

TÍTULO DE PATENTE NO. 338021

Titular(es): UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
Domicilio: Lascuráin de Retana No. 5, 36000, Guanajuato, Guanajuato, MÉXICO
Denominación: SÍNTESIS BORODIPIRROMETENOS CON PROPIEDADES DE LÁSER
Clasificación: Int.Cl.8: C07D487/14; C07F5/02; H01S3/14
Inventor(es): EDUARDO PEÑA CABRERA; ISMAEL JAVIER ARROYO CÓRDOBA; FABIOLA IRENE LÓPEZ VALLEJO

Número:

MX/a/2009/010555

Fecha de presentación:

30 de septiembre de 2009

Hora:

15:23

PRIORIDAD

País:

Fecha:

Número:

Vigencia: Veinte años

Fecha de Vencimiento: 30 de septiembre de 2029

La patente de referencia se otorga con fundamento en los artículos 1º, 2º fracción V, 6º fracción III, y 59 de la Ley de la Propiedad Industrial.

De conformidad con el artículo 23 de la Ley de la Propiedad Industrial, la presente patente tiene una vigencia de veinte años improrrogables, contada a partir de la fecha de presentación de la solicitud, sujeta al pago de la tarifa para mantener vigentes los derechos.

Quien suscribe el presente título lo hace con fundamento en el artículo 6º fracciones III y 7º bis 2 de la Ley de la Propiedad Industrial (Diario Oficial de la Federación (D.O.F.) 14/12/1999, reformada el 02/08/1994, 25/10/1999, 26/12/1997, 17/05/1999, 26/01/2004, 16/06/2005, 25/01/2006, 06/05/2009, 06/01/2010, 18/06/2010, 24/06/2010, 27/01/2012 y 09/04/2013), artículos 1º, 3º fracción V inciso a), 4º y 12º fracciones I y III del Reglamento del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 14/12/1999, reformado el 01/07/2002, 15/07/2004, 28/07/2004 y 7/09/2007); artículos 1º, 3º fracción V inciso a), 16 fracciones I y III y 30 del Estatuto Orgánico del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 27/12/1999, reformado el 10/10/2002, 29/07/2004, 04/08/2004 y 13/09/2007); 1º, 3º y 5º inciso a) del Acuerdo que delega facultades en los Directores Generales Adjuntos, Coordinador, Directores Divisionales, Titulares de las Oficinas Regionales, Subdirectores Divisionales, Coordinadores Departamentales y otros subalternos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial. (D.O.F. 15/12/1999, reformado el 04/02/2000, 29/07/2004, 04/08/2004 y 13/09/2007).

Fecha de expedición: 17 de agosto de 2015

LA DIRECTORA DIVISIONAL DE PATENTES

NAHANNY CANAL REYES



SÍNTESIS BORODIPIRROMETENOS CON PROPIEDADES DE LÁSER.

DESCRIPCIÓN



OBJETO DE LA INVENCION

5 El objetivo de esta invención es la síntesis de tres diferentes 8-alquilborodipirronetenos a partir de 8-alquenilborodipirrometenos. Los 8-alquilborodipirronetenos tienen un gran potencial para su aplicación como colorantes láser ya que emiten en la región verde del espectro y poseen una eficiencia de hasta 1.8 veces mayor, así como una fotoestabilidad marcadamente superior a la de otros colorantes comerciales que se emplean para la

10 fabricación de láser. Se propone la protección tanto del proceso de síntesis como la de los productos en sí.

ANTECEDENTES

Desde su descubrimiento en 1968, los borodipirrometenos han sido sintetizados por metodologías complicadas las cuales implican varias etapas, tiempos de reacción largos,

15 purificaciones tediosas y bajos rendimientos. Desde 1990 se ha descrito en la literatura, la posible aplicación de los borodipirrometenos como láser. Sin embargo, no existen compuestos de este tipo en el mercado y los que hay, como las cumarinas, son muy costosas. En nuestro grupo de investigación se desarrolló una metodología para la síntesis de los 8-alquenilborodipirrometenos, que son los precursores para los 8-

20 alquilborodipirrometenos, que muestran la actividad de colorantes láser. Después de una reducción catalítica de los 8-alquenilborodipirrometenos, mediante una hidrogenación, fue posible obtener los compuestos 1, 2 y 3, con las ventajas que poseen una mayor

rendimiento láser en comparación con las cumarinas comerciales 540A y 503, que se usan con el mismo fin; además de que su síntesis sólo se realiza en 2 etapas.

Otra ventaja sobre los compuestos de este tipo, es su estructura la cual es relativamente sencilla, no tiene grupos funcionales voluminosos lo que se traduce en su facilidad de
5 síntesis.

La invención que se desea proteger es una familia de 8-alkuilborodipirrometenos (3 ejemplos), los cuales fueron sintetizados a partir del acoplamiento Liebeskind-Srogl utilizando una cantidad catalítica de Paladio (0), 7.5% de trifuril fosfina (TFF) y una cantidad estequiométrica (3 equivalentes) de una sal de Cu(I) (ecuación 1 y 2).
10 Posteriormente se realiza la reducción catalítica con hidrógeno utilizando paladio sobre carbono como catalizador. **Es importante mencionar que no existe ninguna síntesis general reportada para obtener 8-alkuenilborodipirrometenos y mucho menos para los 8-alkuilborodipirrometenos.**

Así, una familia de 8-alkuilborodipirrometenos fue sintetizada en tiempos de reacción muy
15 cortos (de 20 a 78 minutos) y los rendimientos van de 62 a 80%.

Como ya se ha mencionado, las ventajas que presenta esta invención en la síntesis de 8-alkuenilborodipirrometenos son el tiempo de reacción y el acoplamiento Liebeskind-Srogl que utiliza condiciones suaves, para llegar a sintetizarlos. En este acoplamiento se utilizan condiciones de reacción neutras. Otra ventaja importante es el uso de ácidos borónicos
20 como los alquenil ácidos borónicos utilizados en éste proceso, que son comerciales. La hidrogenación catalítica se realiza con condiciones, de igual manera, suaves; con etanol, hidrógeno molecular, paladio sobre carbono y agitación.

Por lo tanto, lo novedoso de esta invención es el proceso de síntesis de los 8-alquenilborodipirrometenos y la aplicación que tienen estos como colorantes láser.

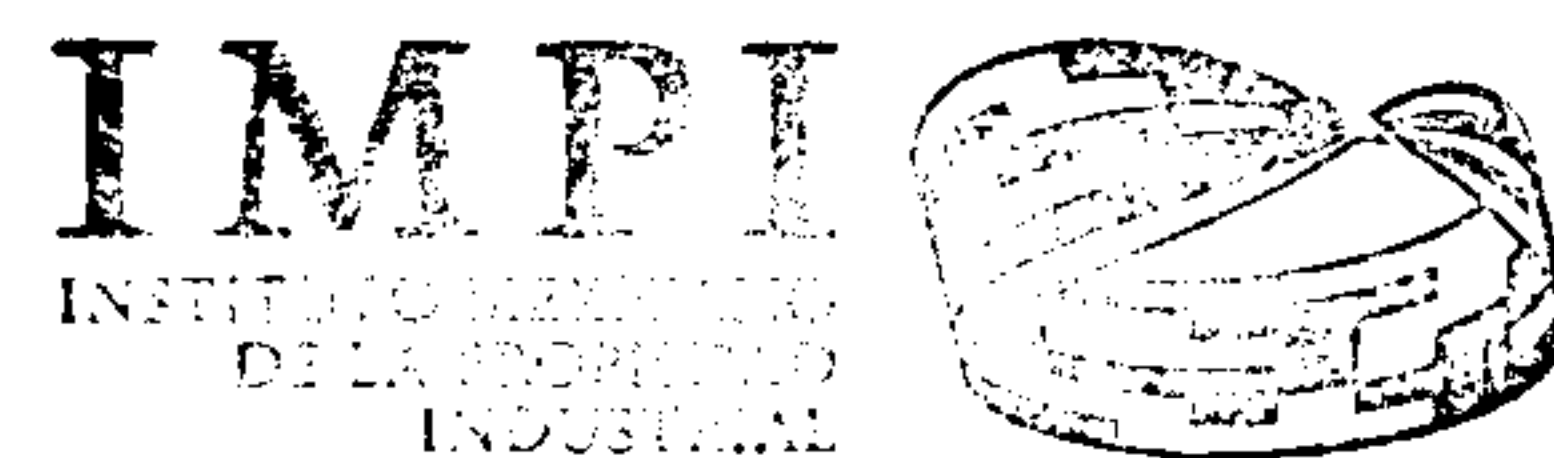
En la actualidad existen moléculas, como las cumarinas y otros borodipirrometenos más complejos, para su uso como colorantes láser, pero su preparación resulta muy costosa debido a la compleja ruta de síntesis. Sin embargo, la síntesis desarrollada, como ya se comentó, es relativamente sencilla, rápida y permite tener una familia que tiene una emisión láser en el rango verde del espectro.

En nuestro grupo de investigación, se desarrollan colorantes que tienen propiedades ópticas muy interesantes. Al preparar los tres miembros de la familia de los 8-alquilborodipirrometenos, se determinó su eficiencia láser. Los resultados obtenidos demostraron que son compuestos que pueden utilizarse como colorantes láser con una eficiencia superior a compuestos ya comerciales y con emisión a una longitud de onda de mucho interés por sus aplicaciones.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La figura 1 representa al propil-borodipirrometeno, este compuesto se obtiene a partir de una reducción catalítica del 8-alquenilborodipirrometeno 5. La figura 2 representa al 8-(1-feniletil)borodipirrometeno, sintetizado a partir de su correspondiente alquenilborodipirrometeno 6. La figura 3 corresponde al 8-pentilborodipirrometeno proveniente del alquenilborodipirrometeno 7. En la ecuación 1 se muestra el acoplamiento de Liebeskind-Srogl con el cuál se sintetizan los 8-alquenilborodipirrometenos 5, 6 y 7, precursores de 1, 2 y 3. En la figura 2 se presenta la segunda etapa en la síntesis de los 8-alquilborodipirrometenos: la reducción catalítica con hidrógeno y catalizada con paladio.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION



La familia de 3 miembros de 8-alkildipirrometenos es obtenida en 2 etapas. La primera, la síntesis del alquénilborodipirrometeno correspondiente por medio de un acoplamiento cruzado de Liebeskind-Srogl de manera selectiva sobre la posición 8 del borodipirrometeno. Se utilizan ácidos alquénilborónicos para funcionalizar dicha posición y obtener a los 3 miembros, de los cuales no hay reportes de alguna síntesis alternativa. Dichos compuestos se obtienen en rendimientos que van del 79-97% en tiempos no mayores a 30 minutos, y que son considerados buenos.

En éste acoplamiento se hace reaccionar 1.0 equivalente del tiometilborodipirrometeno 4 con 3.0 equivalentes de ácido alquénilborónico, utilizando como sistema catalítico 2.5% de trisdibencilidenacetona Pd 0 (Pd_2dba_3), 7.5% de trifurilfosfina (TFF) y 3.0 equivalentes de tiofencarboxilato de cobre (CuTC).

La siguiente etapa consiste en una hidrogenación catalítica llevada en medio etanólico con hidrógeno molecular y utilizando paladio sobre carbono como sistema catalítico. En esta etapa, las moléculas de la familia de 8-alkilborodipirrometenos se obtienen en rendimientos de 62 – 80% en tiempos no mayores a 78 minutos.

A partir de estas etapas se sintetizaron los compuestos 1, 2 y 3 que tienen como características las siguientes:

8-propilborodipirrometeno (figura 1). Tiene un tiempo de reacción de 20 minutos con un rendimiento de 97% en la primera etapa de síntesis, en la segunda etapa, después de 55 minutos un rendimiento del 88% . Se presenta como cristales naranjas. CCF (20% AcOEt/Hexanos) $R_f = 0.4$ cm; p.f. 65.0 – 66.0 °C; IR (KBr, cm^{-1}): 955(f), 1072(f), 1115(f), 1262(f), 1396(f), 1414(f), 1571(f), 706(m), 739(m), 779(m), 2875(m), 2927(m), 2962(m),

588(d), 621(d), 2336(d), 3111(d); ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) δ : 1.06 (6H, m, $J=7.4$ Hz),
1.85 (2H, m, $J=7.4$ Hz), 2.92 (2H, m, $J=7.6$ Hz), 6.54 (2H, d, $J=3.6$), 7.30 (2H, s), 7.86 (2H,
s) ; ^{13}C RMN (75.5 MHz, CDCl_3), δ : 14.7, 27.3, 33.2, 118.1, 128.1, 135.5, 143.6, 151.1

Este compuesto tiene una eficiencia láser del 23.6% en acetato de etilo utilizando como
5 longitud de onda de excitación con láser de Nd YAG de 355nm.

8-feniletilborodipirrometeno (figura 2). Tiene un tiempo de reacción de 30 minutos con
un rendimiento de 88% para la primera etapa de síntesis; en la segunda etapa, después de
78 minutos, se obtuvo un rendimiento del 62%. Se obtiene como cristales verdes, CCF
(20% AcOEt/Hexanos) $R_f = 0.7$ cm; p.f. 70.0 – 72.0 °C; IR (KBr, cm^{-1}): 1055(f), 1070(f),
10 1083(f), 1095(f), 1253(f), 1394(f), 1556(f), 701(m), 734(m), 771(m), 941(m), 983(m),
1231(m), 1354(m), 586(d), 2922(d), 3112(d), 3693(d); ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3) δ : 1.26
(2H, s), 1.93 (3H, d, $J=7.4$ Hz), 4.75 (1H, m, $J=7.2$ Hz), 6.46 (2H, d, $J=3.0$ Hz), 7.13 (2H,
d, $J=4.4$ Hz), 7.31 (3H, m), 7.36 (4H, d, $J=4.6$ Hz), 7.84 (2H, s) ; ^{13}C RMN (75.5 MHz,
 CDCl_3), δ : 22.1, 29.9, 40.8, 118.4, 127.3, 129.0, 129.5, 135.0, 143.0, 143.7, 155.0

15 Tiene una eficiencia láser del 0.84% en acetato de etilo utilizando como longitud de onda
de excitación con láser de Nd YAG de 355nm.

8-pentilborodipirrometeno (figura 3). Tiene un tiempo de reacción de 12 minutos con un
rendimiento de 79% para la primera etapa de síntesis. En la segunda etapa, a los 20
minutos, se obtiene con un rendimiento de 75%. Se presenta como cristales naranjas. CCF
20 (20% AcOEt/Hexanos) $R_f = 0.8$ cm; p.f. 51.5 – 52.0 °C; IR (KBr, cm^{-1}): 704(f), 732(f),
767(f), 952(f), 1062(f), 1112(f), 1257(f), 1392(f), 1565(f), 865(m), 1195(m), 1228(m),
1355(m), 1463(m), 1482(m), 2929(m), 1303(d), 2861(d), 2956(d), 3120(d); ^1H RMN (200
MHz, CDCl_3) δ : 0.92 (3H, dd, $J=6.2, 7.0$ Hz), 1.43 (4H, dd, $J=3.6, 13.3$ Hz), 1.80 (2H, m,

$J=7.0$ Hz), 2.93 (2H, m, $J=7.8$ Hz), 6.54 (2H, d, $J=3.4$ Hz), 7.28 (2H, d, $J=5.8$ Hz) ; ^{13}C

RMN (75.5 MHz, CDCl_3), δ : 14.1, 22.5, 31.4, 32.3, 33.8, 118.1, 128.0, 135.4, 143.4, 151.5

Tiene una eficiencia láser del 19.7% en acetato de etilo utilizando como longitud de onda de excitación con láser de Nd YAG de 355nm.

- 5 Los compuestos de esta patente, presentan la ventaja sobre moléculas como las cumarinas, en que su eficiencia láser es 240 veces mayor.
- Otra ventaja, como ya se ha mencionado, es que su síntesis es sencilla ya que se requiere de sólo 5 horas para obtenerlo puro y todos los reactivos se encuentran comercialmente disponibles.
- 10 Estos compuestos presentan la propiedad de emitir en la región verde del espectro de radiación electromagnética, lo que representa un área importante de aplicación ya que los láser que emiten en verde, por su potencia, tiene aplicaciones en el campo de la medicina, la biotecnología.

EJEMPLOS

- 15 Se llevó a cabo la evaluación de eficiencia láser del 8-propilborodipirrometeno(figura 1) en fase acuosa y en matrices metacrílicas.

Experimentos realizados:

- En primer lugar se evaluó la eficiencia láser en **fase líquida** en función de la concentración y de los disolventes, lo que permite determinar la concentración óptima de trabajo y da una
- 20 idea de los monómeros que posteriormente se pueden emplear en el estudio en fase sólida.
- La concentración óptima para obtener la máxima eficiencia láser determinada es 3,0 mM. A menores concentraciones, la luz de excitación atraviesa la muestra de forma que su emisión no queda confinada en la superficie de la cubeta. Se observa que, en general, el colorante de

síntesis es el que presenta una mayor eficiencia láser en los disolventes estudiados, como acetona, metanol, etanol y trifluoroetanol (excepto en ciclohexano). Puesto que las mayores eficiencias se registran en acetona y trifluoroetanol, se eligen el metacrilato de metilo (MMA) y el metacrilato de trifluoroetilo (TFMA) como monómeros para la síntesis de matrices sólidas.

Posteriormente se incorporó este colorante en distintas matrices metacrílicas y se determinó su eficiencia y estabilidad láser cuando se irradian con un láser Nd:YAG a 355 nm con una frecuencia de repetición de 5 Hz y una energía de 5,0 mJ/pulso.

Para seleccionar una matriz es necesario alcanzar un compromiso entre eficiencia y estabilidad, por lo que la matriz que mejores resultados ha dado en este caso ha sido el PMMA. Para este estudio se obtuvieron los resultados siguientes:

Medidas de eficiencia/estabilidad láser en matrices lineales para el 8-propilborodipirrometeno.

PMMA	Eficiencia láser máx. (%)	$\lambda_{\text{máx em.}}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	Nº pulsos (estabilidad 50%)	% estabilidad final
10	24.5	537.1	2.51	17143	43.3 17300p

Medidas de eficiencia/estabilidad láser en matrices fluoradas para el 8-propilborodipirrometeno.

COP(MMA/TFMA)	Eficiencia láser máx. (%)	$\lambda_{\text{máx em.}}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	Nº pulsos (estabilidad 50%)	% estabilidad final
9/1	27.1	536.4	2.76	---	53.6 11000p

7/3	18.5	535.5	3.52	---	58.7 _{5500p}
-----	------	-------	------	-----	-----------------------

Paralelamente se ha realizado una prueba comparativa con un colorante comercial, la Cumarina 540A, que emite en la misma región espectral.

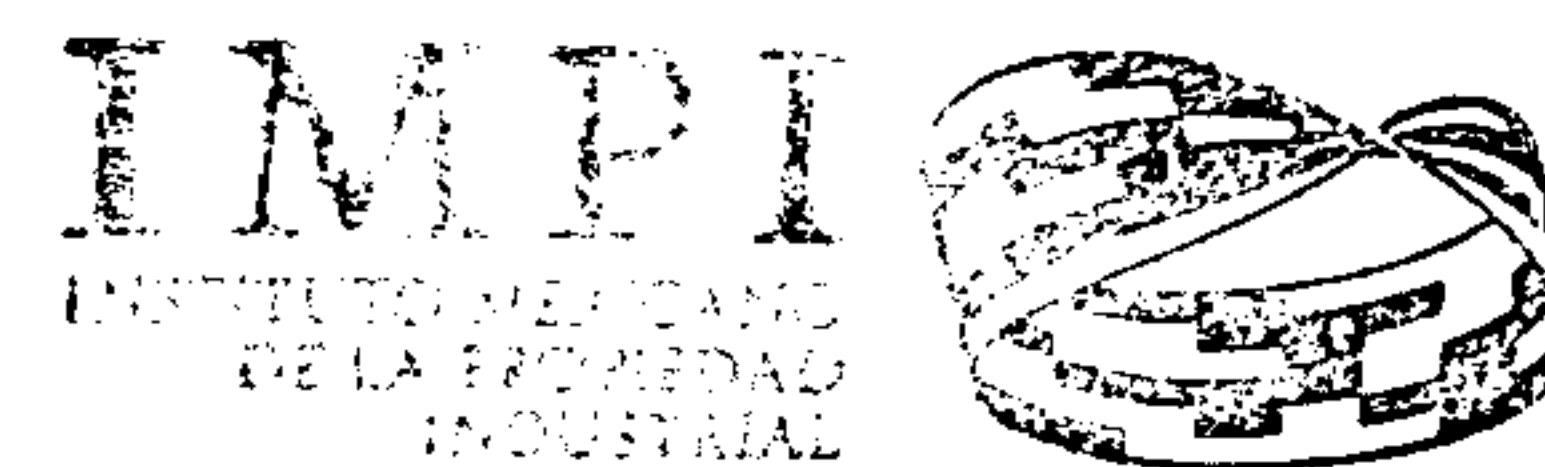
La Cumarina 540A también se introdujo en PMMA, sin embargo no presenta emisión láser, bajo las condiciones de síntesis de la matriz empleadas, por lo que no ha sido posible comparar directamente ambos resultados. Sin embargo, de resultados anteriores obtenidos para otra cumarina similar, CU 503 (Appl. Phys. B, 67 (1998) 167-173), se pueden extraer los siguientes datos comparativos:

Cumarina 503 5.10⁻³ M. Láser N₂. Energía de bombeo: 1,2 mJ/pulso. Frecuencia de repetición: 2 Hz.

PMMA	Eficiencia láser máx. (%)	$\lambda_{\text{máx em.}}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	% estabilidad final
10	15	473	9	0 _{1700p}

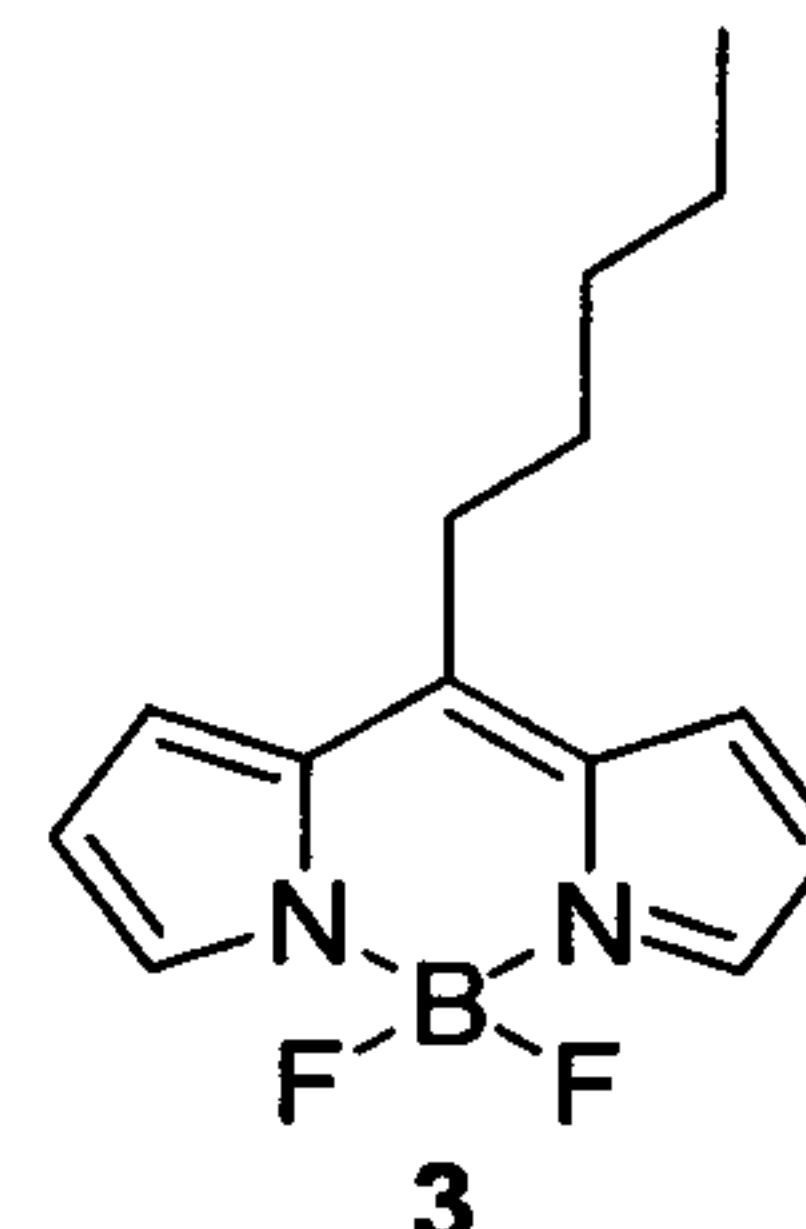
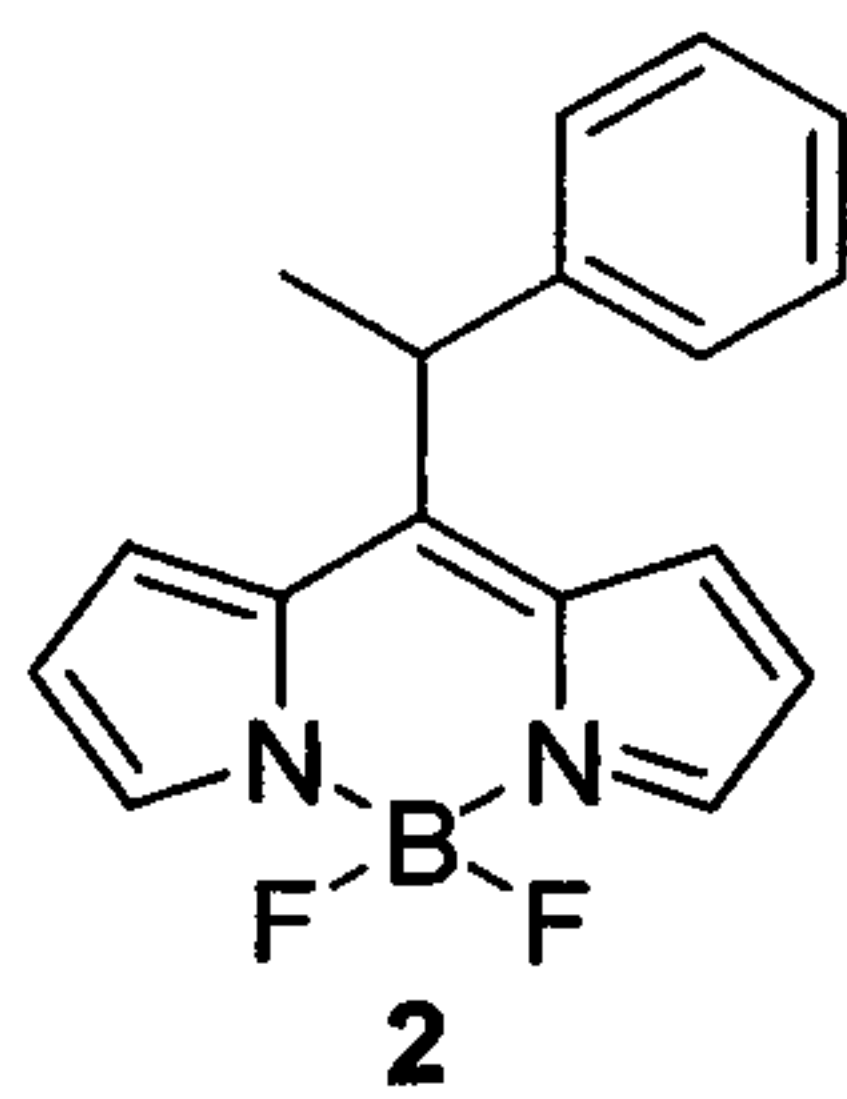
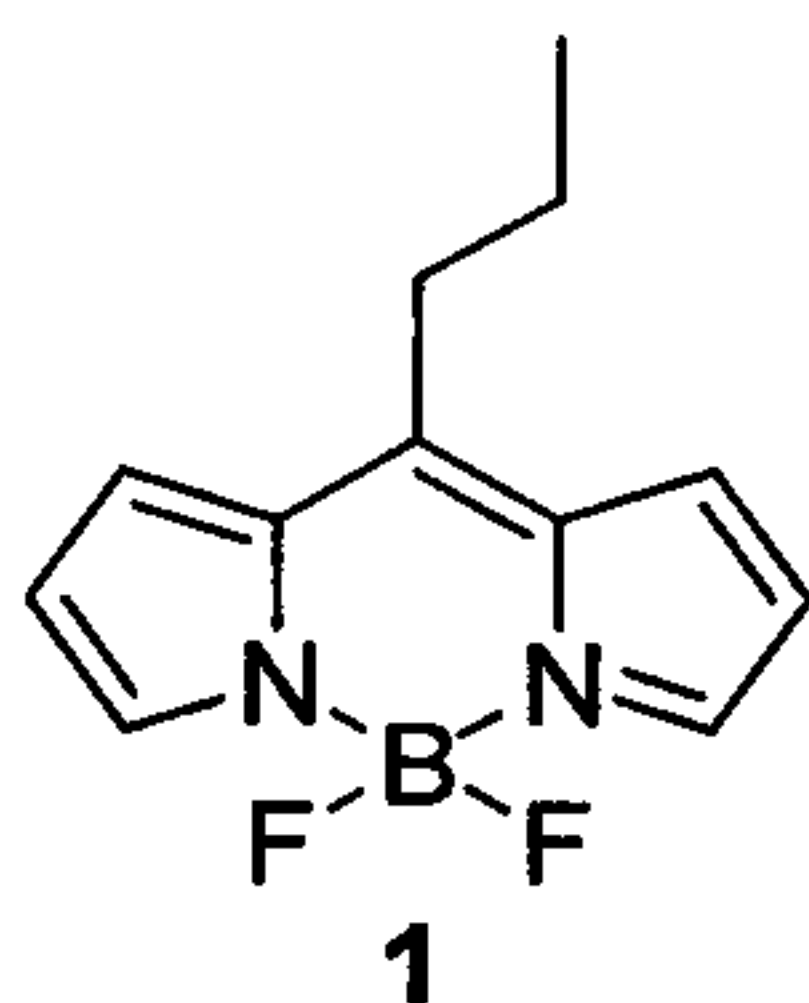
De forma resumida, de los resultados podemos concluir que se dispone de un nuevo borodipirrometeno que emite luz láser en la región verde del espectro (longitudes de onda de gran interés por sus aplicaciones), con una considerable eficiencia láser y una fotoestabilidad notablemente superior a las de las Cumarinas comerciales empleadas actualmente como colorantes láser.

REIVINDICACIONES



Habiendo descrito lo suficiente mi invención "Síntesis de borodipirrometenos con propiedades de láser" reclamo de mi propiedad el contenido de las siguientes reivindicaciones:

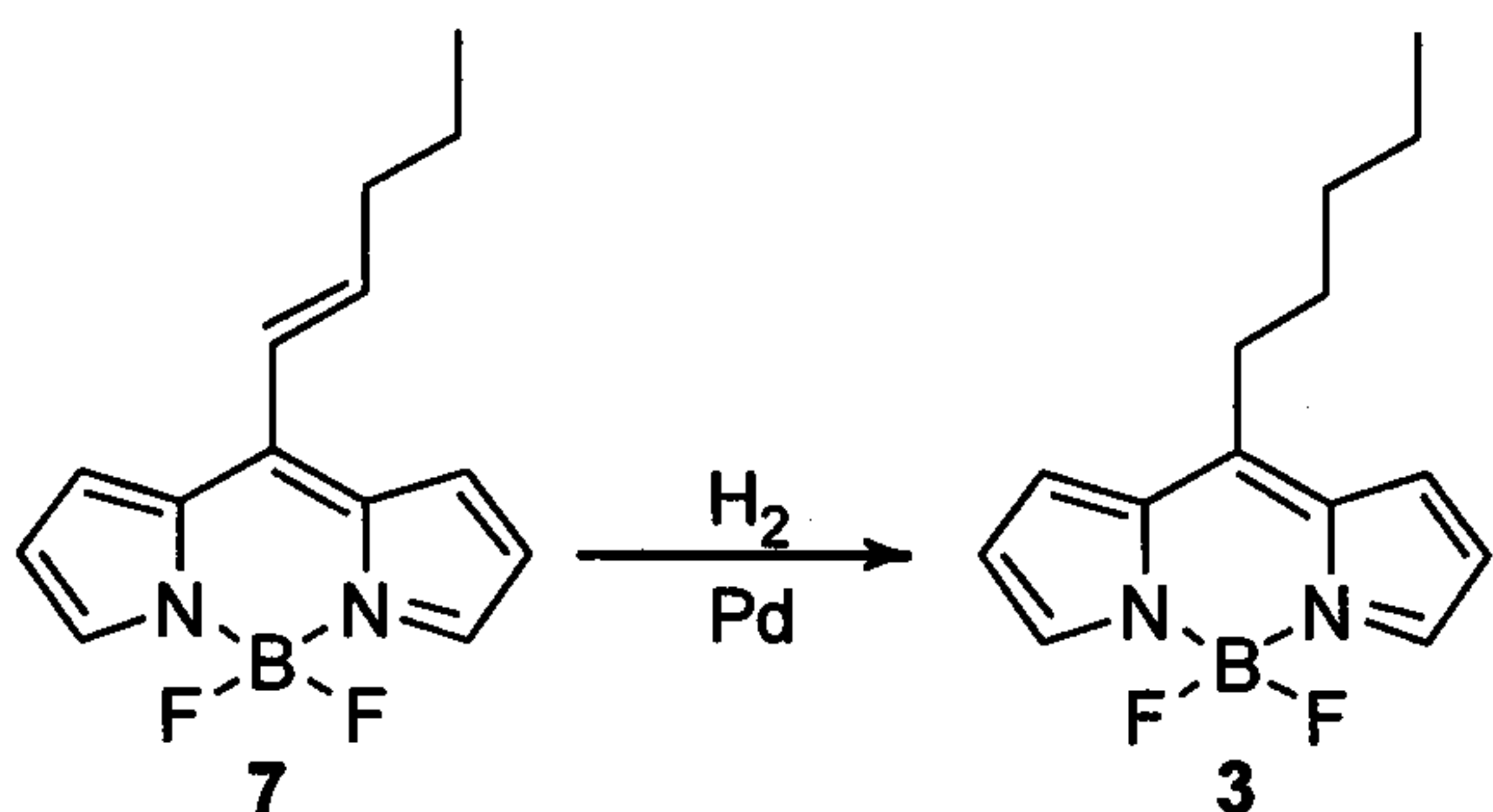
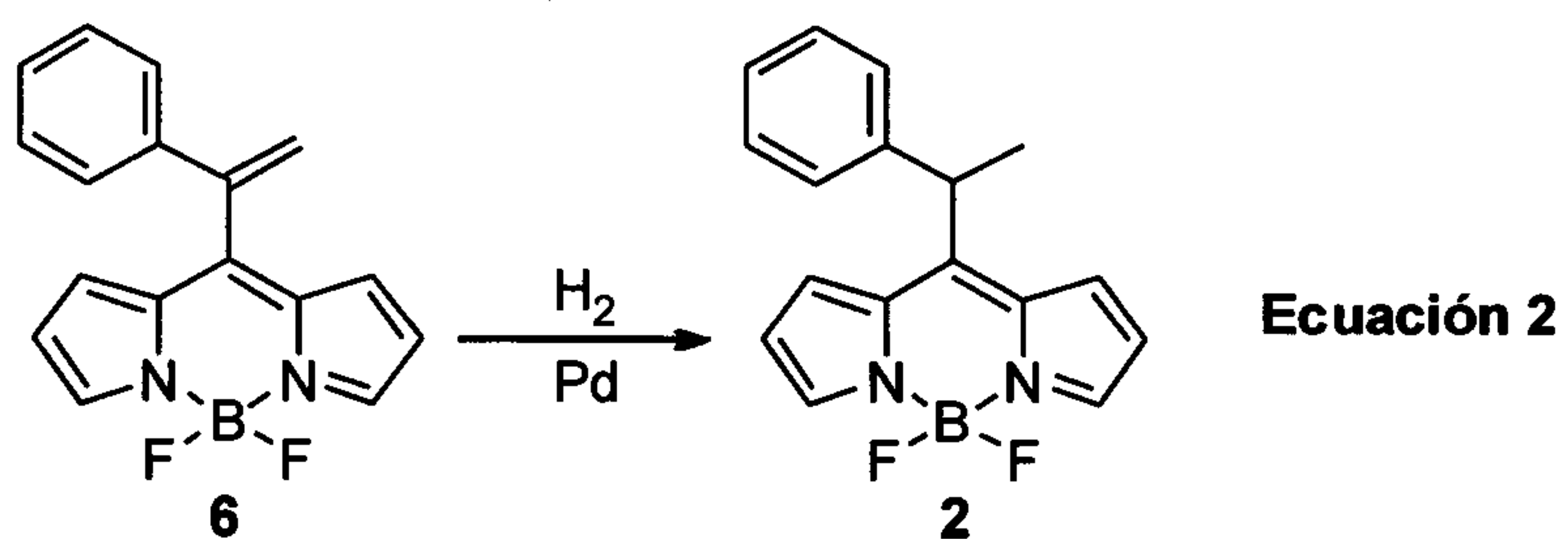
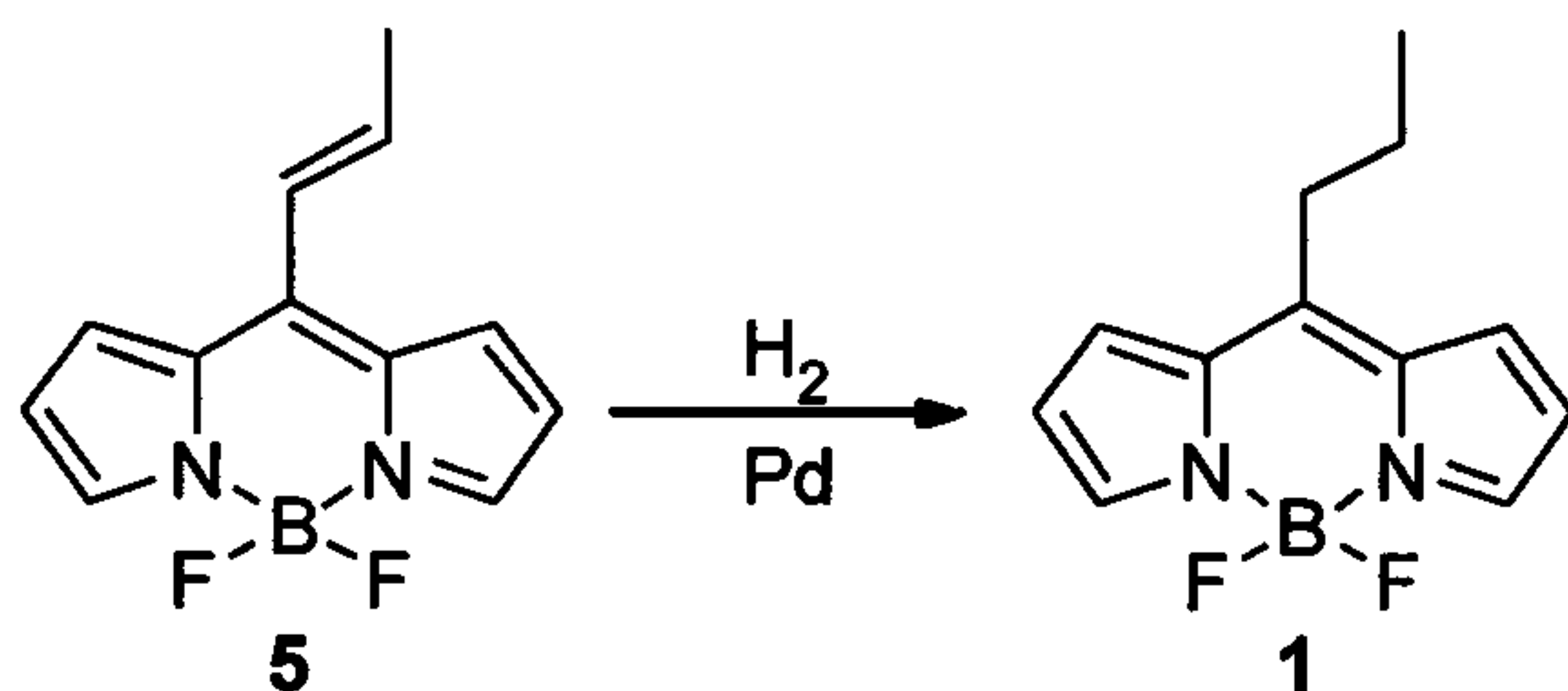
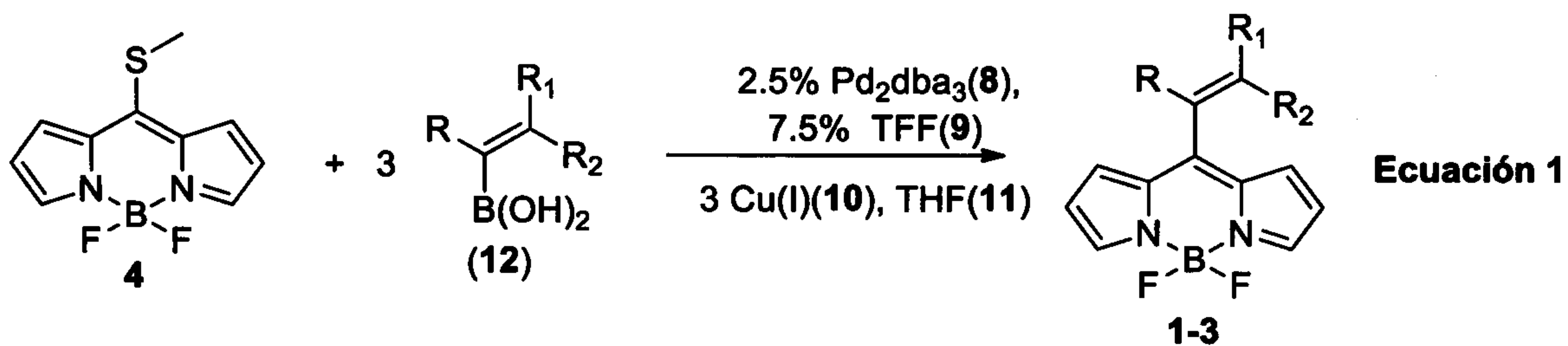
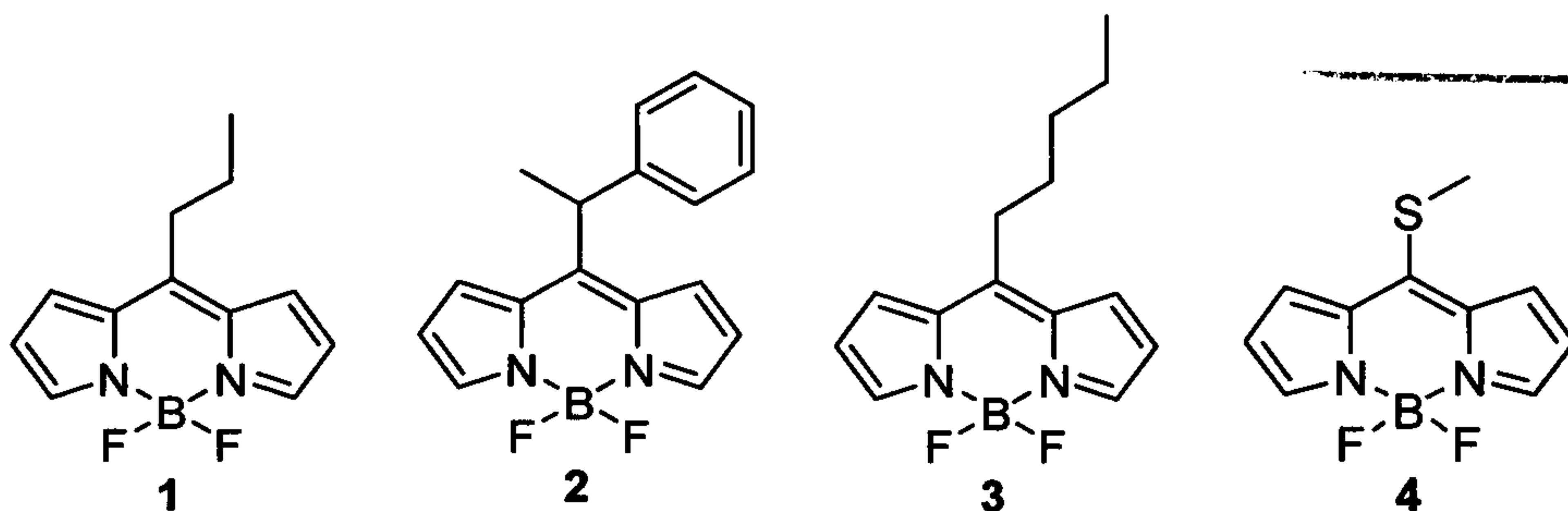
- 5 1) Un método para preparar 8-alquilborodipirrometenos, que comprende realizar un acoplamiento de Liebeskind-Srogl en la posición 8 del tiometilborodipirrometeno con un ácido alquenilborónico para producir un 8-alquenilborodipirrometeno y, reduciendo el 8-alquenilborodipirrometeno para obtener el 8-alquilborodipirrometeno.
- 2) El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a
10 cabo con hidrógeno molecular utilizando paladio sobre carbono como catalizador
- 3) El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el 8-alquilborodipirrometeno tiene la fórmula de los compuestos 1, 2 y 3.



- 4) El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el 8-alquilborodipirrometeno
15 exhibe una alta eficiencia láser con emisión en la región verde del espectro electromagnético.

RESUMEN

Se desarrolló una familia de 3 miembros de 8-alquilborodipirrometenos (1, 2 y 3) obtenidos por el acoplamiento de Liebeskind-Srogl con ácidos alquencilborónicos, seguido de una hidrogenación catalítica del alquencilo mediante hidrógeno sobre paladio y caracterizados por tener alta eficiencia láser con emisión en la región verde del espectro de radiación electromagnética. Estos nuevos derivados se caracterizan por tener una eficiencia láser casi del doble que otros colorantes comerciales y una fotoestabilidad muy superior.





1/2

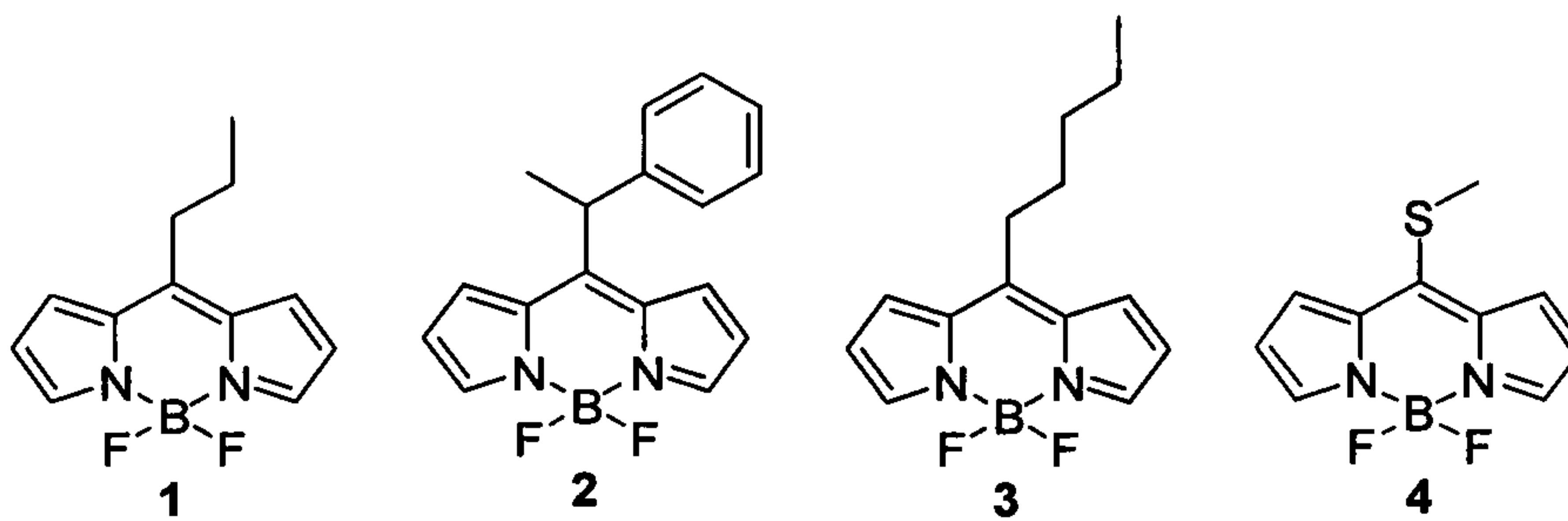


Figura 1

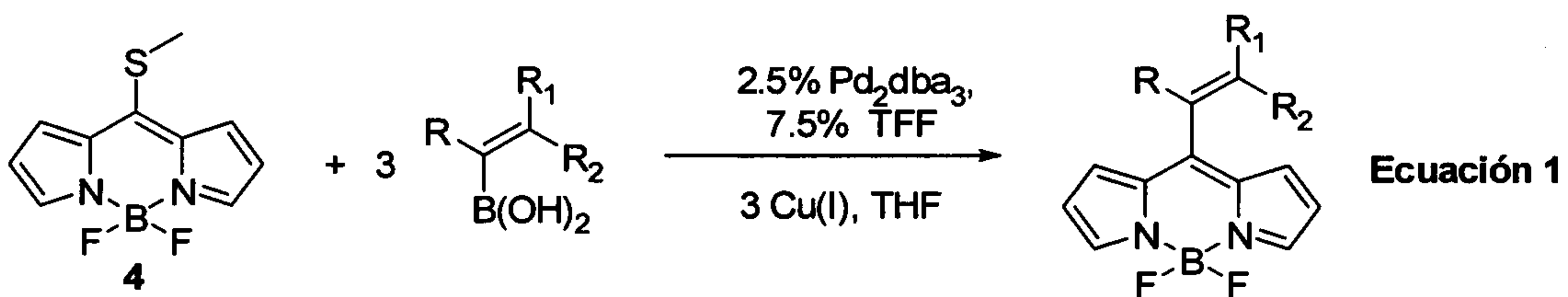
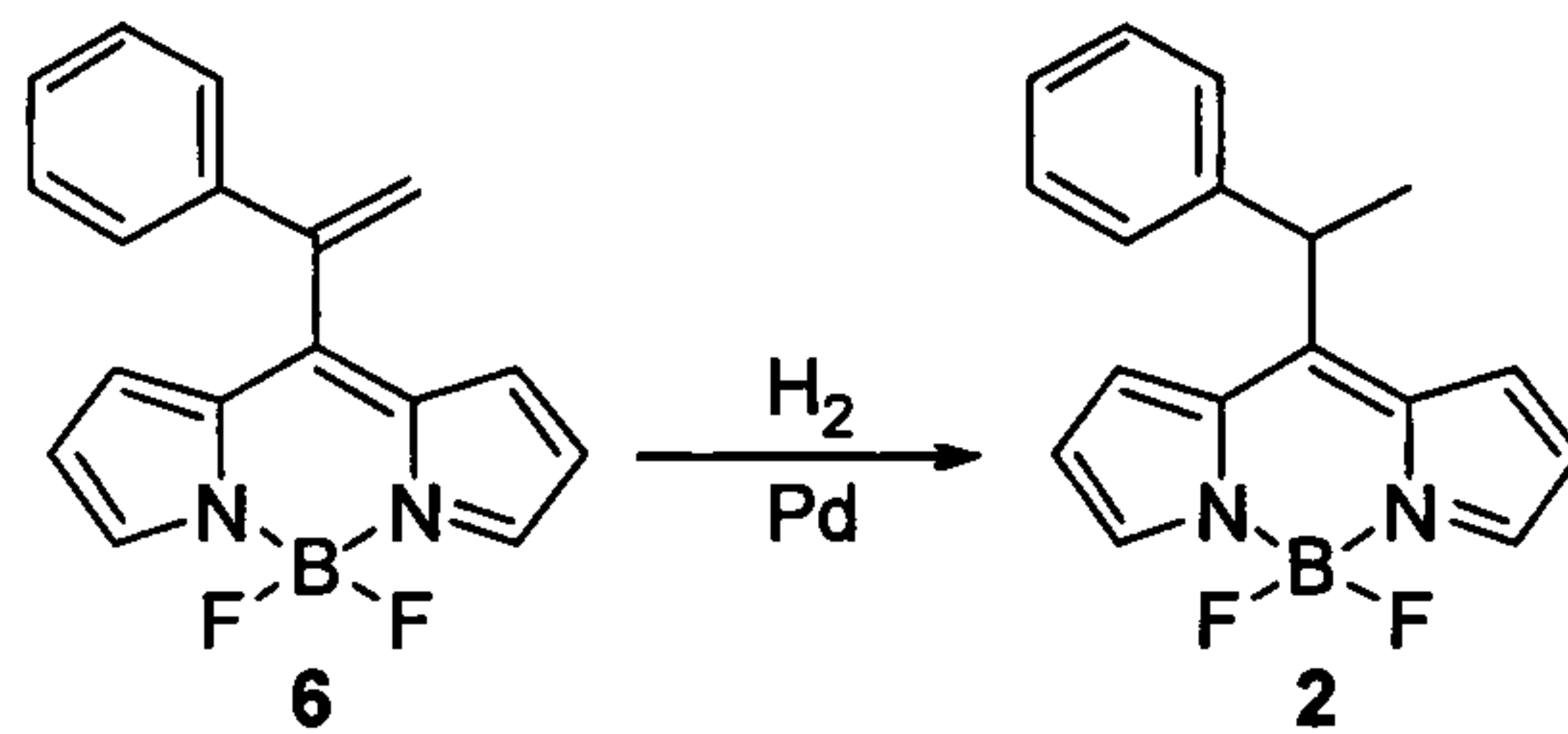
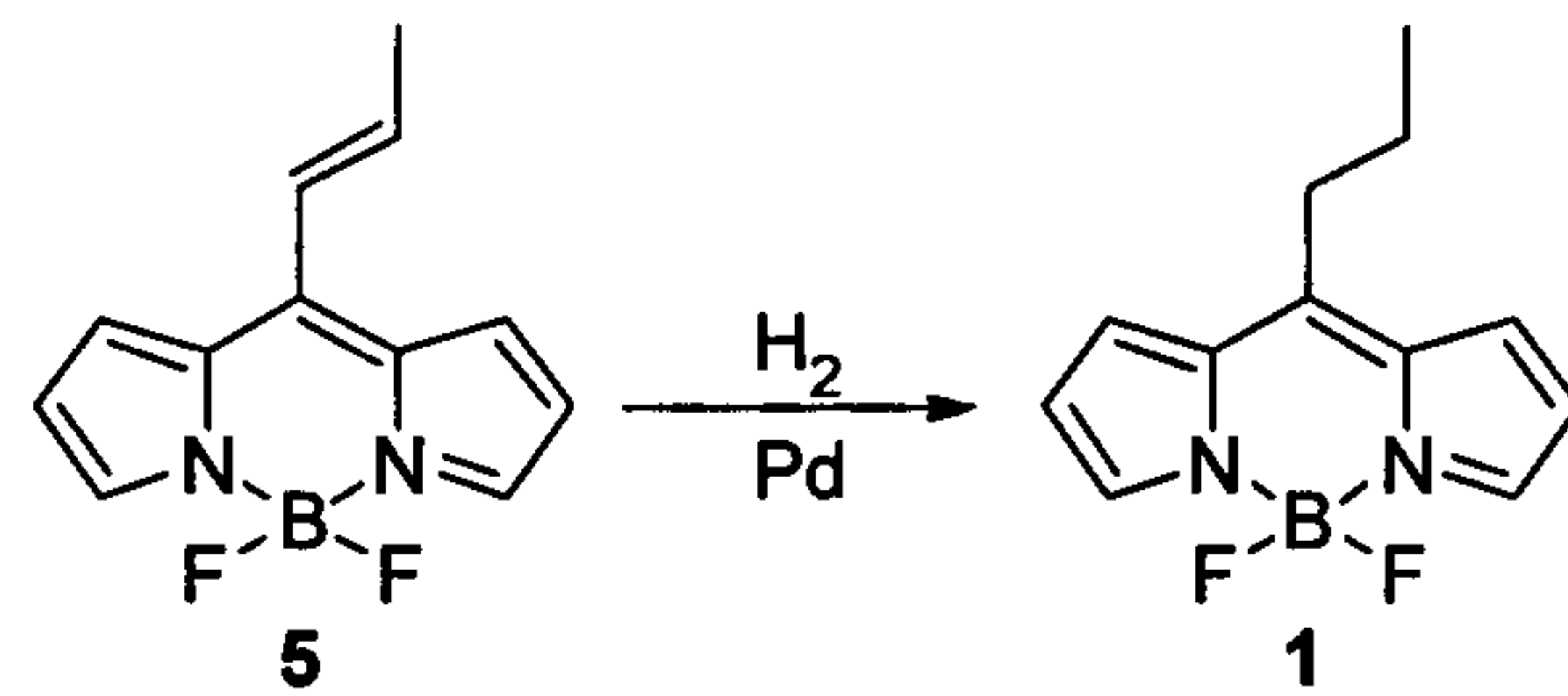


Figura 2



Ecuación 2

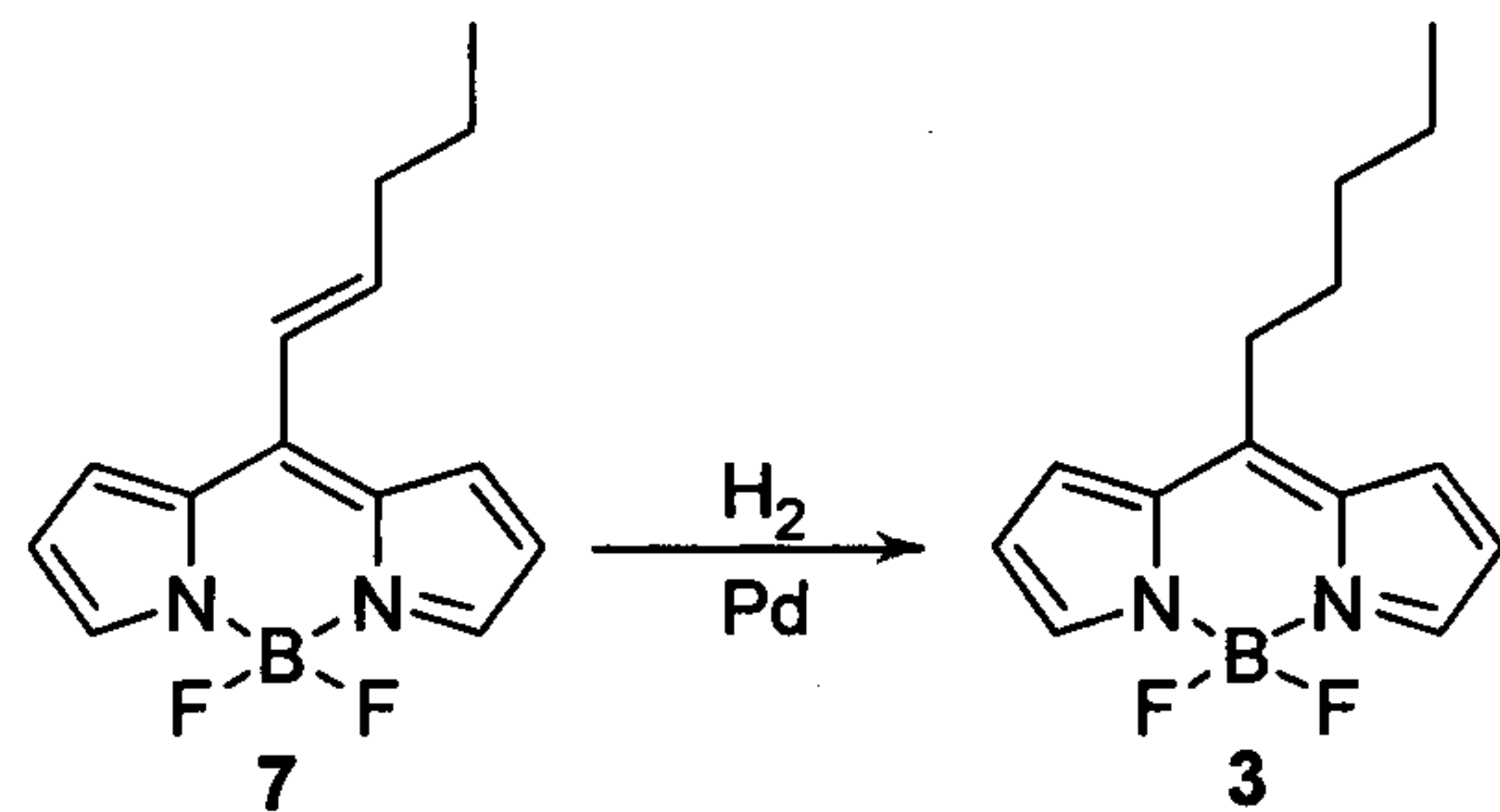


Figura 3