

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 519**

51 Int. Cl.:  
**C07D 401/14** (2006.01)  
**C09D 11/00** (2006.01)  
**H01L 31/042** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08858404 .0**  
96 Fecha de presentación: **12.12.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2229378**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2010**

54 Título: **PERILENOS FUSIONADOS HETEROCÍCLICOS, FLUORESCENTES.**

30 Prioridad:  
**12.12.2007 DE 102007059683**  
**10.12.2008 DE 102008061452**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**04.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**04.01.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:  
**LANGHALS, Heinz;**  
**KINZEL, Simon y**  
**OBERMEIER, Andreas**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

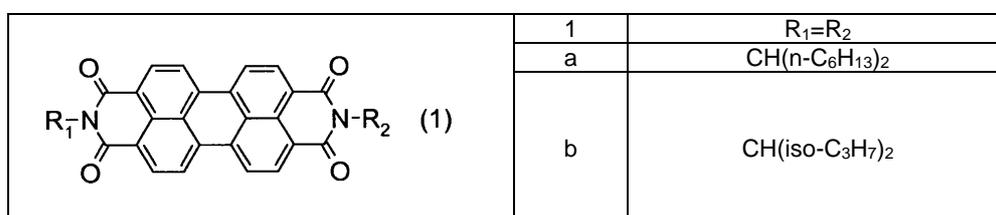
**ES 2 371 519 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Perilenos fusionados heterocíclicos, fluorescentes

Debido a la escasez de portadores fósiles de energía y su emisión de dióxido de carbono que conduce a un calentamiento global por el efecto invernadero, existe en la industria un interés creciente de fuentes alternativas de energía cuyo aprovechamiento no actúe de manera negativa en el ambiente. De éstas, la energía solar es particularmente atractiva porque parece ilimitada para las dimensiones humanas. Sin embargo, por otra parte, el problema principal es la baja densidad de energía de esta fuente, lo cual es marcadamente grave para el aprovechamiento industrial. El problema puede resolverse fundamentalmente mediante sistemas que concentran luz. Si también se desea utilizar la radiación solar difusa, importante en las latitudes moderadas, se requieren sistemas con una óptica no lineal. Aquí puede mencionarse el colector solar de fluorescencia [Nachr. Chem. Tech. Lab. 1980, 28, 716-718] que se compone de una lámina de caras paralelas de un material altamente refractivo, tinturado con un colorante fluorescente. Para el rango visible de onda corta se encuentran disponibles algunos colorantes como, por ejemplo, colorantes de perileno (1) que son fluorescentes con altos rendimientos cuánticos de conversión. En contraste, el rango visible de onda larga y el rango de NIR representan el problema más grande.



El objetivo de la invención era el desarrollo de un colorante fluorescente que absorbiera en un rango amplio, que fuera fluorescente en el rango visible de onda larga para poder emplearlo en aplicaciones tales como sistemas recolectores de luz, por ejemplo en colectores solares fluorescentes.

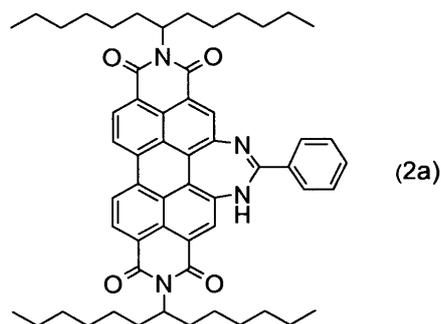
La solidez a la luz de las bis-imidas de ácido perilentetracarboxílico (1) [Helv. Chim. Acta. 2005, 88, 1309-1343; Heterocycles 1995, 40, 477-500] y sus altos rendimientos de conversión cuántica hace marcadamente interesante la clase de compuestos para aplicaciones solares, como por ejemplo en el colector solar fluorescente. Con  $\lambda_{max}$  de aproximadamente 525 nm solo puede utilizarse el rango visible de onda corta de la radiación solar por parte de (1). Hay una serie completa de enfoques para desplazar la absorción de luz de las bis-imidas de perileno al rango de onda larga. Por ejemplo, el intercambio de los grupos carbonilo en (1) por grupos quetimino ha conducido a un distintivo corrimiento batocrómico en la absorción [J. Prakt. Chem. 1997, 339, 597-602; Liebigs Ann. Chem. 1995, 481- 486; Chem. Ber. 1983, 116, 3524-3528]. De acuerdo con Adachi [Pure Appl. Chem. 1996, 68, 1441- 1442], sin embargo, el corrimiento batocrómico que puede lograrse según este concepto es limitado.

Do.-  $\pi$  -Ac.-  $\pi$  -Do. (a)

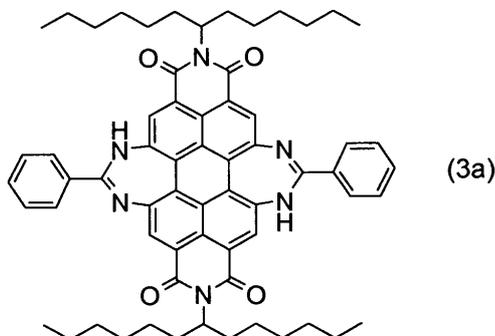
Ac.-  $\pi$  -Do.-  $\pi$  -Ac. (b)

Como alternativa para un corrimiento de onda larga el sistema de anillo perileno tiene sustituciones de grupos donantes en posiciones 1, 6, 7 y 12 [Forschungsber. - Bundesminist. Forsch. Technol., Technol. Forsch. Entwickl. 1984, BMFTFB-T 84-164; Chem. Abstr. 1985, 102, 150903; Vestn. Khar'kov. Politekh. Inst. 1969, 41, 21-26; Chem. Abstr. 1971, 75, 7375; Tetrahedron Lett. 1999, 40, 7047-7050; Eur. J. Org. Chem. 2000, 365-380] (estas posiciones se denominan con frecuencia en la bibliografía como 'Bay-Region' – esta expresión no se usa aquí porque causa la impresión errónea de que aquí se presenta una estructura que puede obtenerse particularmente fácil de manera estérica; sin embargo, en estas posiciones la presión estérica es particularmente grande porque se presenta una acumulación de átomos de hidrógeno que no se expresa en la forma de anotación de línea usual de las fórmulas).

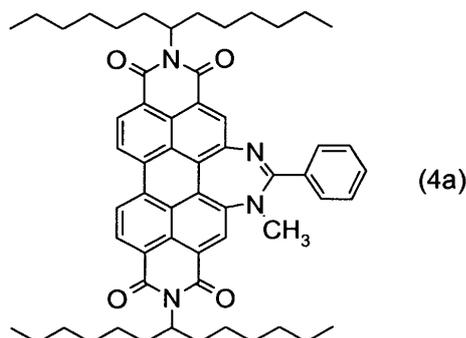
El cromóforo de las bis-imidas de perileno puede interpretarse como un sistema colorante de König; en el sistema colorante normal según la ecuación (a) [Prakt. Chem. 1926, 112, 1-36] dos grupos donantes terminales están unidos con un aceptador a través de sistemas  $\pi$ . En sistemas inversos se intercambian los grupos donantes y aceptadores de manera correspondiente a la ecuación (b). En las perilenbisimidas de los grupos carbonilo forman estos grupos aceptadores terminales y los grupos donantes en el centro están ausentes [Helv. Chim. Acta. 2005, 88, 1309-1343]. De manera correspondiente, los grupos donantes en estas posiciones provocan un corrimiento batocrómico de la absorción que llega hasta el rango NIR al emplear los grupos donantes de efecto  $\alpha$  [Dyes Pigm. 2003, 59, 109-116]. Hasta ahora, solo anillos de cinco y seis miembros se han fusionado a estas posiciones. Surge la pregunta hasta qué punto otros tamaños de anillo conducen a colorantes con colorantes interesantes que absorben en onda larga.



Hemos dejado actuar sobre el colorante (1a) [Chem. Ber. 1988, 121, 225-230] una mezcla de amida de sodio y benzonitrilo bajo oxígeno del aire a una temperatura de 160 °C y en este caso se logra directamente de manera asombrosa un cierre de anillo para dar un anillo de siete miembros con la formación de (2a), en el que se condensa un anillo de siete con dos átomos de nitrógeno en (1a); véase Fig. 1. En el caso de un exceso de mezcla reactiva la reacción también se efectúa de manera doble con la formación de las sustancias (3a). Esta reacción no se limita de manera singular al sustrato (1a) y benzonitrilo sino que es sorprendentemente universal. Por ejemplo, la reacción también se ha verificado en el ejemplo de material de partida más complicado (1 b) [Angew. Chem. 2006, 118, 4555-4561; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2006, 45, 4444-4447] con la formación de (2b) y (3b). Otros nitrilos aromáticos diversos pudieron convertirse, como por ejemplo 4-brombenzonitrilo en (2c) y (3c), 4-metoxibenzonitrilo en (2d) y (3d), e incluso es posible la reacción de nitrilos de aromáticos polinucleares, tal como muestra la reacción de 2-naftonitrilo para formar (2e) y (3e). La reacción puede realizarse en sustancia o en solución. Sin embargo, el solvente debe ser suficientemente estable en las condiciones de reacción fuertemente alcalinas, como por ejemplo 1,2-dimetoxietano. Los nitrilos pueden reemplazarse de manera sorprendente por las amidas de ácido carboxílico, como por ejemplo benzamida, por lo cual los rendimientos de (2) y (3) no se ven afectados de manera significativa. La base fuerte amida de sodio puede reemplazarse por hidróxido de potasio sólido; hidruro de sodio proporciona resultados marcadamente peores. Para el progreso de la reacción se requiere el ingreso de oxígeno del aire porque en atmósfera protectora de argón no pudo detectarse ningún tipo de reacción.



Las sustancias (2) y (3) contienen respectivamente protones ácidos en uno o dos átomos de nitrógeno. Por lo tanto es posible preguntar si estas posiciones pueden convertirse después de una deprotonización con electrófilos. Aunque tales aniones también están presentes de manera espontánea en el equilibrio de protonización, esperábamos resultados más favorables después de una deprotonización usando bases más fuertes. Hemos deprotonado las sustancias (2) y (3) respectivamente con hidruro de sodio como base fuerte típica y luego hemos hecho reaccionar con yoduro de metilo como electrófilo. En estas condiciones se efectuó una reacción asombrosamente suave con la formación de derivados de metilo.



Las propiedades espectroscópicas UV/Vis de las nuevas clases de colorantes también son sorprendentes, como su síntesis sencilla. La absorción UV/Vis de (2) se representa en la Fig. 2; se observa un corrimiento de color batocrómico considerable en comparación con (1a). Aún más asombroso es la fluorescencia roja sobresaliente de la sustancia cuyo rendimiento cuántico se encuentra caso en 100 %. Esto es notable en tanto que en la bibliografía se especula que en el rango espectral visible de onda larga no son posibles rendimientos cuánticos altos de fluorescencia debido a un acoplamiento con sobretonos de vibración C-H. La fluorescencia de (2) desvirtúa de manera sorprendente este postulado. La sustancia es marcadamente sólida a la luz y también es adecuada para aplicaciones bajo el efecto directo de la luz del sol. La nueva sustancia (2) tiene la ventaja frente a los derivados de perileno sustituidos con donantes arriba mencionados que no solo se efectúa un corrimiento batocrómico de la absorción de onda más larga, sino que además hay adicionalmente otras bandas en el rango visible y de UV que pueden atribuirse a la nueva estructura heterocíclica. Estas nuevas bandas tienen el efecto de que la luz se absorbe desde el rango de la absorción de onda más larga hasta UV de tal modo que se presenta un absorbedor de banda ancha. Tales absorbedores de banda ancha son de particular interés para cada tipo de aplicaciones solares, principalmente para sistemas recolectores de luz que de esta manera pueden utilizar una sección correspondientemente grande de la radiación solar.

En el nuevo colorante heterocíclico (3) con anillos de siete miembros tiene lugar un corrimiento batocrómico de la absorción aún más fuerte de tal modo que se obtienen incluso soluciones verdes; véase la Fig. 3. Aquí se presenta un absorbedor de banda ancha extremo que puede absorber continuamente luz en el rango desde UV hasta el NIR. Este colorante también es fluorescente con un rendimiento cuántico que se encuentra casi en 100%. Puesto que la parte preponderante de la fluorescencia ocurre en el rango visible de onda larga con una sensibilidad óptica que se reduce y grandes partes del espectro se encuentran en el NIR, la fluorescencia roja profunda ya no aparece tan marcada, como la de (2).

Con bandas fuertes como DBU pueden deprotonizarse los colorantes (2) y (3); esto conduce a un corrimiento batocrómico sorprendentemente fuerte de la absorción y de la fluorescencia; además, la fluorescencia es asombrosamente intensa; véase Fig. 4. De esta manera, estos colorantes pueden emplearse como colorantes NIR: aquí han de considerarse las aplicaciones usuales como marcadores invisibles de fluorescencia o como agentes de contraste en la medicina ya que en este rango el tejido absorbe solo poca luz.

Para diversas aplicaciones prácticas sería interesante desplazar solo la fluorescencia de (2) o (3) a una longitud de onda más larga y dejar la absorción de luz como en el espectro. Puede preguntarse si esto puede provocarse por una base débil. Por esto hemos mezclado el colorante (2) con la base débil piperidina y hemos logrado un corrimiento de Stokes asombrosamente grande; véase Fig. 5. Aparentemente la inducción óptica del colorante conduce a un incremento de acidez suficientemente grande del grupo N-H que puede deprotonizarse por la base débil y de esta manera ocurre el corrimiento de Stokes asombrosamente grande. Por el aumento del corrimiento de Stokes se hace responsable el mecanismo ESPT según la Fig. 5 en el que el estado fundamental del colorante absorbe luz y de esta se induce ópticamente. De esta manera se efectúa una deprotonización del nitrógeno con la obtención de la inducción óptica. La especie deprotonizada es fluorescente con un corrimiento correspondiente de onda larga, como es el caso para la fluorescencia del anión. El estado fundamental logrado por la fluorescencia también se deprotoniza entonces y se devuelve al estado de partida por la protonización; en el proceso cíclico es asombroso que también se efectúe en medios no acuosos tan eficientemente en longitudes de onda largas, mientras que el primer proceso de ESPT encontrado por Förster y Weller se efectuaba en el rango espectral de onda corta y en medio acuoso en el que las transferencias de protones son muy rápidas. El resultado, un colorante fluorescente con corrimiento Stokes extremadamente grande en el rango espectral de onda larga, es marcadamente interesante para muchas aplicaciones ya que la luz fluorescente no se reabsorbe de nuevo como esto ocurre en el caso de colorantes fluorescentes convencionales. Esto es principalmente importante para aplicaciones como colorantes de láser o como colorantes para colectores solares fluorescentes.

Aún más extremo y más sorprendente se vuelve la situación en el caso de colorantes (3) porque aquí la emisión se desplaza bien lejos en la región NIR; en esta propiedad, los colorantes de la invención son superiores a los materiales conocidos.

Las sustancias (2) y (3), principalmente la última, son marcadamente interesantes para los colectores solares fluorescentes porque existe una combinación de absorción de banda ancha en el rango visible, una fluorescencia fuerte en el rango NIR; una impresión de esto proporciona una comparación con el espectro solar AM1 según la Fig. 6. Si se usa una pila de placas sobrepuestas una sobre otra, entonces el espectro solar puede separarse en regiones individuales y utilizarse de manera individual. Por medio del mecanismo ESPT es posible adicionalmente alcanzar un gran corrimiento Stokes por el cual se separan espectralmente los espectros de absorción y de fluorescencia, de tal manera que se suprime la reabsorción de la luz fluorescente en el colector solar fluorescente. Puesto que los colorantes son sólidos a la luz de manera marcada, se presenta un material ideal para el colector solar fluorescente. En el caso de la aplicación como colorante láser, la amplia absorción de luz es de interés porque en este caso es posible inducir ópticamente con fuentes de luz que emiten en banda ancha, como lámparas de flash, puesto que los colorantes, debido a su absorción en banda ancha, pueden absorber una gran parte de la luz y convertirla a la región espectralmente más estrecha de la fluorescencia.

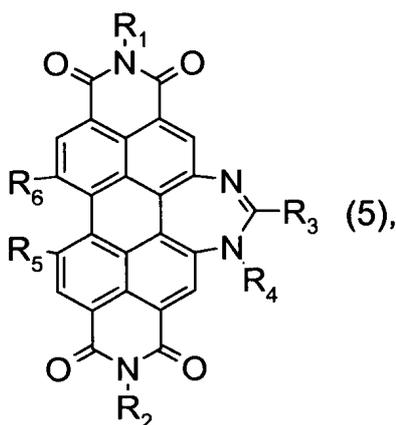
Colorantes como (2) o (3) pueden emplearse en tecnología fotovoltaica directamente en celdas solares orgánicas o también en sistemas electrolitos como, por ejemplo, la celda de Grätzel [Angew. Chem. 2007, 119, 8510-8514]. Finalmente, colorantes del cromóforo (2) son de interés en los casos en los que se desea un oscurecimiento sin atenuar la radiación infra-roja; estos colorantes son particularmente adecuados aquí porque pueden absorber completamente la luz visible pero no atenuar la luz infra-roja. Esto es significativo para sistemas solares de calentamiento que funcionan pasivamente.

La absorción de onda larga y de banda ancha de los colorantes del cromóforo (3) es de interés cuando, por ejemplo, se desea un tono de vidrio, como un tono para la protección de calor contra la radiación de luz. En contraste con este tono con una sola sustancia que absorbe luz, la luz absorbida no se convierte simplemente en calor sino que se emite de nuevo como luz fluorescente. De esta manera el absorbedor se calienta considerablemente más débil que cuando se ha usado un colorantes usual no fluorescente.

Los nuevos colorantes (2) y (3) también pueden emplearse como pigmentos o tintes para textiles en la tecnología convencional. En tal caso, su absorción de luz de onda larga es interesante por medio de la cual pueden lograrse efectos particulares de color.

Por lo tanto, la invención se refiere a los siguientes objetos:

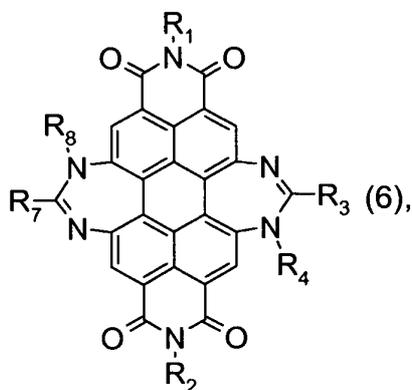
1. Diazepinoperilenbisimidias de la fórmula general



en donde los residuos  $R_1$  a  $R_6$  pueden ser iguales o diferentes entre sí y significan, independientemente entre sí, hidrógeno o residuos de alquilo lineales con al menos uno y máximo 37 átomos de C, en los que una hasta 10 unidades  $\text{CH}_2$ , independientemente entre sí, pueden estar reemplazadas respectivamente por grupos carbonilo, átomos de oxígeno, átomos de azufre, átomos de selenio, átomos de telurio, grupos cis- o trans- $\text{CH}=\text{CH}$ , en los que una unidad CH también puede estar reemplazada por un átomo de nitrógeno, grupos acetilénicos  $\text{C}\equiv\text{C}$ , residuos fenilo sustituidos 1,2, 1,3 o 1,4, residuos piridina disustituidos 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 3,4 o 3,5, residuos tiofeno disustituidos 2,3, 2,4, 2,5 o 3,4, residuos de naftalina disustituidos 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 2,3, 2,6 o 2,7, en los que uno o dos grupos CH pueden estar sustituidos por átomos de nitrógeno, residuos de antraceno disustituidos 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 1,10, 2,3, 2,6, 2,7, 2,9, 2,10 o 9,10, en los que uno o dos grupos CH pueden estar

sustituídos por átomos de nitrógeno. Hasta 12 átomos individuales de hidrógeno de los grupos CH<sub>2</sub> también pueden estar reemplazados respectivamente, de manera independiente entre sí, en los mismos átomos de C, por los halógenos flúor, cloro, bromo o yodo o el grupo ciano o una cadena de alquilo lineal con hasta 18 átomos de C en la que una a 6 unidades CH<sub>2</sub>, independientemente entre sí, pueden estar reemplazadas por grupos carbonilo, átomos de oxígeno, átomos de azufre, átomos de selenio, átomos de telurio, grupos cis- o trans-CH=CH, en los que una unidad CH también puede estar reemplazada por un átomo de oxígeno, grupos acetilénicos C≡C, residuos de fenilo sustituidos 1,2, 1,3 o 1,4, residuos de piridina disustituidos 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 3,4 o 3,5, residuos de tiofeno disustituidos 2,3, 2,4, 2,5 o 3,4, residuos de naftalina disustituidos 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 2,3, 2,6 o 2,7, en el que uno o dos átomos de carbono pueden estar reemplazados por átomos de nitrógeno, residuos de antraceno sustituidos 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 1,10, 2,3, 2,6, 2,7, 2,9, 2,10 o 9,10, en los que uno o dos átomos de carbono pueden estar reemplazados por átomos de nitrógeno. Hasta 12 átomos de hidrógeno individuales de los grupos CH<sub>2</sub> de los residuos de alquilo también pueden estar respectivamente reemplazados, independientemente entre sí, en los mismos átomos de C por los halógenos flúor, cloro, bromo o yodo o grupos ciano o cadenas de alquilo lineales con hasta 18 átomos de C en los que una a 6 unidades de CH<sub>2</sub>, independientemente entre sí, puede estar reemplazadas por grupos carbonilo, átomos de oxígeno, átomos de azufre, átomos de selenio, átomos de telurio, grupos cis- o trans-CH=CH en los que una unidad CH también puede estar reemplazada por un átomo de nitrógeno, grupos acetilénicos C≡C, residuos de fenilo sustituidos 1,2, 1,3 o 1,4, residuos de piridina disustituidos 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 3,4 o 3,5, residuos de tiofeno disustituidos 2,3, 2,4, 2,5 o 3,4, residuos de naftalina disustituidos 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 2,3, 2,6 o 2,7, en los cuales uno o dos átomos de carbono pueden estar reemplazados por átomos de nitrógeno, residuos de antraceno disustituidos 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 1,10, 2,3, 2,6, 2,7, 2,9, 2,10 o 9,10, en los cuales uno o dos átomos de carbono pueden estar reemplazados por átomos de nitrógeno. En lugar de llevar sustituyentes, las valencias libres de los grupos metino o de los átomos cuaternarios de C pueden conectarse por pares de manera que se generen anillos como, por ejemplo, anillos de ciclohexano. Los residuos R<sub>1</sub> a R<sub>16</sub> pueden significar además, independientemente entre sí, los átomos de halógeno F, Cl, Br o I. Si R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> son residuos de hidrocarburos, por ejemplo residuos de hidrocarburo sustituidos o sin sustituir, ramificados o sin ramificar, opcionalmente residuos de hidrocarburos mono- o policíclicos, entonces éstos contienen principalmente de 1 a 60, preferible de 1 a 37, particularmente preferible de 1 a 18 átomos de carbono. Esto es válido principalmente para R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>. R<sub>3</sub> es preferiblemente fenilo no sustituido o sustituido por 1 a 5 sustituyentes iguales o diferentes. R<sub>4</sub> es preferiblemente alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> no sustituido o sustituido una o varias veces por sustituyentes opcionalmente iguales o diferentes o cicloalquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>. R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son preferiblemente H.

## 2. Bisdiazepinoperilenbisimidazoles de la fórmula general



donde todos los residuos R<sub>1</sub> a R<sub>8</sub> tienen el mismo significado como se revelan en la fórmula (5) para R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub>. Si R<sub>1</sub> a R<sub>8</sub> son residuos de hidrocarburo, por ejemplo sustituidos o no sustituidos, ramificados o no ramificados, residuos de hidrocarburos opcionalmente mono- o policíclicos, entonces estos contienen principalmente de 1 a 60, preferible de 1 a 37, particularmente preferible de 1 a 18 átomos de carbono. Esto es válido principalmente para R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>. R<sub>3</sub> y R<sub>7</sub> son preferiblemente, de manera independiente entre sí, fenilo no sustituido o sustituido por 1 a 5 sustituyentes iguales o diferentes. R<sub>4</sub> y R<sub>8</sub> son preferiblemente, de manera independiente entre sí, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> no sustituido o sustituido una o varias veces por sustituyentes opcionalmente iguales o diferentes o cicloalquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>.

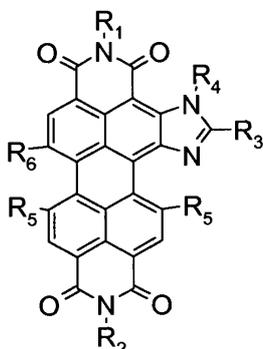
3. Método caracterizado porque como materiales de partida para la preparación de (5) y/o (6) se usan bisimidazoles de ácido perilentetracarboxílico, nitrilos aromáticos y bases fuertes. Ejemplos de bases fuertes con amida de sodio, hidróxido de potasio, hidruro de potasio e hidruro de sodio. Ejemplos de nitrilos aromáticos (arilnitrilos) son benzonitrilo, 1- o 2- naftonitrilo, 4-bromobenzonitrilo y 4-metoxibenzonitrilo.

4. Método, caracterizado porque la síntesis de los compuestos (5) o (6) se efectúa en presencia de oxígeno, preferible oxígeno del aire.

5. Método, caracterizado porque los reactantes bisimida de ácido perilentetracarboxílico, arilonitrilo y base tienen lugar en sustancia, preferible a temperatura elevada, por ejemplo a temperaturas entre 100 y 200 °C, p referible a 160 °C; aquí el acrilonitrilo se emplea equimolar o en exceso, preferible en exceso doble, aunque pueden emplearse excesos mayores. Ejemplos de son benzonitrilo, 1- o 2-naftonitrilo, 4-bromobenzonitrilo y 4-metoxibenzonitrilo.
- 5 6. Método, caracterizado porque los reactantes reaccionan usando solventes. Ejemplos de solventes son éter dimetilico de etilenglicol (glima) o éter dimetilico de dietilenglicol (diglima).
7. Método, caracterizado porque los colorantes (5) donde  $R_4=H$  y (6) donde  $R_5$  o  $R_6 = H$  o  $R_5$  y  $R_6 = H$  se alquilan, preferible se metilan, hasta colorantes (5) donde  $R_4=alquilo$  y (6) donde  $R_5$  o  $R_6 =$  alquilo o  $R_5$  y  $R_6 =$  residuos de alquilo. Ejemplos de agentes de alquilación son alquilhaluros con los residuos en cuestión, como por ejemplo alquilcloruros, alquibromuros y alquilyoduros o mono- y dialquilsulfatos como dimetilsulfato o alquil/arilsulfonatos como metiltosilato. Medios preferidos para tales alquilaciones con solventes dipolar-apróticos como DMSO, DMF, N-metilpirrolidona (NMP), tetrametilurea, DMPU, DMEU o sulfolano.
- 10 8. Método, caracterizado porque se emplean los colorantes (5) con  $R_4=H$  o (6) con  $R_4$  o  $R_8 = H$  o  $R_4$  y  $R_8 = H$  adicionando bases débiles para generar grandes corrimientos Stokes según el mecanismo ESPT. Ejemplos de bases débiles son aminas como piperidina.
- 15 9. Utilización de las sustancias (5) o (6) como colorantes, preferiblemente como pigmentos.
10. Utilización de las sustancias (5) o (6) como colorantes, preferible como pigmentos para pinturas al temple o de impresión y pinturas relacionadas como pintura de acuarela, y pinturas al agua y tintes para impresoras de chorro de tinta, pinturas para papel, pinturas para impresión, tintas y tintas chinas y otras pinturas para propósitos artísticos y de escritura y en sustancias para recubrimiento.
- 20 11. Utilización de las sustancias (5) o (6) como colorantes, preferible como pigmentos en lacas. Lacas preferidas son lacas de resinas artificiales como resinas acrílicas o vinílicas, lacas de poliéster, novolacas, lacas de nitrocelulosa (nitrolacas) o también materiales naturales como barniz zapón, barniz a la goma-laca o barnices qi (barniz de Japón o barniz de China o barniz del oriente asiático).
- 25 12. Utilización de los colorantes (5) o (6) en almacenadores de datos, preferible en almacenadores ópticos. Ejemplos son sistemas como el disco CD o DVD.
13. Utilización de las sustancias (5) o (6) colorantes fluorescentes.
14. Utilización de las sustancias (5) o (6) en OLEDs (diodos emisores de luz orgánicos).
15. Utilización de las sustancias (5) o (6) en equipos fotovoltaicos.
- 30 16. Aplicación de los colorantes (5) o (6) para tinturar polímeros a granel. Ejemplos son materiales de polivinilcloruro, polivinilidencloruro, poli(ácido acrílico), poliacrilamida, polivinilbutiral, polivinilpiridin, acetato de celulosa, nitrocelulosa, policarbonatos, poliamidas, poliuretanos, poliimididas, polibenzimidazoles, resinas de melamina, siliconas como polidimetilsiloxano, poliésteres, poliéteres, poliestireno, polidivinilbenceno, poliviniltolueno, polivinilbenzilcloruro, polimetilmetacrilato, polietileno, polipropileno, polivinilacetato, poliacrilonitrilo, poliactoleína, polibutadieno, policlorobutadieno o poliisopreno o los copolímeros de los monómeros mencionados.
- 35 17. Aplicación de los colorantes (5) o (6) para tinturar materiales naturales. Ejemplos son papel, madera, paja o materiales fibrosos naturales como algodón, yute, sisal, cáñamo o sus productos de transformación como, por ejemplo, las fibras de viscosa, seda de nitrato o rayón de cobre (hilado de rayón).
- 40 18. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como colorantes para decapado, por ejemplo para tinturar materiales naturales. Ejemplos son papel, madera, paja, o materiales fibrosos naturales como algodón, yute, sisal, cáñamo, lino o sus productos de conversión, como por ejemplo las fibras de viscosa, seda de nitrato o rayón de cobre (hilado de rayón). Sales preferidas para decapar son sales de aluminio, cromo y hierro.
19. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como colorantes, por ejemplo para colorear pinturas, barnices y otros materiales de recubrimiento, pinturas para papel, tintas para impresión, tintas y otras pinturas para propósitos artísticos o de escritura.
- 45 20. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como pigmentos en la electrofotografía: por ejemplo para sistemas de copiado en seco (método Xerox) e impresoras láser ("Non-Impact-Printing").

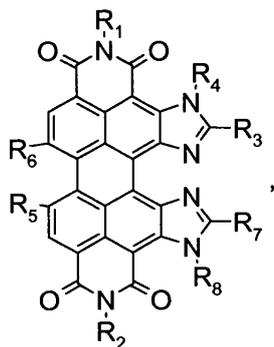
21. Aplicación de los colorantes (5) o (6) para propósitos de marcación de seguridad, en cuyo caso la gran resistencia química y fotoquímica y también, opcionalmente, la fluorescencia de las sustancias es de importancia. Esto se prefiere para cheques, tarjeta de cheques, billetes, cupones, documentos, papeles para identificación y similares, en los que debe lograrse una particular impresión a color inconfundible.
- 5 22. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como adición a otras pinturas en las que debe lograrse un determinado matiz de color; particularmente se prefieren tonos de color resplandecientes.
23. Aplicación de los colorantes (5) o (6) para marcar objetos para reconocer mecánicamente estos objetos por la fluorescencia, se prefiere el reconocimiento mecánico de objetos para seleccionar, también por ejemplo para el reciclaje de plásticos.
- 10 24. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como colorantes fluorescentes para marcaciones legibles mecánicamente, se prefieren impresos alfanuméricos o códigos de barras.
25. Aplicación de los colorantes (5) o (6) para conversión de frecuencia de luz, por ejemplo para hacer de luz de onda corta, luz visible de onda larga.
- 15 26. Aplicación de los colorantes (5) o (6) en elementos indicadores para múltiples propósitos de indicación, aviso y marcación, por ejemplo elementos indicadores, avisos y señales de tránsito pasivos, como semáforos.
27. Aplicación de los colorantes (5) o (6) en impresoras de chorro de tinta en solución homogénea como tinta fluorescente.
28. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como material de partida para materiales orgánicos superconductores.
29. Aplicación de los colorantes (5) o (6) para marcaciones sólidas de fluorescencia.
- 20 30. Aplicación de los colorantes (5) o (6) para propósitos decorativos.
31. Aplicación de los colorantes (5) o (6) para propósitos artísticos.
32. Aplicación de los colorantes (5) o (6) para propósitos de rastreo, por ejemplo en la bioquímica, medicina, industria y ciencias naturales. Aquí los colorantes pueden estar conectados de modo covalente con sustratos o por valencias secundarias como enlaces de hidrógeno o interacciones hidrófugas (adsorción).
- 25 33. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como colorantes fluorescentes en métodos de detección altamente sensibles.
34. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como colorantes fluorescentes en centelleadores.
35. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como colorantes o colorantes fluorescentes en sistemas ópticos colectores de luz.
- 30 36. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como colorantes o colorantes fluorescentes en colectores solares fluorescentes.
37. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como colorantes o colorantes fluorescentes en displays fluorescentes activados.
- 35 38. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como colorantes o colorantes fluorescentes en fuentes de luz fría para polimerización inducida por luz para preparar materiales sintéticos.
39. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como colorantes o colorantes fluorescentes para el ensayo de materiales, por ejemplo en la producción de interruptores semiconductores.
40. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como colorantes o colorantes fluorescentes para la investigación de microestructuras de componentes integrados de semiconductor.
- 40 41. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como colorantes o colorantes fluorescentes en fotoconductores.
42. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como colorantes o colorantes fluorescentes en procesos fotográficos.

43. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como colorantes o colorantes fluorescentes en sistemas indicadores, de iluminación o de conversión de imágenes en los que la inducción se efectúa por electrones, iones o radiación UV, por ejemplo en indicadores fluorescentes, tubos de Braun o en tubos luminiscentes.
- 5 44. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como colorantes o colorantes fluorescentes como parte de un circuito semiconductor integrado, los colorantes como tales o en conexión con otros semiconductores, por ejemplo en forma de una epitaxia.
45. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como colorantes o colorantes fluorescentes en sistemas quemiluminiscentes, por ejemplo en barras resplandecientes quemiluminiscentes, en inmunoensayos de luminiscencia u otros procesos de detección con luminiscencia.
- 10 46. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como colorantes o colorantes fluorescentes como colores de señal, preferiblemente para resaltamiento óptico de trazos y dibujos u otros productos gráficos, para identificar carteles y otros objetos en los que se debe lograr una impresión a color óptica particular.
47. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como colorantes o colorantes fluorescentes en láseres de colorante, preferible como colorante fluorescente para generar rayos láser.
- 15 48. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como colorantes en láseres de colorantes como interruptor Q-switch.
49. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como sustancias activas para una óptica no lineal, por ejemplo para duplicar frecuencia y para triplicar la frecuencia de luz de láser.
50. Aplicación de los colorantes (5) o (6) como mejoradores de reología.
51. Aplicación de los colorantes (5) o (6) para verificar la hermeticidad de sistemas cerrados.
- 20 52. Método para inducir fluorescencia en el rango de 500 a 1000 nm, caracterizado porque un colorante (5) o (6) se irradia con una radiación electromagnética de longitud de onda de 250 a 600 nm, preferible con luz visible de longitud de onda de 400 a 600 nm. La fluorescencia generada de esta manera puede usarse, por ejemplo, para generar corriente o calor o para conducir una reacción química.
- 25 53. Método para detección de fluorescencia en el rango de 500 a 1000 nm, caracterizado porque la fluorescencia se induce por radiación de un colorante (5) o (6) con una radiación electromagnética de longitud de onda 250 a 600 nm, preferible luz visible de longitud de onda de 400 a 600 nm. La fluorescencia detectada puede recogerse parcial o totalmente y convertirse en señales análogas o digitales o en energía. Los métodos y las utilidades reveladas en los puntos 3 a 53 también son válidos para las otras estructuras isoméricas divulgadas en lo sucesivo en los puntos 54 a 60, las cuales pueden obtenerse del mismo modo y manera.
- 30 54. Imidazoloperilenbisimidazoles de la fórmula general



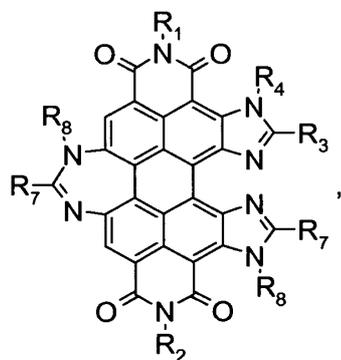
donde los residuos R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> tienen los significados mencionados para las fórmulas (5) o (6).

55. Imidazoloperilenbisimidazoles de la fórmula general



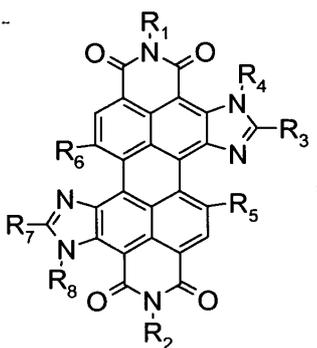
donde los residuos R<sub>1</sub> a R<sub>8</sub> tienen el significado nombrado para las fórmulas (5) o (6).

56. Imidazoloperilenbisimidias de la fórmula general



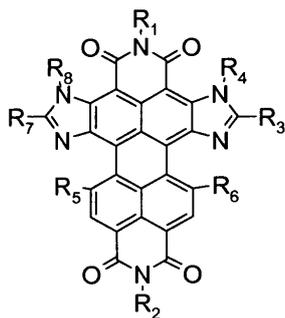
5 donde los residuos R<sub>1</sub> a R<sub>5</sub> tienen el significado nombrado para las fórmulas (5) o (6).

57. Imidazoloperilenbisimidias de la fórmula general



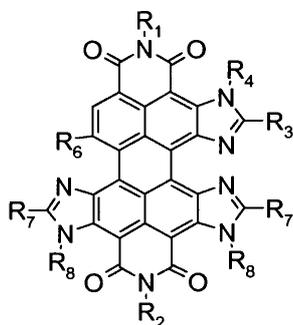
donde los residuos R<sub>1</sub> a R<sub>8</sub> tienen el significado nombrado para las fórmulas (5) o (6).

58. Imidazoloperilenbisimidias de la fórmula general



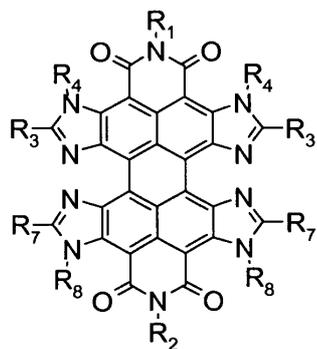
donde los residuos  $R_1$  a  $R_8$  tienen el significado nombrado para las fórmulas (5) o (6).

59. Imidazoloperilenbisimidias de la fórmula general



5 donde los residuos  $R_1$  a  $R_8$  tienen el significado nombrado para las fórmulas (5) o (6).

60. Imidazoloperilenbisimidias de la fórmula general



donde los residuos  $R_1$  a  $R_8$  tienen el significado nombrado para las fórmulas (5) o (6).

Fig. 1 muestra el esquema de síntesis de las bisimidias de ácidos diazepinoperilentetracarboxílico.

10 Fig. 2 muestra los espectros de absorción UV/Vis (línea gruesa, a la izquierda) y de fluorescencia (línea gruesa a la derecha) de (2a) en cloroformo en comparación con el espectro de absorción de (1a) (línea delgada).

Fig. 3 muestra los espectros de absorción de UV/Vis (línea gruesa a la izquierda) y de fluorescencia (línea gruesa a la derecha) de (3a) en cloroformo en comparación con el espectro de absorción de (1a) (línea delgada).

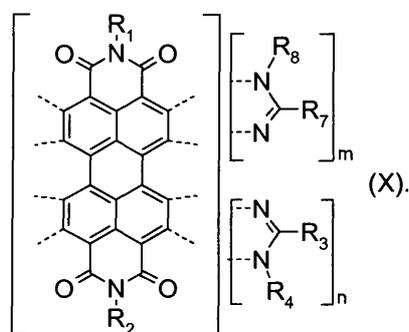
15 Fig. 4 muestra los espectros de absorción de UV/Vis (línea gruesa, a la izquierda) y de fluorescencia (línea gruesa a la derecha) de (2a) en cloroformo adicionando DBU en comparación el espectro de absorción de (1a) (línea delgada).

Fig. 5 muestra el mecanismo ESPT de 2a con el espectro de absorción (línea gruesa a la izquierda), el espectro de fluorescencia (línea gruesa a la derecha) y el espectro de inducción de fluorescencia de (2a) a 694 nm en cloroformo/piperidina 3,1:1.

5 Fig. 6 muestra el espectro de absorción de banda ancha y de fluorescencia del colorante según el ejemplo 25 en cloroformo.

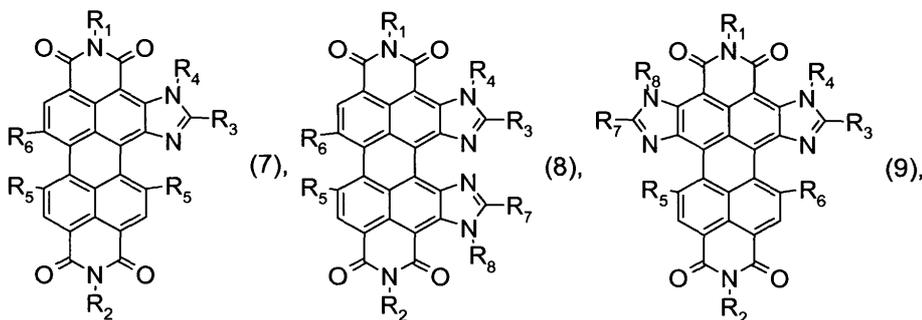
Fig. 7 muestra una vista general de los espectros de absorción UV/Vis en cloroformo. Los máximos corresponden de izquierda a derecha al compuesto (1a), al compuesto según el ejemplo 18, al compuesto según el ejemplo 22, al compuesto según el ejemplo 25, a la forma deprotonizada del compuesto según el ejemplo 18 y el espectro de fluorescencia de la forma deprotonizada del compuesto según el ejemplo 18 en comparación con el espectro solar AM1 (línea superior con ruido).

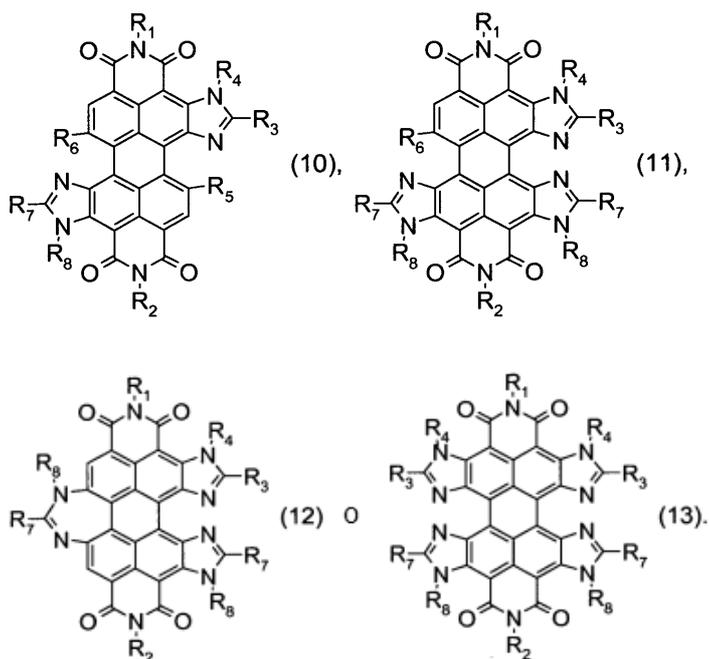
En el texto precedente se discutió principalmente solo las estructuras (1) a (6). Sin embargo ha de mencionarse que las estructuras de los colorantes de la invención no pudieron elucidarse con absoluta seguridad. Por lo tanto, las estructuras (2) a (6) reflejan solo una de varias posibles interpretaciones de los datos analíticos experimentales. Los métodos que están hoy a disposición aún no permiten una asignación satisfactoria a la estructura. Sin embargo, sus estructuras están aseguradas, las cuales pueden representarse de la manera que sigue:



En la fórmula (X) m es igual a 0, 1 o 2 y n es igual a 1 o 2. Los sustituyentes son obviamente los mismos que se revelaron previamente. Su definición exacta se revela en la reivindicación 1.

20 Sin embargo, los ejemplos siguientes también dan indicación clara de las siguientes estructuras adicionales, opcionalmente incluyendo sus isómeros respecto de la posición exacta de R<sub>4</sub> y/o R<sub>8</sub> en los dos átomos de N de los anillos de imidazol (o bien tautómeros, cuando R<sub>4</sub> y/o R<sub>8</sub> son iguales a H):





Los compuestos de la invención también pueden obtenerse de manera alterna mediante la condensación de una perilendiimida sustituida con amida en presencia de una base fuerte (como previamente amida de sodio, por ejemplo), opcionalmente en presencia de un solvente.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin restringir su alcance (donde si no se indica nada diferente, "%" es siempre % en peso):

Generalidades:

Espectros IR: Perkin Elmer 1420 Ratio Recording Infrared Spektrometer, FT 1000; espectros UV/Vis: Varian Cary 5000 y Bruins Omega 20; espectros de fluorescencia: Perkin Elmer FS 3000 (totalmente corregidos); espectroscopia NMR: Varian Vnmrs 600 (600 MHz); espectrometría de masas: Finnigan MAT 95.

**Ejemplo 1:** 2,10-bis(1-hexilheptil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]fenantro-[2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona (2a) y 2,9-bis(1-hexilheptil)-bis-[1,3]diazepino[4',5',6':1,12;4",5",6":6,7]perilo[3,4-cd:9,10-c'd']dipiridin-1,3,9,11(2H,5H,10H,13H)-tetraona (3a). Bisimida de ácido N,N'-bis(1-hexilheptil)-perileno-3,4:9,10-tetracarboxílico-3,4:9,10 ((1a), 1,00 g, 1,32 mMol) y NaNH<sub>2</sub> (1,00 g, 25,6 mMol) se suspenden en benzonitrilo (250 mL), se calientan 3 h a 165°C (coloración azul), se dejan enfriar y se extraen agitando con una mezcla 1:1 de HCl de 2N y CHCl<sub>3</sub> (300 mL). La fase orgánica se secó (MgSO<sub>4</sub>), se evaporó al vacío hasta secarse (remoción de benzonitrilo en exceso), se llevó a CHCl<sub>3</sub>, se filtró y se purificó mediante cromatografía de columna (gel de sílice, CHCl<sub>3</sub>). Se obtienen un producto de adición simple y un producto de adición doble de benzonitrilo. 1. Fracción: 2,9-bis(1-hexilheptil)-bis-[1,3]diazepino[4',5',6':1,12;4",5",6":6,7]perilo[3,4-cd:9,10-c'd']dipiridin-1,3,9,11(2H,5H,10H,13H)-tetraona (3a). Rendimiento: 40 mg (4%) de colorante negro; Punto de fusión >300 °C; R<sub>f</sub> (gel de sílice, cloroformo) = 0,88; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3316,7 m, 2950,3 m, 2920,1 s, 2852,0 m, 1672,9 s, 1616,9 s, 1586,9 s, 1532,3 w, 1487,0 w, 1453,1 w, 1436,5 w, 1401,4 w, 1339,6 m, 1332,0 s, 1299,4 w, 1267,0 w, 1232,4 w, 1184,3 w, 1109,1 w, 1058,6 m, 1000,6 m, 955,5w, 895,7 w, 867,9 w, 815,0 w, 779,6 w, 758,2 m, 731,6 w, 687,6 w cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C),  $\delta$  = 0,82-0,89 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1,26-1,47 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>), 1,91-2,06 (dm, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2,28-2,43 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 5,22-5,36 (m, 2 H, CH-N), 7,65-7,67 (m, 3 H, CH<sub>arilo</sub>), 8,33-8,38 (m, 2 H, CH<sub>arilo</sub>), 8,72-8,85 (m, 6 H, H<sub>peri</sub>), 10,95 (d, 1 H, <sup>3</sup>J = 8,0Hz), 11,55 ppm (s, 1 H, NH); <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 14,1, 22,6, 27,0, 29,3, 31,8, 32,4, 54,6, 104,8, 121,2, 122,7, 123,5, 126,5, 126,6, 127,7, 128,1, 129,1, 129,4, 130,4, 130,6, 131,1, 132,2, 134,7, 134,9, 135,2, 135,2, 138,7, 39,0, 139,2, 143,9, 157,3, 163,9, 164,9, 165,7 ppm; UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (E<sub>rel</sub>) = 388,6 (0,07), 413,0 (0,12), 452,6 (0,14), 481,0 (0,15), 514,4 (0,14), 547,2 (0,11), 589,6 (0,42), 640,6 (1,00); fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (I<sub>rel</sub>) = 650,8 (1,00), 712,3 nm, (0,32), rendimiento cuántico de fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{\text{exc}}$  = 472 nm, E<sub>472nm</sub> = 0,149 cm<sup>-1</sup>, referencia: S13 con 1,00): 1,00; MS (DEI<sup>+</sup>/ 70 eV): m/z (%) = 990 (25) [M<sup>+</sup> + 4H], 989 (63) [M<sup>+</sup> + 3H], 988 (91) [M<sup>+</sup> + 4H], 806 (19), 805 (20), 624 (21), 623 (66), 622 (100), 55 (11); HMRS (C<sub>64</sub>H<sub>71</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>): calculado, m/z: 987,554; encontrado, m/z: 987,552,  $\Delta$  = -2 mmu. 2. Fracción: rendimiento 409 mg (36 %) 2,10-bis(1-hexilheptil)-6-fenil[1,3]diazepino-[4',5',6':4,5]fenantro[2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11

(2H,5H,9H,-11H)-tetraona (2a) como colorante violeta, con brillo metálico, punto de fusión >300°C, R<sub>f</sub> (gel de sílice, cloroformo) = 0,85, IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3411,7 m, 2954,8 m, 2923,5 s, 2855,2 m, 1689,1 s, 1656,0 s, 1640,3 s, 1623,0 s, 1591,7 s, 1534,8 w, 1486,6 w, 1455,4 w, 1432,6 w, 1396,1 w, 1375,6 w, 1342,4 s, 1332,0 s, 1305,6 m, 1257,4 m, 1219,9 w, 1179,1 w, 1090,9 m, 1054,9 m, 1016,0 m, 871,0 w, 807,6 m, 796,5 m, 748,1 m, 727,0 w, 684,0 w cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 0,81-0,85 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1,23-1,40 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 1,86-1,97 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2,24-2,37 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 5,18- 5,30 (m, 2H, CH-N), 7,67-7,69 (m, 3H, CH<sub>arilo</sub>), 8,33-8,35 (m, 2H, CH<sub>arilo</sub>), 8,56-8,77 (m, 6H, H<sub>peri</sub>), 10,74 (d, 1H, <sup>3</sup>J= 8,2Hz), 11,52 ppm (s, 1H, N-H), <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$ = 14,1, 22,6, 27,0, 29,3, 31,8, 32,4, 54,6, 104,8, 121,2, 122,7, 123,5, 126,5, 126,6, 127,7, 128,1, 129,1, 129,4, 130,4, 130,6, 131,1, 132,2, 134,7, 134,9, 135,2, 135,2, 138,7, 39,0, 139,2, 143,9, 157,3, 163,9, 164,9, 165,7 ppm; UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (E<sub>rel</sub>) = 378,6 (9020), 396,9 (9210), 439,4 (13400), 463,6 (14700), 504,6 (15900), 541,9 (48100), 586,6 nm (92000); fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (I<sub>rel</sub>) = 599,3 (1,00), 651,5 (0,43); rendimiento cuántico de fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{\text{exc}}$ = 541 nm, E<sub>541nm</sub> = 0,322 cm<sup>-1</sup>, referencia: (1a) con  $\Phi$  = 1,00): 1,00; HMRS (C<sub>57</sub>H<sub>67</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>): calculado, m/z: 871,516; encontrado, m/z: 871,517;  $\Delta$  = 1 mmu; C<sub>57</sub>H<sub>67</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (871,2): calculado C 78,59 %, H 7,64, N 6,43 %; encontrado C 78,49, H 7,78, N 6,55 %.

**Ejemplo 2:** 2,10-bis(1-hexilheptil)-6-(2-naftil)[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]-fenantro[2,1,1 0-def:: 7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11 (2H,5H,9H,11H)-tetraona (2e). 3,4:9,10-Bisimida de ácido N,N'-bis(1-hexilheptil)-perilen-3,4:9,10-tetracarboxílico ((1a), 200 mg, 0,264 mMol), NaNH<sub>2</sub>(1,00 g, 5,12 mMol) y 2-naftonitrilo (8 g) reaccionaron y se procesaron como en el ejemplo 1. Rendimiento: 54 mg (22 %) de colorante violeta, punto de fusión >300°C; R<sub>f</sub> (gel de sílice, cloroformo) = 0,90; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3409,1 m, 2953,2 m, 2922,7 s, 2853,1 m, 1690,6 s, 1655,7 s, 1640,2 s, 1624,2 s, 1607,6 w, 1591,4 s, 1527,4 w, 1507,9 w, 1458,7 w, 1432,3 w, 1411,5 w, 1379,2 w, 1343,4 s, 1343,4 m, 1248,2 m, 1220,4 w, 1179,01 10 w, 1120,0 w, 974,1 m, 872,0 w, 852,3 m, 810,3 m, 749,3 m, 727,9 w, 632,3 w, 581,2 w cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 0,81-0,87 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1,27-1,50 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 1,89-2,04 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2,26-2,44 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 5,20-5,34 (m, 2H, CH-N), 7,52-7,64 (m, 2H, CH<sub>arilo</sub>), 7,81-8,00 (m, 3H, CH<sub>arilo</sub>), 8,32-8,37 (m, 2H, CH<sub>arilo</sub>), 8,46-8,72 (m, 6H, H<sub>peri</sub>), 10,61 (d, 1H, <sup>3</sup>J=8,2Hz), 11,54 ppm (s, 1H, N-H); <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 14,1, 22,6, 27,0, 29,3, 31,8, 32,5, 54,6, 120,9, 122,2, 122,4, 123,0, 123,3, 124,0, 124,8, 125,2, 126,4, 126,4, 127,2, 127,6, 128,0, 128,3, 128,9, 129,0, 129,2, 130,1, 130,4, 130,8, 139,9, 132,9, 134,5, 134,6, 134,62, 139,1, 143,8, 157,1, 163,7, 164,7, 164,8 ppm; UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (E<sub>rel</sub>) = 384,4 (0,14), 451,8 (0,20), 476,6 (0,23), 507,5 (0,19), 545,6 (0,54), 591,2 (1,00); Fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (I<sub>rel</sub>) = 603,0 (1,00), 655,5 (0,46); rendimiento cuántico de fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{\text{exc}}$  = 472 nm, E<sub>472 nm</sub> = 0,159 cm<sup>-1</sup>, referencia: (1a) con  $\Phi$  = 1,00): 1,00; HMRS (C<sub>61</sub>H<sub>66</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>): calculado m/z: 920,524, encontrado m/z 920,522;  $\Delta$  = -0,002.

**Ejemplo 3:** 2,10-bis(1-hexilheptil)-6-(4-bromfenil)[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]-fenantro[2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona (2c). 3,4:9,10-Bisimida de ácido N,N'-bis(1-hexilheptil)-perilen-3,4:9,10-tetracarboxílico ((1a), 100 mg, 0,264 mMol), NaNH<sub>2</sub> (1,00 g, 2,56 mmol) y 4-bromobenzonitrilo (10 g) reaccionaron y se procesaron como en el ejemplo 1. Rendimiento 97mg (77 %) de colorante violeta; punto de fusión >300°C; R<sub>f</sub> (gel de sílice, cloroformo) = 0,80, IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3407,7 m, 2952,5 m, 2923,3 s, 2854,8 m, 1690,2 s, 1641,2 s, 1623,1 s, 1591,6 s, 1531,7 w, 1481,0 w, 1467,0 w, 1434,22,6 w, 1411,3 w, 1387,0 w, 1343,7 s, 1331,0 s, 1255,4 m, 1219,6 w, 1179,8 w, 1119,8 w, 1071,9 w, 1008,7 m, 871,3 w, 809,0 m, 772,0 w, 748,5 m, 724,1 w, 596,2 w cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 0,81-0,89 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1,22-1,39 (m, 32H, CH<sub>2</sub>), 1,87-1,97 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2,25-2,36 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 5,18-5,31 (m, 2H, CH-N), 7,81-7,83 (m, 2H, CH<sub>arilo</sub>), 8,23-8,25 (m, 2H, CH<sub>arilo</sub>), 8,65-8,84 (m, 6H, H<sub>peri</sub>), 10,78 (d, 1H, <sup>3</sup>J=8,2Hz), 11,52 ppm (s, 1H, N-H); <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 14,1, 22,6, 27,0, 29,3, 31,8, 32,4, 54,6, 121,4, 122,8, 123,7, 126,7, 126,7, 127,0, 127,2, 129,1, 129,2, 132,8, 143,9 ppm; UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 378,9 (9540), 399,0 (8870), 441,3 (14100), 465,0 (15400), 505,8 (15000), 542,9 (46600), 587,5 (89400); fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (I<sub>rel</sub>) = 599,8 (1,00), 653,5 (0,42); rendimiento cuántico de fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{\text{exc}}$  = 495 nm, E<sub>495nm</sub> = 0,053 cm<sup>-1</sup>, referencia: (1 a) con  $\Phi$  = 1,00): 1,00, HMRS (C<sub>57</sub>H<sub>65</sub>BrN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>): calculado m/z 950,431, encontrado m/z: 950,429,  $\Delta$  = -2 mmu; C<sub>57</sub>H<sub>65</sub>BrN<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (950,1): calculado C 72,06, H 6,90, N 5,90; encontrado C 71,79, H 6,73, N 5,88.

**Ejemplo 4:** 10-Bis[1-(1-metiletil)-2-metilpropil]-6- fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]fenantro [2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona (2b). 3,4:9,10-bisimida de ácido N,N'-bis[1-(1-metiletil)-2-metilpropil]perilen-3,4:9,10-tetracarboxílico ((1b), 1,30 g, 1,85 mMol), NaNH<sub>2</sub> (1,30 g, 33,3 mMol) y benzonitrilo (250 g) reaccionaron y se procesaron como en el ejemplo 1. Rendimiento 670 mg (43%) de colorante violeta con brillo metálico; punto de fusión >300°C; R<sub>f</sub> (gel de sílice, cloroformo) = 0,25; IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3407,6 m, 2962,1 m, 2923,5 m, 2872,3 m, 1698,7 m, 1683,5 m, 1659,4 m, 1639,5 s, 1628,5 s, 1608,2 m, 1591,9 s, 1566,2 w, 1532,8 w, 1487,6 w, 1457,0 w, 1433,1 w, 1411,6 w, 1382,6 w, 1332,0 s, 1306,2 m, 1252,1 m, 1212,4 w, 1167,3 w, 1123,5 w, 1100,3 w, 1052,2 w, 924,4 w, 904,0 w, 872,0 w, 844,1 w, 811,9 m, 775,6 w, 751,3 m, 684,0 w, 585,4 w cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 0,97-1,01 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1,14-1,18 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 2,72-2,83 (m, 4 H,  $\beta$ -CH), 4,77-4,88 (m, 2 H, CH-N), 7,67-7,69 (m, 3 H, CH<sub>arilo</sub>), 8,36-8,38 (m, 2 H, CH<sub>arilo</sub>), 8,62-8,84 (m, 6 H, H<sub>peri</sub>), 10,79-10,83 (m, 1 H, CH<sub>peri</sub>), 11,57-11,59 ppm (m, 1 H, N-H); <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 20,7, 21,9, 22,0, 29,2, 29,4, 65,0, 65,1, 121,2, 121,3, 122,3, 122,4, 122,7, 122,8, 123,0, 123,1, 123,6, 125,1, 125,2, 125,3, 125,4, 126,6, 126,7, 127,7, 127,8, 128,2, 129,2, 129,4, 129,5, 130,6, 130,7, 131,3, 131,9, 132,2, 132,6, 134,8, 134,9, 135,0, 135,3, 139,1, 139,4, 144,0, 157,4,

164,2, 164,4, 164,5, 165,4, 165,5, 166,3 ppm; UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}(E_{\text{rel}})$  = 379,7 (0,10), 397,5 (0,10), 439,1 (0,15), 463,5 (0,17), 504,4 (0,19), 542,2 (0,52), 586,7 (1,00); fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}(I_{\text{rel}})$  = 599,0 (1,00), 650,3 (0,43); rendimiento cuántico de fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{\text{exc}} = 495 \text{ nm}$ ,  $E_{495 \text{ nm}} = 0,053 \text{ cm}^{-1}$ , referencia: (1a) con  $\Phi = 1,00$ ): 1,00; HMRS (C<sub>45</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>): calculado m/z: 702,320, encontrado m/z: 702,319,  $\Delta = -0,001$ ; C<sub>45</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (702,8): calculado C 76,90, H 6,02, N 7,97; encontrado C 76,55, H 5,91, N 7,94.

**Ejemplo 5:** 2,10-Bis(1-hexilheptil)-6-(4-metoxifenil)[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]-fenantro[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona (2d). 3,4:9,10-bisimida de ácido N,N'-bis(1-hexilheptil)-perilen-3,4:9,10-tetracarboxílico ((1a), 500 mg, 0,660 mMol), NaNH<sub>2</sub> (500 mg, 12,8 mMol) y 4-metoxibenzonitrilo (20 g) reaccionaron y se procesaron como en el ejemplo 1. Rendimiento 137 mg (23%) de colorante violeta con brillo metálico; punto de fusión >300°C; R<sub>f</sub> (gel de sílice, cloroformo) = 0,80; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3411,8 \text{ m}$ , 2951,8 m, 2921,6 s, 2853,3 m, 1687,4 s, 1654,2 s, 1638,8 s, 1622,0 s, 1608,2 s, 1591,2 s, 1489,7 w, 1466,1 w, 1433,9 w, 1411,8 w, 1393,2 w, 1373,5 w, 1342,3 s, 1329,9 s, 1301,5 m, 1250,6 s, 1219,4 w, 1172,3 w, 1120,0 w, 1058,3 w, 1029,0 w, 840,2 w, 832,2 m, 809,0 m, 749,2 m, 726,8 w cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>HNMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta = 0,81-0,85$  (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1,23-1,40 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>), 1,86-1,97 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2,24-2,37 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 3,99 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 5,18-5,30 (m, 2 H, CH-N), 7,14 (d, 2 H, <sup>3</sup>J=8,8 Hz, CH<sub>arilo</sub>), 8,22 (d, 2 H, <sup>3</sup>J= 8,7 Hz, -CH<sub>arilo</sub>), 8,38-8,68 (m, 6 H, H<sub>peri</sub>), 10,57 (d, 1 H, <sup>3</sup>J= 8,1 Hz), 11,30 ppm (s, 1H, NH); UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}(\epsilon)$  = 380,0 (7610), 399,0 (7490), 465,1 (15700), 482,1 (19800), 511,8 (16300), 548,1 (41100), 592,7 (73500); rendimiento cuántico de fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{\text{exc}} = 465 \text{ nm}$ ,  $E_{465 \text{ nm}} = 0,00434 \text{ cm}^{-1}$ , referencia: (1a) con  $\Phi = 1,00$ ): 1,00; HMRS (C<sub>58</sub>H<sub>69</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>): calculado m/z: 901,528; encontrado m/z: 901,530,  $\Delta = 2 \text{ mmu}$ ; C<sub>58</sub>H<sub>69</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (901,2): calculado C 77,30, H 7,61, N 6,22; encontrado C 77,34, H 7,78, N 6,09 %.

**Ejemplo 6:** 2,10-Bis(1-hexilheptil)-5-metil-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]-fenantro[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona (4a). 2,10-Bis(1-hexilheptil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]fenantro[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona (2a) según el ejemplo 1 (100 mg, 0,115 mMol) se disolvió en THF (30 mL) y se juntó con KOH acuoso (10%, 2,5 mL), se revolvió hasta coloración azul, se mezcló a gotas con dimetilsulfato (0,3 ml, cuidado: tóxico), se revolvió por 3 horas a temperatura ambiente, se mezcló con agua (100 mL), se filtró con succión, se lavó con metanol y se purificó por cromatografía de columna. Rendimiento 90 mg (88 %) de colorante violeta, punto de fusión > 300°C, R<sub>f</sub> (del de sílice, cloroformo) = 0,80; IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 2952,8 \text{ m}$ , 2922,3 s, 2854,5 m, 1688,8 s, 1645,9 s, 1588,8 s, 1528,5 w, 1486,3 w, 1462,8 w, 1424,1 w, 1404,1 w, 1332,2 s, 1253,5 m, 1219,9 w, 1179,2 w, 1099,5 w, 1023,2 m, 1016,0 w, 871,3 w, 808,0 m, 772,5 w, 746,0 m, 700,3 w, 600,0 w cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>HNMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta = 0,81-0,84$  (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1,23-1,39 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>), 1,87-1,93 (m, 4H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2,26-2,33 (m, 4 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 4,01 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>) 5,19-5,24 (m, 2 H, CH-N), 7,67-7,72 (m, 3 H, CH<sub>arilo</sub>), 8,09-8,10 (m, 2 H, CH<sub>arilo</sub>), 8,56-8,72 (m, 6 H, H<sub>peri</sub>), 10,74 ppm (d, 1 H, <sup>3</sup>J=8,2Hz) <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta = 14,0, 22,6, 27,0, 29,3, 31,8, 32,4, 39,0, 54,6, 121,1, 121,1, 122,4, 122,4, 123,4, 126,7, 127,7, 129,0, 129,0, 129,1, 130,4, 131,0, 131,4, 134,6, 144,2, 163,0, 163,9, 165,0 \text{ ppm}$ ; UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}(E_{\text{rel}})$  = 377,5 (0,11), 394,5 (0,11), 437,6 (0,13), 502,9 (0,18), 540,2 (0,53), 584,8 (1,00); fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}(I_{\text{rel}})$  = 599,0 (1,00), 650,0 (0,44); rendimiento cuántico de fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{\text{exc}} = 490 \text{ nm}$ ,  $E_{490 \text{ nm}} = 0,0094 \text{ cm}^{-1}$ , referencia: (1a) con  $\Phi = 1,00$ ): 1,00; HMRS (C<sub>58</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>): calculado m/z: 884,524; encontrado m/z: 884,522;  $\Delta = -0,002$ .

**Ejemplo 7:** 2,10-Bis[1-(1-metiletil)-2-metilpropil]-5-metil-6-fenil[1,3]di-azepino[4',5',6':4,5]fenantro[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona (4b). 2,10-Bis[1-(1-metiletil)-2-metilpropil]-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]fenantro[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11-(2H,5H,9H,11H)-tetraona (2b) según el ejemplo 4 (500 mg, 0,711 mMol) reaccionaron y se procesaron de manera análoga al ejemplo 6, rendimiento 450 mg (88%) de colorante violeta con brillo metálico. Punto de fusión >300°C; R<sub>f</sub> (gel de sílice, CHCl<sub>3</sub>) = 0,22; HMRS (C<sub>46</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>): calculado m/z: 716,335; encontrado m/z: 716,335,  $\Delta = 0,000 \text{ mmu}$ .

**Ejemplo 8:** 8,15-Bis-(1-hexilheptil)-fenantra[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5-difenil-1,6,10,15-tetrahydro-imidizo[4,5-h:4',5'-h']diisoquinolin-7,9,14,16-tetraona. 3,4:9,10-bisimida de ácido N,N'-bis(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxílico ((1a), 1.00 g, 1.32 mmol) y NaNH<sub>2</sub> (1.00 g, 25.6 mmol) se suspendió en benzonitrilo (250 mL), se calentó a 165°C (coloración azul), después de 3 h se enfrió de nuevo, se extrajo agitando con una mezcla 1:1 de HCl acuoso de 2 N y CHCl<sub>3</sub> (300 mL), se secó sobre sulfato de magnesio, con el evaporador de rotación a 12 mbar y luego se evaporó al vacío medio para retirar el benzonitrilo, se llevó a CHCl<sub>3</sub>, se filtró y se purificó mediante cromatografía de columna sobre gel de sílice con cloroformo como eluyente. 1. Fracción verde: 2,9-bis(1-hexilheptil)-bis-[1,3]diazepino-[4',5',6':1,12;4", 5",6":6,7]perilo[3,4-cd:9,10-c'd']dipiridin-1,3,9,11(2H,5H,10H,13H)-tetraona. Rendimiento 40mg (4%) de colorante negro, punto de fusión: >250°C. R<sub>f</sub> (gel de sílice, cloroformo) = 0.88. 2. Fracción: 2,10-bis(1-hexilheptil)-6-fenil[1,3]-diazepino[4',5',6': 4,5]fenantro[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11-(2H,5H,9H,11H)-tetraona. Rendimiento 409 mg (36 %) de colorante violeta con brillo metálico de la fórmula (8). Punto de fusión >250°C. R<sub>f</sub> (gel de sílice, cloroformo) = 0.85. 3. Fracción: 8,15-bis-(1-hexilheptil)-fenantra[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5-difenil-1,6,10,15-tetrahydro-imidizo[4,5-h:4',5'-h']diisoquinolin-7,9,14,16-tetraona. Rendimiento 180 mg (18 %) de colorante verde-negro, punto de fusión >300°C. R<sub>f</sub> (gel de sílice, cloroformo) = 0.23. IR (ATR):  $\tilde{\nu} = 3387.6 \text{ m}$ , 2952.9 m, 2920.8 s, 2853.6 m, 1685.1 m, 1639.5 s, 1593.9 s, 1582.7 s, 1545.9 w, 1486.1 w, 1456.3 w, 1429.2 w, 1402.4 w, 1381.5 w, 1349.0 m, 1325.2 m, 1304.9 m, 1290.2 m, 1242.9 s, 1173.7 m, 1127.5 w, 1026.1 w,

974.3 w, 879.7 w, 839.5 w, 810.7 m, 774.0 w, 753.0 w, 728.1 w, 701.4 w, 684.8, 624.9 w  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  = 0.83 (t, 12 H,  $^3\text{J}$  = 7.0 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.24-1.42 (m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.93-2.02 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.28-2.39 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 5.26-5.33 (m, 2 H, CH-N), 7.49-7.54 (m, 4 H,  $\text{CH}_{\text{arilo}}$ ), 7.65-7.69 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arilo}}$ ), 8.20-8.80 (m, 4 H,  $\text{CH}_{\text{arilo}}$ ), 8.69-8.80 (m, 4 H,  $\text{H}_{\text{perileno}}$ ), 18.13 ppm (s, 1 H, N-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  = 14.1, 22.6, 27.2, 29.3, 29.4, 31.8, 32.5, 54.6, 54.9, 121.8, 124.4, 127.3, 128.6, 129.3, 132.2, 139.3, 163.9, 164.9 ppm. UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 390.0 (0.15), 435.0 (0.23), 486.0 (0.11), 524.0 (0.12), 555.0 (0.17), 598.0 (0.52), 651.0 (1.00). Fluorescencia ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 670.0 (1.00), 735.1 (0.33) nm. Rendimiento cuántico de fluorescencia ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{exc}}$  = 598 nm,  $E_{589 \text{ nm}}$  = 0.0249  $\text{cm}^{-1}$ , referencia: (1a) con 1.00): 0.80. MS ( $\text{DEI}^+$  / 70 eV): m/z (%) = 989.5 (9), 988.5 (37) [ $\text{M}^+ + 2\text{H}$ ], 987.5 (82) [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ], 986.5 (100) [ $\text{M}^+$ ], 805.4 (13), 624.1 (31), 623.1 (65), 622.1 (32), 594.1 (23).  $\text{C}_{64}\text{H}_{70}\text{N}_6\text{O}_4$  (987.3): calculado C 77.86, H 7.15, N 8.51; encontrado C 77.83, H 7.08 N 8.47.

**Ejemplo 9:** 2,10-bis(1-hexilheptil)-6-(2-bromfenil)[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]-fenantro[2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona. 3,4:9,10-Bisimida de ácido N,N'-bis(1-hexilheptil)perileno-3,4:9,10-tetracarboxílico (150 mg, 0.199 mmol) y  $\text{NaNH}_2$  (150 mg, 3.85 mmol) se suspenden en o-bromobenzonitrilo (10 g) y reaccionó y se procesó de manera análoga a 2,10-bis(1-hexilheptil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]fenantro[2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona y se purificó mediante cromatografía de columna (gel de sílice, cloroformo e iso-hexano (3:1)). Rendimiento 91 mg (48.4 %) de colorante violeta de la fórmula (8), punto de fusión  $>250^\circ\text{C}$ .  $R_f$  (gel de sílice, cloroformo) = 0.80.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  = 0.80-0.93 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.18-1.48 (m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.83-2.02 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.20-2.43 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 5.15-5.35 (m, 2 H, CH-N), 7.52 (t, 1 H,  $^3\text{J}$ =7.6 Hz,  $\text{CH}_{\text{arilo}}$ ), 7.69 (t, 1 H,  $^3\text{J}$ =7.6 Hz,  $\text{CH}_{\text{arilo}}$ ), 7.87 (d, 1 H,  $^3\text{J}$ =7.6 Hz,  $\text{CH}_{\text{arilo}}$ ), 8.60-8.88 (m, 6 H,  $\text{CH}_{\text{perileno}}$ ), 10.79 (d, 1 H,  $^3\text{J}$ =7.8 Hz,  $\text{CH}_{\text{perileno}}$ ), 12.41 ppm (s, 1 H, N-H). UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 380.3 (9280), 397.1 (10070), 438.8 (13350), 461.2 (13030), 505.5 (16430), 542.9 (47470), 588.1 (86950). Fluorescencia ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 601.5 (1.00), 654.1 (0.45). Rendimiento cuántico de fluorescencia ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{exc}}$  = 542 nm,  $E_{542 \text{ nm}}$  = 0.0097  $\text{cm}^{-1}$ , referencia: (1a) con 1.00): 1.00. HRMS ( $\text{C}_{57}\text{H}_{65}^{79}\text{BrN}_4\text{O}_4$ ): calculado m/z = 948.4189; encontrado m/z = 948.4154,  $\Delta$  = -0.0035.  $\text{C}_{57}\text{H}_{65}\text{BrN}_4\text{O}_4$  (950.1): calculado C 72.06, H 6.90, N 5.90; encontrado C 71.91, H 6.76, N 5.67.

**Ejemplo 10:** 2,10-bis(1-hexilheptil)-6-(3-bromfenil)[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]-fenantro[2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona. 3,4:9,10-bisimida de ácido N,N'-bis(1-hexilheptil)perileno-3,4:9,10-tetracarboxílico (200 mg, 0.265 mmol) y  $\text{NaNH}_2$  (200 mg, 5.13 mmol) se suspendieron en m-bromobenzonitrilo (10 g) y reaccionaron y se procesaron de manera análoga a 2,10-bis(1-hexilheptil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]fenantro[2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona y se purificó mediante cromatografía de columna (gel de sílice, cloroformo/iso-hexano 3:1). Rendimiento 107 mg (42.4%) de colorante violeta de la fórmula (8), punto de fusión  $>250^\circ\text{C}$ .  $R_f$  (gel de sílice, cloroformo) = 0.80.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  = 0.74-0.87 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.13-1.45 (m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.82-2.00 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.20-2.37 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 5.14-5.31 (m, 2 H, CH-N), 7.53 (t, 1 H,  $^3\text{J}$ =7.9 Hz,  $\text{CH}_{\text{arilo}}$ ), 7.77 (ddd, 1H,  $^3\text{J}$ =8.0 Hz,  $^4\text{J}$ =1.8 Hz,  $^4\text{J}$ =0.8 Hz,  $\text{CH}_{\text{arilo}}$ ), 8.25 (d, 1 H,  $^3\text{J}$ =7.6 Hz,  $\text{CH}_{\text{arilo}}$ ), 8.50-8.81 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{perileno}}$ ), 10.64 (d, 1H,  $3\text{J}$ =8.2 Hz,  $\text{CH}_{\text{perileno}}$ ), 11.48 ppm (s, 1 H, N-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  = 14.3, 22.8, 27.2, 29.5, 31.8, 32.0, 32.7, 54.9, 121.5, 123.0, 123.8, 123.8, 125.7, 125.8, 126.5, 126.8, 129.9, 129.3, 1230.4, 130.6, 131.0, 131.2, 132.6, 134.8, 135.2, 135.5, 139.0, 139.2, 143.7, 155.8, 164.0, 165.0 ppm. UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 378.6 (0.10), 399.1 (0.10), 437.2 (0.13), 461.4 (0.13), 504.6 (0.16), 542.7 (0.51), 587.4 (1.00). Fluorescencia ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 595.8 (1.00), 648.8 (0.42). Rendimiento cuántico de fluorescencia ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{exc}}$  = 542 nm,  $E_{542 \text{ nm}}$  = 0.0068  $\text{cm}^{-1}$ , referencia: (1a) con 1.00): 0.99. HRMS ( $\text{C}_{57}\text{H}_{65}^{79}\text{BrN}_4\text{O}_4$ ): calculado m/z = 948.4189; encontrado m/z = 948.4177,  $\Delta$  = -0.0012.

**Ejemplo 11:** 2,10-bis-(1-hexilheptil)-6-(4-dimetilaminofenil)[1,3]diazepino-[4',5',6'-d",e",f"]fenantro[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5,9,11-tetrahidro-diisoquinolin-1,3,9,11-tetraona. 3,4:9,10-bisimida de ácido N,N'-bis(1-hexilheptil)perileno-3,4:9,10-tetracarboxílico (200 mg, 0.26 mmol),  $\text{NaNH}_2$  (200 mg, 5.13 mmol) se suspendieron en 4-dimetilaminobenzonitrilo (10 g) y reaccionaron y se procesaron de manera análoga a 2,10-bis(1-hexilheptil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]fenantro [2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona y se purificó por cromatografía de columna (gel de sílice,  $\text{CHCl}_3$ ). El colorante de la fórmula (8) se disuelve en cloroformo y se precipita con metanol. Rendimiento 23 mg (12 %) de colorante violeta con brillo metálico, punto de fusión  $>300^\circ\text{C}$ .  $R_f$  (gel de sílice, cloroformo) = 0.70. IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3416.2 m, 3096.0 w, 2952.8 s, 2921.7 s, 2853.8 s, 2364.3 w, 1691.1 m, 1639.8 s, 1626.6 s, 1607.3 s, 1590.8 s, 1493.2 m, 1470.3 m, 1434.2 m, 1413.5 m, 1365.8 m, 1343.8 s, 1306.2 m, 1255.9 s, 1219.9 m, 1196.3 m, 1121.0 m, 1103.5 m, 1058.3 m, 1038.2 w, 949.8 w, 871.3 w, 809.8 m, 751.4 w, 619.1 w, 581.6 w  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  = 0.82-0.87 (m, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25-1.46 (m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.88-1.99 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.25-2.35 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 3.17 (s, 6 H,  $\text{NCH}_3$ ), 5.21-5.31 (m, 2 H, CH-N), 6.87 (d, 2 H,  $^3\text{J}$  = 8.2 Hz,  $\text{CH}_{\text{arilo}}$ ), 8.15 (d, 2 H,  $^3\text{J}$  = 8.2 Hz,  $\text{CH}_{\text{arilo}}$ ), 8.46-8.73 (m, 5 H,  $\text{H}_{\text{perileno}}$ ), 10.65 (d, 1 H,  $^3\text{J}$  = 8.1 Hz), 11.25 ppm (s, 1H, N-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  = 14.1, 14.1, 22.6, 27.0, 29.3, 31.8, 31.8, 32.5, 40.4, 54.6, 112.1, 120.8, 122.1, 123.4, 126.1, 126.6, 129.2, 129.3, 130.0, 130.8, 134.7, 134.9, 135.0, 144.8, 152.6, 161.8, 164.0, 165.0 ppm. UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{max}}$ ) = 396.0 (0.20), 513 (sh, 0.67), 544 (1.0), 594 (sh, 0.91), 616 nm (0.98). Fluorescencia ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 740.2 nm. Rendimiento cuántico de fluorescencia ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{exc}}$  = 465 nm,  $E_{465 \text{ nm}}$  = 0.0476  $\text{cm}^{-1}$ , referencia: (1a) con  $\Phi$  = 1.00): 0.72. HRMS ( $\text{C}_{59}\text{H}_{71}\text{N}_5\text{O}_4$ ): calculado m/z = 913.550; encontrado m/z = 913.549,  $\Delta$  = -0.0010.

**Ejemplo 12:** 2,10-bis-(1-hexilheptil)-6-(2,4-bismetoxifenil)-[1,3]diazepino-[4',5',6'-d";e";f"]fenantra [2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5,9,11-tetrahidro-diisoquinolin-1,3,9,11-tetraona. 3,4:9,10-bisimida de ácido N,N'-bis(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxílico (200 mg, 0.265 mmol) y NaNH<sub>2</sub> (200 mg, 5.13 mmol) se disolvieron en 2,4-vismetoxibenzonitrilo (10 g) a 100°C y reaccionó y se procesó de manera análoga a 2,10-bis(1-hexilheptil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]fenantro [2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona y se purificó mediante cromatografía de columna (gel de sílice, cloroformo), rendimiento 80 mg (32.4 %) de colorante violeta con brillo metálico de la fórmula (8). Punto de fusión >300°C. R<sub>f</sub> (gel de sílice, cloroformo) = 0.38. UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (E<sub>rel</sub>) = 396.9 (0.14), 464.3 (0.29), 491.4 (0.37), 560.3 (0.62), 603.5 (1.00). Fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (I<sub>rel</sub>) = 634.2 (1.00), 684.6 (0.66). Rendimiento cuántico de fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>, λ<sub>exc</sub> = 560 nm, E<sub>560 nm</sub> = 0.01088 cm<sup>-1</sup>, referencia: (1a) con Φ = 1.00): 0.96. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ = 0.77-0.87 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.17-1.43 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>), 1.81-1.98 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>), 2.20-2.40 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>), 3.96 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.15 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.15-5.30 (m, 2 H, CH-N), 6.61 (d, 2 H, <sup>3</sup>J = 1.8 Hz, CH<sub>arilo</sub>), 6.80 (d, 2 H, <sup>3</sup>J = 9.1 Hz, CH<sub>arilo</sub>), 8.50-8.79 (m, 6 H, H<sub>perileno</sub>), 10.60-10.72 (br, 1 H), 12.13-12.24 ppm (br, 1 H, N-H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ = 14.3, 22.9, 27.3, 29.5, 32.0, 32.7, 54.8, 56.0, 56.5, 98.9, 106.8, 109.8, 121.2122.4, 123.6, 126.3, 126.9, 129.4, 130.2, 130.5, 133.2, 135.0, 135.4, 143.7, 159.9, 164.5, 165.4 ppm. HRMS (C<sub>59</sub>H<sub>70</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>): calculado m/z = 930.5295; encontrado m/z = 930.5289, Δ = -0.0006.

**Ejemplo 13:** 2,10-bis-(1-hexilheptil)-6-(3,4-bismetoxifenil)-[1,3]diazepino-[4',5',6'-d";e";f"]fenantra[2,1,10-def:7,8,9-d'e'f']-2,5,9,11-tetrahidro-diisoquinolin-1,3,9,11-tetraona. 3,4:9,10-bisimida de ácido N,N'-bis(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxílico (0.240 g, 0.317 mmol) y NaNH<sub>2</sub> (0.200 g, 5.13 mmol) se disolvieron en 2,4-bismetoxibenzonitrilo (10 g) a 100 °C y reaccionaron (tiempo de reacción de 4.5 h) y se procesaron de manera análoga a 2,10-bis(1-hexilheptil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]fenantro[2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona y se purificó por cromatografía de columna (gel de sílice, cloroformo). Rendimiento: 118 mg (39.9 %) de colorante violeta con brillo metálico de la fórmula (8), punto de fusión >300°C. R<sub>f</sub> (gel de sílice, cloroformo) = 0.38. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ = 0.78-0.85 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.17-1.44 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>), 1.83-1.98 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>), 2.21-2.34 (m, 4 H, β-CH<sub>2</sub>), 4.04 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.11 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 5.15-5.28 (m, 2 H, CH-N), 7.07 (d, 2 H, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, CH<sub>arilo</sub>), 7.78-7.87 (m, 2 H, CH<sub>arilo</sub>), 8.44-8.75 (m, 5 H, H<sub>perileno</sub>), 10.63-10.68 (br, 1 H), 11.35 ppm (s, 1 H, N-H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ = 14.3, 14.3, 22.8, 22.8, 27.2, 27.3, 27.4, 32.5, 32.7, 32.8, 54.8, 54.9, 56.5, 56.5, 103.4, 104.2, 111.6, 121.0, 121.3, 121.5, 122.7, 123.6, 126.6, 126.8, 129.4, 130.6, 144.3, 150.0, 153.0, 157.7, 164.1, 165.3, 166.0 ppm. UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (E<sub>rel</sub>) = 500.9 (0.29), 549.4 (0.58), 593.7 (1.00). Fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (I<sub>rel</sub>) = 614.8 (1.00), 665.7 (0.61). Rendimiento cuántico de fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>, λ<sub>exc</sub> = 549 nm, E<sub>549 nm</sub> = 0.008146 cm<sup>-1</sup>, referencia: (1a) con Φ = 1.00): 1.00. HRMS (C<sub>59</sub>H<sub>70</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>): calculado m/z = 930.5295; encontrado m/z = 930.5284, Δ = -0.0011. C<sub>59</sub>H<sub>70</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (931.2): calculado C 76.10, H 7.58, N 6.02; encontrado C 75.66, H 7.38, N 5.90.

**Ejemplo 14:** Dinitrógeno tetraoxidina diclorometano: nitrato de plomo (II) sólido (100 g, 302 mmol) se calienta vigorosamente en un matraz de fondo redondo con quemador de Bunsen y los gases nitrosos generados se conducen a un matraz reservorio que contiene diclorometano (1000 mL) hasta que se sature una solución de diclorometano. Este reactivo se usa para la ruta alternativa de síntesis según los siguientes ejemplos.

**Ejemplo 15:** 1-nitro-N,N'-bis-(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-bis(dicarboximida). 3,4:9,10-Bisimida de ácido N,N'-bis(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxílico (1a, 3.00 g, 3.97 mmol) se carga en diclorometano (200 mL), se mezcla con ácido metanosulfónico (2 mL, 30.8 mmol) (catalizador en exceso), se mezcla revolviendo a gotas con solución saturada de dinitrógeno tetróxido en diclorometano (según el ejemplo 14) a temperatura ambiente hasta un control por medio de cromatografía de capa delgada (gel de sílice, cloroformo) da como resultado una conversión completa (cambio de color de la solución a rojo oscuro); se lava con agua destilada (100 mL), se seca sobre sulfato de magnesio, se evapora con el evaporador por rotación, se disuelve en poco cloroformo y se purifica por medio de cromatografía de columna (gel de sílice, diclorometano). Rendimiento 2.41 g (76 %) de sólido rojo oscuro con brillo metálico, punto de fusión 120 °C. R<sub>f</sub> (gel de sílice/CHCl<sub>3</sub>): 0.80. IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3048 w, 2955 s, 2927 s, 2857 s, 1703 s, 1661 s, 1596 s, 1537 s, 1457 m, 1427 m, 1405 s, 1337 s, 1251 s, 1209 w, 1179 m, 1112 w, 973 w, 920 w, 855 w, 812 m, 746 cm<sup>-1</sup> m. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C) δ = 0.83 (t, 6 H, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.21-1.38 (m, 16 H, CH<sub>2</sub>), 1.85-1.91 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 2.22-2.28 (m, 2H, β-CH<sub>2</sub>), 5.10-5.20 (m, 2 H, β-CH<sub>2</sub>), 8.25 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>perileno</sub>), 8.59 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1 H, H<sub>perileno</sub>), 8.71-8.77 (m, 5 H, H<sub>perileno</sub>). UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (E<sub>rel</sub>) = 490 (0.67), 523 nm (1.0).

**Ejemplo 16:** 1-amino-N,N'-bis-(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-bis(dicarboximida). 1-Nitro-N,N'-bis-(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-bis(dicarboximida) según el ejemplo 15 (2.41 g, 3.01 mmol) se disolvió en THF(100 mL) (solución roja oscura), se mezcló con polvo de hierro (350 mg, 6.27 mmol) y ácido clorhídrico concentrado (11 mL), se calentó por 30 minutos bajo reflujo (después de 10 minutos un cambio de color de rojo oscuro a azul oscuro), se dejó enfriar, se precipitó con agua destilada (500 mL), se filtró con succión, se disolvió en cloroformo, se purificó mediante cromatografía de columna (gel de sílice, cloroformo) y se evaporó. Rendimiento 2.08 g (72.1 %) de un sólido amorfo muy fino, punto de fusión 92-94°C. R<sub>f</sub> (gel de sílice/CHCl<sub>3</sub>): 0.30. IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3350 m, 3242 m, 3047 w, 2954 s, 2926 s, 2856 s, 1694 s, 1653 s, 1616 m, 1590 s, 1573 m, 1510 m, 1463 m, 1429 s, 1397 m, 1373 m, 1339 s, 1311 m, 1269 m, 1252 m, 1178 m, 1122 w, 1084 m, 1062 w, 979 w, 846 w, 809 m, 750 w, 725 cm<sup>-1</sup> w. <sup>1</sup>H-NMR

(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  = 0.83 (t, 6 H,  $^3J$  = 7.0 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.21-1.38 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.85-1.91 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.22-2.28 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 5.10-5.20 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ), 8.17 (s, 1 H,  $\text{H}_{\text{perileno}}$ ), 8.49-8.55 (m, 3 H,  $\text{H}_{\text{perileno}}$ ), 8.64 (s, 2 H,  $\text{H}_{\text{perileno}}$ ), 8.87 ppm (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{perileno}}$ ). UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 420 (0.32), 571 nm (1.00). Fluorescencia ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 684 nm.

5 **Ejemplo 17:** bisimida de ácido 1-benzamidil-N,N'-bis(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxílico. 1-Amino-N,N'-bis(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-bis(dicarboximida) según el ejemplo 16 (240 mg, 0.31 mmol) se disuelve en dioxano (60 mL), se mezcla a gotas con cloruro de benzoilo (1.00 g, 7.10 mmol) en dioxano (10 mL), se revuelve por 7 h a 100 °C bajo reflujo (después de 2 h se adiciona una vez más la cantidad igual de cloruro de benzoilo (monitoreo del final de reacción por medio de DC), se filtra. Mediante cromatografía de columna se purifica (gel de sílice, cloroformo, la marcha inicial roja del material de partida, fracción principal coloreada de rosa), se evapora con el evaporador de rotación, se recoge en un poco de cloroformo y se precipita con metanol, se filtra con succión y se seca en la estufa de secado a 110 °C. Rendimiento 125 mg (46 %) de colorante rosa de la fórmula (7), punto de fusión >300 °C.  $R_f$  (gel de sílice,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) = 0.53. IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3212.5 w, 2952.1 m, 2921.4 s, 2853.3 m, 1697.0 s, 1654.9 s, 1591.4 m, 1527.1 w, 1503.1 w, 1482.2 w, 1466.4 m, 1455.4 m, 1407.9 m, 1362.2 w, 1326.9 s, 1267.5 m, 1246.2 m, 1175.6 m, 1106.9 w, 1025.0 w, 971.7 w, 940.7 w, 896.9 w, 845.5 w, 809.2 m, 745.5 w, 702.2 w, 686.8 w, 614.9 w  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  = 0.82 (t,  $^3J_{\text{H}}$ , H = 7.0 Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.16-1.35 (m, 33 H,  $\text{CH}_2$  y NH), 1.79-1.85 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.15-2.25 (m, 4 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 5.10-5.19 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}$ ), 7.59 (t,  $^3J$  = 7.7 Hz, 2 H, fenilo), 8.04 (d,  $^3J$  = 7.3 Hz, 1 H, fenilo), 8.45 (s, 2H, fenilo), 8.52 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{perileno}}$ ), 8.60-8.64 (m, 2 H, fenilo), 8.79 (s, 1 H,  $\text{CH}_{\text{perileno}}$ ), 8.97-8.99 ppm (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{perileno}}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  = 14.0, 22.6, 26.9, 29.2, 31.7, 31.8, 32.3, 54.8, 54.9, 122.5, 123.7, 125.6, 127.0, 127.5, 128.0, 129.2, 132.9, 133.2, 134.3, 134.3, 135.2, 135.2, 165.8 ppm. UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 274 (0.51), 313 (0.29), 380 (0.12), 419 (0.12), 498 (0.71), 531 nm (1.00). Fluorescencia ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 599 nm. Rendimiento cuántico de fluorescencia ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{exc}}$  = 500 nm,  $E_{500\text{ nm}}$  = 0.01835  $\text{cm}^{-1}$ , referencia: (1a) con 1.00): 0.813. HRMS ( $\text{C}_{57}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{O}_5$ ): calculado m/z = 873.508; encontrado m/z = 873.508,  $\Delta$  = 0.0000.  $\text{C}_{57}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{O}_5$  (874.16): calculado C 78.32, H 7.73, N 4.81; encontrado C 77.97, H 7.43, N 4.73.

25 **Ejemplo 18:** 2,10-Bis-(1-hexilheptil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6'-d",e",f"]fenantra[2,1,10-def: 7,8,9-d'e'f]-2,5,9,11-tetrahidro-diisoquinolin-1,3,9,11-tetraona. 3,4-anhidrido-9,10-imida de ácido 1-benzamidil-N,N'-bis(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxílico (100 mg, 0.110 mmol) y  $\text{NaNH}_2$  (100 mg, 2.56 mmol) se suspendieron en benzonitrilo (250 mL), se calentó a 165°C (coloración azul), después de 3 h se enfrió de nuevo, se extrajo agitando con una mezcla 1:1 de solución de HCl (2 N) y  $\text{CHCl}_3$  (300 mL), se liberó de  $\text{CHCl}_3$ , se liberó de benzonitrilo al vacío mediante destilación, se recogió en un poco de  $\text{CHCl}_3$ , se filtró y se purificó mediante cromatografía de columna (gel de sílice,  $\text{CHCl}_3$ ). Rendimiento 60 mg (57 %) de colorante violeta con brillo metálico.

35 **Ejemplo 19:** Nitración exhaustiva de 3,4:9,10-bis-(1-hexilheptilimida) de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico - 3,4:9,10-bis-(1-hexilheptilimida) de ácido 1,6-dinitroperilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 3,4:9,10-bis-(1-hexilheptilimida) de ácido 1,7-dinitroperilen-3,4,9,10-tetracarboxílico - 3,4:9,10-bisimida de ácido N,N'-bis(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxílico ((1a), 3.19 g, 4.23 mmol) se disolvieron en poco de diclorometano, se mezclaron con ácido metanosulfónico (2 mL) y solución de dinitrógeno tetróxido, se revolvió bajo irradiación con luz (bombilla incandescente de hilo de wolframio de 80 W) por 6 h a temperatura ambiente, se detuvo mezclando con agua destilada (100 ml), se extrajo varias veces con cloroformo (respectivamente 100 ml), se secó sobre sulfato de magnesio, se concentró y se cromatografió (gel de sílice, cloroformo). Se obtiene una mezcla de 3,4:9,10-bis-(1-hexilheptilimid) de ácido 1,6-dinitroperilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 3,4:9,10-bis-(1-hexilheptilimida) de ácido 1,7-dinitroperilen-3,4,9,10-tetracarboxílico como sólido rojo profundo. No se logra una separación de estos dos isómeros debido a los valores idénticos  $R_f$ . Rendimiento 2.72 g (76.1 %).  $R_f$  (gel de sílice/-  $\text{CHCl}_3$ ): 0.7. IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3047 w, 2978 m, 2927 s, 2857 m, 1705 s, 1664 s, 1599 s, 1542 s, 1427 w, 1407 m, 1335 s, 1251 m, 812 m, 743  $\text{cm}^{-1}$  w.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  = 0.83 (t, 6 H,  $^3J$  = 7.0 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.21-1.38 (m, 16 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.85-1.91 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 2.22-2.28 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 5.10-5.20 (m, 2 H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 8.31 (d,  $^3J$  = 8.0 Hz, 1 H,  $\text{CH}_{\text{perileno}}$ ), 8.33 (d,  $^3J$  = 8.0 Hz, 1 H,  $\text{CH}_{\text{perileno}}$ ), 8.66 - 8.70 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{perileno}}$ ), 8.83 (s, 2 H,  $\text{H}_{\text{perileno}}$ ). UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 450 (0.26), 491 (0.73), 520 nm (1.00).

45 **Ejemplo 20:** mezcla de isómeros -3,4:9,10-bis-(1-hexilheptilimida) de ácido 1,6-diaminoperilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 3,4:9,10-bis-(1-hexilheptilimida) de ácido 1,7-diaminoperilen-3,4,9,10-tetracarboxílico. La mezcla de isómeros -3,4:9,10-bis-(1-hexilheptilimida) de ácido 1,6-dinitroperilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y 3,4:9,10-bis-(1-hexilheptilimida) de ácido 1,7-dinitroperilen-3,4,9,10-tetracarboxílico de la nitración de 3,4:9,10-bisimida de ácido N,N'-bis(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxílico (1.00 g, 1.19 mmol) se disolvió en etanol hirviendo (150 mL) bajo reflujo, se mezcló con polvo de hierro (500 mg, 8.93 mmol) y ácido clorhídrico (concentrado, 5.00 mL), se revolvió por 30 min, se detuvo adicionando agua destilada (500 mL), se revolvió una hora más a temperatura ambiente, se filtró y se cromatografió (gel de sílice, diclorometano). Rendimiento 814 mg (87.6 %), punto de fusión 146 - 148 °C.  $R_f$  (gel de sílice/ $\text{CHCl}_3$ ):0.20. IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3441 s br., 3360 s, 3250 m, 2954 m, 2926 s, 2857 m, 1691 s, 1646 s, 1588 s, 1552 w, 1530 w, 1515 w, 1455 m, 1422 m, 1393 s, 1272 m, 1246 w, 1185 w, 1107 w, 984 w, 873 m, 806 m, 778 w, 755 m, 723 w, 574  $\text{cm}^{-1}$  w. UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 384 nm (0.19), 402 (0.25), 432 (0.16), 506 sh (0.32), 581 sh (0.90), 611 (1.0).

**Ejemplo 21:** 1,6-Bis-benzamidil-N,N'-bis(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetra-carboxílicobisimida y bisimida de ácido 1,7-bis-benzamidil-N,N'-bis(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxílico. Una solución de la mezcla de isómeros de 3,4:9,10-bis-(1-hexilheptilimida) de ácido 1,6-diaminoperilen-3,4,9,10-tetracarboxílico y de 3,4:9,10-bis-(1-hexilheptilimida) de ácido 1,7-diaminoperilen-3,4,9,10-tetracarboxílico (1.00 g, 1.27 mmol) en 1,4-dioxano (100 mL) se mezcló a gotas con cloruro de benzoilo (2.00 g, 14.2 mmol) en 1,4-dioxano (10 mL), en total se revolvió por 7 h a 100 °C bajo reflujo (después de respectivamente 2 h se adicionó cloruro de benzoilo (2.00 g) y se monitoreó el final de la reacción por medio de DC), se concentró, se liberó destilando del cloruro de benzoilo, se purificó mediante cromatografía de columna (gel de sílice, cloroformo, producto de color rosa después de algunas fracciones preliminares), se evaporó con el evaporador de rotación y se liberó de un líquido incoloro a vacío medio a 200°C. Rendimiento 450 mg (35 %) de un colorante con brillo metálico, punto de fusión >300°C. R<sub>f</sub> (gel de sílice, cloroformo) = 0.05. IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = -3222.2 m, 2952.2 m, 2922.0 s, 2854.0 m, 1699.4 s, 1654.9s, 1592.0 s, 1502.4 w, 1478.9 w, 1455.4 w, 1409.3 w, 1322.4 s, 1267.3 m, 1243.3 m, 1180.4 w, 1108.0 w, 1026.1 w, 895.7 w, 862.1 m, 809.1 w, 749.4 m, 704.0 m, 585.4 w cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 0.82-0.86 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.11-1.26 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>), 1.80-2.10 (m, 8 H,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 4.90-5.02 (m, 2 H, CH-N), 7.48-7.66 (m, 5 H, CH<sub>arilo</sub>), 7.87-7.92 (m, 3 H, CH<sub>arilo</sub>), 8.18-8.22 (m, 2 H, CH<sub>arilo</sub>), 8.58-8.80 ppm (m, 6 H, H<sub>peri</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 14.1, 14.1, 14.1, 22.6, 22.6, 22.6, 27.0, 27.0, 29.3, 29.3, 29.4, 31.7, 31.7, 31.7, 32.1, 32.3, 54.8, 55.2, 124.8, 125.1, 126.1, 126.1, 127.4, 127.7, 127.9, 128.3, 128.3, 128.3, 128.3, 128.8, 128.8, 128.8, 128.8, 129.2, 129.4, 130.3, 131.0, 132.7, 133.7, 135.4, 162.4, 163.0, 164.1, 165.9 ppm. UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  (E<sub>rel</sub>) = 387 (0.36), 544 nm (1.0). Fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  (I<sub>rel</sub>) = 615 nm. Rendimiento cuántico de fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>,  $\lambda_{exc}$  = 521 nm, E<sub>521 nm</sub> = 0.03251 cm<sup>-1</sup>, referencia: (1a) con 1.00): 0.53. MS (EI): m/z (%) = 995.6 [M<sup>+</sup> + 2 H] (6), 994.6 [M<sup>+</sup> + H] (16), 993.6 [M<sup>+</sup>] (22), 874.2 (9).

**Ejemplo 22:** bisimida de ácido 1,6-bis-benzamidil-N,N'-bis(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxílico y bisimida de ácido 1,7-bisbenzamidil-N,N'-bis(1-hexilheptil)perilen-3,4:9,10-tetracarboxílico (100 mg, 0.10 mmol) como mezcla de isómeros y NaNH<sub>2</sub> (100 mg, 2.56 mmol) se suspendieron en benzonitrilo (250 mL), se calentó a 165°C (coloración azul), se enfrió después de 3 h y se extrajo agitando con una mezcla 1:1 de HCl acuoso (2 N) y CHCl<sub>3</sub> (300 mL). La fase orgánica se evaporó, se liberó de benzonitrilo al vacío medio, se recogió en un poco de CHCl<sub>3</sub>, se filtró y se purificó mediante cromatografía de columna (gel de sílice, CHCl<sub>3</sub>). El colorante eluido se recogió en un poco de diclorometano y se precipitó con metanol. Rendimiento 37 mg (35 %) de colorante negro de la fórmula (9) y / o (10).

**Ejemplo 23:** 2,10-bis(1-hexilheptil)-(N-benzil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]-fenantro[2,1,10-def:: 7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona. 2,10-Bis(1-hexilheptil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]fenantro[2,1,10- def:7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona (85 mg, 0.098 mmol) se disolvió en DMF (5 mL), se calentó a 100°C, se mezcló con carbonato de potasio anhidro (100 mg, 0.724 mmol) (coloración azul de la solución previamente rosada), se mezcló a gotas con bromuro de bencilo (400 mg, 2.34 mmol) (coloración violeta), se revolvió por 3 h a 100 °C, se detuvo adicionado solución de HCl de 2 N, se filtró mediante succión, se secó por 16 h a 110 °C y se purificó mediante cromatografía de columna (gel de sílice, cloroformo/iso-hexano 3:1). Rendimiento 26 mg (27.7 %) de sólido violeta oscuro de la fórmula (7), punto de fusión >250°C. R<sub>f</sub> (gel de sílice/cloroformo) = 0.81. IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3061.3 vw, 2953.6 m, 2922.4 vs, 2854.4 s, 2359.2 w, 2341.1 w, 1685.5 vs, 1641.8 vs, 1590.8 s, 1573.8 m, 1529.9 w, 1483.8 w, 1455.2, w, 1424.0 m, 1406.6 vw, 1378.0 w, 1357.6 w, 1330.2 vs, 1251.6 m, 1222.4 w, 1180.7 w, 1108.5 w, 1075.2 w, 1027.9 w, 873.3 w, 845.7 w, 809.0 m, 774.1 w, 751.3 w, 720.6 w, 699.0 m, 673.7 w cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 0.83 (t, <sup>3</sup>J=6.9 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.18-1.40 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>), 1.85-1.94 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.15 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.23-2.32 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 5.06-5.24 (m, 2 H, CHN), 6.19 (s, 1 H, N-CH<sub>2</sub>), 6.25 (s, 1 H, N-CH<sub>2</sub>), 6.54-6.64 (br, 2 H, CH<sub>aromático</sub>, bencilo), 6.95-7.04 (br, 2 H, CH<sub>aromático</sub>, bencilo), 7.67 (s, 3 H, CH<sub>fenilo</sub>), 8.06 (s, 2 H, CH<sub>fenilo</sub>), 8.58-8.82 (m, 5 H, CH<sub>perileno</sub>), 10.84 ppm (s, 1 H, CH<sub>perileno</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 14.3, 14.3, 22.8, 22.8, 27.2, 27.3, 29.5, 29.6, 32.1, 32.0, 32.7, 54.9, 54.9, 55.1, 75.8, 121.5, 122.8, 125.6, 126.1, 126.5, 127.0, 128.8, 129.3, 129.4, 129.9, 130.6, 131.5, 135.0, 145.0, 164.0, 165.1 ppm. UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  (E<sub>rel</sub>) = 395 (0.11), 435 (0.11), 500 (0.17), 537 (0.52), 582 (1.00). Fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  (I<sub>rel</sub>) = 593 (1.00), 647 nm (0.44). Rendimiento cuántico de fluorescencia ( $\lambda_{exc}$  = 490 nm, E<sub>490 nm</sub> = 0.13671/1 cm, CHCl<sub>3</sub>, referencia (1a) con  $\Phi$  = 1.00):  $\Delta$  = 1.00. MS (DEI<sup>+</sup>, 70 eV): m/z (%) = 964.4 (6.3), 963.3 (24.9), 962.3 (69.8), 961.3 (100.0) [M<sup>+</sup>], 871.1 [M<sup>+</sup> -bencilo], 780.7 (5.0), 779.7(11.4), 778.7 (11.3) [M<sup>+</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>], 598.2 (6.1), 597.2 (18.8), 596.2 (28.6), 595.2 (14.9) [M<sup>+</sup> - 2 C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>].

**Ejemplo 24:** 2,10-Bis(1-hexilheptil)-(N-4-ter-butylbenzil)-6-fenil[1,3]diazepino-[4',5',6':4,5]fenantro [2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,-11H)-tetraona. 2,10-Bis(1-hexilheptil)-6-fenil[1,3]diazepino [4',5',6':4,5]-fenantro[2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona (85 mg, 0.098 mmol) reaccionó en DMF (5 mL) con carbonato de potasio (100 mg, 0.724 mmol) y 4-ter-butylbencilbromuro (400 mg, 1.76 mmol) como en el caso de 2,10-bis(1-hexilheptil)-(N-bencil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]-fenantro[2,1,10- def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona y se procesó y se purificó mediante cromatografía de columna (gel de sílice, cloroformo/iso-hexano 2:1). Rendimiento 64 mg (64.5 %) de sólido violeta-negro de la fórmula (7), punto de fusión > 250°C. R<sub>f</sub> (gel de sílice/cloroformo:iso-hexano 2:1):0.40. IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3058.1 vw, 2953.6 m, 2922.6 vs, 2854.5 s, 2360.5 w, 2340.9 w, 1687.1 vs, 1643.3 vs, 1591.3 s, 1573.9 m, 1529.7 w, 1483.8 w, 1463.0, w, 1424.0 m, 1407.4 vw, 1377.6 w, 1357.6 w, 1330.1 vs, 1251.9 m, 1223.0 w, 1179.4 w, 1107.2 w, 1025.1 w, 929.4 vw, 873.3 w, 844.9 w, 809.8 m, 774.1 w, 750.7 w, 719.5 w, 700.8 m, 673.0 w cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  =

0.81 (t,  $^3J=7.0$  Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.07 (s, 9 H, ter-butyl-CH<sub>3</sub>), 1.16-1.40 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>), 1.83-1.97 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.12-2.31 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 5.13-5.23 (m, 2 H, CH-N), 6.14 (s, 1 H, N-CH<sub>2</sub>), 6.19 (s, 1 H, N-CH<sub>2</sub>), 6.46-6.61 (br, 2 H, CH<sub>aromático</sub>, bencilo), 7.00 (d,  $^3J=8.3$  Hz, 2 H, CH<sub>aromático</sub>, bencilo), 7.65 (s, 3H, CH<sub>fenilo</sub>), 8.06 (s, 2H, CH<sub>fenilo</sub>), 8.47-8.79 (m, 5H, CH<sub>perileno</sub>), 10.80 ppm (s, 1H, CH<sub>perileno</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 22.8, 22.9, 27.2, 27.5, 29.5, 31.3, 32.0, 32.1, 32.7, 34.6, 54.9, 76.6, 121.3, 122.7, 123.8, 125.5, 125.7, 126.1, 126.7, 126.9, 129.2, 129.5, 130.0, 130.7, 131.4, 134.8, 139.9, 145.0, 164.0, 165.1 ppm. UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (E<sub>rel</sub>) = 395 (0.11), 436 (0.12), 501 (0.17), 538 (0.52), 582 (1.00). Fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (I<sub>rel</sub>) = 595 (1.00), 648 nm (0.45). Rendimiento cuántico de fluorescencia (λ<sub>exc</sub> = 490 nm, E<sub>490 nm</sub> = 0.013671/1 cm, CHCl<sub>3</sub>, referencia (2a) con Φ = 1.00): 1.00. MS (DEI<sup>+</sup>, 70 eV): m/z (%): 1020.6 (7.5), 1019.6 (28.7), 1018.6 (73.0), 1017.6 (100.0) [M<sup>+</sup>], 872.1 (9.0), 871.1 (15.4) [M<sup>+</sup>-bencilo], 835.9 (8.6), 834.9 (9.0) [M<sup>+</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>], 653.4 (6.7), 652.4 (11.2) [M<sup>+</sup>- 2 C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>], 651.4 (6.6). C<sub>68</sub>H<sub>80</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (1017,39): calculado C 80.28; H 7.93; N 5.51; encontrado C 79.90; H 7.38; N 5.39.

**Ejemplo 25:** Bicromóforo de monoadducto (producto de adición) y perilenbisimida. 2,10-Bis(1-hexilheptil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]fenantro[2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona (100 mg, 0.115 mmol) reaccionó en DMF (5 mL) con carbonato de potasio (100 mg, 0.724 mmol) y bromuro de perilenbencilo (400 mg, 0.529 mmol) como en el caso de 2,10-bis(1-hexilheptil)-(N-benzil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]fenantro[2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11-(2H,5H,9H,11H)-tetraona y se procesó y se purificó mediante cromatografía de columna (gel de sílice, cloroformo). Rendimiento 96 mg (54.1 %) de la fórmula (7), punto de fusión > 250°C. R<sub>f</sub> (gel de sílice/cloroformo): 0.40. UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (E<sub>rel</sub>) = 391 (0.11), 431 (0.14), 460 (0.25), 492 (0.56), 528 (1.00), 582 (0.73). Fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (I<sub>rel</sub>) = 594 (1.00), 645 (0.45), 709 nm (0.10). Rendimiento cuántico de fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>, λ<sub>exc</sub> = 582 nm, E<sub>582 nm</sub> = 0.02399 cm<sup>-1</sup>, referencia: (1a) con 1.00): 1.00. Rendimiento cuántico de fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>, λ<sub>exc</sub> = 528 nm, E<sub>528 nm</sub> = 0.03272 cm<sup>-1</sup>, referencia: (1a) con 1.00): 0.80. MS (FAB<sup>+</sup>): m/z(%): 1544.4 (0.1) [M<sup>+</sup>- H], 871.5 (0.2) [M<sup>+</sup>- C<sub>45</sub>H<sub>62</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>], 675.4 (0.7) [M<sup>+</sup>-C<sub>57</sub>H<sub>66</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>], 460.3, 391.4, 307.3.

**Ejemplo 26:** 2,10-bis(1-hexilheptil)-(N-butil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]fenantro[2,1,10-def:: 7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona. 2,10-Bis(1-hexilheptil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]fenantro[2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona (100 mg, 0.115 mmol), 1-yodobutano (635 mg, 3.45 mmol) y carbonato de potasio (120 mg, 0.868 mmol) reaccionó en DMF (5 mL) como en el caso de 2,10-Bis(1-hexilheptil)-(N-benzil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]fenantro[2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona y se procesó y se purificó mediante cromatografía de columna (gel de sílice, cloroformo). Rendimiento 48 mg (45 %) de sólido rojo oscuro a negro de la fórmula (7), punto de fusión > 250°C. R<sub>f</sub> (gel de sílice/cloroformo): 0.76. IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3062.8 w, 2954.3 m, 2922.6 s, 2855.1 s, 1686.5 s, 1644.5 s, 1591.3 m, 1574.4 m, 1529.3 w, 1484.2 w, 1424.0 m, 1408.1 w, 1378.6 w, 1330.3 s, 1252.4 m, 1221.3 w, 1178.6 w, 1101.3 w, 1025.7 w, 874.5 w, 841.9 w, 808.0 m, 772.1 w, 750.0 w, 587.6 w cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 0.56 (t,  $^3J$  = 12.0 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.80-0.82 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.22-1.31 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>), 1.84-1.91 (m, 4 H, β-CH), 2.29-2.24 (m, 4 H, β-CH), 4.97 (t,  $^3J$  = 12.0 Hz, 2 H, N-CH<sub>2</sub>), 5.16-5.24 (m, 2 H, N-CH), 7.67-7.68 (m, 3 H, CH<sub>arilo</sub>), 7.99-8.01 (m, 2 H, CH<sub>arilo</sub>), 8.71-8.74 (m, 5 H, CH<sub>perileno</sub>), 10.82 ppm (d,  $^3J=12.0$  Hz, 1 H, CH<sub>perileno</sub>). UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (E<sub>rel</sub>) = 376.6 (0.79), 395.2 (0.09), 438.8 (0.11), 502.4 (0.16), 539.2 (0.52), 583.8 nm (1.00). Fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (I<sub>rel</sub>) = 596.2 (1.00), 647.5 nm (0.45). Rendimiento cuántico de fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>, λ<sub>exc</sub> = 539 nm, E<sub>539 nm</sub> = 0.01647 cm<sup>-1</sup>, referencia: (1a) con Φ = 1.00): 1.00. HRMS (C<sub>68</sub>H<sub>80</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>): calculado m/z = 926.5710, encontrado m/z = 926.5721, Δ = 0.0011.

**Ejemplo 27:** 2,10-Bis(1-hexilheptil)-(N-pentil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]fenantro[2,1,10-def:: 7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H, 9H,11H)-tetraona. 2,10-Bis(1-hexilheptil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]fenantro[2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona (100 mg, 0.115 mmol), 1-yodopentano (683 mg, 3.45 mmol) y carbonato de potasio (120 mg, 0.868 mmol) reaccionaron en DMF (5 mL) y se procesaron como en el caso de 2,10-bis(1-hexilheptil)-(N-benzil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]fenantro[2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona, se purificó mediante cromatografía de columna (gel de sílice, cloroformo) para retirar 1-yodopentano no reaccionado, se disolvió en tolueno y se mezcló con un exceso de DBU y se purificó mediante cromatografía de columna (óxido de aluminio básico, tolueno, el material de partida deprotonizado se adsorbe fijamente). Rendimiento 75 mg (69 %) de sólido rojo oscuro a negro de la fórmula (7).

**Ejemplo 28:** 2,10-bis(1-hexilheptil)-(N-pentil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]fenantro[2,1,10-def:: 7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11 (2H,5H,9H,11H)-tetraona (variante del ejemplo 27). 2,10-Bis(1-hexilheptil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]fenantro[2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11 (2H,5H, 9H,11H)-tetraona (100 mg, 0.115 mmol), 1-yodopentano (683 mg, 3.45 mmol) y carbonato de potasio (120 mg, 0.868 mmol) se suspendieron en DMPU (5 mL), se calentaron por 6 h a 100°C, se mezcló aún tibio con HCl acuoso (2 N, 50 mL, sólido precipitado como suspensión roja), se filtró mediante succión, se secó, se recogió en cloroformo y se purificó mediante cromatografía de columna (gel de sílice, cloroformo) para retirar el 1-yodopentano no reaccionado. Rendimiento 90 mg (83 %), punto de fusión > 250°C. R<sub>f</sub> (gel de sílice/cloroformo): 0.59. IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3061.2 w, 2954.1 m, 2922.7 s, 2854.7 s, 1686.7 s, 1644.5 s, 1591.1 m, 1529.6 w, 1484.3 w, 1454.7 w, 1424.7 w, 1408.1 w, 1378.5 w, 1331.0 s, 1251.8 m, 1222.8 w, 1179.2 w, 1101.9 w, 1025.9 w, 929.9 w, 874.0 w, 842.2 w, 808.4 w, 771.9 w

749.8 w cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ = 0.57 (t, <sup>3</sup>J=7.3 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.66-0.75 (br, 2 H, CH<sub>2</sub>), 0.78-0.83 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 0.88-0.96 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.15-1.43 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>), 1.82-1.95 (m, 4 H, β - CH), 2.21-2.40 (m, 4 H, β - CH), 4.93 (t, <sup>3</sup>J=6.8 Hz, 2 H, N-CH<sub>2</sub>), 5.15-5.30 (m, 2 H, N-CH), 7.66-7.67 (m, 3 H, CH<sub>arilo</sub>), 7.98-7.99 (m, 2 H, CH<sub>arilo</sub>), 8.66-8.73 (m, 5 H, CH<sub>perileno</sub>), 10.77 ppm (d, <sup>3</sup>J = 6 Hz, 1 H, CH<sub>perileno</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ = 13.9, 14.3, 22.2, 22.8, 22.9, 27.2, 27.4, 28.4, 28.7, 29.5, 29.6, 32.0, 32.0, 32.7, 49.4, 54.8, 121.5, 122.8, 123.9, 127.0, 127.3, 129.3, 130.2, 130.5, 131.3, 131.6, 135.1, 145.1, 163.9, 164.1, 165.2 ppm. UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (E<sub>rel</sub>) = 377.2 (0.09), 396.0 (0.10), 440.2 (0.11), 502.8 (0.16), 539.8 (0.52), 584.2 nm (1.00). Fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (I<sub>rel</sub>) = 596.6 (1.00), 650.1 nm (0.45). Rendimiento cuántico de fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>, λ<sub>exc</sub> = 540 nm, E<sub>540 nm</sub> = 0.01462 cm<sup>-1</sup>, referencia: (1a) con 1.00): 1.00, HRMS (C<sub>62</sub>H<sub>78</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>): calculado m/z = 941.5900, encontrado m/z = 941.5924, Δ = 0.0024. C<sub>62</sub>H<sub>78</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (961.3): calculado C 79.11; H 5.95; N 8.14; encontrado C 78.99; H 5.91; N 8.51.

**Ejemplo 29:** 2,10-bis(1-hexilheptil)-(N-hexil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]-fenantro[2,1,10-def:: 7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona. 2,10-Bis(1-hexilheptil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]fenantro[2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona (100 mg, 0.115 mmol), 1-bromohexano (570 mg, 3.45 mmol) y carbonato de potasio (300 mg, 2.17 mmol) se suspenden en DMPU (5 mL), se calientan por 3 h a 100°C, se mezcla aún tibio con HCl acuoso HCl (2 N, 50 mL), se extrajo tres veces con cloroformo (de a 50 mL), se seca sobre sulfato de magnesio, se evapora, se recoge en un poco de cloroformo y se purifica mediante cromatografía de columna (gel de sílice, cloroformo/ iso-hexano 3:1) para retirar 1-bromohexano no reaccionado. Rendimiento 86mg (78%) de la fórmula (7), punto de fusión > 250°C. R<sub>f</sub> (gel de sílice, cloroformo): 0.59. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 0.60 (t, <sup>3</sup>J=7.3 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.67-0.75 (br, 2 H, CH<sub>2</sub>), 0.76-0.82 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 0.83-0.90 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 0.92-01.10 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.16-1.44 (m, 34 H, CH<sub>2</sub>), 1.82-1.96 (m, 4 H, β -CH), 2.20-2.40 (m, 4 H, β-CH), 4.93 (t, <sup>3</sup>J=6.7 Hz, 2 H, N-CH<sub>2</sub>), 5.15-5.31 (m, 2H, N-CH), 7.61-7.70 (m, 3 H, CH<sub>arilo</sub>), 7.96-8.01 (m, 2 H, CH<sub>arilo</sub>), 8.60-8.82 (m, 5 H, CH<sub>perileno</sub>), 10.76 ppm (d, <sup>3</sup>J = 8.04 Hz, 1 H, CH<sub>perileno</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ = 13.9, 14.3, 22.5, 22.8, 22.9, 25.9, 27.2, 27.4, 28.9, 29.5, 29.6, 31.2, 32.0, 32.1, 32.7, 49.4, 54.8, 121.4, 122.8, 123.8, 127.0, 127.3, 129.3, 130.2, 130.5, 131.3, 131.6, 145.1, 163.9 ppm. UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (E<sub>rel</sub>) = 377.1 (0.11), 394.7 (0.12), 500.9 (0.18), 539.0 (0.53), 583.7 nm (1.00). Fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (I<sub>rel</sub>) = 596.8 (1.00), 650.1 nm (0.45). Rendimiento cuántico de fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>, λ<sub>exc</sub> = 539 nm, E<sub>539 nm</sub> = 0.01671 cm<sup>-1</sup>, referencia: (1a) con 1.00): 1.00.

**Ejemplo 30:** 2,10-bis(1-hexilheptil)-(N-allil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]-fenantro[2,1,10-def:: 7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11 (2H,5H,9H,11H)-tetraona. 2,10-Bis(1-hexilheptil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]fenantro[2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona (100 mg, 0.115 mmol), alilobromuro (624 mg, 3.45 mmol) y carbonato de potasio (300 mg, 2.17 mmol) se suspendieron en DMPU (5 mL), se calentó por 24 h a 65°C, se mezcló aún tibio con HCl acuoso (2 N, 50 mL), se filtró mediante succión, se secó, se recogió en un poco de cloroformo y se purificó mediante cromatografía de columna (gel de sílice, cloroformo/iso-hexano 2:1) para retirar alilobromuro no reaccionado. Rendimiento 87 mg (83 %) de la fórmula (7), punto de fusión > 250°C. R<sub>f</sub> (gel de sílice, cloroformo): 0.52. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ = 0.82 (t, <sup>3</sup>J=7.0 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.16-1.40 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>), 1.82-1.92 (m, 4 H, β -CH), 2.20-2.34 (m, 4 H, β-CH), 4.44-4.64 (br, 1 H, CH<sub>alilo</sub>), 4.81-4.88 (br, 1 H, CH<sub>alilo</sub>), 5.15-5.22 (m, 2 H, N-CH<sub>2</sub>), 5.42-5.60 (br, 3 H, N-CH + CH<sub>alilo</sub>), 7.64-7.68 (m, 3 H, CH<sub>arilo</sub>), 7.95-8.00 (m, 2 H, CH<sub>arilo</sub>), 8.60-8.79 (m, 5 H, CH<sub>perileno</sub>), 10.75 ppm (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1 H, CH<sub>perileno</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ = 14.3, 22.8, 22.8, 27.2, 27.3, 29.5, 29.5, 32.0, 32.1, 32.7, 51.3, 54.9, 55.3, 121.5, 122.8, 123.9, 125.6, 127.0, 127.3, 129.3, 129.9, 130.4, 130.4, 131.5, 132.5, 135.0, 139.6, 144.8, 163.4, 164.1, 165.1 ppm. UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 376.0 (8067), 395.4 (8978), 500.3 (14530), 536.9 (43870), 581.3 nm (82740). Fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (I<sub>rel</sub>) = 594.6 (1.00), 644.2 nm (0.32). Rendimiento cuántico de fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>, λ<sub>exc</sub> = 537.5 nm, E<sub>537.5 nm</sub> = 0.01405 cm<sup>-1</sup>, referencia: (1a) con Φ = 1.00): 1.00. HRMS (C<sub>60</sub>H<sub>70</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>): calculado m/z = 910.5397, encontrado m/z = 910.5379, Δ = -0.0018. C<sub>60</sub>H<sub>70</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (911.2): calculado C 79.09, H 7.74, N 6.15; encontrado C 78.87, H 7.71, N 5.83.

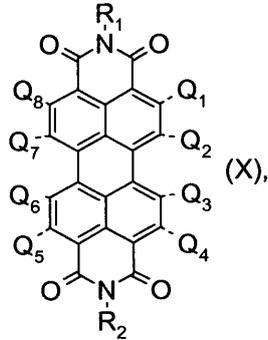
**Ejemplo 31:** 2,10-bis(1-hexilheptil)-(N-propargil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':-4,5]-fenantro[2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona. 2,10-Bis(1-hexilheptil)-6-fenil[1,3]diazepino[4',5',6':4,5]fenantro[2,1,10-def::7,8,9-d'e'f']diisoquinolin-1,3,9,11(2H,5H,9H,11H)-tetraona (300 mg, 0.344 mmol), bromuro de propargilo (1.53 g, 10.3 mmol, 80 por ciento en tolueno) y carbonato de potasio (900 mg, 6.517 mmol) se suspendieron en DMPU (15 mL), se calentó por 24 h a 85°C, se evaporó, se mezcló con HCl acuoso (2 N, 150 mL), se filtró con succión, se secó, se recogió en un poco de cloroformo y se purificó mediante cromatografía de columna (gel de sílice, cloroformo/iso-hexano 3:1) para retirar el bromuro de alilo no reaccionado. Rendimiento 212 mg (67.7%) de la fórmula (7), punto de fusión > 250°C. R<sub>f</sub> (gel de sílice, cloroformo): 0.45. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): δ = 0.82 (t, <sup>3</sup>J=6.8 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.15-1.44 (m, 32 H, CH<sub>2</sub>), 1.82-1.95 (m, 4 H, β-CH), 1.99 (s, 1H, C≡CH), 2.21-2.36 (m, 4 H, β-CH), 5.14-5.30 (m, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 5.67 (s, 2H, CH<sub>propargilo</sub>), 7.65-7.75 (m, 3 H, CH<sub>arilo</sub>), 7.99-8.03 (m, 2 H, CH<sub>arilo</sub>), 8.53-8.78 (m, 5 H, CH<sub>perileno</sub>), 10.68 ppm (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1 H, CH<sub>perileno</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 14.3, 14.3, 22.7, 22.8, 22.9, 27.2, 27.4, 29.5, 29.6, 29.9, 32.0, 32.1, 32.7, 32.8, 39.7, 54.9, 55.4, 121.6, 122.5, 122.8, 123.1, 124.0, 125.6, 126.9, 127.3, 129.1, 129.3, 129.5, 130.5, 131.4, 131.8, 132.6, 134.9, 139.1, 144.7, 162.9, 164.0, 165.1 ppm. UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (E<sub>rel</sub>) = 375.2 (0.10), 395.3 (0.11), 434.6 (0.11), 498.4 (0.18), 534.8 (0.54), 579.0 nm (1.00). Fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (I<sub>rel</sub>) = 591.6 (1.00), 643.0 nm (0.47). Rendimiento cuántico de fluorescencia (CHCl<sub>3</sub>, λ<sub>exc</sub> = 543 nm, E<sub>537.5 nm</sub> = 0.008991 cm<sup>-1</sup>, referencia: (1a) con 1.00): 0.17. HRMS (C<sub>60</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>):

calculado m/z 908.5241, encontrado m/z 908.5216,  $\Delta = -0.0025$ .  $C_{60}H_{68}N_4O_4$  (909.2): calculado C 79.26, H 7.54, N 6.16; encontrado C 79.13, H 7.62, N 6.14.

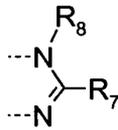
**Ejemplo 32:** 2,9-bis(1-hexilheptil)-bis-[1,3]diazepino[4',5',6':1,12;4",5", 6":6,7]-perilo[3,4-cd:9,10-c'd]dipiridin-1,3,9,11(2H,5H,10H,13H)-tetraona. 2,9-Bis(1-hexilheptil)-bis-[1,3]diazepino[4',5',6':1,12;4",5",6":6,7]perilo[3,4-cd:9,10-c'd]dipiridin-1,3,9,11(2H,5H,10H,13H)-tetraona según el ejemplo 22 (90 mg, 0.091 mmol), bromuro de p-terbutilbencilo (800 mg, 3.52 mmol), carbonato de potasio (600 mg, 4.34 mmol) se suspendieron en 10 mL de DMPU, se calentó por 6 h a 100°C, se mezcló aún caliente con solución acuosa de HCl (2 N, 50mL), se extrajo agitando tres veces con cloroformo, se secó sobre sulfato de magnesio, se evaporó, y se purificó mediante cromatografía de columna (gel de sílice, cloroformo/iso-hexano 3:1). Rendimiento 72 mg (62%) de sólido negro de la fórmula (9) y (10), punto de fusión >250°C.  $R_f$  (gel de sílice, cloroformo; iso-hexano 3:1) = 0.62.  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, cis-producto):  $\delta = 0.82$  (q,  $^3J = 7.04$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.05 (s, 18 H,  $\text{CH}_3$ , ter-butilo), 1.17-1.40 (m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.82-1.91 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.97-2.12 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.23-2.33 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 5.10-5.26 (m, 2 H, CH-N), 6.12 (s, 6 H, cis-N- $\text{CH}_2$ ), 6.44 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 2 H, cis- $\text{CH}_{\text{aromático}}$ ), 6.90-6.96 (br, 2 H,  $\text{CH}_{\text{aromático}}$ ), 7.57-7.67 (br, 6 H,  $\text{CH}_{\text{aromático}}$ ), 7.94-8.07 (br, 4 H,  $\text{CH}_{\text{aromático}}$ ), 8.73-8.83 (br, 2 H,  $\text{CH}_{\text{perileno}}$ ), 10.84 ppm (d,  $^3J = 7.64$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{perileno}}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, trans-producto):  $\delta = 0.82$  (q,  $^3J = 7.04$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.05 (s, 18 H,  $\text{CH}_3$ , ter-butilo), 1.17-1.40 (m, 32 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.82-1.91 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.97-2.12 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.23-2.33 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 5.10-5.26 (m, 2 H, CH-N), 6.06 (s, 6 H, trans-N- $\text{CH}_2$ ), 6.37 (d,  $^3J = 7.7$  Hz, 2 H, trans- $\text{CH}_{\text{aromático}}$ ), 6.90-6.96 (br, 2 H,  $\text{CH}_{\text{aromático}}$ ), 7.57-7.67 (br, 6 H,  $\text{CH}_{\text{aromático}}$ ), 7.94-8.07 (br, 4 H,  $\text{CH}_{\text{aromático}}$ ), 8.73-8.83 (br, 2 H,  $\text{CH}_{\text{perileno}}$ ), 10.84 ppm (d,  $^3J = 7.64$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{perileno}}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta = 14.3, 14.3, 22.8, 23.0, 27.2, 27.8, 29.5, 29.7, 31.3, 31.3, 32.0, 32.1, 32.7, 33.0, 34.5, 51.7, 51.8, 54.7, 55.8, 76.9, 108.4, 108.8, 121.9, 125.3, 125.6, 125.8, 126.1, 126.3, 127.5, 128.8, 129.3, 130.2, 130.3, 130.5, 131.2, 131.4, 131.9, 133.9, 134.0, 135.1, 139.7, 140.0, 143.7, 150.4, 150.6, 163.1, 163.7, 163.8, 164.1, 164.4$  ppm. UV/vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $E_{\text{rel}}$ ) = 383.6 (0.11), 404.2 (0.13), 465.4 (0.18), 488.8 (0.19), 535.0 (0.11), 577.4 (0.41), 629.8 (1.00). Fluorescencia ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $I_{\text{rel}}$ ) = 642.3 (1.00), 701.9 nm (0.34). Rendimiento cuántico de fluorescencia ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 577$  nm,  $E_{577 \text{ nm}} = 0.014317 \text{ cm}^{-1}$ , referencia: (1a) con 1.00): 1.00. MS (DEI<sup>+</sup>, 70 eV): m/z (%) = 1281.3 (16.4), 1280.3 (48.7), 1279.3 (96.0), 1278.3 (100.0) [M<sup>+</sup>], 1134.3 (3.3), 1133.3 (8.4), 1132.3 (11.5) [M<sup>+</sup> -p-ter-butilbencilo], 1098.2 (2.7), 1097.2 (4.6), 1096.2 (4.2) [M<sup>+</sup> - C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>].  $C_{86}H_{98}N_6O_4$  (1279.7): calculado C 80.71, H 7.72, N 6.57; encontrado C 80.35, H 7.84, N 6.46.

REIVINDICACIONES

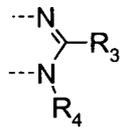
1. Compuesto de la fórmula



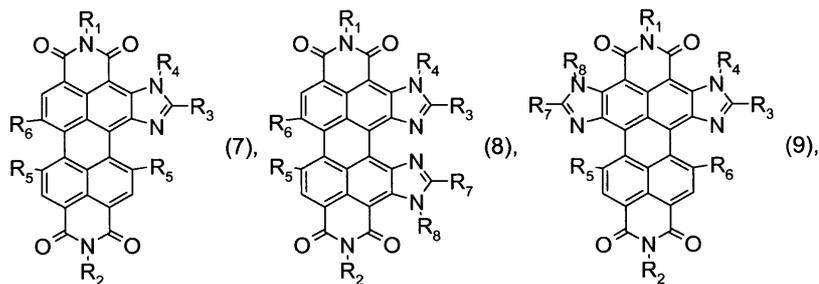
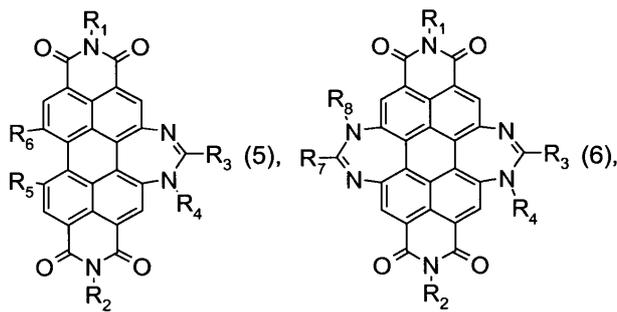
5 donde un par Q<sub>1</sub> y Q<sub>2</sub> o un par Q<sub>2</sub> y Q<sub>3</sub>, así como opcionalmente de 0 a 3 pares Q<sub>3</sub> y Q<sub>4</sub>, Q<sub>5</sub> y Q<sub>6</sub>, Q<sub>6</sub> y Q<sub>7</sub>, y/o Q<sub>7</sub> y Q<sub>8</sub>, por pares, forman juntos un anillo heterocíclico

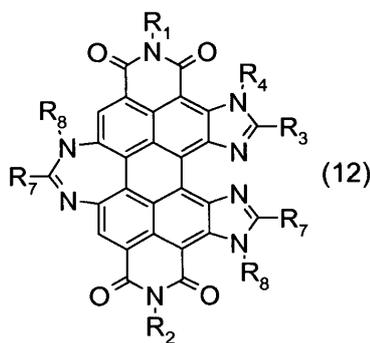
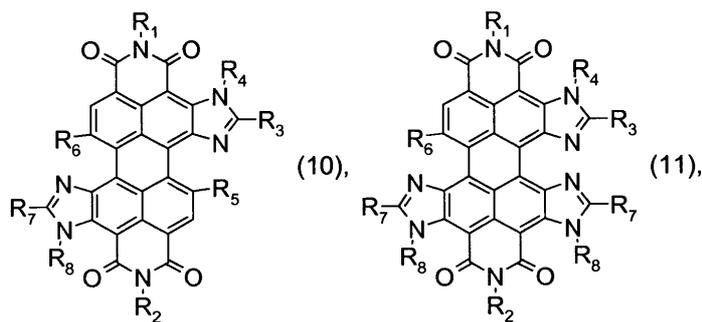


o

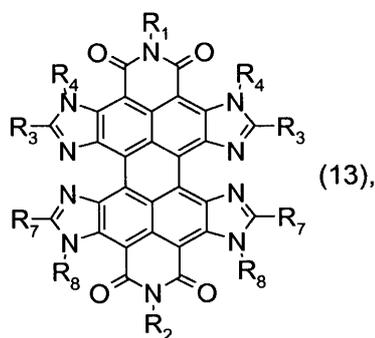


10 los Q<sub>1</sub>, Q<sub>4</sub>, Q<sub>5</sub> y Q<sub>8</sub> restantes que no forman un anillo heterocíclico son hidrógeno y los Q<sub>3</sub>, Q<sub>6</sub> y Q<sub>7</sub> restantes que no forman anillo heterocíclico son, independientemente ente sí, R<sub>5</sub> o R<sub>6</sub>, preferiblemente





o



5 donde

R<sub>1</sub> a R<sub>8</sub> representan independientemente entre sí H, F, Cl, Br, J o {alquilo lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>37</sub>}(-R<sub>9</sub>)<sub>m</sub>, m es un número de 0 a 12,

R<sub>9</sub>, y en el caso de varios R<sub>9</sub> cada R<sub>9</sub> independientemente de otros R<sub>9</sub>, representa H, F, Cl, Br, J, CN o {alquilo lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>}(-R<sub>10</sub>)<sub>n</sub>, n es un número de 0 a 6,

10 R<sub>10</sub>, y en el caso de varios R<sub>10</sub> cada R<sub>10</sub> independientemente de todos los otros R<sub>10</sub>, representa H, F, Cl, Br, J, CN o {alquilo lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>},

15 en cuyo caso en cada {alquilo lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>37</sub>}, opcionalmente de manera independiente de todos los otros {alquilo lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>37</sub>}, ninguno o de 1 a 10 unidades de -CH<sub>2</sub> pueden reemplazarse por R<sub>11</sub>, y / o en {alquilo lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>}, y en el caso de varios {alquilo lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>} en cada {alquilo lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>} independientemente de todos los otros {alquilo lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>}, ninguno o de 1 a 6 unidades de CH<sub>2</sub> pueden reemplazarse por R<sub>12</sub>, y

R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> independientemente entre sí, y en el caso de varios R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> cada R<sub>11</sub> o R<sub>12</sub> independientemente de todos los otros R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub>, es -CO-, -O-, -S-, -Se-, -Te-, cis- o trans- -CH=CH-, cis- o trans- -N=CH-, -C≡C-, 1,2-, 1,3- o 1,4-fenileno, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- o 3,5-piridindiilo, 2,3-, 2,4-, 2,5- o 3,4-tiofendiilo, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,3-, 2,6- o 2,7-naftileno, donde 0, 1 o 2 =CH- pueden reemplazarse por =N-,

o antracileno disustituido 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 1,9-, 1,10-, 2,3-, 2,6-, 2,7-, 2,9-, 2,10- o 9,10, donde 0, 1 o 2 =CH- pueden reemplazarse por =N-,

o dos sustituyentes cualesquiera R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> y/o R<sub>12</sub> forman juntos un enlace directo en un solo par o pares múltiples de tal modo que se generan anillos, preferiblemente anillos de ciclohexano o de benceno,

5 en cuyo caso R<sub>4</sub> puede enlazarse mediante un enlace directo con R<sub>4</sub> de una segunda molécula, y / o R<sub>8</sub> puede enlazarse mediante enlace directa con R<sub>8</sub> de una segunda molécula, de modo que surgen dímeros, trímero, tetrámeros u oligómeros superiores.

10 2. Compuesto según la reivindicación 1, donde {alquilo lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>37</sub>}(-R<sub>9</sub>)<sub>m</sub> significa residuo de hidrocarburo no sustituido o sustituido que contiene de 1 a 37, particularmente preferible de 1 a 18 átomos de carbono, en cuyo caso este residuo de hidrocarburo forma un radical fenilo en R<sub>3</sub> y/o R<sub>8</sub> preferiblemente mediante sustitución triple de -CH<sub>2</sub>- con -CH=CH- y un enlace directo entre 2 sustituyentes R<sub>9</sub>.

3. Método para la preparación de un compuesto según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque una bisimida de ácido perilentetracarboxílico reacciona con un nitrilo aromático en presencia de una base fuerte, convenientemente en presencia de oxígeno.

15 4. Método según la reivindicación 3, donde el arilonitrilo, respecto de la bisimida de ácido perilentetracarboxílico, se emplea equimolecularmente o en exceso, y la temperatura de reacción de 80 a 300°C, preferible de 100 a 200°C, principalmente alrededor de 160°C.

20 5. Método para la preparación de un compuesto según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se hace reaccionar una bisimida de ácido perilentetracarboxílico de la fórmula (X'), donde como única desviación de la fórmula (X) Q<sub>4</sub>, Q<sub>4</sub> y Q<sub>6</sub>, o Q<sub>4</sub> y Q<sub>7</sub> significan grupos arilamida, donde arilo se selecciona de los grupos R<sub>3</sub> o R<sub>8</sub>, en presencia de una base fuerte, convenientemente con amida de sodio.

6. Método según la reivindicación 3, 4 o 5, donde la reacción tiene lugar en presencia de un solvente inerte.

25 7. Método para la preparación de un compuesto según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque un compuesto según la reivindicación 1 o 2, donde R<sub>4</sub>, R<sub>8</sub> o R<sub>4</sub> y R<sub>8</sub> son iguales a H, se alquila al menos en un R<sub>4</sub> o R<sub>8</sub>, preferiblemente se metila, preferiblemente en un solvente dipolar aprótico.

8. Composición que contiene un compuesto según la reivindicación 1 o 2 y una base débil, preferible una amina primaria, secundaria o terciaria.

30 9. Método para elevar el corrimiento de Stokes de un compuesto según la reivindicación 1 o 2, preferible mediante el mecanismo ESPT, caracterizado porque una base débil, preferiblemente una amina primaria, secundaria o terciaria, se adiciona al compuesto según la reivindicación 1 o 2.

35 10. Utilización de un compuesto según la reivindicación 1 o 2 como colorante, preferible como pigmento, particularmente preferible en pinturas al temple y relacionadas, pinturas para papel, pinturas de impresión, tintas, tintas chinas, pinturas de recubrimiento o barnices, como mejoradores de reología, como colorantes de fluorescencia, en materiales ópticos para registro, en OLEDs (diodos orgánicos emisores de luz), en celdas fotovoltaicas, para tinturado en masa de polímeros, para tinturar materiales naturales, como colorantes para decapado, en sistemas electrofotográficos, para marcación de seguridad y de reconocimiento, como componente de composiciones colorantes, en elementos ópticos no lineales, en láseres, para conversión de frecuencia de la luz, en elementos para anuncio, como material de partida para materiales orgánicos superconductores, para marcaciones fluorescentes sólidas, para propósitos decorativos o artísticos, como rastreadores en la bioquímica, medicina, industria o ciencia natural.

11. Utilización según la reivindicación 10, donde el compuesto según la reivindicación 1 o 2 se usa en un colector solar fluorescente, en un indicador display, en una fuente de luz fría, en una barra de resplandor quemiluminescente, en un circuito semiconductor integrado, en un proceso de detección de luminiscencia o en un fotoconductor.

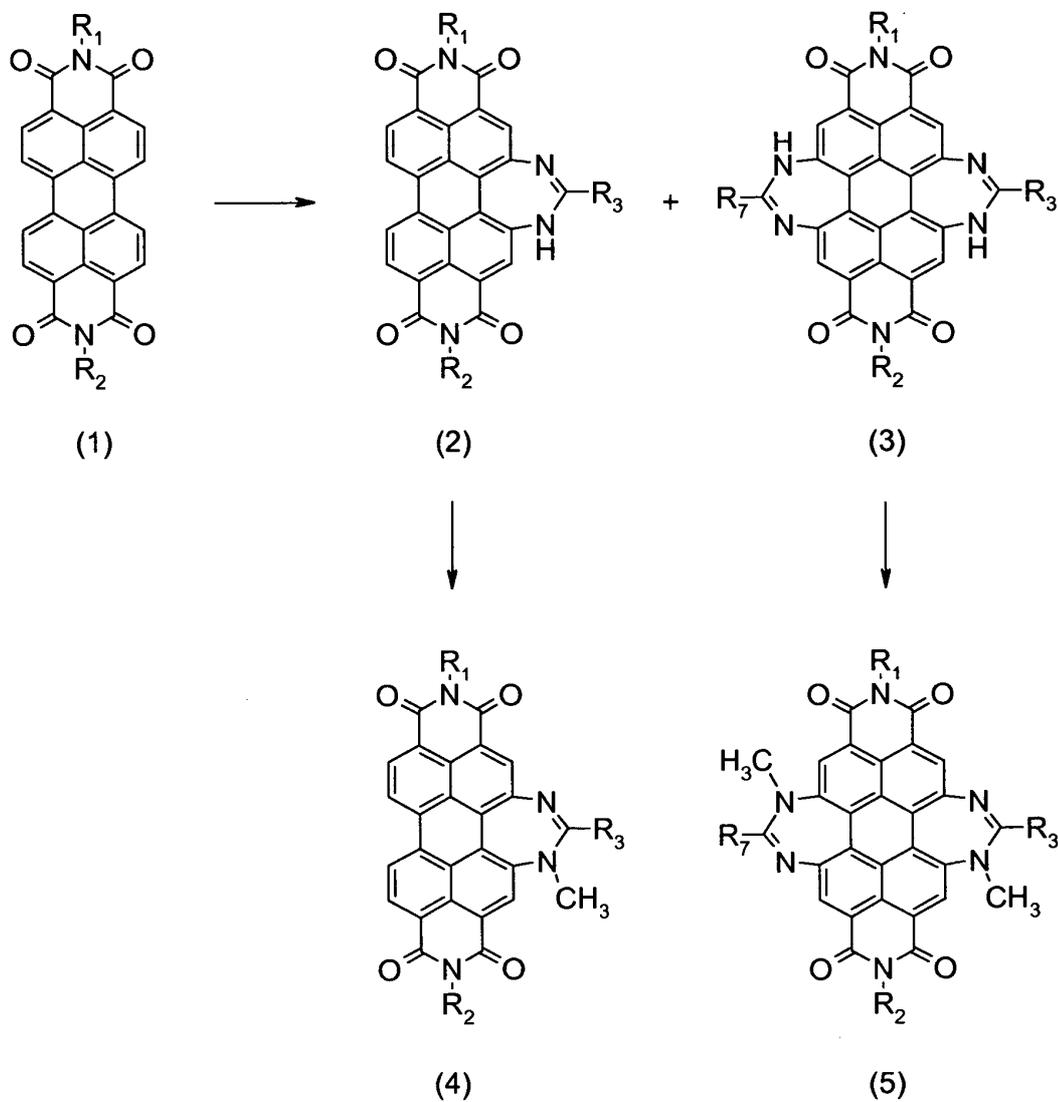
45 12. Método para inducir fluorescencia en el rango de 500 a 1000 nm, caracterizado porque se irradia un compuesto según la reivindicación 1 o 2 con una radiación electromagnética de longitud de onda de 250 a 600 nm, preferiblemente luz visible de longitud de onda de 400 a 600 nm.

13. Método según la reivindicación 12, donde la fluorescencia se usa para generar corriente o calor o para efectuar una reacción química.

14. Método para detección de fluorescencia en el rango de 500 a 1000 nm, caracterizado porque la fluorescencia se induce mediante irradiación de un compuesto según la reivindicación 1 o 2 con una radiación electromagnética de longitud de onda de 250 a 600 nm, preferiblemente luz visible de longitud de onda 400 a 600 nm.

5 15. Método según la reivindicación 14, donde fluorescencia detectada se colecta y se convierte en una señal digital o en energía.

Fig. 1



(1)	$R_1 = R_2$
a	$\text{CH}(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2$
b	$\text{CH}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2$

(2)-(5)	$R_1 = R_2$	$R_3 = R_7$
a	$\text{CH}(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2$	$\text{C}_6\text{H}_5$
b	$\text{CH}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5$
c	$\text{CH}(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2$	4-Br- $\text{C}_6\text{H}_4$
d	$\text{CH}(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2$	4- $\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$
e	$\text{CH}(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2$	2-naftilo

Fig. 2

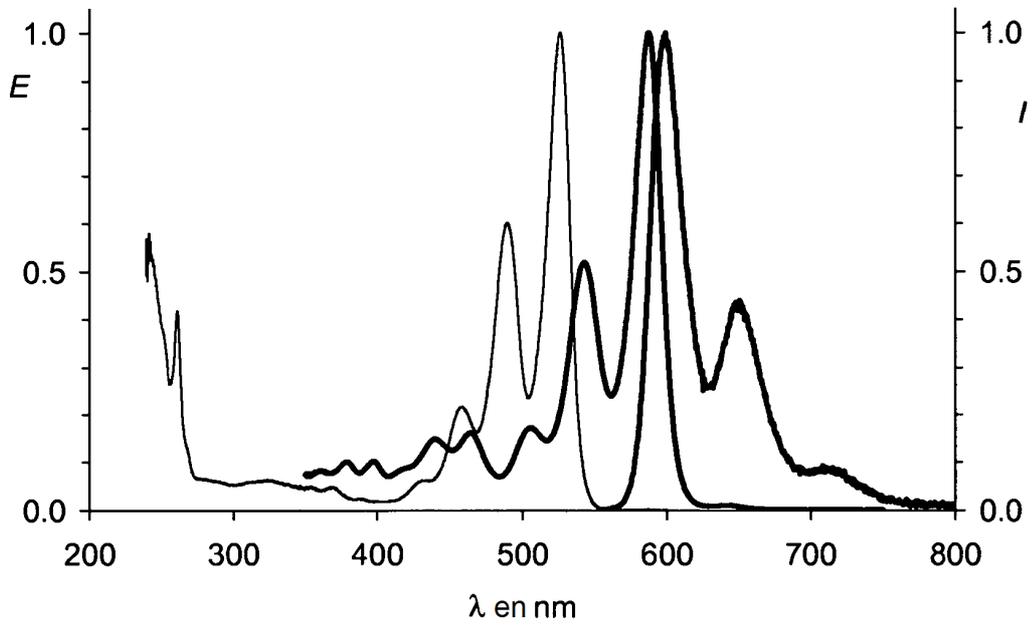


Fig. 3

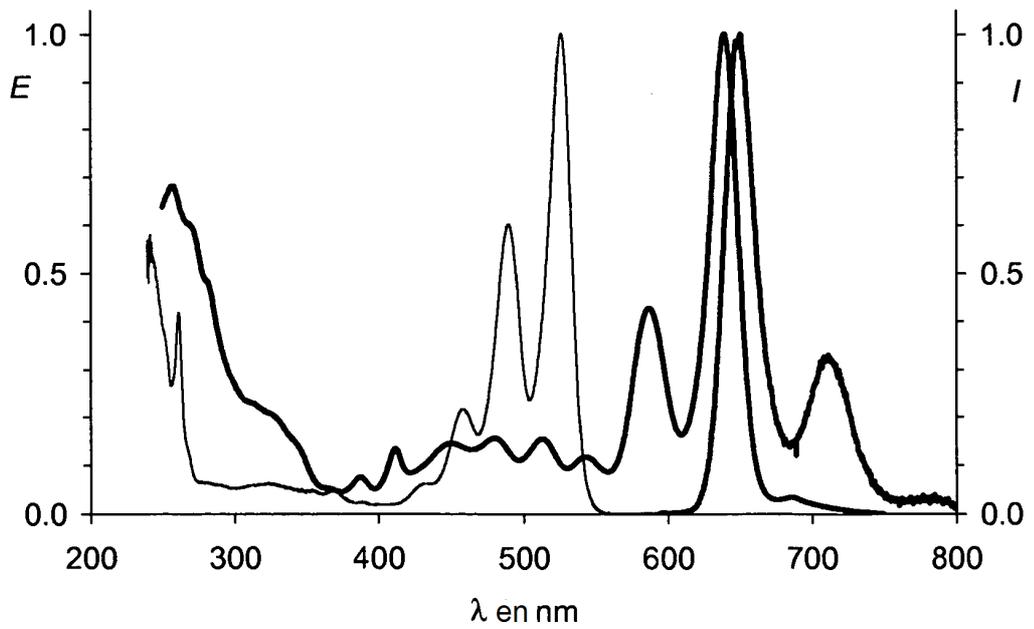


Fig. 4

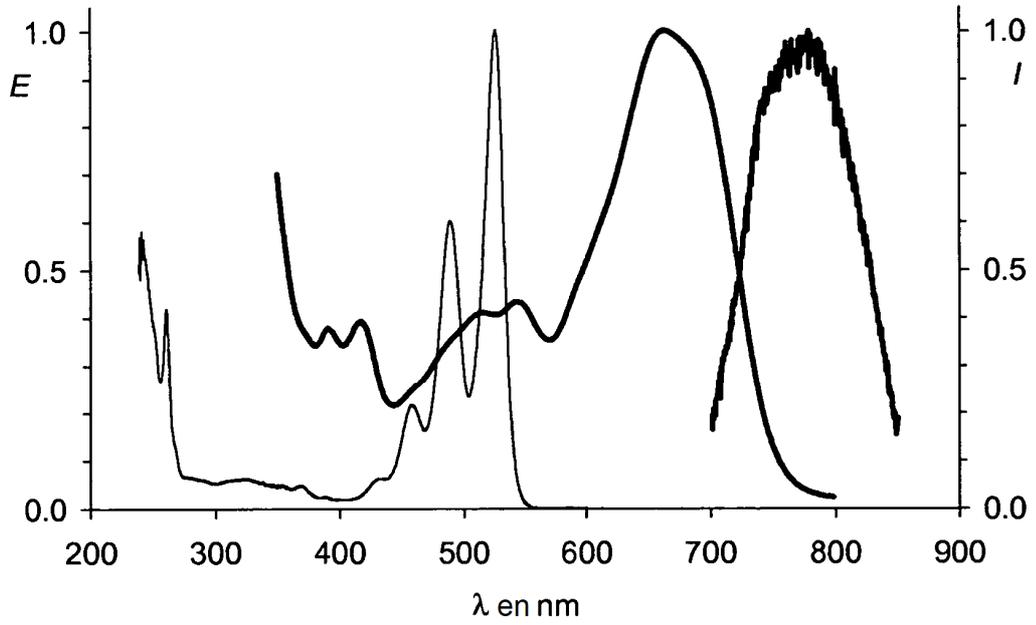


Fig. 5

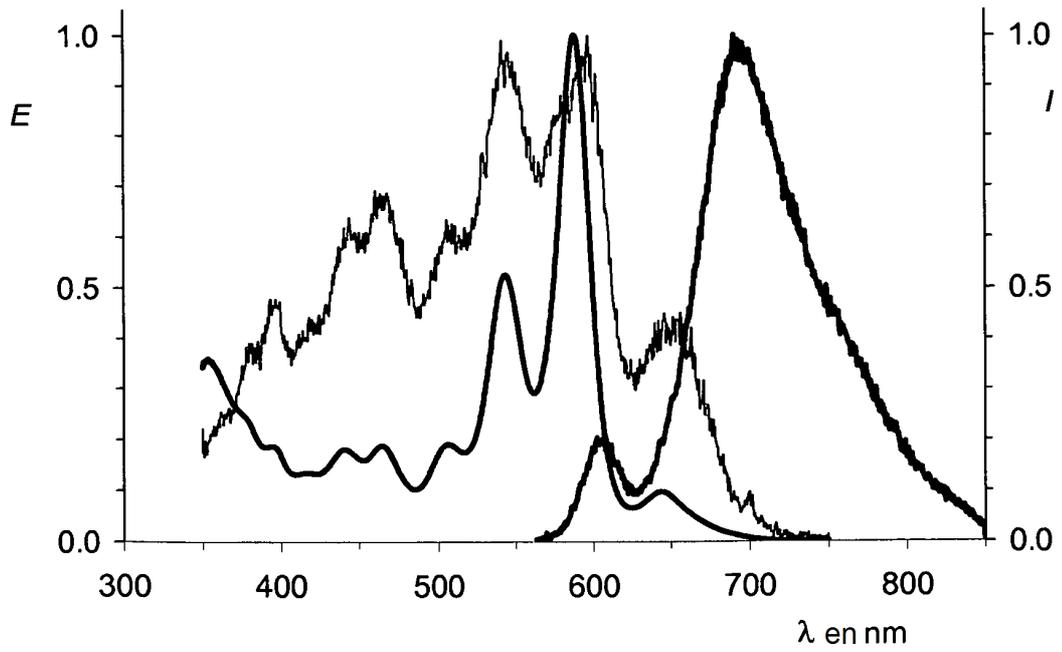


Fig. 6

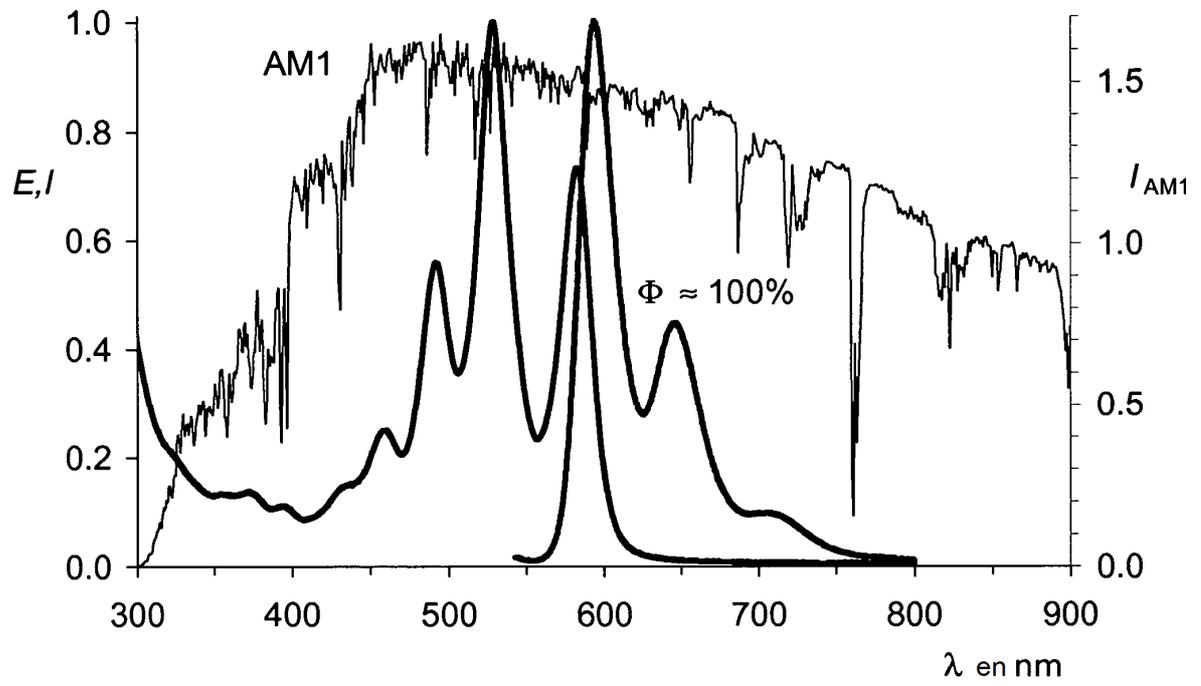


Fig. 7

