

Clarke, Mo
COLOMBIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 03-089412- -00009-0000

Fecha: 2010-01-21 14:57:34 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 18

P-1651

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
E. S. D.

Ref.: Expediente No. **03-89.412**
Solicitud de Patente a nombre de **CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.**

Yo, DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, actuando como apoderada sustituta de acuerdo con la sustitución adjunta, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la Carrera 11 No. 86-53, piso 6, obrando como apoderada de la sociedad **CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.**, domiciliada en Basilea, Suiza, solicitante de la patente de la referencia, en respuesta a su oficio No. 13842 notificado por fijación en lista el día 03 de diciembre de 2009, me permito acompañar los siguientes documentos solicitados por ese despacho:

1. PATENT ABSTRACT OF JAPAN, Vol 014, N° 397 August 28, 1990, & JP 02 147651 A (MITSUBISHI KASEY VINYL CO), 06 June 1990.
2. DATABASE CA ONLINE. CHEMICAL ABSTRACT SERVICE. COLUMBUS OHIO, US, Kuettner, H.g. Et al: "Absolute quantum yield measurement of quantum counters". Retrieved form STN. DATABASE ACCESSION N° 81:62595 XP 008026633 *ABSTRACT* & ZEITSCHRIFT FUER NATURFORSCHUNG, TEIL A: ASTROPHYSIK, PHYSIK UND PHYSIKALISCHE CHEMIE (1974), 29(2), 224-9.
3. INDIAN JORUNAL OF CHEMISTRY, SECTION B: ORGANIC CHEMISTRY INCLUDING MEDICINAL CHEMISTRY (1993), Vol. 32b, No. 9, pages 981-3, KHAJURIA R. K. ; SHARMA S. R. ; JAIN S. M. ; SHALINI SHARMA ; ARUNA KAPIL. "Synthesis And Antileishmanial Activity Of 5, 10-Dihydropyrido2,3-D: 6,5-D'-Dipyrmidine-5-(Substituted Phenyl)-2, 4, 6, 8-1H, 3H-7H, 9H-Tetraones".

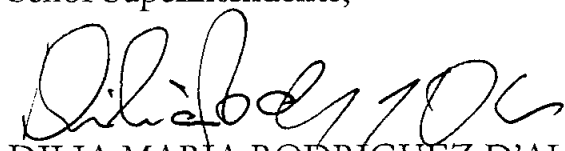
Clarke, Modet & Cº

COLOMBIA

4. DATABASE WPI. SECTION CH, WEEK 199227. Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN1992-221874. XP002236917 & JP 04 144618 A (MITSUBISHI KASEY VINYL CO), 19 May 1992. *ABSTRACT*
5. SUPRAMOLCEULAR SCIENCE, 1998, 5 (5-6), page 737-740, "Aggregation behaviors of light-active barbituric acid molecular components in solution". Lu, R Et Al.

Espero con esto haber dado cabal cumplimiento a lo solicitado por ese despacho y de conformidad con lo indicado en los artículos 3º, inciso 3, 35 inciso 2 y 59 inciso 2 del CCA, al analizar este memorial, atentamente solicito se traten todas las cuestiones planteadas con motivo del mismo.

Señor Superintendente,



DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

CC. 41.654.882

TP 20824 CSJ

SEÑORES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Expediente No. 03-089.412

REF:

Solicitante: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.**

Yo, **JIMENA ESCOBAR URIBE**, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la Carrera 11 No. 86-53 Piso 6, atentamente digo a usted que sustituyo el poder con que obro a la doctora **DILIA RODRIGUEZ D´ALEMAN**, domiciliada en Bogotá, D.C., portadora de la tarjeta profesional No. 20.824, con las mismas facultades con que me fueron conferidas para este caso.

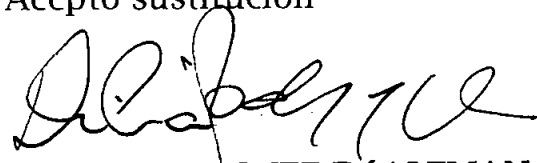


JIMENA ESCOBAR URIBE

C.C. 39.779.452 de Usaquén

T.P. 68.228

Acepto sustitución



DILIA RODRIGUEZ D´ALEMAN

C.C. 41.654.882 de Bogotá

T.P. 20.824

PRESENTACION PERSONAL

El anterior escrito fue presentado ante el
NOTARIO ONCE DEL CIRCULO DE BOGOTA, D.C.

personalmente por Jimena Escobar
Chunbe

quien exhibió la c.c. 39229432 de Verpion
y Tarjeta Profesional No. 68228 S.I.

Fecha 13 ENE 2010

Guillermo Chaves Cristancho
NOTARIO
REPUBLICA DE COLOMBIA
Guillermo Chaves Cristancho
NOTARIO 11 DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C.



13 ENE 2010

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 02147651
PUBLICATION DATE : 06-06-90
APPLICATION DATE : 11-10-88
APPLICATION NUMBER : 63255594

APPLICANT : MITSUBISHI KASEI VINYL CO;

INVENTOR : TANAKA KEIJI;

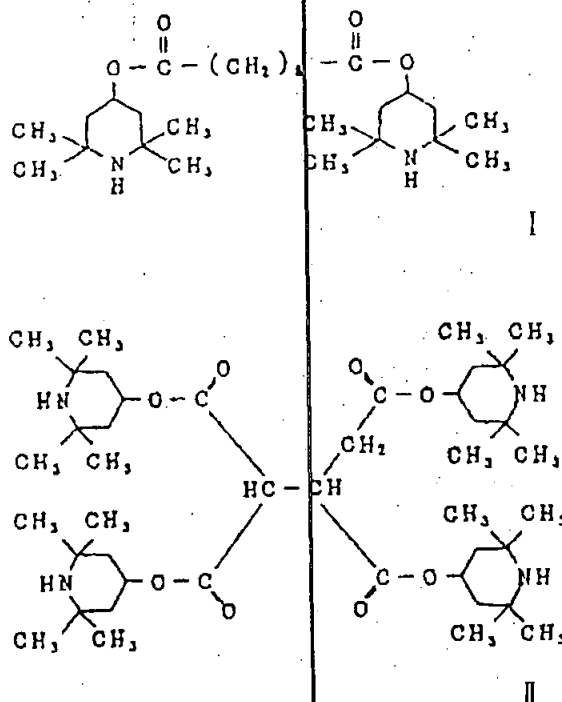
INT.CL. : C08L 27/04 C08K 5/00 C08K 5/53 //
A01G 9/14 A01G 13/02

TITLE : FLUORESCENT FILM OF
AGRICULTURAL VINYL CHLORIDE
RESIN

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the title film which can keep its fluorescence even after being used for a long time by mixing a vinyl chloride resin with a fluorescent agent which can be excited with ultraviolet rays, a phosphoric ester or a hindered amine compound.

CONSTITUTION: The title film is produced by adding a fluorescent agent which can be excited with ultraviolet rays (e.g. oxazole fluorescent agent), a phosphoric ester (e.g. tricresyl phosphate) or a hindered amine compound [e.g. bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate or tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) propane-1,1,2,3-tetracarboxylate] to a vinyl chloride resin. This film is featured in that, when used outdoors, it can keep its fluorescence to convert ultraviolet rays to light useful for the growth of plants for a long time, can utilize ultraviolet rays sufficiently for the excitation of the fluorescent agent and can sufficiently supply useful light.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio



Messung absoluter Quantenausbeuten von Quantenwandlern

H. G. Küttner, H. L. Selzle und E. W. Schlag

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie I der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. 29a, 224–229 [1974]; eingegangen am 1. November 1973)

Herrn Professor W. Groth zum 70. Geburtstag gewidmet

Absolute Quantum Yield Measurement for Quantum Counters

The absolute quantum yield of different fluorescing dyes has been measured in the solid microcrystalline phase, with a view towards finding dyes which exhibit a constant quantum yield in the visible spectrum. Some suitable dyes have been found and these can now be used as quantum counters for the absolute measurement of photon flux, such as in photochemical experiments. The specific characteristic of the dye responsible for this effect appears to be connected with the action of hydrogen bonds as energy transfer agents.

Einleitung

In der Photochemie stellt sich häufig die Aufgabe bei der Bestimmung absoluter Quantenausbeuten die Zahl von Photonen zu messen. Chemische Methoden, wie mit dem Aktinometer, sind zeitraubend und ungenau, so daß die am häufigsten verwendeten Lichtmeßgeräte Photodioden und Photomultiplier sind. Diese haben jedoch eine spektrale Empfindlichkeitskurve, die ihren Gebrauch nur in einen schmalen Bereich des Lichtes erlaubt, und außerdem die genaue Kenntnis der Wellenlänge der zu zählenden Quanten voraussetzt. Um von der spektralen Empfindlichkeitskurve eines Detektors unabhängig zu werden, setzt man deshalb Quantenwandler ein, die Lichtquanten höherer Energie mit einem über einen großen Wellenlängenbereich konstanten Faktor in Lichtquanten niedrigerer Energie umsetzen, deren Zahl ein Maß für den eintreffenden Quantenfluß ist. Schon 1936 schlug Bowen¹ vor, zur Lichtmessung im UV fluoreszierende Farbstoffe als Quantenwandler einzusetzen. Leider sind bisher nur wenige Substanzen bekannt, die als Quantenwandler in Frage kommen, wobei auch bei diesen die angegebenen Werte stark streuen². Daher soll im folgenden die relative spektrale und die absolute äußere Quantenausbeute verschiedener Farbstoffe untersucht werden, um vor allem allgemeinere Aussagen über den Einfluß der chemischen Konstitution auf die Verwendbarkeit als Quantenwandler zu finden.

Ein Farbstoff muß für seinen Einsatz als Quantenwandler folgende Bedingungen erfüllen:

- a) Die Quantenausbeute der Fluoreszenz soll konstant und unabhängig von der eingestrahlten Intensität und Wellenlänge sein.
- b) Die Emissionswellenlänge soll unabhängig von der anregenden Wellenlänge sein.
- c) Die Abklingdauer soll möglichst kurz sein, um auch zeitabhängige Prozesse erfassen zu können.
- d) Die Quantenausbeute der Probe soll zeitlich konstant sein, d. h. die Probe soll keine Alterung zeigen.

Eine Möglichkeit, Farbstoffe als Quantenwandler einzusetzen, ist die Verwendung fluoreszierender Farbstofflösungen^{3–6}. Dies hat jedoch verschiedene Nachteile. So sind die Emissionsspektren und die äußeren absoluten Quantenausbeuten auf Grund der Selbstabsorption von der Konzentration und der Küvettenlänge abhängig. Außerdem wird die Durchführung der Messung der absoluten Quantenausbeute durch die Lichtleitung der Küvette erschwert. Daher wird häufig, auch aus Gründen der Handlichkeit, ein feinkristalliner, auf Glas aufgetragener Farbstofffilm bevorzugt. So wurden bisher Filme aus Natriumsalizylat^{2, 7, 8} wie auch aus 2,2'-Dihydroxy-1,1'-Naphthaldiazin^{9, 10} (Lumoger. gelb, BASF) als Quantenwandler eingesetzt, da sie die obigen Bedingungen weitgehend erfüllen.

Experimenteller Aufbau

Zur Probenherstellung wurde der Farbstoff in einem flüchtigen Lösungsmittel, wie Methanol oder Chloroform, gelöst und mit einer Druckgaszerstäuberdüse Grafix 147 (Platsch, Stuttgart) zu einem homogenen, feinkristallinen Film auf eine Glasplatte gesprüht, wobei das Lösungsmittel bereits vor Auf-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. W. Schlag, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie I der Technischen Universität München, D-8000 München 2, Arcisstraße 21.

treffen auf das Substrat vollständig verdampft war. Dies ließ sich während des Aufsprühens gut erkennen, da so keine dunklen feuchten Stellen in dem Film sichtbar waren.

Abbildung 1 zeigt die experimentelle Anordnung zur Messung der relativen spektralen Quantenausbeute, die aus dem Verhältnis von Fluoreszenz zu

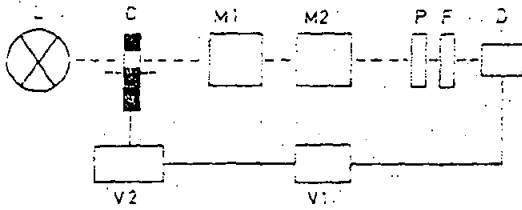


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Messung relativer Quantenausbeuten. L = Lampe, C = Zerschneider, M1 + M2 = Doppelmonochromator, P = Probe, F = Kantenfilter, D = Photodiode, V1 = Ström-Spannungswandler und Vorverstärker, V2 = Lock-in-Verstärker.

Anregungslicht gewonnen wurde. Als Lichtquelle diente eine Osram-Xenon-Hochdrucklampe XBO 150 Watt zur Bestimmung der relativen Quantenausbeuten, oder eine Hanovia Xenon-Quecksilber-Hochdrucklampe 200 Watt, deren intensitätsstarke Linien zur Messung der absoluten Quantenausbeute verwendet wurden. Das Anregungslicht wurde durch eine rotierende Segmentscheibe moduliert, die gleichzeitig über eine Infrarotlichtschranke das Referenzsignal für den Lock-in-Verstärker lieferte. Zur Erzeugung von monochromatischem Licht mit einer eingestellten Bandbreite von 5 nm wurde eine Doppelmonochromator-Anordnung verwendet. Dies war notwendig, um den Anteil des langwelligen Streulichts klein zu halten, da die größte Empfindlichkeit der Photodiode sowie die maximale Intensität der Xenon-Lampe im langwelligen Bereich lagen. Dieses Streulicht wurde weder von der Probe, noch durch das nachfolgende Kantenfilter absorbiert und daher von der Photodiode mit der Fluoreszenz zusammen aufintegriert. Auf Grund der benutzten Lampen konnten nur Messungen bis herab zu 250 nm durchgeführt werden. Die Fluoreszenz der Proben wurde durch ein Kantenfilter hindurch in Transmission mit einer Silicium-Photodiode UV 100 (EG & G, Salem, Mass., USA) über einen Lock-in-Verstärker gemessen. Die Diode war vom Hersteller absolut geeicht worden, und die mitgelieferte Eichkurve wurde durch verschiedene Messungen, wie z. B. mit der als konstant bekannten Quantenausbeute des Natrium-salizylats^{7, 8}, überprüft.

Eine Methode, absolute Quantenausbeuten zu bestimmen, besteht in dem Vergleich der Fluoreszenz der untersuchten Substanz mit der Reflexion eines MgO-Standards¹¹. Da aber MgO kein idealer Streuer

ist, Alterungseffekte zeigt, und auch die Winkelverteilung der Fluoreszenz, d. h. die Fluoreszenzindikatritz, nicht genau dem Lambertischen Gesetz folgt⁸, wurde statt dessen der Strahlungsfluß der Fluoreszenz und des nicht absorbierten Anregungslichts über den gesamten Raum absolut bestimmt. Dazu wurden das Anregungslicht E und die Indikatritzen der Fluoreszenz und des nicht absorbierten Anregungslichtes in Abständen von 5° auf einem Kreis um den Auftreffpunkt des Anregungslichtes auf die Probe vermessen. Die Trennung von Fluoreszenz und Anregungslicht erfolgte durch zwei aufeinander folgende Messungen mit und ohne Kantenfilter. Der Abstand der Diode UV 100 von dem Ursprung der Fluoreszenz wurde dabei so gewählt, daß die aktive Fläche der Diode einen Kreiskegel mit einem Öffnungswinkel von 5° sah. Durch Integration über den Raum erhält man den Strahlungsfluß der Fluoreszenz F und des nicht absorbierten Anregungslichtes, aus welchem sich die Absorption A bestimmen läßt. Damit ist die äußere absolute Quantenausbeute gegeben durch $Q = F/EA$.

Meßergebnisse

Die Emissionsspektren wurden bei einer Bandbreite von 5 nm für verschiedene Schichtdicken und Anregungswellenlängen aufgenommen. In allen untersuchten Fällen konnte keine Verschiebung des Emissions-Maximums nachgewiesen werden.

In Abb. 2 sind die relativen spektralen Quantenausbeuten Q_{rel} und die Emissionsspektren I_{rel} der

Tab. 1.

Substanz	Schichtdicke (mg/cm ²)	Anregungswellenlänge (nm)	Q_{abs}	Q_{abs} aus Lit.
Natrium-salizylat	0,7	300	0,50	0,48 ¹³
Natrium-salizylat	1,1	300	0,53	
Natrium-salizylat	2,3	300	0,47	
Natrium-salizylat	2,3	265	0,46	
Salizylsäure	0,7	300	0,13	
Salizylsäure	0,7	265	0,13	
Natrium-salz der 1-Hydroxy-2-Naphthoesäure	1,4	300	0,11	
Natrium-salz der 2-Hydroxy-3-Naphthoesäure	0,5	380	0,19	
Natrium-salz der 2-Hydroxy-3-Naphthoesäure	0,5	265	0,18	
Lumogen gelb	0,5	405	0,45	0,46 ¹¹
Lumogen rot	0,8	405	0,45	0,52 ¹³
Lumogen rot	1,3	405	0,44	

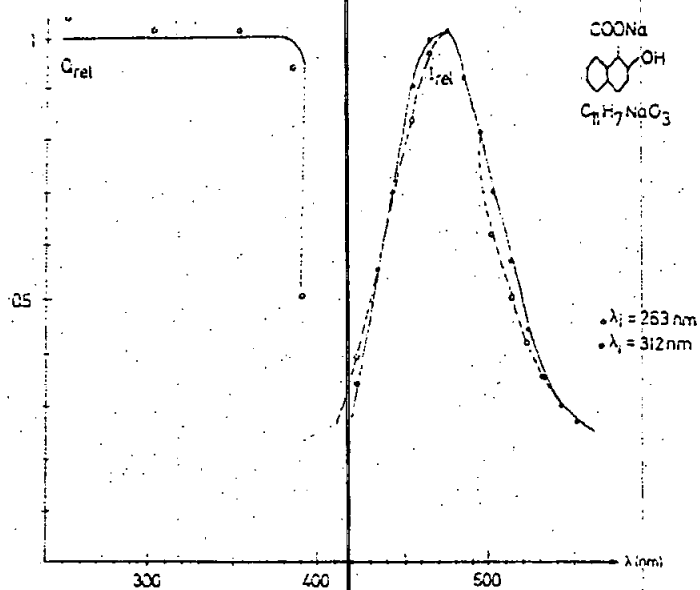
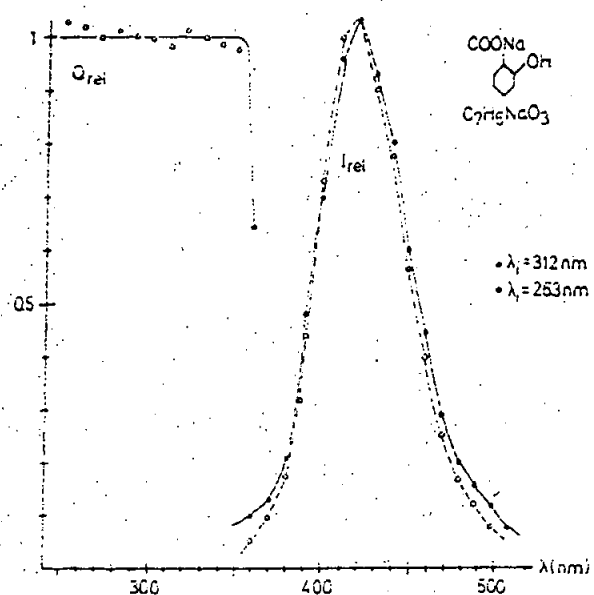


Abb. 2 a

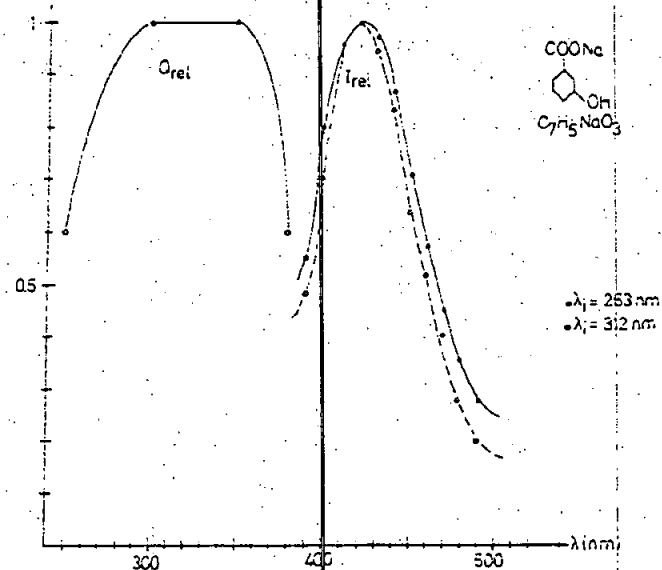
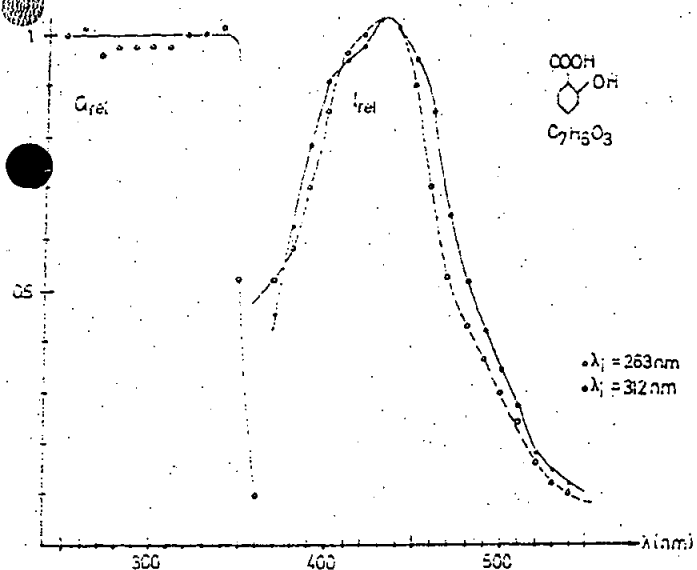


Abb. 2 b

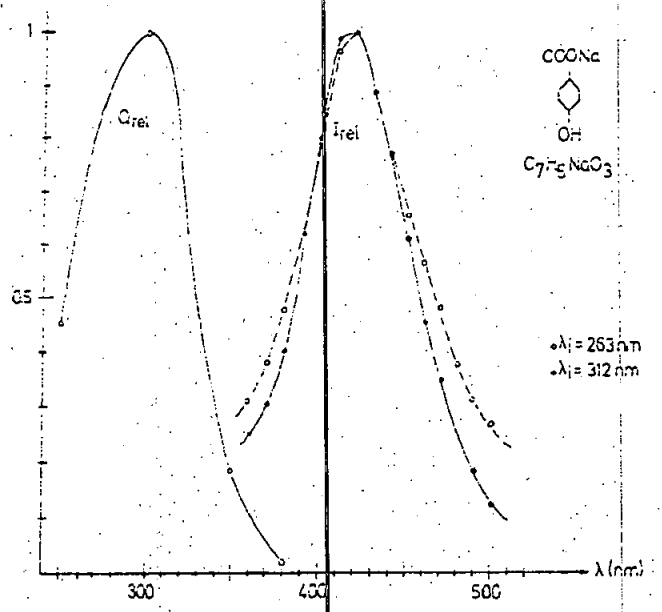
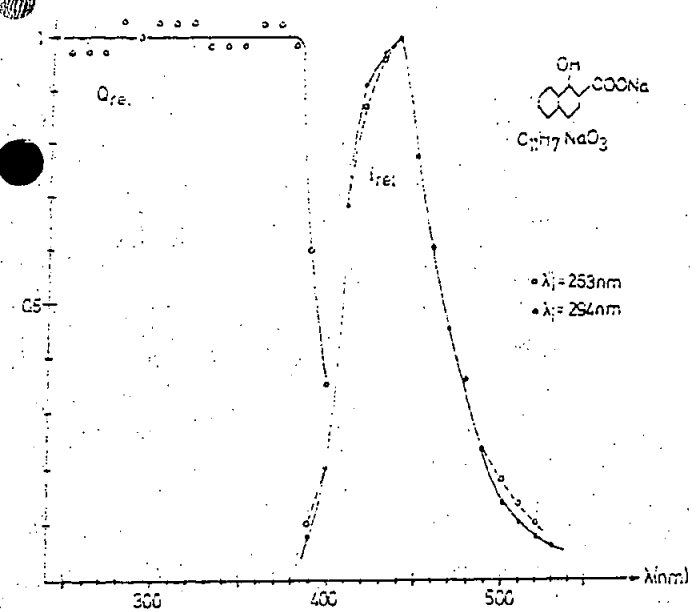


Abb. 2 c

Abb. 2 b

Abb. 2 e

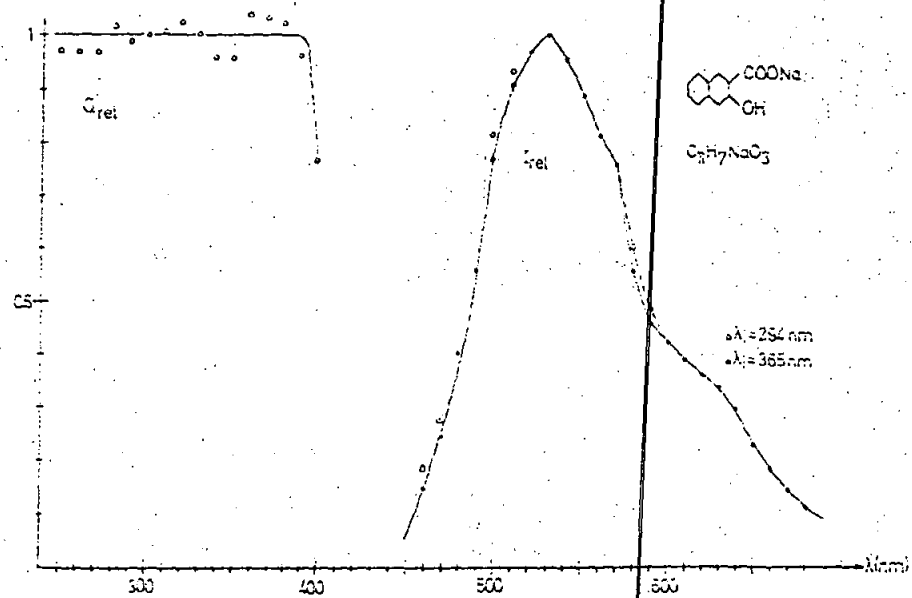


Abb. 2 h

Abb. 2 f

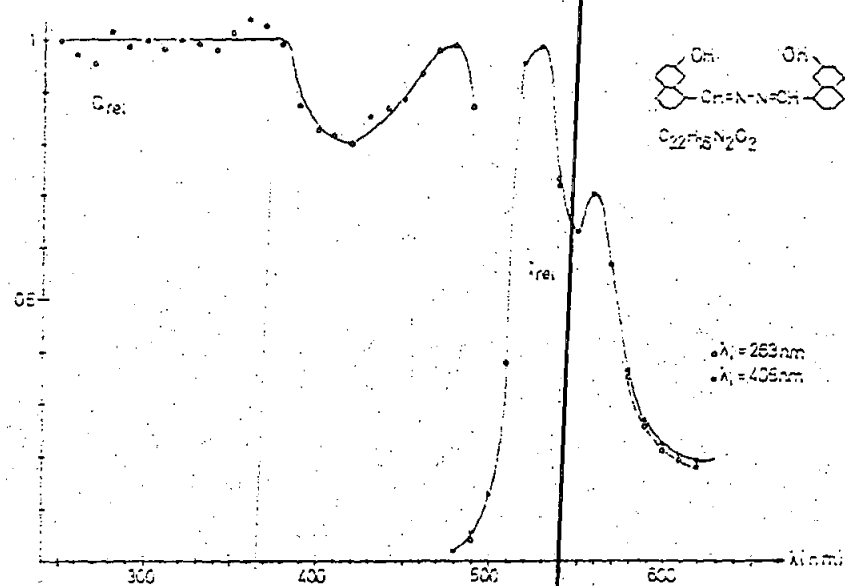


Abb. 2 i

Abb. 2 g

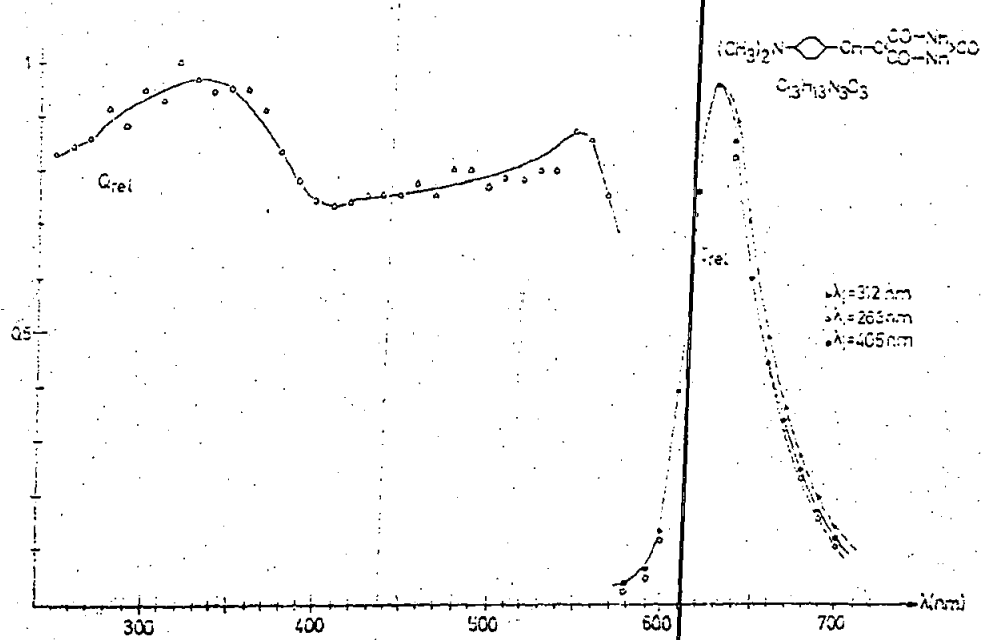


Abb. 2. Relative Quantenausbeute Q_{rel} , Fluoreszenz I_{rel} .
 a) Natriumsalizylat; b) Salizylsäure; c) Natriumsalz der 1-Hydroxy-2-Naphthoesäure; d) Natriumsalz der 2-Hydroxy-1-Naphthoesäure; e) Natriumsalz der 2-Hydroxy-3-Naphthoesäure; f) 2,2'-Dihydroxy-1,1'-Naphthal-diazin (Lumogen gelb); g) 5-(p-Dimethylaminobenzyliden)-Barbitursäure (Lumogen rot); h) Natriummetahydroxybenzoat; i) Natriumparahydroxybenzoat.

verschiedenen Proben dargestellt, wobei das Maximum jeweils auf 1 normiert wurde. Die in der Literatur erwähnten Emissionsspektren, wie für Natriumsalizylat^{7,8}, Lumogen gelb⁹⁻¹¹ und 5-(p-Dimethylaminobenzyliden)-Barbitursäure (Lumogen rot)^{12,13} stimmen gut mit den gemessenen Werten überein.

In Tab. 1 sind die Werte der absoluten äußeren Quantenausbeute für verschiedene Schichtdicken und Anregungswellenlängen angegeben. Über die Werte für Natriummeta- und Natriumparahydroxybenzoat sowie für das Natriumsalz der 2-Hydroxy-1-Naphthoesäure konnten keine weiteren Aussagen gemacht werden, da sie mit weniger als 4% unterhalb der Nachweisempfindlichkeit lagen.

Die angegebenen Meßwerte haben einen Fehler von $\pm 0,06$. Dies resultiert zum einen aus der Integration der Indikatrizen über den Raum, da die Proben nicht völlig axialsymmetrisch strahlen, zum anderen aus den Intensitätsschwankungen der Lampe, während der Aufnahme einer Indikatrix, sowie der Drift der Elektronik.

Das Absinken der Werte bei dickeren Schichten, wie beim Natriumsalizylat bei 2 mg/cm² oder bei Lumogen rot bei 1 mg/cm², ist durch Selbstabsorption¹⁴ der Fluoreszenz zu erklären.

Bei allen Proben, außer der Salizylsäure, die vom Substrat absublimierte, trat innerhalb der Versuchsdauer von 5 Monaten keine Alterung auf.

In Tab. 2 sind die wesentlichen Daten der untersuchten Proben, die als Quantenwandler verwendet werden können, gemittelt aufgeführt. Besonders geeignet ist das schon häufig verwendete Natriumsalizylat, da es laut Allison, Burns und Tuzzolino⁵ schon ab 60 nm eine konstante Quantenausbeute aufweist, und laut Samson² seine Abklingdauer bei etwa 10 nsec liegt. Nimmt man eine Schwankung der Quantenausbeute bis zu 20% in Kauf, so ist

Lumogen gelb bis 490 nm und Lumogen rot bis 560 nm zu verwenden.

Diskussion

Um die Intensität der Lumineszenz von Farbstoffen zu erhöhen, ist es günstig, zur Behinderung der strahlungslosen Übergänge die inneren Rotationsfreiheitsgrade des Farbstoffmoleküls einzuschränken¹⁵. Dies läßt sich durch geeignete Substitution, die eine Versteifung der Molekülstruktur bewirkt, etwa durch Ringschluß, erreichen. Eine konstante Quantenausbeute kann ein Farbstoff nur haben, wenn für jede eingestrahlte Energie der strahlungslose Zerfall zum Grundzustand des S₁ sehr schnell ist, und sich dabei der Anteil der anderen strahlungslosen Zerfälle, wie z. B. der Übergang zum Triplett (intersystem crossing), nicht ändert. Nach den Ergebnissen von Mataga, Tanaka und Kato¹⁶ sowie Merrill und Benner¹⁷ bewirkt eine intramolekulare Wasserstoffbrücke eine starke Beschleunigung des strahlungslosen Zerfalls innerhalb der Singulett-Zustände (internal conversion). Dieser Einfluß der Wasserstoffbrücke ist je nach der Stärke der Wechselwirkung mit dem Chromophor verschieden. So findet man beim Natriumsalizylat eine hohe Fluoreszenzausbeute mit einer sehr guten Wellenlängenkonstanz, während man im Falle des Lumogen rot bei einer schwächeren Kopplung der Wasserstoffbrücke mit dem π -System des Chromophors Schwankungen der Quantenausbeute von 20% findet. Im Falle des Naphthazarin (1,4-Dihydroxy-5,8-Naphthochinon), das zwei eng mit dem Chromophor gekoppelte Wasserstoffbrücken besitzt, tritt sogar keine oder wenn, nur eine sehr schwache Lumineszenz auf, da die strahlungslose Desaktivierung direkt zum Grundzustand führt. Diese Fluoreszenzlöschung durch Wasserstoffbrücken wurde bereits auch an anderen Substanzen festgestellt¹⁸.

Der große Einfluß der Wasserstoffbrücke zeigt sich sehr deutlich bei den Natriumsalzen der an verschiedenen Stellen substituierten Hydroxybenzoesäuren. Während Natriummeta- und Natriumparahydroxybenzoat, die keine intramolekulare Wasserstoffbrücke besitzen, nur eine nicht konstante Quantenausbeute von weniger als 4% haben, hat das Natriumsalizylat eine Quantenausbeute von 50%, die von 60 nm⁸ bis 350 nm konstant ist.

Die angewendete Methode erlaubte es also, Leuchtschirme, deren Belegungsdichte leicht durch Wiegen reproduzierbar einzustellen war, zur Verwendung

Tab. 2.

Substanz	Q_{abs}	Konstanz von Q_{rel} von bis (nm)		Maximum der Emission (nm)
Natriumsalizylat	0,50	250	350	420
Natriumsalz der 1-Hydroxy-2-Naphthoesäure	0,11	250	380	430
Natriumsalz der 2-Hydroxy-3-Naphthoesäure	0,19	250	390	530
Lumogen gelb	0,45	250	380	530

ls Quantenwandler herzustellen. Diese Quantenwandler können zum einen zu Quantenausbeutemessungen verwendet werden, da sie beliebige Quanten in ihrem Einsatzbereich in Quanten eines bestimmten Wellenlängenbereiches unter einen konstanten Faktor umsetzen, und zum anderen können sie zur

Bereichserweiterung von Detektoren benutzt werden. Die Schirme haben den Vorteil, daß die Fluoreszenz von einer definierten Fläche ausgeht, während bei Verwendung flüssiger Quantenwandler ein Volumen emittiert und deshalb der Raumwinkel, den der Detektor sieht, nicht so gut bestimmt ist.

- ¹ E. J. Bowen, *Proc. Roy. Soc. London* **154 A**, 349 [1936].
- ² J. A. R. Samson, *Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy*, Wiley & Sons, New York 1967.
- ³ W. H. Melhuish, *New Zealand J. Sci. Tech.* **37 B**, 142 [1955].
- ⁴ G. Weber and F. W. J. Teale, *Trans. Faraday Soc.* **53**, 646 [1957].
- ⁵ J. Yguerabide, *Rev. Sci. Instrum.* **39**, 1048 [1968].
- ⁶ F. Kraus, E. Gregorek, and H. v. Weyssenhoff, *Z. Physik. Chem. NF* **82**, 139 [1972].
- ⁷ J. F. Hammann, *Z. Angew. Phys.* **10**, 187 [1958].
- ⁸ R. Allison, J. Burns, and A. J. Tuzzolino, *J. Opt. Soc. Amer.* **54**, 747 [1964].
- ⁹ N. Kristianpoller and D. Dutton, *Appl. Opt.* **3**, 287 [1964].
- ¹⁰ V. N. Saxena, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **9**, 407 [1971].
- ¹¹ D. Hahn, H. Hicke, J. v. d. Lip, B. Nink, and H. Wright, *PTB-Mitteilungen* **4**, 269 [1971].
- ¹² B. M. Bolotin, D. A. Drapkina, and V. C. Brudz, *Proceedings of the International Conference on Luminescence*, Budapest, 623 [1966].
- ¹³ Z. L. Morgenshtern, V. B. Neustrucv, and M. J. Epshtein, *J. Appl. Spectroscopy* **3**, 35 [1965].
- ¹⁴ E. C. Bruner, *J. Opt. Soc. Amer.* **59**, 204 [1969].
- ¹⁵ B. M. Krasovitskii, B. M. Bolotin, and D. G. Pereyaslova, *Mendeiev Chem. J.* 1967, 50.
- ¹⁶ N. Mataga, F. Tanaka, and M. Kato, *Acta Phys. Polonica* **34**, 733 [1968].
- ¹⁷ J. R. Merrill and R. C. Bennett, *J. Chem. Phys.* **43**, 1410 [1965].
- ¹⁸ A. A. Lamola and L. J. Sharp, *J. Phys. Chem.* **70**, 2634 [1966].

PD

③

Synthesis and antileishmanial activity of 5, 10-dihydropyrido[2, 3-*d*: 6, 5-*d'*]-dipyrimidine-5-(substituted phenyl)-2, 4, 6, 8-[1*H*, 3*H*-7*H*, 9*H*]-tetraones

R K Khajuria, S R Sharma & S M Jain*

Department of Chemistry
and

Shalini Sharma & Aruna Kapil

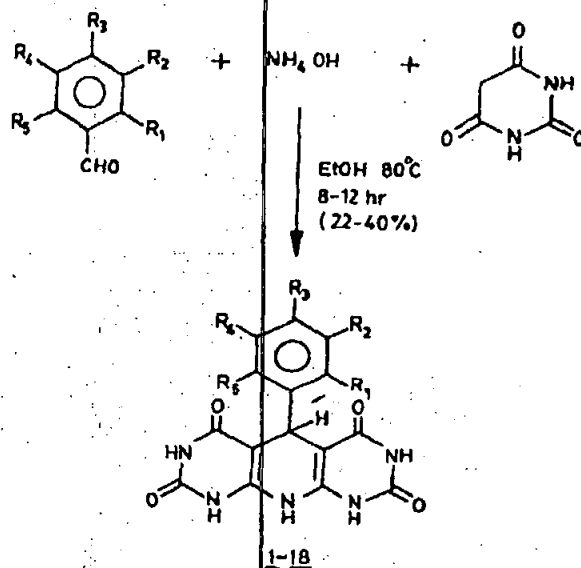
Department of Pharmacology, Regional Research Laboratory,
Jammu 180 001

Received 14 January 1993; accepted 8 April 1993

5, 10-dihydropyrido[2, 3-*d*: 6, 5-*d'*]-dipyrimidine-5-(substituted phenyl)-2, 4, 6, 8-[1*H*, 3*H*-7*H*, 9*H*]-tetraones (1-18) have been prepared by the condensation of substituted benzaldehydes with barbituric acid in the presence of ammonium hydroxide using ethanol as a solvent and their structures established by IR, PMR, ¹³C-NMR and mass spectral data. The compounds (1-18) have been tested for antileishmanial activity.

Fused pyrimidines are common structural source to develop new potential therapeutical agents. Among these 5-deaza flavins have been studied in both enzymatic and model systems to provide mechanistic insight into the flavin catalyzed reactions. The fused pyrimidines 5, 10-dihydropyrido[2, 3-*d*: 6, 5-*d'*]-dipyrimidine-2, 4, 6, 8-[1*H*, 3*H*-7*H*, 9*H*]-tetraones are used in the oxidation of alcohols as NAD(D⁺) models and are of great importance because of their role in the biomimetic oxidations^{1,2}. These type of compounds have been found to possess antibiotic and antibacterial activity³.

In continuation to our programme on the synthesis of biologically active nitrogen heterocycles⁴⁻⁹, we prepared 5, 10-dihydropyrido[2, 3-*d*: 6, 5-*d'*]-dipyrimidine-5-(substituted phenyl)-2, 4, 6, 8-[1*H*, 3*H*-7*H*, 9*H*]-tetraones (1-18). These compounds were characterized on the basis of their IR, PMR, ¹³C-NMR and mass spectral data. In the ¹³C-NMR spectrum of compound 4 C-5 appeared at δ 32.0 and C-9a and C-10a at 162.0 whereas the signals for C-4a and C-5a appeared at 112.0. In the PMR spectrum, a singlet at δ 5.83 appeared for H-5, a doublet at 8.10 (J = 9 Hz) was assigned to the H-3' and H-5' and a doublet at 7.15 (H = 9 Hz) was assigned to H-2' and H-6'. In the mass spectrum the molecular ion peak appeared at m/z 370 whereas the peak at m/z 228 was due to the fragment formed by the loss of the two dicarbonyl amino moieties from M⁺.



In vitro antileishmanial activity

The *Leishmania donovani* strain UR-6 was obtained from Indian Institute of Chemical Biology, Calcutta and maintained on biphasic medium at 22°C in an incubator.

Promastigote parasite of stationary phase (1×10^5 parasites/ml) were taken in culture tubes containing solid part as Brain Heart Infusion-Agar (BHI-Agar) and liquid part as Hank's Balance Salt Solution (HBSS). To these tubes 100 µg/0.1 ml each of compounds and pentamidine were added respectively. The control which was inoculated with the same volume of DMSO as that used to dissolve the drug, added to the treated tubes, and the tubes were inoculated for three days at 21°C. The whole operation was carried out aseptically in an ultraviolet cabinet. Antileishmanial activity of each of the compounds was determined by counting the number of live parasites per field microscopically and per cent mortality was calculated. The results are recorded in Table 1.

Experimental

Melting points were taken on a technical S.L. 152 melting point and boiling point apparatus and are uncorrected. IR spectra were recorded in KBr on a shimadzu IR-435 spectrophotometer and PMR and ¹³C spectra on 60 MHz T-60A varian and Jeol FX-90 Q spectrometer respectively using TMS as int-

Table I—Physical and pharmacological data of 5, 10-dihydropyrido-[2, 3-*d*: 6-5-*d'*]-dipyrimidine-5-(substituted phenyl)-2, 4, 6, 8-1*H*, 3*H*-7*H*, 9*H*-tetraones

Compd*	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	m.p. (°C)	Yield (%)	Mol. formula (M ⁺)	Antileishmanial† activity (inhibition %)
1	H	NO ₂	H	H	H	254	28	C ₁₅ H ₁₀ N ₆ O ₆ (370)	65.00 ± 3.00
2	NO ₂	H	H	H	H	282	30	C ₁₅ H ₁₀ N ₆ O ₆ (370)	40.00 ± 5.00
3	H	OCH ₃	OH	NO ₂	H	230	24	C ₁₆ H ₁₂ N ₆ O ₆ (416)	35.00 ± 3.00
4	H	H	NO ₂	H	H	235	29	C ₁₅ H ₁₀ N ₆ O ₆ (370)	86.00 ± 2.00
5	H	OCH ₃	H	I	H	262	26	C ₁₆ H ₁₂ N ₆ O ₆ (482)	65.00 ± 3.00
6	H	OH	H	H	H	280	32	C ₁₅ H ₁₁ N ₆ O ₆ (341)	50.00 ± 2.00
7	OH	H	OH	H	H	282	34	C ₁₅ H ₁₁ N ₆ O ₆ (357)	60.00 ± 5.00
8	OH	OH	H	H	H	284	27	C ₁₅ H ₁₁ N ₆ O ₆ (357)	66.00 ± 3.00
9	OH	H	H	OH	H	284	32	C ₁₅ H ₁₁ N ₆ O ₆ (357)	45.00 ± 5.00
10	H	OH	NO ₂	H	H	236	32	C ₁₅ H ₁₀ N ₆ O ₆ (386)	85.00 ± 3.00
11	NO ₂	H	H	OH	H	286	30	C ₁₅ H ₁₀ N ₆ O ₆ (386)	45.00 ± 5.00
12	H	OH	OH	H	H	283	34	C ₁₅ H ₁₁ N ₆ O ₆ (357)	50.00 ± 5.00
13	H	O-CH ₂ -O	H	H	H	285	38	C ₁₆ H ₁₁ N ₆ O ₆ (369)	65.00 ± 2.00
14	H	H	N(CH ₃) ₂	H	H	269	40	C ₁₇ H ₁₆ N ₆ O ₆ (368)	60.00 ± 1.00
15	H	OCH ₃	OH	H	H	285	32	C ₁₆ H ₁₃ N ₆ O ₆ (371)	55.00 ± 5.00
16	OH	OCH ₃	H	H	H	282	34	C ₁₆ H ₁₃ N ₆ O ₆ (371)	40.00 ± 1.00
17	H	H	OCH ₃	H	H	255	28	C ₁₆ H ₁₃ N ₆ O ₆ (355)	20.00 ± 1.00
18	H	OCH ₃	OH	H	H	284	22	C ₁₆ H ₁₃ N ₆ O ₆ (371)	50.00 ± 5.00

* All the compounds have been characterized by PMR, mass and IR spectral data. All the compounds have been crystallised from methanol and gave satisfactory C, H, N analyses.

† The data are the means ± S.D. of triplicate determinations from three experiments.

ernal standard (chemical shifts in δ , ppm). ¹³C NMR values were taken from the decoupled spectra. Mass spectra were obtained on a Jeol JMS-D 300 mass spectrometer.

5, 10-dihydropyrido-[2, 3-*d*: 6, 5-*d'*]-dipyrimidine-5-(substituted phenyl)-2, 4, 6, 8-1*H*, 3*H*-7*H*, 9*H*-tetraones (1-18): General procedure

A mixture of substituted benzaldehyde (1.5 g), barbituric acid (2.32g), and ammonium hydroxide (3 ml) was refluxed in ethanol (30 ml) for 6-8 hr. The solution was reduced to about half its volume and allowed to cool. The solid thus separated out was crystallised from methanol to give compounds 1-18.

5, 10-dihydropyrido-[2, 3-*d*: 6, 5-*d'*]-dipyrimidine-6-(4-nitrophenyl)-2, 4, 6, 8-1*H*, 3*H*-7*H*, 9*H*-tetraone (4)

A solution of 4-nitrobenzaldehyde (1.15g) barbituric acid (2.32 g) and ammonium hydroxide (3 ml) in ethanol (30 ml), was refluxed and reaction was completed after 7 hr as monitored by TLC (CHCl₃: MeOH; 85:15). The reaction mixture was reduced to about half its volume and allowed to cool. The solid thus separated was crystallized from ethanol to furnish orange coloured crystals of 4; PMR (DMSO-*d*₆): 8.10(d, 2H, J = 9.0 Hz, H-3' and H-5'), 7.15 (d, 2H, J = 9.0 Hz, H-2' and H-6') 5.83 (s, 1H, H-5); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆): δ 165.0 (C=O), 162.0 (C-9a

NOTES

983

and C-10a), 160.0 (C=O), 147.0 (C-4'), 141.0 (C-1'), 127.0 (C-2' and C-6'), 112.0 (C-4a and C-5a), 32.0 (C-5). MS: m/z 370 (M^+), 228, 224, 198, 197 and 107. IR (KBr): 3100, 1740, 1620, 1530, 1370, 1130, 1020, 880 cm^{-1} . In a similar manner the remaining compounds were prepared, purified and characterized on the basis of their PMR, IR and mass spectral data.

References

- 1 Tomohisa N, Hirotake Y, Masani O, Shingeki T & Fumio Y, *J chem Soc Perkin Trans-1*, 16 (1992) 2101.
- 2 Tomohisa N, Yoshiharu S & Fumio Y, *Synthesis*, 9(1983) 93.
- 3 Bernadette K B, Judith A W, Phillip D C & Raymond N C, *J heterocycl Chem*, 12 (1975) 1221.
- 4 Jain S M, Ravi Kant, Sarin A N, Dhar S K & Dhar K L, *Indian J Chem*, 28B (1989) 790.
- 5 Jain S M, Ravi Kant, Sunita Devi, Dhar K L, Surjeet Singh, Bani S & Sing G B, *Indian J Chem*, 29B (1990) 95.
- 6 Jain S M, Khajuria R K, Dhar K L, Surjeet Singh & Singh G B, *Indian J Chem*, 29B (1990) 277.
- 7 Jain S M, Khajuria R K & Dhar K L, *Indian J Chem*, 29B (1990) 362.
- 8 Jain S M, Khajuria R K, Dhar K L, Surjeet Singh & Singh G B, *Indian J Chem*, 30 (1991) 805.
- 9 Jain S M, Khajuria R K, Dhar K L, Surjeet Singh, Bani S, Singh G B & Pahwa G S, *Indian J Chem*, 30B (1991) 1037.

DA 202

XP-002236917

AN - 1992-221874 [27]
A - [001] 014 034 04- 061 062 063 273 314 342 435 44& 516 524 546 611 615
688 725
AP - JP19900267746 19901005
CPY - MITU
DC - A14 A97 E14 E16 P13
FS - CPI;GMPI
IC - A01G9/14 ; A01G13/02 ; C08K5/20 ; C08K5/21 ; C08L27/06
KS - 0034 0206 0209 0224 0231 0759 0760 2315 2319 2513 2596 2689
MC - A04-E02E A04-E03E A08-D04 A08-M09C A09-A02 A12-S06 A12-W04A E10-A13B
E10-D03A
M3 - [01] G013 G014 G015 G016 G019 G100 K0 L4 L432 M210 M211 M240 M282 M283
M316 M322 M332 M342 M373 M392 M414 M510 M520 M532 M540 M782 M903 M904
Q130 R043; 9227-C1302-M
- [02] H721 H722 J011 J012 J371 J372 J581 J582 L432 L499 M225 M231 M262
M273 M281 M282 M312 M314 M321 M332 M342 M382 M383 M391 M416 M620 M782
M903 M904 Q130 R043; 9227-C1304-M
- [03] D012 D013 D019 D022 D023 D029 D750 E400 E499 F012 F014 F015 F016
F019 F211 F580 G010 G013 G019 G100 H102 H121 H122 H521 H522 H541 H542
H543 H721 L910 L941 L943 L999 M1 M113 M115 M116 M119 M123 M125 M126
M129 M133 M143 M149 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M231 M232 M233
M240 M272 M281 M282 M283 M312 M320 M321 M332 M342 M412 M511 M512 M520
M521 M522 M530 M531 M532 M533 M540 M782 M903 M904 Q130 Q613 R043;
9227-C1401-M
PA - (MITU) MITSUBISHI KASEI VINYL KK
PN - JP4144618 A 19920519 DW199227 A01G9/14 005pp
PR - JP19900267746 19901005
XA - C1992-099814
XIC - A01G-009/14 ; A01G-013/02 ; C08K-005/20 ; C08K-005/21 ; C08L-027/06
XP - N1992-168726
AB - J04144618 Fluorescent film comprises film prepared from compsn. of
vinyl chloride resin, fluorescent agent activated by ultra violet rays
and amide cpd. from N,N'-diolelyl adipic acid amide and ethylene bis
laurylic acid amide and urea compound from xylylene bis stearyl urea
and toluylene bis stearyl urea.
- Vinyl chloride resin includes vinyl chloride homopolymer and
copolymers of vinyl chloride and other monomer. The fluorescent agent
is used in 0.01-5 pts. wt. relative to 100 pts. wt. of the resin. The
amide and urea compound are used in 0.05 to 10 pts. wt. relative to
100 pts. wt. of the resin. The fluorescent agent includes diamino sty
benzyl sulphone acid derivatives, etc.
- USE/ADVANTAGE - Ultra violet rays are converted into fluorescent rays
which are useful for cultivation of plants and vegetables, and the
fluorescent rays can be maintained for a long period of time(Dwg.0/0)
AW - PVC
AKW - PVC
CN - 9227-C1302-M 9227-C1304-M 9227-C1401-M
IW - VINYL CHLORIDE BASED RESIN FLUORESCENT FILM AGRICULTURE OBTAIN
COMPOSITION VINYL CHLORIDE RESIN FLUORESCENT COMPOUND ACTIVATE
ULTRAVIOLET LIGHT AMIDE COMPOUND UREA COMPOUND
VINYL CHLORIDE BASED RESIN FLUORESCENT FILM AGRICULTURE OBTAIN



Aggregation behaviors of light-active barbituric acid molecular components in solution

R. Lu, Y.S. Jiang, J.Q. Duo, X.D. Chai*, W.S. Yang, N. Lu, Y. W. Cao and T. J. Li
Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023, People's Republic of China

Self-aggregation of light active barbituric acid derivatives and their self-assembly with melamine derivatives through hydrogen-bonding, π -aromatic stacking, and other weak interactions were studied by UV-visible absorption and fluorescence spectroscopy. $PB_{12}Me$ has the same fluorescence behavior as PB_{12} in chloroform though it cannot aggregate through a hydrogen-bond. AB_{12} and AB_1 lead to different degrees of fluorescence splitting. When barbituric acid molecular components were self-assembled with melamine a similar splitting phenomenon was observed. It was shown that π -aromatic stacking resulted in the exclusive fluorescence changes and H-aggregates were formed in solution. © 1998 Elsevier Science Limited. All rights reserved.

(Keywords: barbituric acid derivatives; fluorescence spectroscopy; π -aromatic stacking)

INTRODUCTION

Molecular components combined with novel functions and properties can spontaneously aggregate or assemble into well-defined supramolecular architectures which can serve as molecular devices¹⁻³. Design and synthesis of molecular components that can self-assemble into structured, stable aggregates joined by noncovalent interactions is one of the grand challenges now facing chemistry. In recent years, most work has focused on assemblies directed by hydrogen-bonds, which are more directional and selective than other weak interactions, such as π -aromatic stacking, van der Waals, hydrophobic etc.⁴⁻⁷. Barbituric acid and melamine derivatives as complementary components to construct supramolecules has been investigated intensively⁸. We also succeeded in obtaining long-range ordered nanocolumn and non-centrosymmetric layer self-assemblies with melamine and light-active barbituric acid derivatives⁹⁻¹¹.

Many experimental methods have been employed to characterize the formation and structure of the assemblies, such as NMR, FTIR, XRD, GPC, VPO, Raman and UV-visible spectroscopy etc.^{12,13}, but only a few results have been published on fluorescence probing of molecular self-assembling. It has been reported that the fluorescence behaviors have much influence on the self-assembling of light-active barbituric acid derivatives with melamine in solution. Firstly, the self-assembling process of PB_{12} (5-(4-dodecyloxybenzylidene)-(1H,3H)-2,4,6-pyrimidinetrione) and **M** (4-amino-2,6-didodecylamino-1,3,5-triazine) takes 1200 h to reach equilibrium. Secondly, without complementary melamine, self-aggregation of PB_{12} can occur through hydrogen-bonding and other weak interactions; its fluorescence behaviors

is the same as that of 5-(4-dodecyloxybenzylidene)-(1methyl,3methyl)-2,4,6-pyrimidinetrione ($PB_{12}Me$), which does not form a hydrogen-bonding network. Thirdly, the other two barbituric acid molecular components, namely 5-(4-N,N-dimethylaminobenzylidene)-(1H,3H)-2,4,6-pyrimidinetrione (AB_1) and 5-(4-N,N-didodecylaminobenzylidene)-(1H,3H)-2,4,6-pyrimidinetrione (AB_{12}) display different degrees of fluorescence splitting. The above phenomenon illustrates that fluorescence spectroscopy provides an approach to detect information about the extents and structures of self-assemblies of light-active components. The sensitive fluorescence changes have little to do with hydrogen-bonding associations, but affect the π -aromatic stacking interaction between the components. The fluorescence splitting reflects the degree of π -aromatic interaction in self-aggregation. H-aggregate is formed through π -stacking in solution.

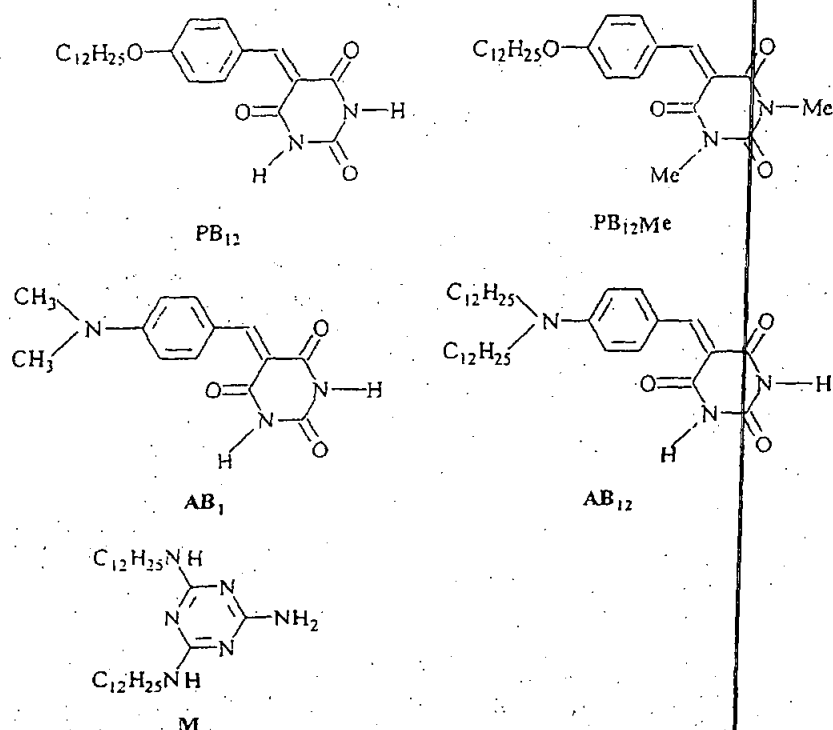
EXPERIMENTAL

The light-active barbituric acid molecular components, such as PB_{12} , $PB_{12}Me$, AB_1 , AB_{12} and the colorless component **M** were synthesized and characterized by RTIR, ¹HNMR, MS and elemental analyses. Details about their synthesis have been reported elsewhere and their structures are shown in Figure 1¹⁴.

The supramolecular species $PB_{12} \cdot M$ were obtained by mixing equivalent amounts of PB_{12} and **M** in anhydrous chloroform. The spectra of $PB_{12} \cdot M$ were determined when the self-assembling process reached equilibrium.

The UV-visible absorption spectra were measured on a Shimadzu UV-365 spectrophotometer. Fluorescence spectra were recorded with a Shimadzu RF-5000 spectrofluorophotometer. All the experiments were carried out at room temperature ($\sim 25^\circ C$).

*To whom correspondence should be addressed


 Figure 1 The molecular structure of AB₁, AB₁₂, PB₁₂, PB₁₂Me and M

RESULTS AND DISCUSSION

UV-visible absorption spectra

Table 1 shows the UV-visible absorption spectra of barbituric acid derivatives in chloroform. All the four components have two strong absorption bands, one at the violet range with the extinction coefficients in the order of around 10^3 assigned to LE (locally excited) transition, the other at visible range with the extinction coefficients in the order of 10^4 corresponding to intramolecular charge transfer (ICT) due to push-pull conjugated effects. The absorption band position of PB₁₂ and PB₁₂Me are almost the same, and those of AB₁ and AB₁₂ are quite the same, too. Melamine has only one absorption band at 239 nm ($\epsilon = 2 \times 10^3$). When PB₁₂, AB₁, AB₁₂ are mixed with M, respectively, the ICT band becomes a little weaker, the other LE band becomes a little stronger and both of them have no shifts. It is suggested that the UV-visible absorption spectroscopy is not sensitive to the self-assembling process of light-active components with complementary components.

Fluorescence spectra of self-aggregation

Without complementary components, self-aggregation of barbituric acid derivatives can occur through hydrogen-bonding and other noncovalent interactions. Figure 2 shows the fluorescence spectra of AB₁ excited at 330 nm in chloroform. For low concentrations (1×10^{-5} M), two emission bands at 390 and 500 nm appear, which are assigned to LE and ICT transitions, respectively. As the concentration goes up, the band at

 Table 1 UV-visible absorption spectral data of barbituric acid derivatives (CHCl₃)

	λ_{max} (nm)	ϵ
PB ₁₂	250	6.8×10^3
	394	2.5×10^4
PB ₁₂ Me	250	1.2×10^4
	387	2.8×10^4
AB ₁	285	2.5×10^3
	472	5.6×10^4
AB ₁₂	285	3.0×10^3
	483	6.3×10^4

390 nm has a little blue shift and becomes smaller, the other one at 500 nm becomes stronger accompanied by a red shift. When the concentration gets to 5×10^{-4} M new red shift bands at 560 and 600 nm emerge (corresponding to ICT bands). In order to explain the fluorescence emission characterization, the excitation spectra of AB₁ under different concentrations are illustrated in Table 2. We can find that the excitation spectra corresponding to LE bands change little with the increasing of the concentration, while that of ICT bands change significantly. At low concentrations (1×10^{-5} M) the excitation bands at 430 and 466 nm have a more effective wavelength for emission at 500 nm. As the concentration is increased the excitation bands split into several blue- and red-shifted bands. The higher the concentration, the greater the splitting between the blue-shifted and the red-shifted bands.

AB₁₂ has similar fluorescence and excitation behaviors to AB₁. A minor difference was found, at low concentrations (1×10^{-5} M) the emission band at 508 nm resulting from ICT transition has only one corresponding

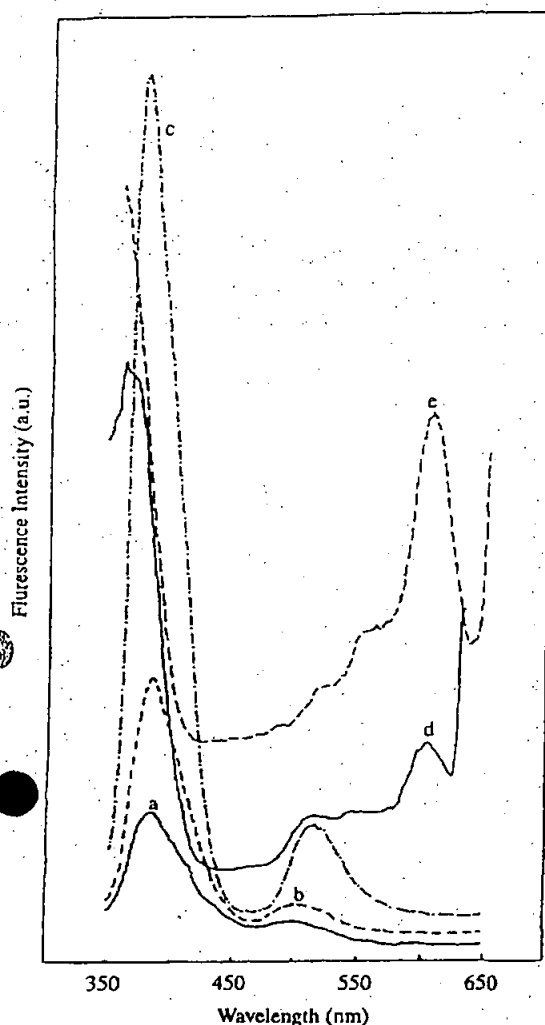


Figure 2 Fluorescence emission spectra of AB_1 in $CHCl_3$ for different concentrations. $\lambda_{ex} = 330$ nm. (a) 1×10^{-5} M; (b) 2×10^{-5} M; (c) 1×10^{-4} M; (d) 5×10^{-4} M; (e) 2×10^{-3} M.

excited band (478 nm), while AB_1 has two bands at 466 and 330 nm. The latter one arises due to a new splitting of the blue-shifted band. It was suggested that under this concentration AB_{12} existed as a monomer and AB_1 formed self-aggregates through noncovalent interactions which have a little greater force on AB_1 than AB_{12} .

It is well known that the donor group of PB_{12} has weaker electronic attraction than that of AB_{12} . The emission bands of PB_{12} appear at short wavelengths compared to AB_{12} .

The splitting phenomenon of emission and excitation spectra happen not only on PB_{12} but also on $PB_{12}Me$ which is not able to aggregate through hydrogen-bonding. As shown in Table 3 $PB_{12}Me$ has two fluorescence bands at 331 and 427 nm under the low concentration of 5×10^{-6} M. As the concentration increases, the former band blue shifts slightly and becomes weaker, the latter one becomes stronger accompanied by a red shift. The excitation spectra of $PB_{12}Me$ at low concentrations (5×10^{-6} M) shows only one excited band corresponding to ICT transition at 382 nm. The higher the concentration, the more the blue- and red-shifted bands that ap-

Table 2 Excitation spectral data of AB_1 for different concentrations ($CHCl_3$)

Concentration (M)	λ_{em} (nm)	λ_{ex} (nm)
1×10^{-5}	390	290(w), 350, 386
	500	346(w), 370(w), 430, 466
2×10^{-5}	390	290(w), 350, 366
	504	354(w), 402, 466, 486
1×10^{-4}	390	290(w), 350, 366
	518	366, 390, 414, 494
5×10^{-4}	390	293(w), 353
	612	379, 390, 535
2×10^{-3}	390	295(w), 349
	614	375, 385, 535

Table 3 Fluorescence spectral data of $PB_{12}Me$ for different concentrations ($CHCl_3$)

Concentration (M)	λ_{em} (nm)	λ_{ex} (nm)
5×10^{-6}	331	284
7.5×10^{-5}	427	284, 382
	317	284
2×10^{-4}	432	284, 365, 382
	455	284(w), 305, 432

pear, and greater is the splitting between the blue- and the red-shifted bands. It is suggested that $PB_{12}Me$ exists as a monomer at very low concentrations and as self-aggregate at higher concentrations. As it is a push-pull conjugated molecule with no hydrogen-bond formed in the system, π -aromatic stacking interaction is one of the important noncovalent interactions in the self-aggregating process. The appearance of the blue-shifted band was due to the formation of H-aggregates in solution.

The fluorescence spectra of PB_{12} is very similar to that of $PB_{12}Me$. It was suggested that all the fluorescence phenomena were brought about by π -aromatic stacking instead of hydrogen bonding. The fluorescence splitting, therefore, reflected the degree of π -aromatic interaction in the self-aggregation.

Fluorescence spectra of the self-assembly

The splitting fluorescence phenomenon cannot be observed successfully until the self-assembling process of PB_{12} with M reaches equilibrium (more than 1200 h). The process of hydrogen-bonding directed self-assembly is a fast one. Thus, not only hydrogen-bonding but also other weak interactions such as aromatic π -stacking, hydrophobic interactions, etc. lead to the formation of the supramolecular assembly, $PB_{12} \cdot M$. Table 4 shows the fluorescence changes of $PB_{12} \cdot M$ with different concentrations. At low concentrations (2.5×10^{-6} M) there are two emission bands at 362 and 420 nm. When the concentration increases the former band blue shifts and the latter one red shifts. At the concentration of 3×10^{-4} M a new band at 475 nm appears instead of the blue-shifted band at 325 nm and red-shifted band at 512 nm. When the concentration was 5×10^{-4} M the band at 325 nm disappeared suddenly. It follows from the above discussion that the effect of fluorescence varies

Table 4. Fluorescence spectral data of the self-assembly of PB₁₂·M for different concentrations (CHCl₃).

Concentration (M)	λ_{em} (nm)	λ_{ex} (nm)
2.5×10^{-6}	362	272
	420	272(w), 360(vw), 386(vw)
5×10^{-6}	338	273
	437	273(w), 342(vw), 400(w)
2×10^{-4}	325	278
	512	278(s), 325(m), 430(vs)
3×10^{-4}	325	282
	475	282(m), 327(m), 435(s)
5×10^{-4}	512	282(m), 327(m), 435(s)
	462	285(sh), 305(vs), 430(s)

considerably under different concentrations and that several different forms of π -assemblies could be obtained.

The fluorescence strength of PB₁₂·M is significantly greater (more than ten times) than that of PB₁₂ and the splitting between the red- and blue-shifted bands is not as great as that of PB₁₂ under the same concentration. One reason being that the formation of more stable multi-hydrogen-bond networks in PB₁₂·M assemblies brings about an increase of the molecular plane rigidity. The other reason is that melamine separates the aggregate of barbituric acid component to decrease the fluorescence self-quenching of barbituric acids and π -aromatic stacking is not as strong as that in the self-aggregate system.

CONCLUSIONS

AB₁₂ gives a red-shifted fluorescence emission band compared to PB₁₂. AB₁ shows greater splitting of the blue- and red-shifted band than AB₁₂. PB₁₂Me shows similar fluorescence changes as the other three components. All the four barbituric acids formed H-aggregates through π -aromatic stacking. The fluorescence spectra are sensitive to the self-assemblies of barbituric acid derivatives

with melamine. The sensitive fluorescence splitting phenomenon not only reflects the existence of aromatic π -stacking interactions but also reflects the degree of π -aromatic association in supramolecular systems. Research in this direction will be able to provide a new method to detect information about the extents and structures of self-assemblies of light-active compounds with complementary components.

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank the National Natural Science Foundation of China for supporting this work.

REFERENCES

1. Lehn, J.-M. 'Supramolecular Chemistry', VCH, Weinheim, 1995
2. Kimizuka, N., Kawasaki, T., Hirata, K. and Kunitake, T. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 6360
3. Kotera, M., Lehn, J.-M. and Vigneron, J.-P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 197
4. Whitesides, G.M., Mathias, J.P. and Seto, C.T. *Science* 1991, **254**, 1312
5. Karle, I.L., Ranganathan, D. and Haridas, V. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 2777
6. Mathias, J.P., Simanek, E.E. and Whitesides, G.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, **116**, 4316
7. Asakawa, M., Ashton, P.R., Iqbal, S., Quick, A. Stoddart, J.F. et al. *Israel J. Chem.* 1996, **36**, 329
8. Ahuja, R., Caruso, P.-L., Mobius, D., Paulus, W., Ringsdorf, H. and Wildburg, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, **32**, 1033
9. Chai, X.D., Yang, W.S., Cao, Y.W., Jiang, Y.S., Lu, R. and Li, T.J. *J. Vac. Sci. Technol. B* 1997, **15**, 1425
10. Cao, Y.W. Ph.D. Thesis, Jilin University, 1996
11. Yang, W.S., Chai, X.D., Tian, Y.Q., Chen, S.G., Cao, Y.W., Lu, R., Jiang, Y.S. and Li, T.J. *Liquid Crystals* 1997, **22**, 579
12. Seto, C.T., Mathias, J.P. and Whitesides, G.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 1321
13. Mathias, J.P., Simanek, E.E., Seto, C.T. and Whitesides, G.M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, **32**, 1766
14. Cao, Y.W., Chai, X.D., Chen, S.G., Jiang, Y.S., Yang, W.S., Lu, R., Ren, Y.Z., Blanchard-Desce, M., Li, T.J. and Lehn, J.-M. *Synth. Met.* 1995, **71**, 1733

Abstract of JP 4144618 (A)

PURPOSE: To obtain the title film with its fluorescent performance converting ultraviolet light to rays useful for plant growth retained for a long period, by incorporating a vinyl chloridebased resin with a fluorescent agent excitable with ultraviolet light and amide or urea compound(s).

CONSTITUTION: The objective film can be obtained by incorporating (A) a vinyl chloride-based resin with (B) a fluorescent agent excitable with ultraviolet light (e.g. benzoxazole derivative) and (C) one or both of amide compounds (i.e. N,N'dioleladipamide and ethylenebislaurylamide) or one or both of urea compounds (i.e. xylylenebisstearylurea and toluylenebisstearylurea). For the present film, its fluorescent performance converting ultraviolet light to rays useful for plant growth can be retained for a long period of time even if used outdoors; also, ultraviolet light can be fully utilized for exciting the fluorescent agent, leading to sufficiently replenishing useful rays.

Publication number:

JP4144618 (A)

Publication date:

1992-05-19

Inventor(s):

NAKAI TAKEMOTO;
ITOU YOSHIKO ±
(NAKAI TAKEMOTO,
; ITOU YOSHIKO)

Applicant(s):

MITSUBISHI KASEI
VINYL ±
(MITSUBISHI KASEI
VINYL CO)

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

2020
Bogotá, D.C., (19 de marzo del 2010)

Abogada
Jimena Escobar Uribe
(Apoderada)
Solicitante: Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.

ASUNTO	Radicación	03-89412
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	430
	Oficio	<u>04739</u>
	Folios	003

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados

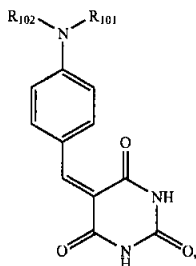
- 1.1. Descripción: Folios:46 a 130
- 1.2. Reivindicaciones: Folios 131 a 144 (capítulo reivindicatorio original)
Folios 183 a 185 (capítulo reivindicatorio modificado)
- 1.3. Prioridad: Folios 7 a 32 (EPO, No. Solicitud 02405904.0 de Octubre 22 del 2002)

2. Objeto de la invención

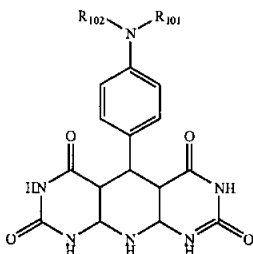
- Título de la solicitud: "Composición y proceso para potenciar la producción de biomasa en invernaderos"

El objeto de la presente solicitud de patente de invención consiste en:

Reivindicaciones 1 a 4: Una composición polimérica para películas de invernadero caracterizada porque contiene: a) Un polímero termoplástico seleccionado del grupo que consiste de polietileno de alta densidad (HDPE-HMW), polietileno de ultra alto peso molecular y alta densidad (HDPE-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE) y etilvinilacetato (EVA) y mezclas de los mismos; b) Un producto de condensación seleccionado de las estructuras I o II.



Estructura I



Estructura II

O una mezcla de los mismos, desde 0,005% hasta 10% con base en el peso del polímero termoplástico.

- c) un compuesto absorbedor de UV seleccionado del grupo que consiste de hidroxibenzofenona, 2-hidroxifenilbenzotriazol, 2-hidroxifeniltriazina y anilida desde 0,005% hasta 5% con base en el peso del polímero termoplástico.
- d) Una amina estéricamente impedida seleccionada del grupos que consiste de Tinivin 770, Tinuvn NOR 371, Tinuvin 791, Tinuvin 622, Tinuvin 783, Chimassorb 944, chimasorb 119.
- e) opcionalmente óxidos o hidróxidos de metal seleccionados del grupo que consiste de óxido de zinc, hidróxido de zinc, hidróxido de aluminio orto o meta, óxido de aluminio alfa o gama, óxido de magnesio, estearato de zinc y estearato de calcio.
- f) opcionalmente un aditivo adicional.

El problema planteado en la solicitud es potenciar la producción de biomasa o crecimiento de plantas en invernaderos para solucionar este problema técnico la solicitud en estudio proporciona una composición polimérica termoplástico útil en películas para invernaderos; dicha composición polimérica contiene un aditivo fotoactivo junto con estabilizadores para la luz.

- Clasificación Internacional de Patentes (IPC).CO8 J 5/00

3. De la solicitud de Patente

El solicitante realizó modificaciones al capítulo reivindicatorio las cuales superan las observaciones con respecto a claridad, concisión y unidad de invención realizadas en el concepto técnico 1197.

4. Determinación del Estado de la Técnica

La fecha que se ha tenido en cuenta para determinar el Estado de la Técnica es la fecha de presentación de la solicitud prioritaria la cual corresponde al 22 de Octubre del 2002. Teniendo en cuenta la fecha indicada se realizó la búsqueda en el estado de la técnica de documentos relacionados con la solicitud encontrándose los siguientes documentos más relevantes:

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación
D1	JP 4144618	Agricultural fluorescent film from vinyl chloride-based resin	1992-05-19

5. Análisis de patentabilidad (artículo 14 D486)

5.1. Nivel inventivo (artículo 18 D486)

En la anterioridad D1 se esta presentando una película polimérica que se encuentra constituida por una resina a base de cloruro de vinilo, un agente fluorescente que se excita con la luz ultravioleta y (derivado de benzoxazol) y uno o más compuestos de amida o uno o ambos compuestos de urea (xililenebistearilurea y toluilenbistearilurea). En esta película, el compuesto fluorescente convierte la luz ultravioleta en rayos que usados para el crecimiento de plantas, los cuales pueden ser retenidos por largos periodos de tiempo.

Por su parte en la solicitud se esta presentando una composición polimérica para películas de invernadero que contiene un polimero termoplástico seleccionado de polietileno de diversas densidades y etilvinilacetato, un compuesto absorbedor de UV seleccionado de hidroxibenzofenona, 2-hidroxifenilbenzotriazol, 2-hidroxifeniltriazina y oxanilida, una amina estericamente impedida, opcionalmente óxidos o hidróxidos de metal seleccionados del grupo que consiste de óxidos de zinc, hidróxido de zinc, hidróxido de aluminio orto o meta. Al observar los elementos de las dos composiciones es posible establecer que las dos composiciones son películas poliméricas que contienen absorbedores de ultravioleta y aminas estericamente impedidas. Por lo tanto, una persona de nivel medio en el campo técnico de las composiciones que se presentan puede derivar la composición presentada en la solicitud; de esta manera la solicitud no guarda Nivel Inventivo.

Conclusión:

Los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se encuentran afectados así:

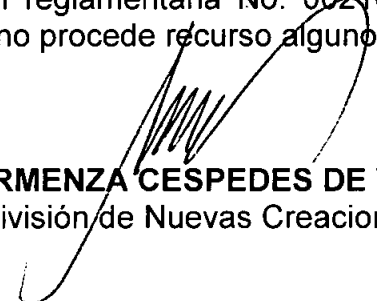
Nº	Documento Nº	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	JP 4144618	1 a 4	Nivel Inventivo

6. Respuesta a los argumentos del solicitante:

El solicitante en su memorial de respuesta se encuentra presentando cada una de las modificaciones realizadas a la solicitud, las cuales fueron aceptadas por esta oficina y sobre el capitulo reivindicatorio modificado se realizó el presente concepto.

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de sesenta días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el artículo 8 de la resolución reglamentaria No. 00210 del 15 de enero de 2001, advirtiéndole que contra él no procede recurso alguno en la vía gubernativa.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL.
Jefe de División de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha 08 ABR. 2010

CONCEPTO TECNICO No. 1227	EXAMINADOR TECNICO Código No. 202064
-------------------------------------	--