo 204 COYOACAN Distrito Federal 04700 MX
Larissa ALEXANDROVA
Cesar Augusto FERNANDEZ GIJON
Guillermo SANTANA RODRIGUEZ
Alejandro Ricardo FEMAT FLORES

(74) Representante:
NORMA ISABEL GARCIA CALDERON
Camino a la Presa San Jose 2055 SAN LUIS POTOSI San Luís Potosí 78216 MX

(54) Título: **MATERIALES EMISORES DE LUZ BLANCA Y METODO DE PREPARACION Y USOS DE LOS MISMOS.**

(54) Title: **WHITE LIGHT EMITTING MATERIAL AND METHOD OF PREPARATION AND USES THEREOF.**

(57) Resumen

La presente invención se relaciona con nuevos derivados de perimidina sintetizados por medio de condensación directa entre naftalen-1, 8-diamina y anhídridos itacónicos o citracónicos a baja temperatura. La molécula blanco itacoperinona (IP) formada por doble vía de ciclación doble a baja temperatura tiene propiedades de fluorescencia emitiendo luz blanca de forma intensa. Además, el 9-metilen-8H-pirrolo[1,2-a]perimidin-10(9H)-on a es copolimerizable con diverso tipos de mónomeros orgánicos por medio del mecanismo de radicales libres manteniendo su habilidad de emitir luz blanca aún dentro de una película polimérica.

(57) Abstract

The instant invention is related with new perimidine derivatives synthesized via direct condensation between naphthalene-1,8-diamine and itaconic or citraconic anhydrides at low temperature. The targeting itaco-perinone (IP) molecule formed via double low temperature cyclization has fluorescence properties emitting white light intensively. Besides, 9-methylene-8H-pyrrolo[1,2-a]perimidin-10(9H)-one is copolymerizable with several kind of organic monomer compounds via free radical mechanism maintaining the ability to emit white light even within the polymer film.

MATERIALES EMISORES DE LUZ BLANCA Y MÉTODO DE PREPARACIÓN Y USOS DE LOS MISMOS.

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención pertenece al área química, específicamente al área de compuestos orgánicos luminiscentes.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Las pirroloperimidinas o perinonas son compuestos heterocíclicos fusionados y generalmente conocidos como base de diversos tintes y pigmentos recomendados para una amplia variedad de plásticos industriales y fibras naturales y sintéticas. (por ej. JP 2014214244 A, JP 2013203931 A, ; JP 2012172070 A, US 20120157586 A1, WO 2008092771 A1). Debido a las estructuras altamente conjugadas, estos compuestos tienen una resistencia excelente al calor y a la luz y mantienen el brillo del color aun bajo procesamiento plástico o exposición al sol de largo plazo. Algunos de ellos, excepto por el color brillante muestran fotoluminiscencia en rangos de longitud de onda cortos. (por ej. US 2014345195 A1)

La gran mayoría de los métodos reportados para la síntesis de las perinonas se basa en la condensación de naftaleno - 1,8- diamina (

NDA) con ácidos carboxílicos o los anhídridos correspondientes por reflujo en solventes con alto punto de ebullición o en medios ácidos agresivos (por ej. US 5,530,130, US 5,466,805, EP 828,986, US 5,830,931, EP 1,245,645). La reacción procede por doble ciclación a través de monoacil intermedio 1 y la formación de - H perimidina 2 - sustituido como el producto más probable de la primera etapa de ciclación.

El interés que ha surgido sobre las estructuras perimidina -como en los últimos años debido a sus posibles actividades biológicas. Diversas perimidinas 1- y 2- sustituídas han sido propuestos como agentes anti - hongos , anti- úlcera y anti- tumorales. (e.g. Pozharskii A.F.; Dal'nikovskaya V.V. Russ. Chem. Rev. 1981, 50(9), 816-35; Rewcastle G.W. in Comprehensive Heterocyclic Chemistry Chemistry III; Claramunt R.M., Dotor J.; Elguero J. An. Quim. 1995, 91, 151-183.)

Ahora bien, diversos documentos describen compuestos de tintura fluorescente, pero no relacionados con la estructura de los compuestos de la presente invención. Por ejemplo, el documento WO2011054731A1 se refiere a tintes fluorescentes con un dominio POSS covalentemente unido a un dominio cromóforo orgánico. El documento EP1765268 A1, se refiere a compuestos perilenos fluorescentes útiles para el tratamientos capilares. Otros compuestos fluorescentes para tintes de cabello son descritos en US 7662308 B2. Hasta donde conocemos, no se han descritos

compuestos de perinona con estructuras similares como moléculas emisoras de luz blancas en un espectro de luz amplio.

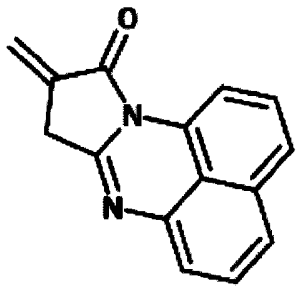
Las 2 - perimidinas sustituidas se forman por condensación de NDA no sólo con ácidos y sus derivados (anhídridos, cloruros de acilo), pero con otros compuestos que contienen grupo carbonilo como aldehídos o cetonas. (Pozharskii A.F.; Dal'nikovskaya V.V. Russ. Chem. Rev. 1981, 50(9), 816-35; Undheim K., Benneche T., in Comprehensive Heterocyclic Chemistry II; Katritzky A.R., Rees C.W., Scriven E.F.V., Eds.; Pergamon: Oxford, 1996, v. 6, pp.93-231; Claramunt R.M., Dotor J.; Elguero J. An. Quim. 1995, 91, 151-183)

La reacción de cierre de anillo con anhídridos se considera como la mejor ruta sintética debido a varias razones : en primer lugar este método permite la formación del producto directamente en un solo paso , en contraste con la reacción con aldehídos o cetonas y en segundo lugar como resultado el mayor rendimiento y producto menos contaminado en comparación con las reacciones con ácidos carboxílicos y cloruros de acilo, correspondientemente . Sin embargo, con frecuencia reflujo en anhídridos acético o trifluoroacético durante varias horas se necesita para la ciclación. Recientemente, la síntesis asistida por microondas ha sido desarrollada, la cual permite aumentar el tiempo de reacción y aumentar simultáneamente los productos con ácidos alifáticos y aromáticos utilizando un horno de alto poder (900W)

(Mobinikhaledi A.; Amrollahi M.A.; Foroughifar N.; Jirandehi H. F. Asian J. Chem. 2005, 17(4), 2411-2414).

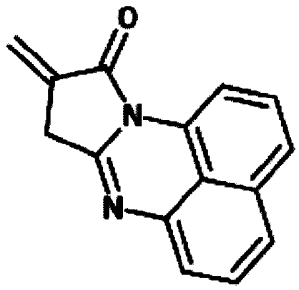
BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCIÓN

La presente invención se relaciona con un compuesto de perinona luminiscente de fórmula



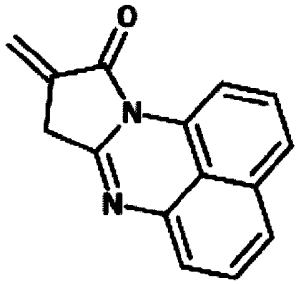
que comprende los siguientes parámetros espectroscópicos: : 1H NMR (500 MHz, CDCl3, δ ppm): 3.55 (t, J = 2.5 Hz, 2H)(8), 5.70 (t, J = 2.3 Hz, 1H)(9a), 6.39 (t, J = 2.7 Hz, 1H)(9a), 7.04 (dd, J = 7.1, 1.1 Hz, 1H)(6), 7.32 (td, J = 8.1, 2.3 Hz, 2H)(2 and 5), 7.36 (dd, J = 8.3, 1.0 Hz, 1H)(4), 7.44 (dd, J = 8.3, 0.6 Hz, 1H)(3),8.31 (dd, J = 7.7, 0.8 Hz, 1H)(1). 13C NMR (126 MHz, CDCl3 δ, ppm): 166.09 (quart)(10), 153.53 (quart)(7a), 139.43 (quart)(6a), 134.17 (quart)(3a), 133.06 (quart)(9), 131.80 (quart)(11a), 128.07 (tert)(5), 127.26 (tert)(2), 123.91 (tert)(3), 123.56 (tert)(4), 120.87 (sec)(9a), 119.84 (quart)(3a'), 118.79 (tert)(6), 109.77 (tert)(1), 31.15 (sec)(8); MS (DART) m/z = 234, en donde el compuesto es preferiblemente 9-metilen-8H-pirrolo[1,2-a]perimidin-10(9H)-ona.

En una modalidad adicional, la invención se relaciona con un material luminiscente blanco que comprende un compuesto de fórmula



y un monómero orgánico, en donde el compuesto es 9-metilen-8H-pirrolo[1,2-a]perimidin-10(9H)-ona, y el monómero orgánico comprende estireno, vinilo, acrilato y/o metacrilato. En una modalidad más preferida, dicho 9-metilen-8H-pirrolo[1,2-a]perimidin-10(9H)-ona y dicho estireno, vinill, acrilato y/o metacrilato conforman un polímero luminiscente.

Es una modalidad adicional de la invención, un proceso para preparar un compuesto de fórmula



Que comprende los pasos de reaccionar naftalen-1,8-diamina (NDA) con ácido itacónico y anhídrido citracónico. Dicho procesos comprende además reaccionar el ácido itacónico y el anhídrido

citracónico con compuestos polares que comprenden tetrahidrofurano, cloroformo, etilenacético, N-metil-2-pirrolidona y dimetilformamida, en donde la mezcla es filtrada y posteriormente precipitada. En un paso adicional, el precipitado reacciona posteriormente con solventes orgánicos, en donde dichos solventes orgánicos son tetrahidrofurano, anhídrido acético y acetato de sodio.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

FIGURA 1. Esquema de reacción de la condensación de NDA con IA y CA en diferentes solventes. Toda la producción fue determinada en productos aislados.

FIGURA 2. Esquema de reacción de ciclodeshidratación de IPm-2 y CPm-2 a la perinona correspondiente.

FIGURA 3. Esquema de la tendencia exponencial para integrar fotoluminiscencia (PL) intensidad de la película de poli(MMA-co-IP), conteniendo 3 moles % de 9-metilen-8H-pirrolo[1,2-a]perimidin-10(9H)-ona, con respecto al poder del laser. Las subfiguras (a) muestran el espectro PL completo y (b) el punto de emisión intensa del copolímero.

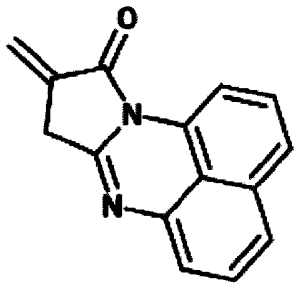
DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con la ciclización entre anhídridos ácidos y diaminas aromáticas, tales como o-fenilen diamina y NDA,

resultando en la síntesis de pironas y perinonas fusionadas respectivamente a temperatura ambiente. (Vargas Alfredo N.; Likhatchev D.; Barrientes Ramirez S.; Revilla Vazquez J.; Cedillo Valverde G.; Alexandrova L. Polymer. 2008, 49, 3654-62). Se ha visto que la ruta de perinonas fue particularmente efectiva con productos de alto rendimiento. Así, utilizando anhídridos maleico, succínico, cis-1,2,3,6-tetrahidroftálico y 1,2-ciclohexandicarboxílico, se obtuvieron las perinonas correspondientes (MP, SP, THPP y HHPP). Sin embargo, solo las citracoperinonas (CPs), dos formas isoméricas, fueron formadas a partir del anhídrido itaconico (IA) dado el rápido rearreglo itaco-citraco bajo las condiciones de ciclización utilizadas, así no se ha podido obtener una itaco-perinona (IP) hasta el momento. La reactividad de las perinonas en las copolimerizaciones depende fuertemente de la posición del do ble enlace y una THPP menos conjugada fue más fácil de incorporar en la cadena polimérica que las MP y CPs más conjugadas. Entonces, se puede asumir que la 9-metilen-8H-pirrolo[1,2-a]perimidin-10(9H)-ona (de la presente invención) con el doble enlace carbono-carbono localizado afuera del anillo de cinco miembros sería mucho más activa en la polimerización de adición como ha sido demostrado para varios derivados itacónicos en comparación a aquellos maleicos. Por otro lado, dado que la isomerización itaco-citraco ocurre a temperaturas significativamente arriba de los 50°C, la 9-metilen-8H-pirrolo[1,2-

a]perimidin-10(9H)-ona no podría ser obtenida utilizando métodos de alta temperatura. ((a) Hartford S.L.; Subramanian S.; Parker J.A. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.1978, 16, 137-53; (b) Otsu T.; Yang J-Z. Polym. Int. 1991, 25, 245-15; (c) Watanabe H.; Matsumoto A.; Otsu T. J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 1994, 32, 2073-83; (d) Solanki A.; Choudhary V.; Varma I.K. J. Appl. Polym. Sci. 2002, 84, 2277-82. (e) Solanki A.; Chouldhary V.; Varma K. Polym. Int. 2002, 51, 493-501; (f) Galanty A.V. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1981, 19, 2243-53; (g) Dinand. E.; Zloh M.; Brocchini S. Aust. J. Chem. 2002, 55(6-7), 467-74.)

Por lo tanto, la presente invención está relacionada con la síntesis novedosa de un compuesto de formula



preferiblemente 9-metilen-8H-pirrolo[1,2-a]perimidin-10(9H)-ona (IP), con diversos compuestos orgánicos, pero no limitados a anhídrido trifluoroacetico, cloruro de tionilo, ácido polifosfórmico, pentoxido fosfórico, cloruro de fosforilo, N,N-diciclohexilcarbodiimida, en las ciclizaciones y la formación de esqueletos de perimidina. Dicho método de síntesis permite la producción de un compuesto con un espectro de

emisión de lpngitud de onda amplia (casi todo el espectro visible), así produciendo un compuesto con luminiscencia blanca útil para múltples aplicaciones. Cabe hacer mención que la 9-metilen-8H-pirrolo[1,2-a]perimidin-10(9H)-ona no ha sido obtenida hasta ahora.

En publicaciones previas, la mayoría de las perinonas fueron obtenidas por medio de un método de un solo paso y los compuestos intermediaries no fueron totalmente caracterizados, ya que se obtenía una mezcla de intermediaries o productos finales. Sin embargo, de acuerdo a la literatura, se proponía una formación de intermediaries monoacilados como productos principals de las reacciones entre el NDA y los anhídridos tomados en cantidades equimolares antes de añadir un agente deshidratante. Como se ha mencionado, se requirieron las temperaturas elevados y/o las condiciones ácidas para la síntesis de perimidinas. Así, la reacción entre NDA y el dehidratante fuerte anhídrido trifluoroacético result en la formacion de 2-trifluorometilperimidina a baja temperature cuando se utilizaba un exceso de 10 veces del anhídrido. Si la misma reacción era llevada a cabo en cantidades equimolares de los reactivos, se obtenia el compuesto monoacíl correspondiente.

Dada la dificultad para obtener compuestos de perinona puros con propiedades emisoras de luz excelentes, la presente invención propone

condiciones para la sintesis de 9-metilen-8H-pirrolo[1,2-a]perimidin-10(9H)-ona mediante reacciones y condiciones novedosas de NDA con ácido itacónico y su isómero, anhídrido citracónico (CA). Dichos resultados se describen en la figura 1.

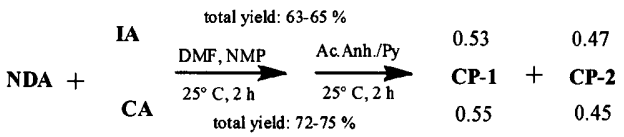
Ya se ha demostrado que la condensación de NDA con ácido itacónico en presencia de una mezcla de deshidratación de anhídrido acético / piridina resultó en dos formas isoméricas de citraco-perinona, CP-1 y CP-2, pero no en la 9-metilen-8H-pirrolo[1,2-a]perimidin-10(9H)-ona deseada. (Vargas Alfredo N.; Likhatchev D.; Barrientes Ramirez S.; Revilla Vazquez J.; Cedillo Valverde G.; Alexandrova L. Polymer. 2008, 49, 3654-62). Por lo tanto, cabe remarcar que únicamente bajo condiciones muy específicas, se puede obtener la 9-metilen-8H-pirrolo[1,2-a]perimidin-10(9H)-ona en forma exclusiva y con las propiedades de luminiscencia deseadas. Analizando las reacciones paso a paso encontramos que la estructura de permidina es formada a niveles cuantificables en solventes de baja polaridad o bajo condiciones de interfase (cloroformo-agua) con los anhídridos IA y CA sin calentar o sin agente deshidratante. Las perimidinas precipitadas a partir de la mezcla de reacción son polvos amarillo pálido (IPm) o rojizo (CPm) en un rango de temeraturas que van de -70°C a 25°C; no se aislaron derivados monoacilados a -70°C. Ambos compuestos son pobremente solubles aún en compuestos orgánicos tales como dimetilformamida (DMF), N-metil-2-pirrolidona (NMP) y

dimetilsulfóxido (DMSO). Los espectros NMR ^{1}H y ^{13}C del producto de la condensación con IA fueron simples y se asemejan a H-perimidinas 2-sustituídas con los protones H4 y H9 característicamente movidos. Como consecuencia del tautomerismo degenerado de los carbonos aromáticos y los protones en posiciones 4 y 9, los 5 y 8, 6 y 7 se hicieron equivalentes. Así, basados en los datos de NMR junto con los resultados de análisis de masa y espectro infrarrojo, el producto fue identificado como perimidina 2-acido acrílico (IPm-2) y fue el único producto de reacción. La condensación de la CA isomérica bajo las mismas condiciones dio como resultado dos perimidinas que diferían en la posición del grupo metilo tanto en el carbono 1' (CPm-1) o el carbono 2' (CPm-2), similar al isomerismo de la perinona (CP-1 y CP-2) previamente reportadas. Los isómeros fueron formados casi en proporción igual a temperatura ambiente, el radio molar CPm-1:CPm-2 = 0.57:0.43, independientemente del solvente, pero la cantidad del isómero CPm-1 aumentó conforme aumentaba la temperatura. Por ejemplo, la reacción a 0°C soportó una mezcla con un radio molar CPm-1:CPm-2 = 0.73:0.27, mientras que a -70°C la fracción molar de CPm-1 prácticamente alcanzó el 90%. Tal dependencia de temperatura sugería que el isómero CPm-1 es un producto cinéticamente favorable y que CPm-2 es termodinámicamente favorable.

Cuando la misma reacción entre NDA y los anhídridos, tanto IA y CA, se llevó a cabo con los compuestos polares NMP o DMF, se obtuvieron dos heterociclos fusionados a partir de la primera ciclación (perimidina) y la ciclación secundaria (perinona) en rendimientos bastante similares. Las perimidinas fueron separadas por filtración simple a partir de la mezcla de reacción; y las perinonas fueron aisladas por la precipitación de un líquido madre rojo oscuro en agua fría. Solo se obtuvieron formas citraco a partir de IA, lo cual significa que la polaridad del solvente es aún un factor más importante que la basicidad amino de la isomerización itaco-citraco como generalmente se asumía. Es relevante señalar que solo una forma isomérica de cada producto, a saber CPm-2 y Cp-1, se obtuvieron bajo estas condiciones con rendimientos ligeramente superiores para CA que para IA. Esto coincide con la conclusión de una estabilidad termodinámica mayor del isómero CPm-2, mientras que CPm-1 que es menos estable prosigue a una deshidratación posterior produciendo la CP-1 perinona. Cabe hacer mención que la ciclación de CPm-1 a CP-1 tomó lugar incluso en estado sólido durante el almacenamiento del producto, pero el proceso fue mucho más lento. Así, la ciclodeshidratación secundaria procedió parcialmente en solventes polares a temperatura ambiente sin ningún agente deshidratante. Sin embargo el compuesto de la presente invención, 9-metilen-8H-pirrolo[1,2-a]perimidin-10(9H)-ona, no se pudo obtener bajo

estas condiciones por la rápida isomerización itaco-citraco que ocurría aún antes del primer paso de ciclación.

Estos datos coinciden con los resultados obtenidos cuando la ciclación de perinonas es llevada a cabo en presencia de una mezcla de deshidratación de anhídrido acético/piridina en una sola etapa sin aislar intermediarios como se muestra a continuación.



Ambos CP-1 y CP-2 se obtuvieron en cantidades iguales con solo un pequeño exceso de isómero CP-1. La mezcla de deshidratación fue utilizada principalmente para la ciclodeshidratación del compuesto CPm-2 más estable.

Para caracterizar el mecanismo de reacción a profundidad, las etapas elementales de algunas de las transformaciones mencionadas han sido estudiadas utilizando herramientas de química cuántica, para evaluar la influencia de los sustituyentes metilo y metilen en el anhidro en las reacciones de ciclación. Se estudiaron las vías de reacción para el aminoácido, como el primer intermediario en la reacción entre la diamina y el anhídrido, para las perimidinas correspondientes para el anhídrido maleico no sustituido (MA), y las CA e IA sustituidas. El ataque

del átomo de nitrógeno del grupo amino libre en el carbono del carbonilo, es el paso que determina la velocidad de la ciclación. Los cálculos mostraron que la energía libre de activación de Gibbs para la formación de CPm-1 es de 3.0 kcal/mol más baja comparada a aquella para la formación de perimidina maleica no sustituida. La diferencia en las energías de activación entre estos compuestos muy similares se relaciona con la mayor estabilidad del intermediario aminoácido no sustituido dado el enlace de hidrógeno fuerte entre el carbonilamida y el grupo hidroxilo. Tal conformación no puede ser adoptada por el intermediario sustituido con metilo debido al impedimento estérico causado por el grupo metilo. Como resultado, la ciclación del aminoácido producido a partir de CA debería ocurrir más fácilmente.

La reacción de ciclodeshidratación de CPm-1 y CPm-2 lleva a los compuestos correspondientes metil-10H-pirrol[1,2-a]perimidin-10-onas, CP-1 y CP-2. Una vez más se obtuvo una formación de CP-1 por la influencia del grupo metilo la estabilidad térmica de CP-1 es 2.7 kcal/mol menor en la energía libre de Gibbs comparado a la estabilidad termodinámica de CP-2. Esta diferencia puede ser explicada por la repulsión entre el átomo de nitrógeno de la pirimidina y el grupo metilo en la TS-CP-1 que facilita el cerrado del anillo. No hay mucha asistencia para el cerrado del anillo en TS-CP-s resultante en un proceso de energía de activación mayor.

Síntesis de 9-metilen-8H-pirrol[1,2-a]perimidin-10(9H)-ona (IP)

De acuerdo a la invención, dado que IPm - 2 fue el único intermedio apropiado para la síntesis del compuesto 9 -metilen- 8H - pirrolo [1,2 - a] perimidin - 10 (9H) -ona la búsqueda se inició por las condiciones de su ciclación en las que el carbono-carbono π - enlace en el fragmento de anhídrido no se vería afectada . Los resultados se resumen en la figura 2. Primero, se trató de obtener el esqueleto 9-metilen-8H-pirrolo [1,2-a] perimidin-10 (9H) -ona usando la mezcla de deshidratación tradicional anhídrido acético / piridina en disolventes amídicos a diferencia del ácido itacónico, la itaco-perimidina fue muy estable y de acuerdo al análisis DSC no tuvo un rearreglo itaco-citrato al calentar como el ácido itacónico. La reacción se observó claramente bajo estas condiciones, el IPm-2 insoluble desapareció dando una solución homogénea rojo oscura. El producto fue aislado por filtración después de precipitación en agua fría con un alto rendimiento, pero no se pudo determinar su estructura. El espectro 1H NMR del producto crudo seco mostró señales ampliamente definidas, no se observaron resonancias de los protones metileno o metilo. El análisis de masa mostró picos para varios iones moleculares, uno de ellos correspondió a la masa de la perinona Se hicieron intentos para purificar por recristalización o por cromatografía de columna (silica), las cuales son técnicas aplicadas efectivamente para la purificación y separación de CPs, y fueron infructuosas. El

producto no formó cristales y la CP-2 fue aislada como resultado de la cromatografía pero en cantidades menores (menos del 10%).

En comparación, la ciclación de CPm-2, la forma isomérica de IPm-2, fue llevado a cabo con el mismo procedimiento. En forma similar, la solución homogénea rojo oscura fue obtenida y el producto fue separado por precipitación en agua. De acuerdo al análisis 1H NMR se identificó el compuesto CP-2 con alta pureza, no hubo señales adicionales, excepto de aquella de CP-2 en el espectro.

Así, aplicando otras condicione de ciclación utilizando cualquier agente deshidratante no resultó en un rearreglo CP, tales como, pero no limitados a una mezcla deshidratante de anhídrido acético/NaOAc en solventes orgánicos neutrales tales como, pero no limitados a THF, cloroformo, acetato de etilo, benceno, tolueno, etc., disminuyendo la basicidad y la polaridad del sistema de reacción. Dado que la capacidad deshidratante del anhídrido acético/NaOAc es menor, la temperatura se incrementó a 50°C debido a que a temperaturas menores la ciclación procedió muy lento mientras que a temperaturas mayores se incrementaba la posibilidad de la isomerización itaco-citraco. Así, se obtuvo un polvo naranja rojizo pálido después del tratamiento de reacción apropiado, el espectro 1H NMR del producto crudo seco contenía, excepto de resonancias aromáticas, dos señales intensas de protones metileno 5.70 y 6.39 ppm, que surgen

presumiblemente por la presencia del compuesto de la invención 9-metilen-8H-pirrol[1,2-a]perimidin-10(9H)-ona en cantidades importantes. Sin embargo, la purificación fue nuevamente problemática; después de la separación por columna solamente se aisló citraco-perinona en muy baja cantidad (~ 8 %), pero no su isómero itaco. Esto hace suponer que el compuesto de la invención 9-metilen-8H-pirrol[1,2-a]perimidin-10(9H)-ona no era lo suficientemente estable bajo las condiciones de la cromatografía y su purificación resultó ser muy difícil.

Por lo tanto, se disminuyó la temperatura de reacción para suprimir las reacciones secundarias y obtener más IP pura. En realidad, se obtuvo 9-metilen-8H-pirrol[1,2-a]perimidin-10(9H)-ona prácticamente pura como un polvo naranja a temperaturas de aproximadamente 0°C a 50°C después de al menos 2 horas; la producción de un 50% fue razonablemente buena pero no tan alta como los isómeros citraco utilizando mezclas de solventes tales como, pero no limitadas a anhídrido acético/piridina, anhídrido acético/NaOAc, anhídrido trifluoroacético, cloruro de tionilo, ácido polifosfórico, pentóxido de fósforo, cloruro de fosforilo o N,N-diciclohexilcarbodiimida. Cabe hacer mención, que la conversión de IPm-2 a CP-2, la cual era muy rápida y eficiente utilizando la mezcla anhídrido acético/pirimidina, casi no procedió a temperatura ambiente en presencia del agente deshidratante anhídrido acético/NaOAc. La reacción fue lenta aún a

45°C con menos del 50% de producción después de 12 horas. Por lo tanto el sustituto juega un papel muy importante en el mecanismo de ciclación. Así, se obtuvo el compuesto de la presente invención, el cual fue posteriormente caracterizado en cuanto sus propiedades de luminiscencia.

Propiedades de luminiscencia

Las perimidinas rara vez son luminiscentes por irradiación con luz UV, y se conocen pocos compuestos foto emisores basados en perimidinas a la fecha. Así, se estudió la absorción electrónica y las propiedades de emisión de las perimidinas sintetizadas. Típicamente el espectro electrónico del sistema de perimidina consiste de dos bandas anchas de absorción de alta intensidad con un máximo de aproximadamente 230 y 330 nm, las cuales están relacionadas a las transiciones electrónicas dentro del anillo de naftaleno y la transferencia del par de electrones del nitrógeno del orbital π del naftaleno, respectivamente. Frecuentemente, la tercera absorción de baja intensidad relacionada con el cambio-transferencia ente el anillo naftaleno (donador π) y el heterociclo (aceptor π) se manifiesta como un hombro a 400 nm (la mayoría de las perimidinas son de color amarillo brillante) pero su posición puede variar dependiendo de grupo 2-sustituyente. Dado que las CPms y la IPm fueron prácticamente insolubles en solventes orgánicos, sus características espectrales fueron estudiadas en DMSO,

pero aún en este solvente la solubilidad era muy limitada. El espectro UV-vis de IPm fue típico para el marco perimidina mostrando una absorción principal a 330 nm con un hombro de onda larga a 380 nm explicando su color amarillo pálido. Desafortunadamente, la banda de onda corta no pudo ser vista por la absorción del DMSO en esta región. En comparación al espectro electrónico de IPm, las bandas de absorción de CPm viraron al rojo; la absorción principal fue observada a 350 nm mientras que hubo una banda de mucho menor intensidad a 460 nm. Dicha diferencia en los espectros entre IPm y CPm puede ser explicada por la influencia del doble enlace carbono carbono en el fragmento anhidro del heterociclo. En las CPms, el doble enlace C=C entra en conjugación con el enlace C=N del heterociclo, mientras que el enlace C=C de IPm es separado por la distancia de dos enlaces σ-C-C del heterociclo.

El espectro de absorción UV-vis de CP también mostró dos bandas principales a 240 y 330 nm, características para el sistema perimidina, junto con una banda de onda larga a aproximadamente 370 nm. Sin embargo, esta absorción de onda larga es mucho más intensa que aquella observada típicamente en espectros de sistemas de perimidina. La intensidad de la última banda de absorción es comparable con la absorción a 330 nm, de tal forma que se sobrelapan la una a la otra resultando en una banda amplia desestructurada.

Ambos derivados itaco, IPm e IP (el compuesto de la presente invención), fluorescen aún cuando la intensidad de fluorescencia fue muy baja para IPM. Las CPms no mostraron ninguna luminiscencia notable, lo cual coincide con la observación para la CPs completamente ciclada. En contraste, la fluorescencia del compuesto de la presente invención, 9-metilen-8H-pirrol [1,2-a]perimidin-10(9H)-ona fue intensa con una producción cuántica de aproximadamente 0.2, el valor más alto de todas las perimidinas sintetizadas. El aspecto más importante es que la 9-metilen-8H-pirrol [1,2-a]perimidin-10(9H)-ona emite luz blanca con un máximo a 560 nm, lo cual significa que la emisión es amplia y cubre prácticamente la región visible en su totalidad desde 390 a 700 nm. Los resultados anteriores se ilustran en las subfiguras (a) y (b) de la figura 3.

Los materiales luminiscentes orgánicos se prefieren generalmente sobre sus contrapartes inorgánicos debido a su bajo costo, procesabilidad, flexibilidad, etc. Esto es el porqué han encontrado mayores aplicaciones en el campo de la luz artificial, sistemas de display y biomateriales fluorescentes. Las tendencias actuales en iluminación artificial han aumentado la demanda de materiales emisores de luz blanca orgánicos, porque en la mayoría de los casos, los diodos emisores de luz blanca están hechos por una combinación de compuestos individuales que emiten en el área del espectro, rojo, verde y azul. Aún cuando se

ha hecho un progreso considerable en este campo, el desarrollo de materiales emisores de luz blanca puramente orgánicos de estructura simple era una necesidad urgente. El compuesto de la presente invención 9-metilen-8H-pirrol [1,2-a]perimidin-10(9H)-ona resuelve dicha necesidad porque emite luminiscencia en prácticamente todo el espectro visible, siendo así un material emisor de luz blanca.

De acuerdo con la presente invención, se presenta un material orgánico luminiscente que comprende 9-metilen-8H-pirrol [1,2-a]perimidin-10(9H)-ona y un monómero orgánico seleccionado del grupo que comprende estireno, vinilo, acrilato y/o metacrilato que puede ser polimerizado por mecanismos iónicos o por radicales. La ventaja competitiva de dicho material es que emite luz blanca sin la necesidad de combinar compuestos emisores del área del espectro rojo, verde y azul. Así, la 9-metilen-8H-pirrol [1,2-a]perimidin-10(9H)-ona es una molécula muy prometedora desde este punto de vista, en virtud de que muy frecuentemente la generación de luz blanca está limitado al estado de solución, la 9-metilen-8H-pirrol [1,2-a]perimidin-10(9H)-ona fue copolimerizada con diversos monómeros orgánicos seleccionados, pero no limitados al grupo que comprende vinilo, acrilato y/o metacrilato que pueden ser polimerizados por mecanismos iónicos o por radicales.

Ejemplo1 Copolimerización de -9-metilen- 8H - pirrolo [1,2 - a] perimidin - 10 (9H) -ona con metacrilato de metilo (MMA) y estireno (St) .

Como ejemplo no limitativo, la 9-metilen-8H-pirrolo [1,2-a] perimidin-10 (9H) -ona puede ser fácilmente copolimerizada con estireno y / o metacrilato de metilo a través del mecanismo de radicales libres, o incluso incorporarse químicamente en los polímeros, manteniendo la capacidad de emitir luz blanca intensa. La Figura 3 muestra las características de fotoluminiscencia del copolímero de MMA con 9-metilen-8H-pirrolo [1,2-a] perimidin-10 (9H) -ona (3% en moles.); el espectro de emisión del copolímero y la imagen de la muestra emisora se dan como inserciones (a) y (b) correspondientemente. El espectro de emisión de poli (St-co-IP) fue muy similar. Además, la influencia de la potencia del láser en la intensidad de la luminiscencia de los copolímeros se ha investigado a temperatura ambiente. Los datos se presentan en la Figura 3 como un gráfico de la intensidad de la fotoluminiscencia integrada vs potencia de bombeo (A.U.). La potencia de bombeo se ha variado desde el 2mW hasta 20 mW con el paso de 2 mW. Es importante tener en cuenta que hay un aumento exponencial de la luminiscencia integrada como una función de la potencia del láser, lo que demuestra claramente una tendencia de ganacia óptica de este material.

En conclusión, la reacción entre NDA y IA asimétrica y CA dio lugar a una formación de las perimidinas 2-sustituidas en rendimientos cuantitativos a baja temperatura sin ningún agente deshidratante. La naturaleza del solvente y el grupo sustituyente tuvo un efecto importante en la estructura del producto. Asimismo, se obtuvo un método para la preparación del compuesto blanco de la presente invención 9-metilen-8H-pirrol [1,2-a]perimidin-10(9H)-ona. La molécula tiene características electrónicas específicas nuevas e inventivas diferentes a otras perimidinas, y de forma importante, resultó ser luminiscente con un espectro de emisión amplio que cubre toda la región de luz visible. Adicionalmente, la 9-metilen-8H-pirrol [1,2-a]perimidin-10(9H)-ona es fácilmente copolimerizable con monómeros orgánicos manteniendo su capacidad de emitir luz blanca de forma intensa.

Ejemplo 2. Síntesis de los compuestos de la invención

Procedimiento general

Los materiales de partida, reactivos y disolventes fueron suministrados por Aldrich. 1,8-diaminonaphtelene (NDA) se recristalizó en etanol, metacrilato de metilo (MMA) y estireno (St) se pasaron a través de una columna rellena con alúmina neutra. Todos los otros productos químicos se utilizaron tal como se recibieron. Los análisis térmicos se realizaron en

un Analizador termogravimétrico TA Instruments, Q5000IR Modelo, y un calorímetro diferencial de barrido, TA Instruments Modelo DSQC 2000 a una velocidad de calentamiento de 20 ° C / min. Los espectros UV-vis se registraron en un espectrofotómetro Varian Cary 400 UV-VIS. Los espectros de Fluorescencia en soluciones se registraron en un espectrómetro de fluorescencia Perkin-Elmer LS50B con rodamina 6G como estándar. Los espectros de fotoluminiscencia de las muestras de copolímero se obtuvieron utilizando un láser Kimmon Koha de He-Cd con λexit = 325 nm y potencia de salida se varió de 2 mW a 20 mW, a temperatura ambiente. La emisión de la muestra se centró en un espectrógrafo Acton SpectraPro 2500i y detectada por un tubo fotomultiplicador. Todos los espectros se corrigieron teniendo en cuenta la respuesta espectral del sistema. Los espectros infrarrojos se registraron en un Alpha-p ATR Bruker. Los protones y espectros de resonancia magnética nuclear de carbono (NMR) se obtuvieron usando un espectrómetro INOVA 500 MHz VARIANunity, y en un espectrómetro Bruker Avance III 400 MHz. Los espectros se adquirieron en $CDCl_3$ para perinona y DMSO-d6 para perimidines. El pico debido a $CHCl_3$ residual (7,26 ppm para ^1H y 77,23 ppm para ^{13}C) y el pico debido a DMSO-d6 residual (2,54 ppm para ^1H y 40,45 ppm para ^{13}C) se utilizaron como las referencias internas. Los valores constantes de acoplamiento (J) se dan en Hertz, y se definió la multiplicidad de la siguiente manera: a = ancho,

s = singlete, d = doblete, dd = doble de dobletes, ddd = doblete de dobletes de dobletes, dt = doblete de tripletes, T = triplete, td = triplete de dobletes, q = cuarteto, qd = cuarteto de dobletes y m = multiplete. Para asignaciones de picos detalladas DTO 90, Dpto 135 y los espectros 2D se llevaron a cabo (1H-1H COSY, HSQC, HMBC). Los espectros de masa MS se realizaron con un Jeol, AccuTOF JMS-T100LC con un IonSense Análisis directo en Tiempo Real (DART), y una trampa de iones Bruker Daltonics, Esquince 6000 LC-.

Síntesis de perimidinas 2 -H sustituidas

Las perimidinas se sintetizaron mediante condensación de NDA con el anhídrido correspondiente en cantidades equimolares . La mayoría de las reacciones se llevó a cabo a temperatura ambiente, pero varias condensaciones en $CHCl_3$ se realizaron a -78 ° C (acetona / hielo seco baño de enfriamiento) , -10 ° C (hielo / NaCl baño de enfriamiento) y 0 ° C. Los detalles se describen en los siguientes párrafos. Todas las estructuras sintetizadas se caracterizaron por RMN (^{1}H y ^{13}C) , FTIR , UV - VIS y espectroscopía de masa y análisis térmico . Los rendimientos se determinaron en los productos aislados.

*Itacoperimida (**IPm**, nombre IUPAC acido 3-(1H-perimidin-2-il)but-3-enoico)*

Se añadió anhídrido itacónico (1 g, 0,004 mol) a una solución de NDA (0.6328g, 0,004 mol) en 50 ml de cloroformo, THF o acetato de etilo y la mezcla de reacción se agitó durante 2 h. Un polvo de color amarillo pálido precipitado de la mezcla de reacción se separó por filtración, que se lavó con etanol (200 ml) en agitación continua durante otra hora con el fin de eliminar los residuos sin reaccionar, a continuación, se filtró de nuevo y se secó en vacío a un peso constante. Los rendimientos fueron 98% en $CHCl_3$ y 89% en THF, y EtAc a temperatura ambiente. Se obtuvo rendimiento ligeramente menor del 92% en $CHCl_3$ a 78 ° C; p.f. = 215 ° C; IR (ATR): 2100-3100 (puentes de hidrógeno), 1657 (C = O), 1548 (C-N) cm-1; 1H RMN (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 y 9), 6,97 (dd, J = 8,4, 0,9 Hz, 2H) (6 y 7), 7,08 (dd, J = 8,3, 7,4 Hz, 2H) (5 y 8); 13C RMN (101 MHz, DMSO, δ, ppm): 167,55 (cuarto) (3 '), 155.28 (cuarto) (2), 141.57 (3a y 9a) (cuarto), 136.31 (cuarto), 135.08 (cuarto) (6a), 128,20 (tert) (5 y 8), 126,91 (s) (2a '), 121,38 (cuarto) (9b), 118,10 (tert) (6 y 7), 107,34 (tert) (4 y 9), 37.13 (seg) (1 ');); MS (ESI +) m / z [M + H] + = 253.

Citracoperimidas (CPms, los nombres de la IUPAC (E) -2 - metil - 3- (1H - perimidin 2 – il) ácido acrílico (CPm- 1) y ácido (E) -3- (1H - perimidin - 2 - il) but- 2 - enoico (CPm- 2)

Estas perimidinas se obtuvieron de manera análoga pero usando anhídrido citracónico. A diferencia de IPm el producto era de color rojizo pálido. Los rendimientos totales fueron de 97% en $CHCl_3$ y 90% en THF, y EtAc; p.f. = 221,5 ° C; IR (ATR): 2200-3048 (puentes de hidrógeno), 1651 (C = O), 1587 (C-N) cm-1; 1H RMN (400 MHz, DMSO, δ, ppm) para la CPm-1: RMN 1H (300 MHz, DMSO, δ, ppm): 2,11 (s, 3H) (1a '), 6,01 (s, 1H) (2'), 6,42 (d, J = 7,2 Hz, 2H) (4 y 9), 7,02 (d, J = 8,3 Hz, 2H) (6 y 7), 7,12 (dd, J = 7,2 Hz, 2H) (5 y 8) y para la 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 y 9), 7,13 (dd, J = 8,4, 0,9 Hz, 2H) (6 y 7), 7,19 (dd, J = 8,3, 7,2 Hz, 2H) (5 y 8); 13C RMN (101 MHz, DMSO, δ, ppm) para la CPm-1: 165.14 (cuarto) (3 '), 154.76 (cuarto) (2), 145.45 (cuarto) (1'), 140.92 (cuarto) (3a y 9a), 134,87 (cuarto) (6a), 127,92 (tert) (5 y 8), 122,61 (tert) (2 '), 121,5 (cuarto) (9b), 118,07 (tert) (6 y 7), 107,35 (ter) (4 y 9), 21.98 (CH3) (1a ') y para la CPm-2: 166,93 (cuarto) (3'), 151.80 (cuarto) (2), 146.78 (cuarto) (2 '), 137.93 (cuarto) (3a y 9a), 134,94 (cuarto) (6a), 128,64 (tert) (5 y 8), 122,71 (tert) (1 '), 121,23 (cuarto) (9b), 119,91 (tert) (6 y 7), 107,55 (tert) (4 y 9), 24,26 (CH_3) (2a '); MS (ESI +) m / z [M + H] + = 253.

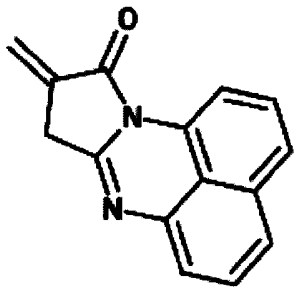
CPm-2

Este compuesto se obtuvo como un precipitado de color rojizo en la reacción de NDA con CA o IA usando el mismo procedimiento como se describe en la descripción dela invención pero en disolvente polar amídico , DMF o NMP. Análogamente el precipitado se lavó con etanol y se seca. Los rendimientos fueron 40 y 30 % para CA y IA , respectivamente. La precipitación en agua fría del líquido madre resultó en CP- 1 .

Síntesis del compuesto luminiscente 9 -metilen- 8H - pirrolo [1,2 - a] perimidin - 10 (9H) -ona (IP).

Se añadió IPm (1 g, 0,004 mol) a 35 ml de THF con acetato de sodio (0.278g , 0.001 mol) , a continuación se añadió anhídrido acético (5 ml , 0,053 mol) y la mezcla se agitó durante 2 h a temperatura ambiente. El IPm sin reaccionar se separó por filtración y el líquido madre se vertió en agua (200 ml) y se neutralizó con bicarbonato de sodio. El precipitado naranja se separó por filtración, se lavó con agua y se seca en vacío hasta peso constante. El rendimiento fue de 45 - 50 % ; m. p. ≈ 145 ° C (la endoterma se solapa con la exotermia de isomerización); IR (ATR) :): . . 1739 (C = O), 1663 (C = N) , 1583 (heteroc Syst) , 1403 (C -N) cm - 1 .

La fórmula general del compuesto es :



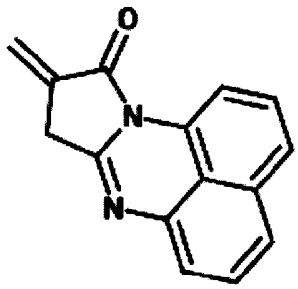
que comprende los siguientes parámetros espectroscópicos : 1H RMN (500 MHz , CDCl3 , ppm δ) : 3,55 (t, J = 2,5 Hz, 2H) (8) , 5,70 (t, J = 2,3 Hz, 1H) (9a) , 6.39 (t, J = 2,7 Hz, 1H) (9a) , 7,04 (dd, J = 7,1 , 1,1 Hz, 1H) (6) , 7,32 (td, J = 8,1 , 2,3 Hz, 2H) (2 y 5) , 7,36 (dd, J = 8,3 , 1,0 Hz, 1H) (4) , 7,44 (dd, J = 8,3 , 0,6 Hz, 1H) (3) , 8,31 (dd, J = 7,7 , 0,8 Hz, 1H) (1) . 13C RMN (126 MHz , CDCl3 δ , ppm) : 166,09 (cuarto) (10) , 153.53 (cuarto) (7a) , 139.43 (cuarto) (6a) , 134.17 (cuarto) (3a) , 133.06 (cuarto) (9) , 131.80 (cuarto) (11a) , 128,07 (tert) (5) , 127,26 (tert) (2) , 123,91 (tert) (3) , 123,56 (tert) (4) , 120,87 (seg) (9a) , 119,84 (cuarto) (3a ') , 118,79 (tert) (6) , 109,77 (tert) (1) , 31,15 (s) (8); MS (DART) m / z = 234 .

Dicho compuesto tiene propiedades de emisión de luminiscencia como se mencionó en la descripción .

Copolimerización de 9 -metilen- 8H - pirrolo [1,2 - a] perimidin - 10 (9H) - ona (IP) con metacrilato de metilo y / o estireno

El alimentador de monómero inicial contiene de 0,01 a 30 mol. % de IP se utilizó para la co-polimerización. Las polimerizaciones se llevaron a cabo en masa en atmósfera de N_2 usando AIBN (0,05 M) como iniciador de radicales a 80 ° C para MMA y 110 ° C para St. Se determinó la conversión de monómero por gravimetría. Las copolimerizaciones con MMA fueron detenidas después de 50 minutos por enfriamiento y se obtuvieron las conversiones de 32% (IP / MMA = 1/99) y 24% (IP / MMA = 3,2 / 96,8). Para la comparación, MMA puro se polimerizó con la conversión de 80% en 20 min bajo estas condiciones. Las copolimerizaciones con St fueron detenidas después de 30 minutos, que dio lugar a conversiones de 44% y 20% para IP / St = 1/99 e IP / St = 3/97 composiciones de alimentación de manera correspondiente. La homopolimerización de St produjo la conversión del 55% en 30 minutos usando estas condiciones. Por lo tanto la tendencia de disminuir la velocidad de polimerización con el aumento de la concentración de perinona, observadas para otras perinonas, también mantiene para IP. Con el fin de eliminar la IP sin reaccionar los copolímeros obtenidos se disolvieron en THF y luego se precipita en metanol. El procedimiento se repitió varias veces hasta que no se observaron bandas de absorción

relacionados con IP en el espectro UV-vis del metanol utilizado para la precipitación. Se evaluó la cantidad de la PI en los co-polímeros mediante la absorción a 380 nm en los espectros electrónicos. Por lo tanto, un material luminiscente blanco que comprende el compuesto luminiscente de perinona de fórmula

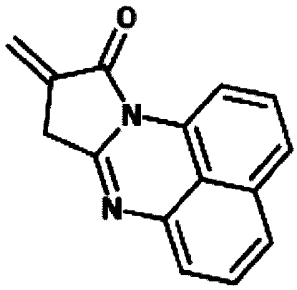


copolimerizado con un monómero orgánico.

NOVEDAD DE LA INVENCIÓN

REIVINDICACIONES

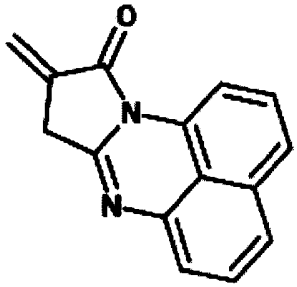
1.- Un compuesto luminiscente de perinona de fórmula



2.- El compuesto luminiscente de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque comprende los siguientes parámetros espectroscópicos: : ^{1}H 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): 166.09 (quart)(10), 153.53 (quart)(7a), 139.43 (quart)(6a), 134.17 (quart)(3a), 133.06 (quart)(9), 131.80 (quart)(11a), 128.07 (tert)(5), 127.26 (tert)(2), 123.91 (tert)(3), 123.56 (tert)(4), 120.87 (sec)(9a), 119.84 (quart)(3a'), 118.79 (tert)(6), 109.77 (tert)(1), 31.15 (sec)(8); MS (DART) m/z = 234.

3.- El compuesto luminiscente de conformidad con la reivindicación 1, el cual es 9-metilen-8H-pirrol[1,2-a]perimidin-10(9H)-ona.

4.- Un material luminiscente blanco, caracterizado porque comprende un compuesto de fórmula



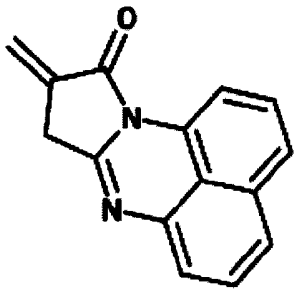
y un monómero orgánico.

5.- El material luminiscente blanco de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado además porque el compuesto es 9-metilen-8H-pirrol[1,2-a]perimidin-10(9H)-ona.

6.- El material luminiscente blanco de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado además porque el monómero orgánico comprende estireno, vinilo, acrilato y/o metacrilato.

7.- El material luminiscente blanco de conformidad con la reivindicación 5 o 6, caracterizado además porque dichos 9-metilen-8H-pirrol[1,2-a]perimidin-10(9H)-ona y dichos estireno, vinilo, acrilato y/metacrilato conforman un polímero luminiscente.

8.- Un proceso para preparar un compuesto de fórmula



caracterizado porque comprende los pasos de: hacer reaccionar naftalen-1,8-diamina con ácido itaconico y anhídrido citracónico.

9.- El proceso de conformidad con la reivindicación 8, caracterizado además porque comprende el paso adicional de hacer reaccionar el ácido itacónico y el anhídrido citracónico con compuestos polares.

10.- El proceso de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado además porque dichos compuestos polares comprenden tetrahidrofurano, cloroformo, acético de etileno, N-metil-2-pirrolidona y/o dimetilformamida.

11.- El proceso de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado además porque la mezcla de reacción es filtrada y posteriormente precipitada.

12.- El proceso de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado además porque la fracción precipitada reacciona posteriormente con solventes orgánicos.

13.- El proceso de conformidad con la reivindicación 12, caracterizado además porque dichos solventes orgánicos son tetrahidrofurano, anhídrido acético y/o acetato de sodio.

14.- El material luminiscente blanco de conformidad con las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado además porque es luminiscente en todo el espectro visible.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con nuevos derivados de perimidina sintetizados por medio de condensación directa entre naftalen-1,8-diamina y anhídridos itacónicos o citracónicos a baja temperatura. La molécula blanco itacoperinona (IP) formada por doble vía de ciclación doble a baja temperatura tiene propiedades de fluorescencia emitiendo luz blanca de forma intensa. Además, el 9-metilen-8H-pirrolo[1,2-a]perimidin-10(9H)-ona es copolimerizable con diversos tipos de monómeros orgánicos por medio del mecanismo de radicales libres manteniendo su habilidad de emitir luz blanca aún dentro de una película polimérica.

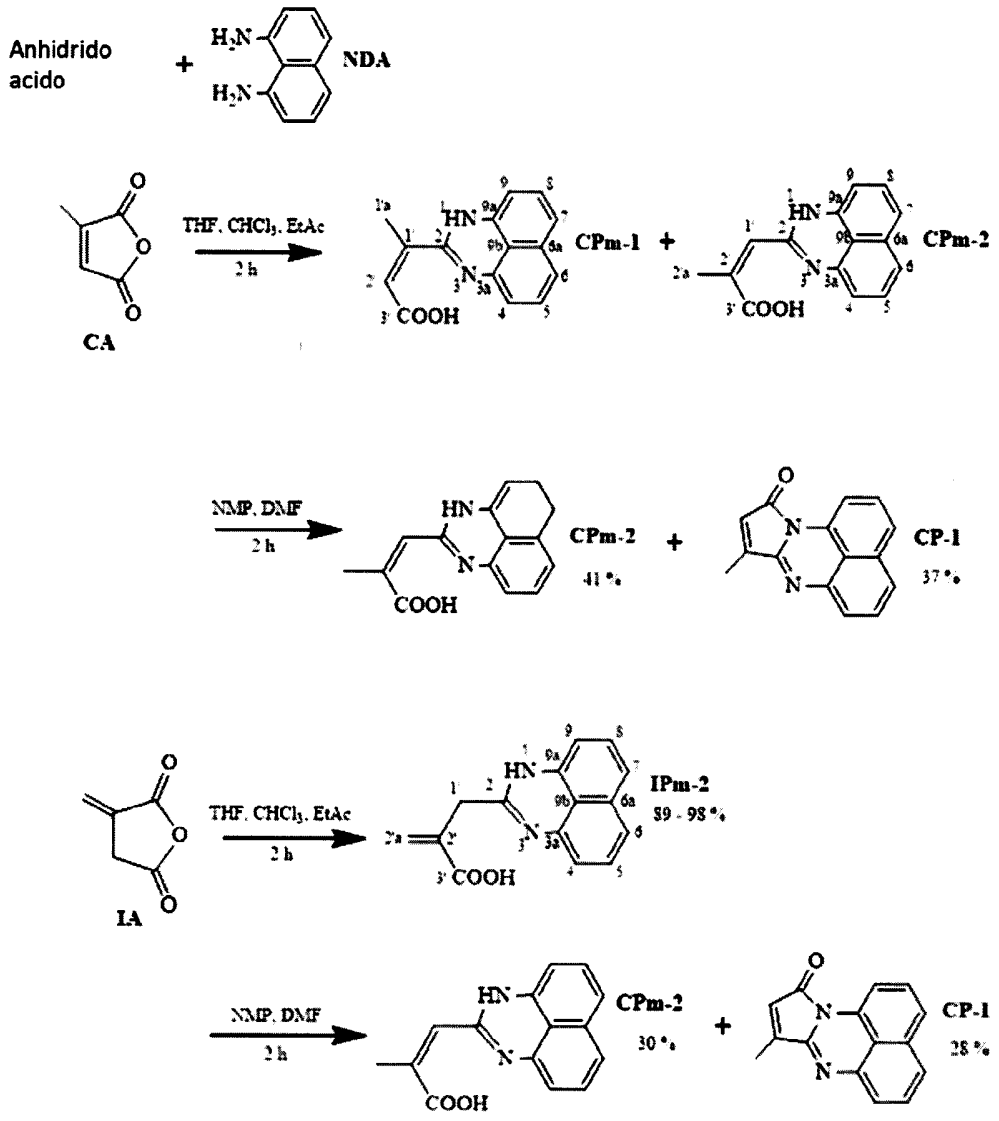

Anhidrido acido
NDA
CA
THF, CHCl3, EtAc
2 h
CPm-1
CPm-2
NMP, DMF
2 h
CPm-2
41 %
CP-1
37 %
IA
THF, CHCl3, EtAc
2 h
IPm-2
89 - 98 %
NMP, DMF
2 h
CPm-2
30 %
CP-1
28 %

FIGURA 1

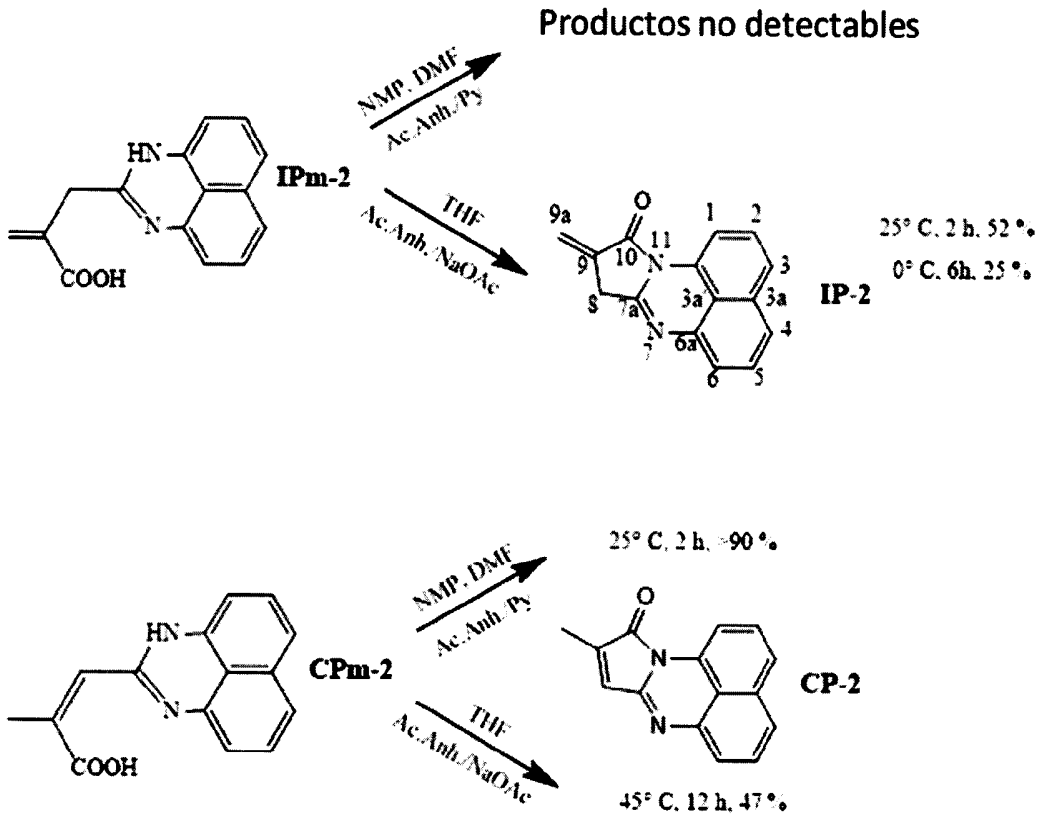

Productos no detectables
NMP, DMF
Ac.Anh./Py
IPm-2
THF
Ac.Anh./NaOAc
IP-2
25° C, 2 h, 52 %
0° C, 6h, 25 %
25° C, 2 h, >90 %
CPm-2
CP-2
45° C, 12 h, 47 %

FIGURA 2

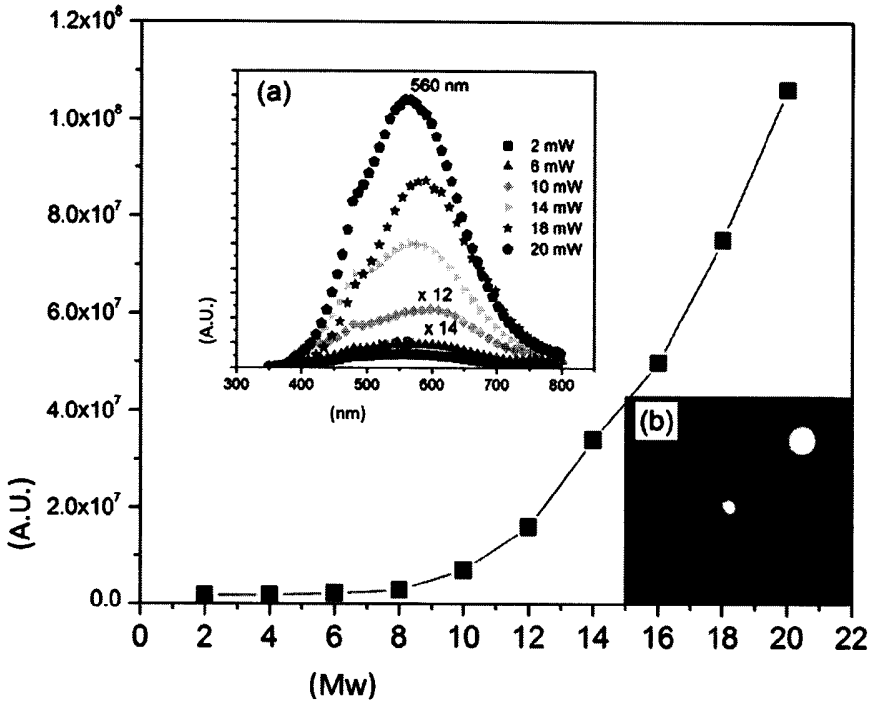

1.2x10^8
1.0x10^8
8.0x10^7
6.0x10^7
4.0x10^7
2.0x10^7
0.0
(A.U.)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
(Mw)
(a)
560 nm
2 mW
6 mW
10 mW
14 mW
18 mW
20 mW
x 12
x 14
(A.U.)
300
400
500
600
700
800
(nm)
(b)

Figura 3