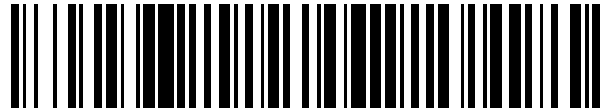


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 198**

51 Int. Cl.:

**C09B 23/00** (2006.01)

**C09B 69/00** (2006.01)

**C09B 57/04** (2006.01)

**C09K 11/06** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2009 E 09747883 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2334739**

54 Título: **Nuevos cromóforos, su procedimiento de preparación y su utilización**

30 Prioridad:

**15.09.2008 FR 0856179**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**28.02.2014**

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE - CNRS (100.0%)  
3, rue Michel Ange  
75794 Paris Cedex 16 , FR**

72 Inventor/es:

**DAUTEL, OLIVIER;  
MOREAU, JOËL y  
LERE-PORTE, JEAN-PIERRE**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 445 198 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

Nuevos cromoforos, su procedimiento de preparación y su utilización

La presente invención se refiere a nuevos cromoforos, a su procedimiento de síntesis y a su utilización.

5 En la presente solicitud de patente, se entiende por "cromoforo", una molécula de tipo pi. Una molécula de tipo pi está compuesta por un átomo o grupo de átomos a través del cual los electrones pueden estar deslocalizados. Preferentemente los orbitales que permiten esta deslocalización de los electrones son los orbitales p de átomos de carbono de enlace múltiple tales como, por ejemplo, los de los alquenos, alquinos, núcleos aromáticos neutros o cargados, sistemas cíclicos que incluyen heteroátomos.

10 El cromoforo tiene una capacidad para absorber la energía de los fotones en la gama del espectro visible, así los electrones deslocalizados podrán entrar en resonancia con la radiación incidente. Estas moléculas cambiarán, por lo tanto, de color en respuesta a la excitación luminosa.

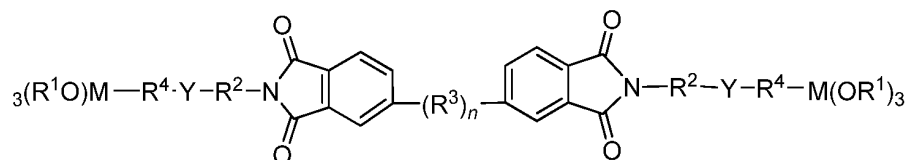
El cromoforo muestra propiedades optoelectrónicas, así se utiliza para la fabricación de componentes electrónicos que emiten o interactúan con la luz, permite transportar, memorizar y ampliar señales ópticas por medios puramente ópticos.

15 Recientemente, los presentes inventores informaron de una nueva clase de compuestos altamente fluorescentes y electroluminiscentes en solución y en estado sólido utilizando un fragmento ciclohexilo como agente de estructura que dirige la agregación del cromoforo hacia una agregación de tipo J<sup>[1]</sup>. La función imida introducida permite, en particular, sintonizar las propiedades electrónicas hacia un mejor equilibrio entre la movilidad de los agujeros y la de los electrones sino también una funcionalización fácil del cromoforo. De la misma manera, al utilizar la función trietoxisilano como agente estructurante, los presentes inventores pudieron sintetizar un precursor híbrido altamente fluorescente y electroluminiscente <sup>[2]</sup>. El material resultante de la hidrólisis-policondensación clásica del precursor, muestra una modificación de la organización supramolecular del cromoforo de una agregación de tipo J hacia una agregación de tipo H. Las películas híbridas así producidas no presentan más propiedades de fluorescencia sino elevadas fotoconductividades.

25 Por lo tanto, era necesario poner a disposición del experto en la técnica compuestos cromoforos que presentan propiedades de conductividades elevadas siendo al mismo tiempo altamente fluorescentes.

Los presentes inventores encontraron que los compuestos de la invención presentaban estas dos propiedades.

Por lo tanto, la invención se refiere a compuestos cromoforos de fórmula (I) siguiente:



30 En la cual:

R<sup>1</sup> representa alquilo en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sup>2</sup> representa a un grupo de impedimento estérico;

R<sup>3</sup> representa un sistema pi-conjugado;

Y representa O, S, NH o está ausente;

35 R<sup>4</sup> representa a un grupo alquilo en C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, preferentemente en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, y más preferentemente aún en C<sub>3</sub>;

M representa un metal del grupo III o IV de la clasificación periódica;

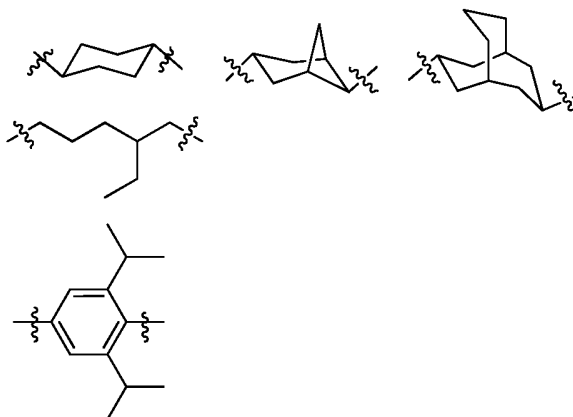
n es un número entero.

40 El compuesto cromoforo es, bien sea, un polímero o bien un oligómero, según el valor del número entero n. El número entero n puede estar comprendido entre 1 y 10.000, preferentemente entre 1 y 100 y más preferentemente aún entre 1 y 20. Es sin embargo más fácil trabajar con oligómeros o pequeños polímeros para los cuales n está comprendido entre 1 y 19, preferentemente entre 1 y 15, y más preferentemente aún entre 1 y 10.

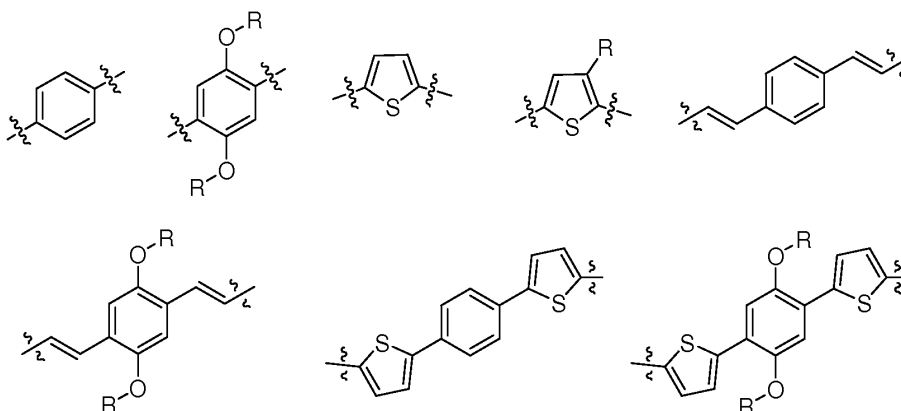
Por alquilo en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> se entienden metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y terc-butilo.

Como metal M, se puede citar Si, Ti, Zr, Sn y Al. Preferentemente M es Si.

Como ejemplo de grupo  $R^2$  de impedimento estérico se pueden citar los grupos elegidos entre el grupo que comprende:



Como ejemplo de sistema pi-conjugado  $R^3$ , se pueden citar los elegidos del grupo que comprende:



5

con R que representa H o un grupo alquilo en  $C_1-C_{18}$ , preferentemente en  $C_1-C_{12}$ , y más preferentemente aún en  $C_1-C_8$ , estando dicho grupo alquilo eventualmente ramificado o sustituido por un heteroátomo (O, S, N...).

Este nuevo cromóforo, precursor de materiales híbridos altamente fluorescentes, presenta excelentes propiedades optoelectrónicas. El grupo M  $(OR^1)_3$  reticulable permite el empleo del procedimiento sol-gel. El grupo de impedimento estérico evita la agregación después de la hidrólisis-policondensación, lo que permite preservar las propiedades de emisión en el material híbrido.

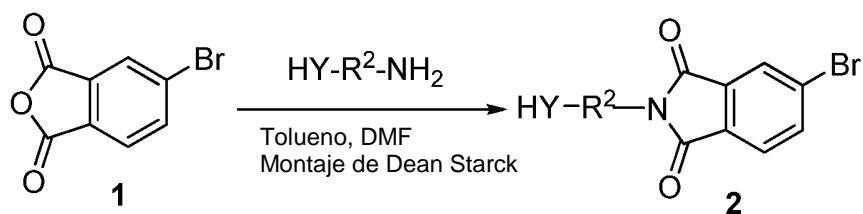
Este nuevo cromóforo se prepara por un procedimiento que comprende una etapa que consiste en la introducción del grupo impedido  $R^2$  por condensación de una amina alifática o aromática que contiene este grupo sobre el anhídrido 4-bromo-ftálico. Esta etapa del procedimiento se describirá con más detalle en lo sucesivo.

El procedimiento de preparación de cromóforo conforme a la invención comprende una etapa de hidrometalación de un hidrógenotrioxi-metal  $[HM(OR^1)_3]$ , catalizada por catalizador de Karstedt. La hidrometalación se conduce sobre el producto de condensación del anhídrido-4-bromoftálico y de la amina aromática o alifática.

El procedimiento comprende por otro lado una etapa posterior de acoplamiento organometálico entre la reacción intermedia trialcoximetilado y un sistema pi-conjugado que incluye  $R^3$ .

El modo de introducción del grupo impedido  $R^2$  va a depender de su naturaleza.

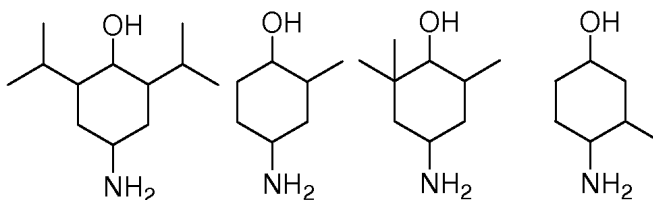
En el caso de un grupo impedido  $R^2$  alifático, su introducción se efectúa según el siguiente procedimiento general:



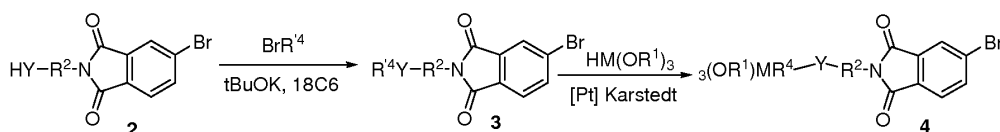
En la cual R<sup>2</sup> e Y son tales como se definen anteriormente.

5 Según un modo de realización preferido, HYR<sup>2</sup>-NH<sub>2</sub> es un derivado aminoalcohol del grupo impedido, de tipo HO-R<sup>2</sup>-NH<sub>2</sub>.

Ejemplos de aminoalcoholes que pueden ser utilizados son:

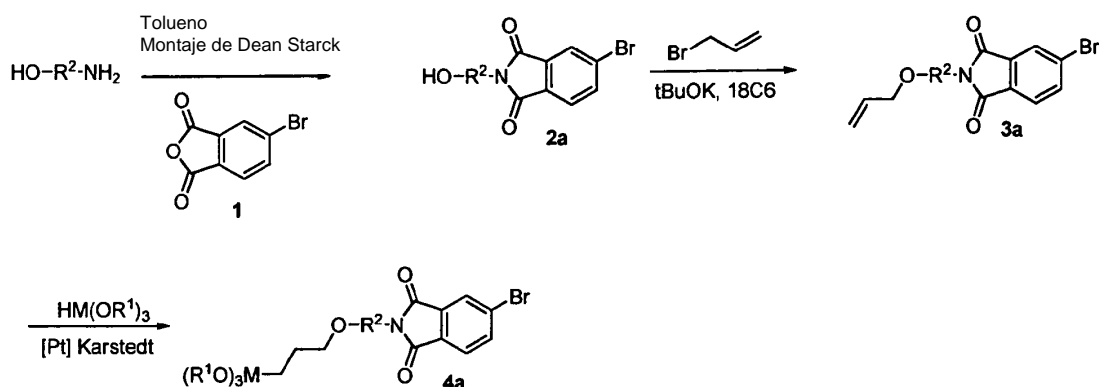


10 Sobre el compuesto 2, modificado por inserción de un grupo R<sup>4</sup>, (representando R<sup>4</sup> un grupo alquilo que presenta el mismo número de carbonos que el grupo R<sup>4</sup> y que presenta una insaturación etilénica), se efectúa la reacción de hidrometalación según el siguiente procedimiento general:



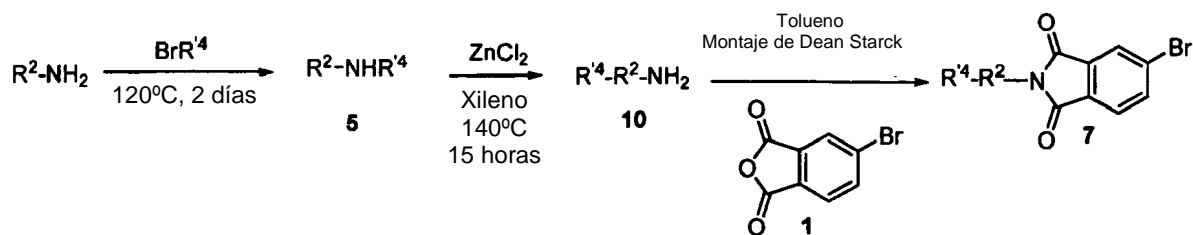
Siendo R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> e Y tal como se definen más arriba.

De manera particular, el procedimiento se realiza entonces según el siguiente esquema de la reacción:

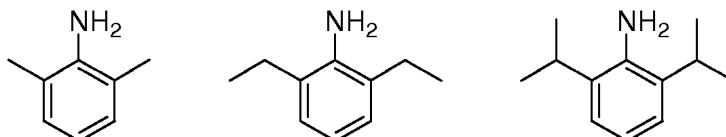


15 El aminoalcohol se condensa en primer lugar sobre el anhídrido 1 al reflujo en el tolueno según un montaje de Dean starck para obtener el alcohol imido 2a. La alcoholación del alcohol por el bromuro de alilo en presencia de una base provista 3a con buenos rendimientos. La hidrosililación de la función vinilo por HM(OR<sup>1</sup>)<sub>3</sub> catalizada por el catalizador de Karstedt proporciona la reacción intermedia 4a.

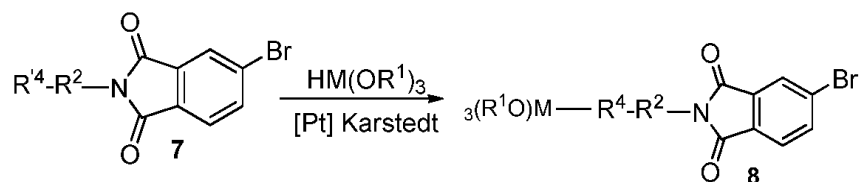
En el caso de un grupo impedido R<sup>2</sup> aromático, su introducción se hace según el siguiente esquema de la reacción:



Como ejemplo de R<sup>2</sup>-NH<sub>2</sub>, se pueden citar las siguientes benzaminas:

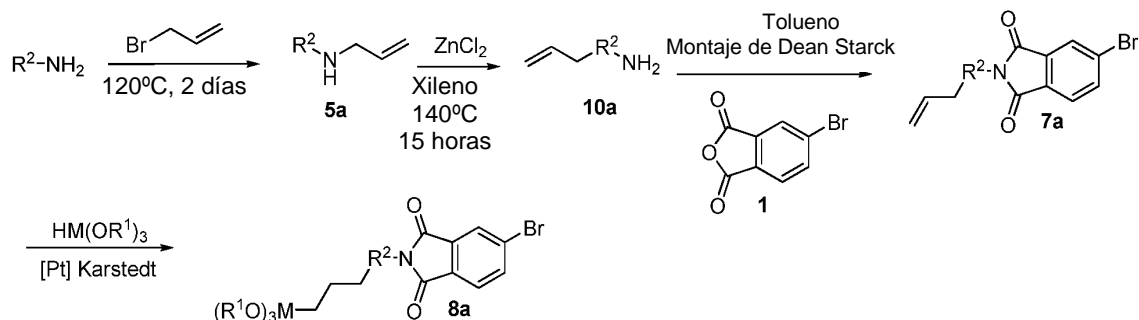


Sobre el compuesto 7, se efectúa la reacción de hidrometalación según el siguiente procedimiento general:



5

Según un modo de realización preferido, este procedimiento emplea una benzamina derivada del grupo impedido de tipo R<sup>2</sup>-NH<sub>2</sub>, según el siguiente esquema de la reacción:



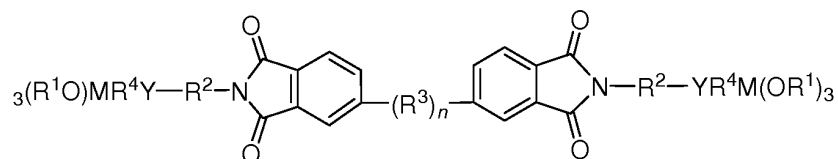
10 En primera instancia, la alilación de la función amina se efectúa por calentamiento a 120°C durante dos días de una mezcla equimolar de benzamina y de bromuro de alilo.

La etapa clave se refiere a la reordenación de la N-alil-benzamina 5a en para-alil-benzamina 10a. Se efectúa por acción del cloruro de cinc al reflujo del xileno con excelente rendimiento (≈ 80%).

La hidrosililación de la función vinilo por HM(OR<sup>1</sup>)<sub>3</sub> catalizada por el catalizador de Karsted proporciona la reacción intermedia 8a.

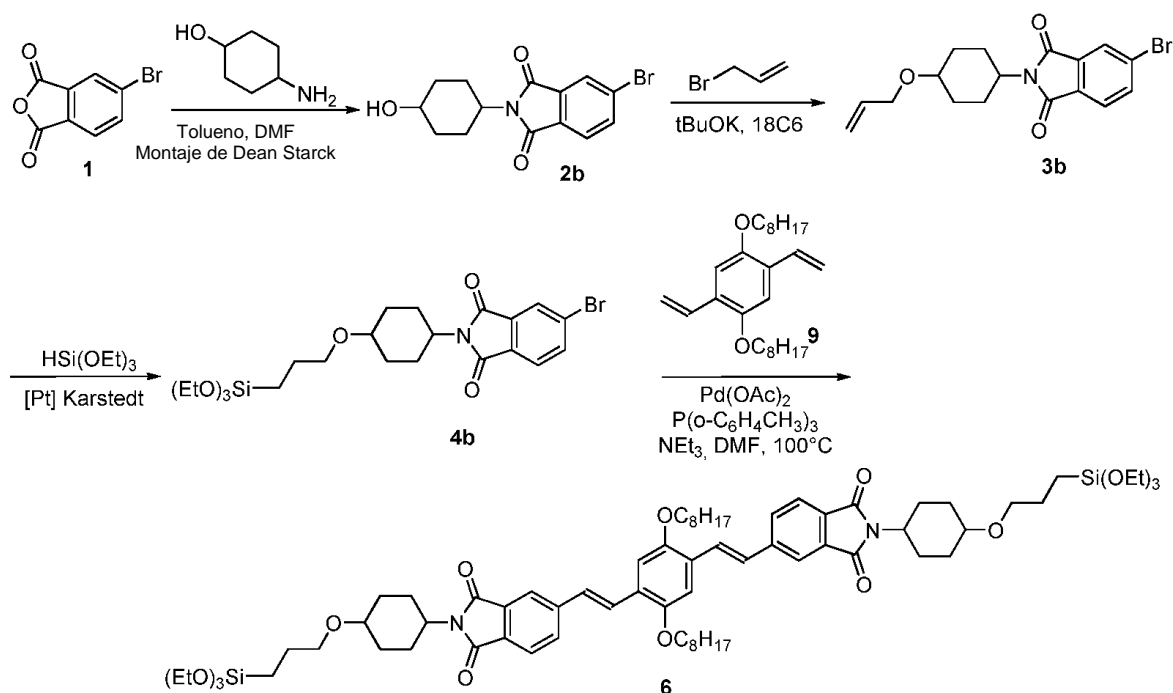
15 Por último, dos reacciones intermedias trialcoximetaladas o bien de fórmula 4 (o 4a) o bien de fórmula (8 ó 8a) se obtienen en un acoplamiento organometálico con el sistema pi-conjugado.

Según un modo preferido de la invención, el cromoforo presenta la fórmula:



Con M = Si, R<sup>1</sup> = etilo, R<sup>2</sup> = ciclohexil, n = 1, R<sup>3</sup> = 1,4-bis (octiloxi)-2,5-divinilbenceno, R<sup>4</sup> = -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- e Y = O.

20 Este compuesto se prepara según el siguiente esquema de la reacción:

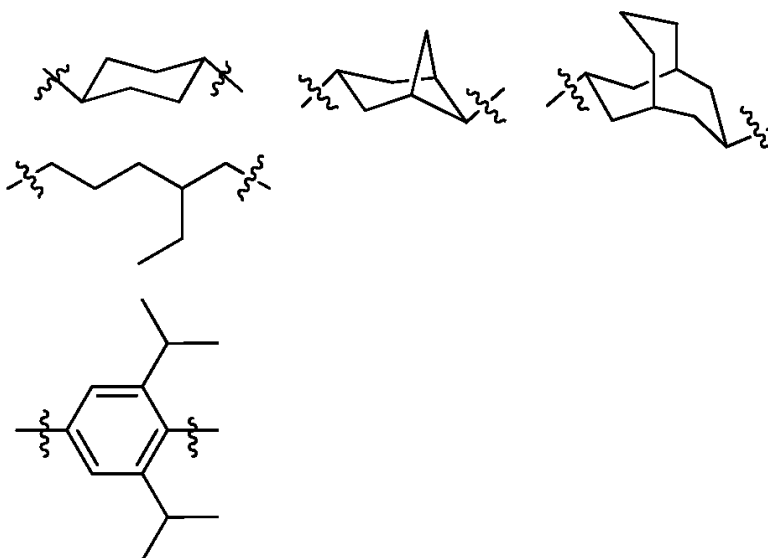


En una primera instancia, el trans-aminociclohexanol y el anhídrido 1<sup>[3]</sup> se condensan calentando al refluxo en el tolueno en un montaje Dean-Stark para proporcionar la reacción 2b después de recristalización del producto bruto. La alcoholación del alcohol por el bromuro de alilo en presencia de una base dada 3b con un buen rendimiento. La hidrosililación de la función vinilo por HSi(OEt)<sub>3</sub> catalizada por el catalizador de Karstedt proporcionan la reacción intermedia 4b aislada por cromatografía sobre gel de sílice. 4b se acopla al 1,4-divinil-2,5-bis (octiloxi) benceno 9 en presencia de un catalizador de paladio. La reacción de Heck se realiza en la N, N-dimetilformamida seca en presencia de Pd(OAc)<sub>2</sub> y de P(oC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>3</sub>. Por último, el precursor conjugado 6 fue aislado por recristalización en el etanol para proporcionar un polvo de color amarillo con un rendimiento de 24%. Este nuevo precursor sililado es soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, altamente fluorescentes y emite en el verde bajo una irradiación de 430 nm en el tetrahidrofurano (THF) [THF,  $\nu_{\text{abs\_max}} = 432 \text{ nm}$ ;  $\nu_{\text{em\_max}} = 530 \text{ nm}$  ( $\nu_{\text{ex}} = 430 \text{ nm}$ )].

El cromoforo según la invención se puede utilizar en un procedimiento sol-gel de formación de película fina. Constituye un excelente precursor de película fina que es al mismo tiempo fluorescente y presenta excelentes propiedades de fotoconductividad.

Así la invención se refiere también a la utilización de un cromoforo tal como se define más arriba o tal como se prepara más arriba, como precursor de película fina en un procedimiento sol-gel.

Muy especialmente, la invención se refiere a un método de estabilización de la agregación de tipo J en una película fina obtenida por procedimiento sol-gel, caracterizado porque el cromoforo precursor de la película fina incluye un grupo de impedimento estérico enlazado de manera covalente al grupo reticulable. De manera ventajosa, en este método se elige el grupo de impedimento estérico en el grupo que comprende:



y el grupo reticulable es un grupo sililado. Preferentemente el grupo de impedimento estérico es el ciclohexil y el grupo reticulable es el trimetoxisililo o el trietoxisililo.

5 La presente invención se va a describir más en detalle con la ayuda de los ejemplos siguientes que se dan con carácter puramente ilustrativo y que no podrían limitar el alcance.

### Ejemplos

#### EJEMPLO 1:

10 A una solución de 5-bromo-isobenzofuran-1,3-diona 1 (2 g, 8,81 mmol) en 150 ML de tolueno y 50 ml de DMF, se añade de 4-aminociclohexanol (1,04 g, 8,81 mmol) y 1 ml de trietilamina. Después del reflujo en un montaje de Dean-Stark durante una noche a 140°C, el disolvente se evapora y el residuo se purifica por recristalización en el etanol. Se obtiene 1,7 g de compuesto de fórmula 2b en forma de un sólido blanco (rendimiento: 58%).

p.f. : 196-197 °C,

RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δppm: 7,94 (d, J = 1,2 Hz, 1H); 7,83 (dd, J = 8, 1,6 Hz, 1H); 7,67 (d, J = 8 Hz, 1H); 4,11 (tt, J = 12,4, 4 Hz, 1H); 3,75 (tt, J = 11,2, 4,4 Hz, 1H); 2,31 (m, 2H); 2,09 (m, 2H); 1,74 (m, 2H); 1,43 (m, 2H),

15 RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δppm: 167,5; 166,9; 136,8; 133,6; 130,4; 128,8; 126,5; 124,5; 69,5; 49,9; 34,7; 27,4,

IR max/cm<sup>-1</sup>: 3326; 2935; 2862; 1769; 1709; 1606; 1459; 1417; 1374; 1170; 1152; 1092; 1063; 901; 740.

HR MS (FAB<sup>+</sup>; NBA): m/z = 324,0243 (M+H); calc. para C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>BrNO<sub>3</sub>: 324,0235.

20 A una solución del compuesto de fórmula 2b citada más arriba (3,8 g, 11,7 mmol) en 50 ml de THF anhidro, se añaden bajo atmósfera de nitrógeno un éter corona (30 mg, 11,7 mmol), terc-butolato de potasio (1,3 g, 11,7 mmol) luego, a 0°C, por fracciones, bromuro de alilo (7 g, 57,8 mmol). Después de la agitación a temperatura ambiente durante 2 horas, la solución se hidroliza con 40 ml de agua. Se elimina el THF y se extrae el residuo con el diclorometano (3 x 50 ml). Se seca la capa orgánica Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se concentra. El producto fue purificado por cromatografía sobre columna (sílice diclorometano) para dar 2,35 g de 2-(4-aliloxi) ciclohexil)-5-bromoisindolina-1,3-diona de fórmula 3b bajo la forma de un sólido blanco (rendimiento 55%).

25 p.f. : 133-134°C

RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δppm: 7,94 (d, J = 1,6 Hz, 1H); 7,83 (dd, J = 7,8, 2 Hz, 1H); 7,64 (d, J = 8 Hz, 1H); 5,93 (m, 1H); 5,28 (d, J = 17,2 Hz, 1H); 5,17 (d, J = 10,4 Hz, 1H); 4,12 (tt, J = 12,4, 4 Hz, 1H); 4,03 (d, J = 5,6 Hz, 2H); 3,40 (tt, J = 11,2, 4,4 Hz, 1H); 2,27 (m, 2H); 2,16 (m, 2H); 1,76 (m, 2H); 1,38 (m, 2H),

30 RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) ppm: 167,6; 167,1; 137,0; 135,4; 133,7; 130,6; 128,9; 126,6; 124,6; 116,9; 76,2; 69,5; 50,3; 31,6; 27,7,

IR max/cm<sup>-1</sup>: 2945; 2862; 1772; 1702; 1606; 1456; 1417; 1374; 1170; 1137; 1100; 1087; 1071; 920; 741.

HR MS (FAB<sup>+</sup>; NBA): m/z = 364,0539 (M+H); calc. para C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>BrNO<sub>3</sub>: 364,0548.

A una solución del compuesto de fórmula 3b (2g, 5,5 mmol), en 10 ML de THF anhidro, a 0°C y bajo atmósfera de nitrógeno, se añadió el trietoxisilano (1 g, 6,08 mmol) y gota a gota, catalizador Karstedt (0,17 ml, 0,4%). Después de 1 h a temperatura ambiente, se eliminó el THF y el residuo fue purificado por cromatografía flash (sílice, diclorometano luego diclorometano/dietiléter 2/1). Se obtuvo 2,09 g de 5-bromo-2-(4-(3-(trietoxisilil)-propiloxi) ciclohexil) isoindolina-1,3-diona de fórmula 4b, bajo la forma de un sólido blanco (rendimiento 72%).

p.f. : 106°C.

RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δppm: 7,94 (d, J = 1,6 Hz, 1H); 7,83 (dd, J = 8,2, 1,6 Hz, 1H); 7,67 (d, J = 8 Hz, 1H); 4,11 (tt, J = 12, 4 Hz, 1H); 3,83 (q, J = 6,8 Hz, 6H); 3,44 (d, J = 6,8 Hz, 2H); 3,33 (tt, J = 10,8, 4 Hz, 1H); 2,27 (m, 2H); 2,15 (m, 2H); 1,75 (m, 2H); 1,68 (m, 2H); 1,35 (m, 2H); 1,22 (t, J = 6,8 Hz, 9H); 0,64 (t, J = 8,4 Hz, 2H),

10 RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δppm: 167,6; 167,1; 137,0; 133,7; 130,6; 128,8; 126,6; 124,6; 76,7; 70,8; 58,5; 50,4; 31,7; 27,7; 23,5; 18,4; 6,6,

IR max/cm<sup>-1</sup>: 2972; 2939; 2870; 1772; 1712; 1606; 1418; 1372; 1169; 1103; 1084; 958; 904; 742.

HR MS (FAB<sup>+</sup>; NBA): m/z = 528,1368 (M+H); calc. para C<sub>23</sub>H<sub>35</sub>BrNO<sub>6</sub>Si: 528,1359.

15 Se calienta una mezcla del producto de fórmula 4b citada más arriba (825 mg, 1,56 mmol), de 1,4-bis (octiloxi)-2,5-divinilbenceno (compuesto 9) (300 mg, 0,78 mmol), acetato de paladio (14,1 mg, 0,066 mmol) y tri-*o*-tolilfosfina (76,8 mg, 0,26 mmol) en 5 ml de THF anhidro, bajo atmósfera de nitrógeno a 100°C, luego se añade trietilamina (0,5 g, 0,17 ml, 5 mmol). Después de 6h a 100°C y enfriamiento, se eliminó el disolvente y el residuo fue purificado por recristalización en el etanol después de una filtración en caliente destinada a la eliminación del insoluble. Se obtuvo 260 mg de compuesto de fórmula 6 bajo la forma de un sólido de color amarillo (rendimiento: 24%).

20 p.f.: 181-182°C.

RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δppm: 7,97 (s, 2H); 7,77 (m, 4H); 7,63 (d, J = 16,5 Hz, 2H); 7,26 (d, J = 16 Hz, 2H); 7,12 (s, 2H); 4,14 (tt, J = 12,4, 4 Hz, 2H); 4,08 (t, J = 6,8 Hz, 4H); 3,83 (q, J = 7,2 Hz, 12H); 3,46 (t, J = 7,2 Hz, 4H); 3,56 (tt, J = 11,2, 4 Hz, 2H); 2,31 (m, 4H); 2,16 (m, 4H); 1,90 (qu, J = 7,2 Hz, 4H); 1,78 (m, 4H); 1,70 (m, 4H); 1,54 (qu, J = 8 Hz, 4H); 1,45 - 1,25 (m, 20H); 1,23 (t, J = 7,2 Hz, 18 H); 0,87 (t, J = 6,8 Hz, 6H); 0,65 (t, J = 8,4 Hz, 4H),

25 RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) δppm: 168,4; 168,2; 151,4; 151,4; 144,1; 132,9; 131,8; 130,1; 127,6; 127,5; 126,7; 123,5; 120,4; 110,9; 70,7; 69,5; 58,4; 50,1; 31,8; 31,7; 29,4; 29,3; 27,7; 26,3; 23,5; 22,7; 18,3; 14,1; 6,6,

IR max/cm<sup>-1</sup>: 2974; 2931; 2860; 1767; 1703; 1611; 1436; 1375; 1203; 1167; 1106; 1082; 961; 747.

Análisis elemental calc. para C<sub>72</sub>H<sub>108</sub>N<sub>2</sub>O<sub>14</sub>Si<sub>2</sub>: C 67,47, H 8,49, N 2,19; encontrado: C 66,57, H 8,26, N 2,11.

### EJEMPLO 2:

30 Se preparó una solución de 30 mg/mL de 5,5'-(1E, 1'E) - 2,2'-(2,5-bis (octiloxi)-1,4-fenileno) bis (eteno-2,1-di-il) bis (2-(4-(3-trietoxisilil)-propoxi) ciclohexil) isoindolina-1,3-diona (compuesto 6) en el THF. A partir de esta solución, se prepara una película fina de 100 nm por deposición por el procedimiento de rotación (spin-coating en inglés) sobre una placa (wafer en inglés) de silicio.

35 Se hizo un estudio topográfico de capas depositadas por el procedimiento de rotación sobre placa de silicio por microscopía de fuerza atómica (AFM) en modo de contacto intermitente (tapping en inglés) con la ayuda de un aparato Dimension 3100 Veeco Instruments. La imagen de la topografía de la placa del compuesto 6 se da sobre la figura 1a y el perfil topográfico se da en la figura 1b. El perfil topográfico de una película de 100 nm de espesor a partir del precursor que no posee el grupo ciclohexil<sup>[2]</sup> se da también en la figura 1b como comparación.

40 La rugosidad de la película obtenida con el compuesto 6 como precursor es de 1 nm. La película comparativa es por su parte extremadamente heterogénea, su rugosidad es de 40 nm.

[1] G. Wantz, O. J. Dautel, R. Almairac, L. Hirsh, F. Serein-Spirau, L. Vignau, J.-P. Lere-Porte, J.P. Parneix, J. J. E. Moreau, Org. Elec., 2006, 7, 38.

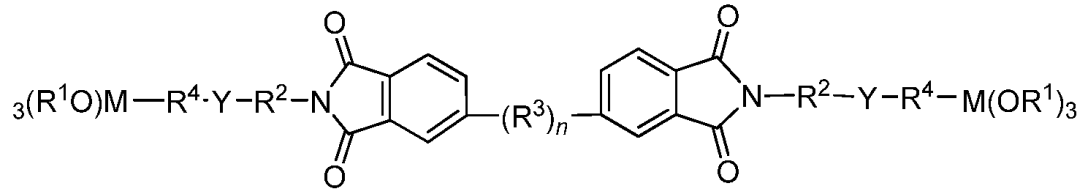
[2] O. J. Dautel, G. Wantz, R. Almairac, D. Flot, L. Hirsh, J.-P. Lere-Porte, J.P. Parneix, F. Serein-Spirau, L. Vignau, J. J. E. Moreau, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 4892.

45 [3] O. J. Dautel, G. Wantz, D. Flot, J.-P. Lere-Porte, J. J. E. Moreau, J.P. Parneix, F. Serein-Spirau, L. Vignau, J. Mat. Chem., 2005, 41, 4446.



REIVINDICACIONES

1.- Cromoforo de fórmula general

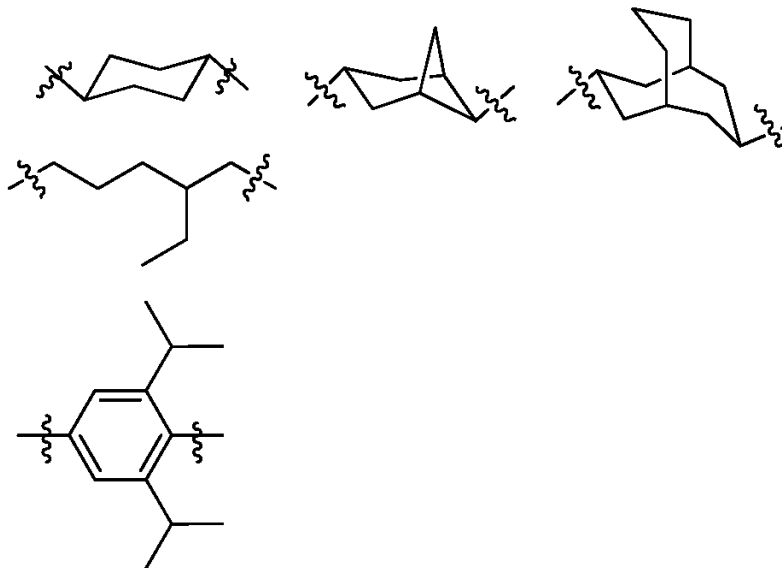


en la cual:

- 5 R<sup>1</sup> representa alquilo en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;  
 R<sup>2</sup> representa un grupo de impedimento estérico;  
 R<sup>3</sup> representa un sistema  $\pi$ pi-conjugado;  
 Y representa O, S, NH o está ausente;  
 R<sup>4</sup> representa un grupo alquilo en C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, preferentemente en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, y más preferentemente en C<sub>3</sub>;
- 10 M representa un metal del grupo III o IV de la clasificación periódica;  
 n es un número entero.

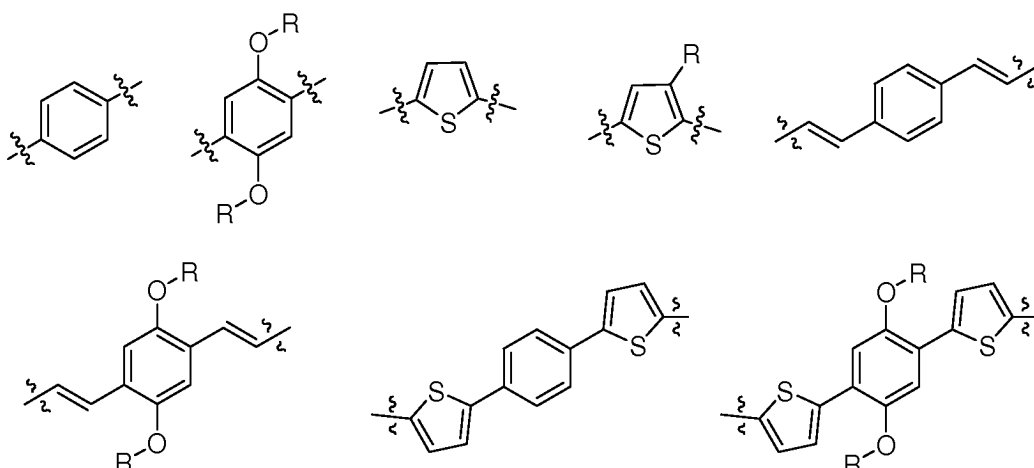
2.- Cromoforo según la reivindicación 1, caracterizado porque M representa Si.

3. Cromoforo según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el grupo de impedimento estérico se elige del grupo que comprende:



15

4.- Cromoforo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque R<sup>3</sup> se elige del grupo que comprende:

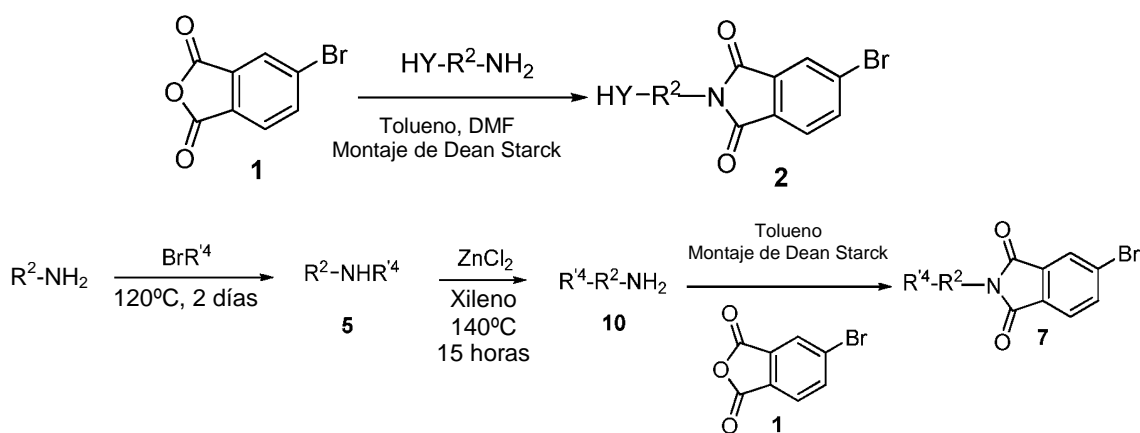


con R que representa H o un grupo alquilo en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, preferentemente en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, y más preferentemente aún en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, estando dicho grupo alquilo eventualmente ramificado o sustituido por un heteroátomo (O, S, N...).

5.- Cromoforo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que es el 5,5'-(1E, 1'E)-2,2'-(2,5-bis (octiloxi)-1,4 - fenileno) bis (eteno-2,1-diyl) bis (2-(4-(3-trietoxisilil)-propoxi) ciclohexil) isoindolina-1,3-diona.

6.- Procedimiento de preparación de cromoforo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque comprende una etapa que consiste en la introducción del grupo impedido R<sup>2</sup> por condensación de una amina alifática o aromática que contiene el grupo R<sup>2</sup> sobre el anhídrido 4-bromo-ftálico.

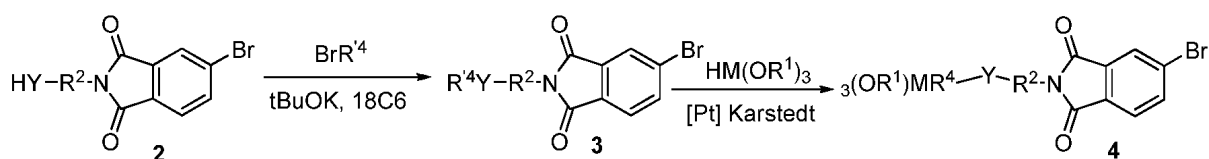
7.- Procedimiento según la reivindicación 6, que se conduce según uno de los siguientes esquemas de las reacciones:

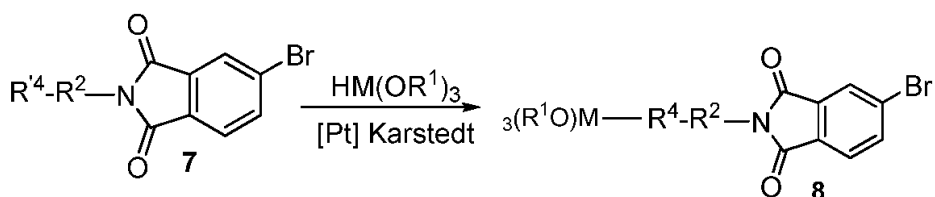


Siendo R<sup>2</sup> e Y tales como se define en la reivindicación 1 y R<sup>4</sup> que representa un grupo alquilo que presenta el mismo número de carbonos que el grupo R<sup>4</sup> y que presenta una insaturación etilénica.

8.- Procedimiento de preparación de cromoforo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque comprende una etapa de hidrometalación de un hidrógenotrialkoxi-metal, catalizada por catalizador de Karstedt.

9.- Procedimiento de preparación según la reivindicación 8, que se conduce según uno de los siguientes esquemas de las reacciones:

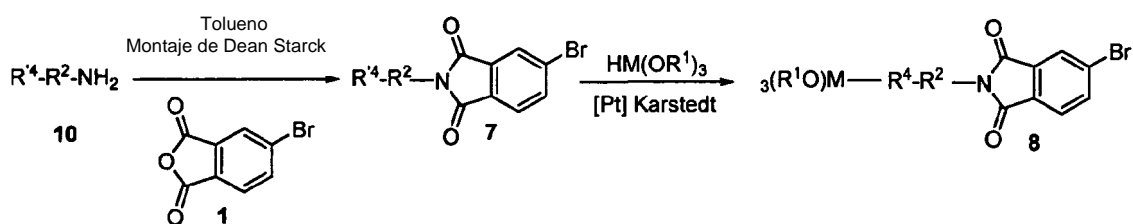




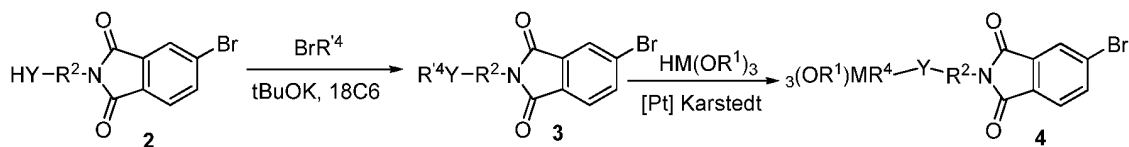
Siendo  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$  e  $Y$  tales como que se definen en la reivindicación 1 y  $R^4$  representando un grupo alquilo que presenta el mismo número de carbonos que el grupo  $R^4$  y que presenta una insaturación etilénica.

10.- Procedimiento según la reivindicación 8 ó 9, que comprende una etapa posterior de acoplamiento organometálico entre la reacción intermedia trialcoximetilada y un sistema pi-conjugado que comprende  $R^3$ , siendo  $R^3$  tal como se define en la reivindicación 1.

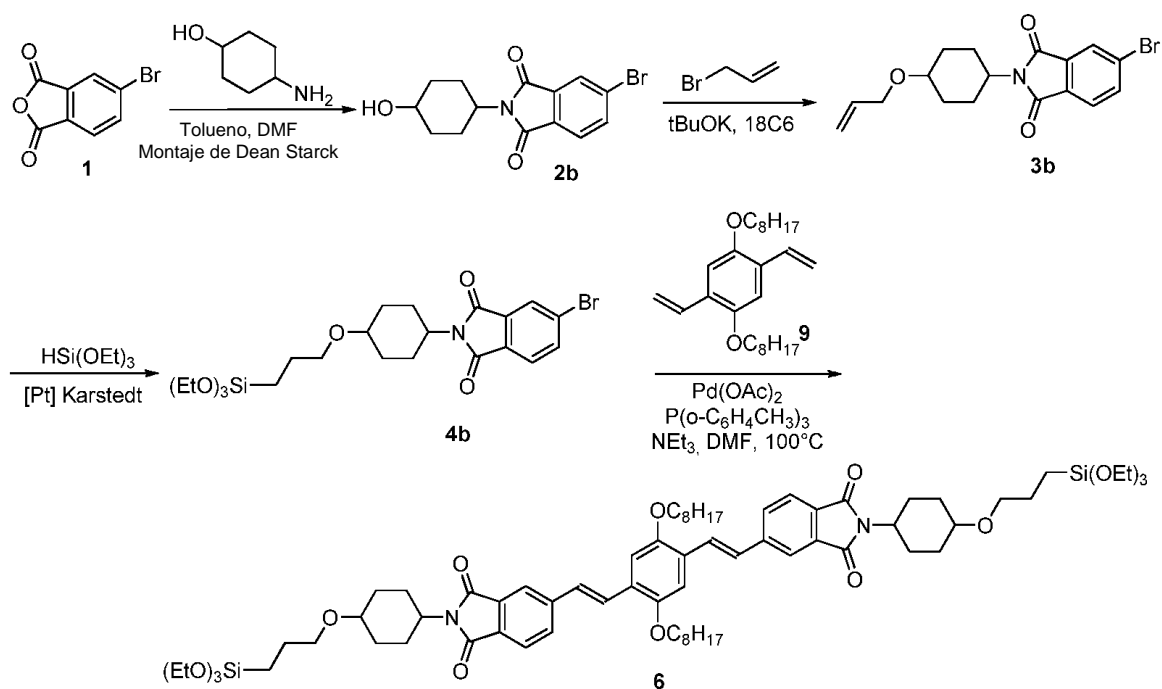
11.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, que se conduce según el siguiente esquema de la reacción:



10 12.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, que se conduce según el siguiente esquema de la reacción:



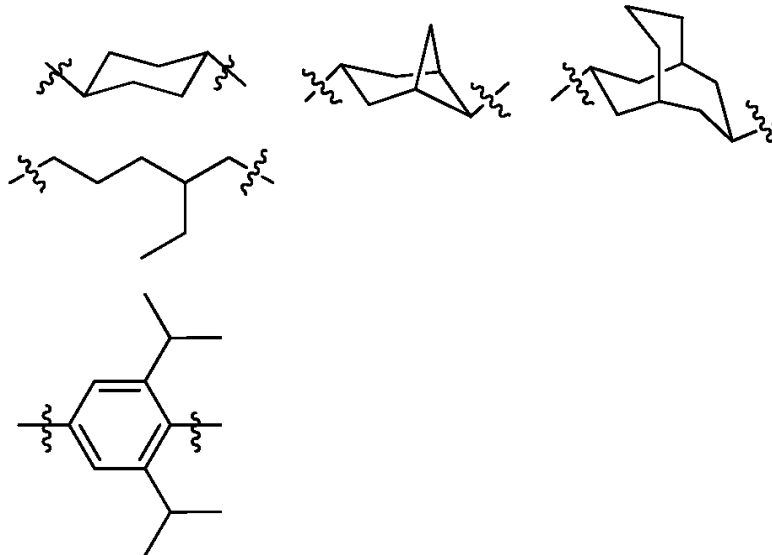
13.- Procedimiento de preparación de un cromoforo según la reivindicación 5, que se emplea según el siguiente esquema de la reacción:



14.- Utilización de un cromoforo tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, o tal como se prepara en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, como precursor de película fina en un procedimiento sol-gel.

5 15.- Método de estabilización de la agregación de tipo J en una película fina obtenida por procedimiento sol-gel, caracterizado porque el cromoforo precursor de la película fina incluye un grupo de impedimento estérico enlazado de manera covalente al grupo reticulable tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

16.- Método según la reivindicación 15, caracterizado porque el grupo de impedimento estérico se elige del grupo que comprende:



y el grupo reticulable es un grupo sililado.

10 17.- Método según la reivindicación 15 ó 16, caracterizado porque el grupo de impedimento estérico es el ciclohexilo y el grupo reticulable es el trimetoxisililo o el trietoxisililo.

Fig.1a

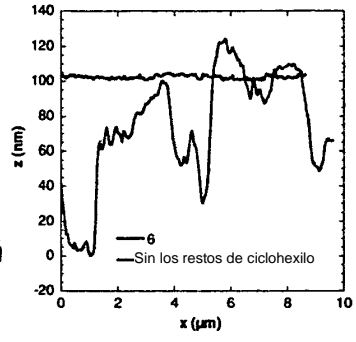
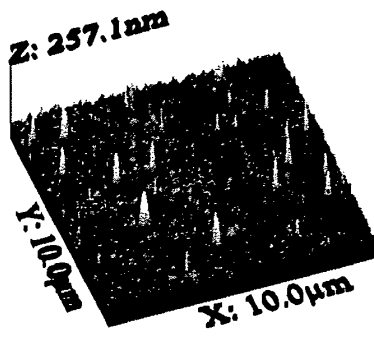


Fig.1b