

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 725**

51 Int. Cl.:

**G03C 1/73** (2006.01)

**C09K 9/02** (2006.01)

**C07D 311/94** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2011 E 11788309 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.09.2015 EP 2652552**

54 Título: **Compuestos fotocromicos y composiciones**

30 Prioridad:

**16.12.2010 US 928687**

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

**23.11.2015**

73 Titular/es:

**TRANSITIONS OPTICAL, INC. (100.0%)  
9251 Belcher Road  
Pinellas Park, FL 33782, US**

72 Inventor/es:

**HE, MENG;  
DABIDEEN, DARRIN R.;  
KUMAR, ANIL y  
XU, RUISONG**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 551 725 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

Compuestos fotocromicos y composiciones

5 **Referencia cruzada a solicitudes relacionadas**

La presente solicitud es una continuación en parte de la solicitud de patente de EE.UU. número de serie 12/329.092, presentada el 5 de diciembre de 2008, que es una continuación en parte de la solicitud de patente de EE.UU. número de serie 10/846.629, presenta el 17 de mayo de 2004, ahora la patente de EE.UU. 7.342.112, y que a su vez reivindica el beneficio de la solicitud provisional de EE.UU. número de serie 60/484.100, presentada el 1 de julio de 2003.

**Antecedentes**

15 La presente invención se refiere generalmente a compuestos fotocromicos y a elementos hechos usando los compuestos fotocromicos desvelados en el presente documento.

Los compuestos fotocromicos convencionales tienen al menos dos estados, un primer estado que tiene un primer espectro de absorción y un segundo estado que tiene un segundo espectro de absorción que se diferencia del primer espectro de absorción, y son capaces de cambiar entre los dos estados en respuesta a al menos radiación actínica. Además, los compuestos fotocromicos convencionales pueden ser térmicamente reversibles. Es decir, los compuestos fotocromicos convencionales son capaces de cambiar entre un primer estado y un segundo estado en respuesta a al menos radiación actínica y volver al primer estado en respuesta a energía térmica. Como se usa en el presente documento, "radiación actínica" significa radiación electromagnética, tal como, pero no se limita a, radiación ultravioleta y visible que es de capaz de causar una respuesta. Más específicamente, los compuestos fotocromicos convencionales pueden experimentar una transformación en respuesta a radiación actínica de un isómero en otro, teniendo cada isómero un espectro de absorción característico, y pueden adicionalmente pasar al primer isómero en respuesta a energía térmica (es decir, ser térmicamente reversibles). Por ejemplo, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles convencionales son generalmente capaces de cambiar de un primer estado, por ejemplo, un "estado claro", a un segundo estado, por ejemplo, un "estado coloreado" en respuesta a radiación actínica y pasar al estado "claro" en respuesta a energía térmica.

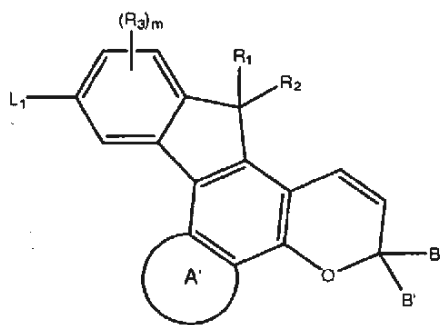
Los compuestos dicroicos son compuestos que son capaces de absorber uno de los dos componentes polarizados del plano ortogonal de la radiación transmitida más fuertemente que el otro. Así, los compuestos dicroicos son capaces de polarizar linealmente radiación transmitida. Como se usa en el presente documento, "polarizar linealmente" significa confinar las vibraciones del vector eléctrico de las ondas de luz a una dirección o plano. Sin embargo, aunque los materiales dicroicos son capaces de absorber preferencialmente uno de dos componentes polarizados del plano ortogonal de radiación transmitida, si las moléculas del compuesto dicroico no están adecuadamente posicionadas o dispuestas, no se logrará polarización lineal neta de la radiación transmitida. Es decir, debido al posicionamiento aleatorio de las moléculas del compuesto dicroico, la absorción selectiva por las moléculas individuales se cancelará entre sí de forma que no se logre efecto polarizante lineal neto o global. Así, es generalmente necesario posicionar o disponer adecuadamente las moléculas del compuesto dicroico dentro de otro material con el fin de formar un efecto polarizante lineal convencional, tal como un filtro o lente linealmente polarizante para gafas de sol.

A diferencia de los compuestos dicroicos, generalmente no es necesario posicionar o disponer las moléculas de compuestos fotocromicos convencionales para formar un elemento fotocromico convencional. Así, por ejemplo, pueden formarse elementos fotocromicos convencionales, tales como lentes para gafas fotocromicas, por ejemplo, recubriendo por centrifugación una solución que contiene un compuesto fotocromico convencional y un material "huésped" sobre la superficie de la lente, y curando adecuadamente el recubrimiento o capa resultante sin disponer el compuesto fotocromico en ninguna orientación particular. Además, aunque las moléculas del compuesto fotocromico convencional se posicionaron o dispusieron adecuadamente como se ha tratado anteriormente con respecto a los compuestos dicroicos, debido a que los compuestos fotocromicos convencionales no demuestran fuertemente dicroismo, los elementos hechos a partir de los mismos son generalmente no fuertemente linealmente polarizantes.

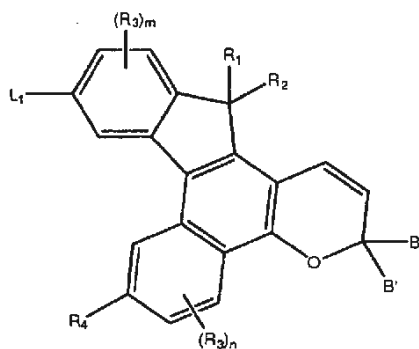
Sería ventajoso proporcionar compuestos fotocromicos, tales como, pero no se limitan a, compuestos fotocromicos térmicamente reversibles, que pudieran presentar propiedades fotocromicas y/o dicroicas útiles en al menos un estado, y que pudieran usarse en varias aplicaciones para conferir propiedades fotocromicas y/o dicroicas.

60 **Breve resumen de la divulgación**

En el presente documento se describen compuestos representados por las siguientes fórmulas gráficas I y IA:



Fórmula I



Fórmula IA

en las que:

- 5 A' está seleccionado de arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido; en las que A' está opcionalmente sustituido con L<sub>2</sub>;
- 10 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> están seleccionados cada uno independientemente de hidrógeno, hidroxilo y grupos quirales o aquirales seleccionados de heteroalquilo opcionalmente sustituido, alquilo opcionalmente sustituido, alqueno opcionalmente sustituido, alquino opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, halógeno, amino opcionalmente sustituido, carboxi, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, alcoxi opcionalmente sustituido y aminocarbonilo, o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden tomarse conjuntamente con cualquier átomo intermedio para formar un grupo seleccionado de oxo, cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido; y
- 15 R<sub>3</sub> para cada aparición está seleccionado independientemente de grupos quirales o aquirales seleccionados de formilo, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo, arilcarbonilo, ariloxicarbonilo, aminocarbonilo, alcoxicarbonilamino, ariloxicarbonilamino, ácido borónico, ésteres de ácidos borónicos, cicloalcoxicarbonilamino, heterocicloalquiloxicarbonilamino, heteroariloxicarbonilamino, alquilo opcionalmente sustituido, alqueno opcionalmente sustituido, alquino opcionalmente sustituido, halógeno, cicloalquilo
- 20 opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido y amino opcionalmente sustituido;
- 25 R<sub>4</sub> está seleccionado de hidrógeno, R<sub>3</sub> y L<sub>2</sub>;
- m y n son cada uno independientemente un número entero seleccionado de 0 a 3;
- 30 B y B' están seleccionados cada uno independientemente de L<sub>3</sub>, hidrógeno, halógeno, y grupos quirales o aquirales seleccionados de metaloceno, alquilo opcionalmente sustituido, alqueno opcionalmente sustituido, alquino opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido y cicloalquilo opcionalmente sustituido, o en los que B y B' se toman conjuntamente con cualquier átomo intermedio para formar un grupo seleccionado de cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido; y
- 35 L<sub>1</sub> L<sub>2</sub> y L<sub>3</sub> para cada aparición están seleccionados independientemente de un grupo de alargamiento quiral o aquiral representado por:
- [S<sub>1</sub>]<sub>c</sub>-[Q<sub>1</sub>-[S<sub>2</sub>]<sub>d</sub>]-[Q<sub>2</sub>-[S<sub>3</sub>]<sub>e</sub>]-[Q<sub>3</sub>-[S<sub>4</sub>]<sub>f</sub>]-S<sub>5</sub>-P en la que:
- (a) Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub> y Q<sub>3</sub> para cada aparición están seleccionados independientemente de un grupo divalente seleccionado de arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo

opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido;

en la que los sustituyentes están seleccionados independientemente de P, mesógenos de cristal líquido, halógeno, poli(alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-carbonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-carbonilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-carboniloxi, ariloxicarboniloxi, perfluoroalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), perfluoroalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-carbonilo, perfluoroalquil (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-carbonilo, perfluoroalquil (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-amino, di-(perfluoroalquil (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>))amino, perfluoroalquiltio (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, acetilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> de cadena lineal y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ramificado;

en la que dicho alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> de cadena lineal y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ramificado están mono-sustituidos con un grupo seleccionado de ciano, halógeno y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; o

en la que dicho alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> de cadena lineal y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ramificado están poli-sustituidos con al menos dos grupos independientemente seleccionados de halógeno, -M(T)<sub>(t-1)</sub> y -M(OT)<sub>(t-1)</sub>, en las que M se elige de aluminio, antimonio, tántalo, titanio, circonio y silicio, T se elige de radicales organofuncionales, radicales de hidrocarburo organofuncionales, radicales de hidrocarburo alifático y radicales de hidrocarburo aromático, y t es la valencia de M;

(b) c, d, e y f se eligen cada uno independientemente de un número entero de 1 a 20; y cada S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub> y S<sub>5</sub> se eligen independientemente para cada aparición de una unidad de espaciador seleccionada de:

(i) alquileno opcionalmente sustituido, haloalquileno opcionalmente sustituido, -Si(CH<sub>2</sub>)<sub>g</sub>- y -(Si[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O]<sub>h</sub>)-, en las que g para cada aparición se elige independientemente de un número entero de 1 a 20; h para cada aparición se elige independientemente de un número entero de 1 a 16; y dichos sustitutos para el alquileno y haloalquileno están seleccionados independientemente de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> y arilo;

(ii) -N(Z)-, -C(Z)=C(Z)-, -C(Z)=N-, -C(Z')<sub>2</sub>-C(Z')<sub>2</sub>- y un enlace sencillo, en las que Z para cada aparición está seleccionado independientemente de hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> y arilo, y Z' para cada aparición está seleccionado independientemente de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> y arilo; y

(iii) -O-, -C(=O)-, -C≡C-, -N=N-, -S-, -S(=O)-, -(O=)S(=O)-, -(O=)S(=O)O-, -O(O=)S(=O)O- y residuo de alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> de cadena lineal o ramificado, estando dicho residuo de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> sin sustituir, mono-sustituido con ciano o halógeno, o poli-sustituido con halógeno,

a condición de que cuando dos unidades de espaciador que comprenden heteroátomos se enlacen juntas, las unidades de espaciador se enlacen de manera que los heteroátomos no estén directamente enlazados entre sí, cada enlace entre S<sub>1</sub> y el compuesto representado por la fórmula gráfica I y/o IA esté libre de dos heteroátomos enlazados juntos, y el enlace entre S<sub>5</sub> y P esté libre de dos heteroátomos enlazados entre sí;

(c) P para cada aparición está seleccionado independientemente de hidroxilo, amino, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, azido, sililo, siloxi, hidruro de sililo, (tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi, tio, isocianato, tioisocianato, acrililoilo, metacrililoilo, 2-(acrililoilo)etilcarbamil, 2-(metacrililoilo)etilcarbamil, aziridinilo, aliloxicarboniloxi, epoxi, ácido carboxílico, éster carboxílico, acrililoilamino, metacrililoilamino, aminocarbonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-aminocarbonilo, aminocarbonilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-carboniloxi, halocarbonilo, hidrógeno, arilo, hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-amino, di-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-amino, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), nitro, éter polialquílico (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), polietileno, polipropileno, etileno, acrililoilo, acrililoilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), metacrililoilo, metacrililoilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), 2-cloroacrililoilo, 2-fenilacrililoilo, acrililoiloxifenilo, 2-cloroacrililoilamino, 2-fenilacrililoilaminocarbonilo, oxetanilo, glicidilo, ciano, isocianatoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), éster del ácido itacónico, éter vinílico, éster vinílico, un derivado de estireno, polímeros de cristal líquido de cadena principal y de cadena lateral, derivados de siloxano, derivados de etilenoimina, derivados de ácido maleico, derivados de maleimida; ácido fumárico, derivados de ácido cinámico sin sustituir, derivados de ácido cinámico que están sustituidos con al menos uno de metilo, metoxi, ciano y halógeno, y grupos monovalentes o divalentes quirales o no quirales sustituidos o sin sustituir elegidos de radicales esteroides, radicales terpenoides, radicales alcaloides y mezclas de los mismos, en la que los sustituyentes se eligen independientemente de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, amino, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), fluoroalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), ciano, cianoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), cianoalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) o mezclas de los mismos, o P es una estructura que tiene de 2 a 4 grupos reactivos o P es un precursor de la polimerización por metátesis de apertura de anillo sin sustituir o sustituido o P es un compuesto fotocromático sustituido o sin sustituir; y

(d) d', e' y f' se eligen cada uno independientemente de 0, 1, 2, 3 y 4, a condición de que una suma de d' + e' + f' sea al menos 2.

También en el presente documento se proporcionan composiciones fotocromáticas y artículos fotocromáticos que comprenden al menos un compuesto de fórmulas I y IA.

#### Breve descripción de las diversas vistas del (de los) dibujo(s)

Diversas realizaciones no limitantes de la presente divulgación se entenderán mejor cuando se lean conjuntamente con los dibujos, en los que:

La Fig. 1 muestra dos espectros de absorción de diferencias promedio obtenidos para un compuesto fotocromático según diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento usando el MÉTODO DE LA CELDA.

## 5 Descripción detallada

Como se usa en la presente memoria descriptiva, las siguientes palabras, frases y símbolos pretenden generalmente tener los significados que se exponen a continuación, excepto hasta el punto que el contexto en el que se usan indique de otro modo. Las siguientes abreviaturas y términos tienen los significados indicados en todas partes:

Un guión ("-") que no está entre dos letras o símbolos se usa para indicar un punto de unión para un sustituyente. Por ejemplo,  $-\text{CONH}_2$  está unido mediante el átomo de carbono.

"Alquilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical de hidrocarburo monovalente saturado o insaturado, ramificado, o de cadena lineal, obtenido por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un único átomo de carbono de un alcano, alqueno o alquino parental. Ejemplos de grupos alquilo incluyen, pero no se limitan a, metilo; etilos tales como etanilo, etenilo y etinilo; propilos tales como propan-1-ilo, propan-2-ilo, prop-1-en-1-ilo, prop-1-en-2-ilo, prop-2-en-1-ilo (alilo), prop-1-in-1-ilo, prop-2-in-1-ilo, etc.; butilos tales como butan-1-ilo, butan-2-ilo, 2-metil-propan-1-ilo, 2-metil-propan-2-ilo, but-1-en-1-ilo, but-1-en-2-ilo, 2-metil-prop-1-en-1-ilo, but-2-en-1-ilo, but-2-en-2-ilo, buta-1,3-dien-1-ilo, buta-1,3-dien-2-ilo, but-1-in-1-ilo, but-1-in-3-ilo, but-3-in-1-ilo, etc.

El término "alquilo" pretende incluir específicamente grupos que tienen cualquier grado o nivel de saturación, es decir, grupos que tienen exclusivamente enlaces carbono-carbono sencillos, grupos que tienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono, grupos que tienen uno o más triples enlaces carbono-carbono, y grupos que tienen mezclas de enlaces carbono-carbono sencillos, dobles y triples. Si está previsto un nivel de saturación específico, se usan los términos "alcanilo", "alqueno" y "alquino". En ciertas realizaciones, un grupo alquilo comprende de 1 a 20 átomos de carbono, en ciertas realizaciones de 1 a 10 átomos de carbono, en ciertas realizaciones de 1 a 8 o 1 a 6 átomos de carbono, y en ciertas realizaciones de 1 a 3 átomos de carbono.

"Acilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical  $-\text{C}(\text{O})\text{R}^{30}$  en el que  $\text{R}^{30}$  es hidrógeno, alquilo, heteroalquilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, cicloalquilalquilo, heterocicloalquilalquilo, arilo, heteroarilo, arilalquilo, o heteroarilalquilo, que pueden estar sustituidos, como se define en el presente documento. Ejemplos de grupos acilo incluyen, pero no se limitan a, formilo, acetilo, ciclohexilcarbonilo, ciclohexilmetilcarbonilo, benzoilo, bencilcarbonilo.

"Alcoxi", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical  $-\text{OR}^{31}$  en el que  $\text{R}^{31}$  es alquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo o arilalquilo, que pueden estar sustituidos, como se define en el presente documento. En algunas realizaciones, los grupos alcoxi tienen de 1 a 18 átomos de carbono. Ejemplos de grupos alcoxi incluyen, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, ciclohexiloxi.

"Alcoxycarbonilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{31}$  en el que  $\text{R}^{31}$  es alquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo o arilalquilo, que pueden estar sustituidos, como se define en el presente documento.

"Amino" se refiere al radical  $-\text{NH}_2$ .

"Aminocarbonilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere al radical de fórmula  $-\text{N}(\text{R}^{60})\text{C}(\text{O})\text{R}^{60}$  en el que cada  $\text{R}^{60}$  está seleccionado independientemente de hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, alcoxi, alcoxi sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, arilalquilo, arilalquilo sustituido, heteroarilalquilo.

"Arilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical de hidrocarburo aromático monovalente obtenido por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un único átomo de carbono de un sistema de anillos aromáticos parental. Arilo engloba anillos aromáticos carbocíclicos de 5 y 6 miembros, por ejemplo, benceno; sistemas de anillos bicíclicos en los que al menos un anillo es carbocíclico y aromático, por ejemplo, naftaleno, indano y tetralina; y sistemas de anillos tricíclicos en los que al menos un anillo es carbocíclico y aromático, por ejemplo, fluoreno. Arilo engloba sistemas de múltiples anillos que tienen al menos un anillo aromático carbocíclico condensado con al menos un anillo aromático carbocíclico, anillo de cicloalquilo o anillo de heterocicloalquilo. Por ejemplo, arilo incluye anillos aromáticos carbocíclicos de 5 y 6 miembros condensados con un anillo de heterocicloalquilo de 5 a 7 miembros que contiene uno o más heteroátomos elegidos de N, O y S. Para tales sistemas de anillos bicíclicos condensados en los que solo uno de los anillos es un anillo aromático carbocíclico, el punto de unión puede estar en el anillo aromático carbocíclico o el anillo de heterocicloalquilo. Ejemplos de grupos arilo incluyen, pero no se limitan a, grupos derivados de aceantrileno, acenaftileno, acefenaftileno, antraceno, azuleno, benceno, criseno, coroneno, fluoranteno, fluoreno, hexaceno, hexafeno, hexaleno, as-indaceno, s-indaceno, indano, indeno, naftaleno, octaceno, octafeno, octaleno, ovaleno, penta-2,4-dieno, pentaceno, pentaleno,

pentafeno, perileno, fenaleno, fenantreno, piceno, pleiadeno, pireno, pirantreno, rubiceno, trifenileno, trinaftaleno. En ciertas realizaciones, un grupo arilo puede comprender de 5 a 20 átomos de carbono, y en ciertas realizaciones de 5 a 12 átomos de carbono. Arilo, sin embargo, no engloba o se solapa de ningún modo con heteroarilo, definido por separado en el presente documento. Por tanto, un sistema de múltiples anillos en el que uno o más anillos aromáticos carbocíclicos están condensados con un anillo aromático de heterocicloalquilo es heteroarilo, no arilo, como se define en el presente documento.

“Arilalquilo”, por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical alquilo acíclico en el que uno de los átomos de hidrógeno unido a un átomo de carbono, normalmente un átomo de carbono terminal o  $sp^3$ , se sustituye con un grupo arilo. Ejemplos de grupos arilalquilo incluyen, pero no se limitan a, bencilo, 2-feniletan-1-ilo, 2-feniletan-1-ilo, naftilmetilo, 2-naftiletan-1-ilo, 2-naftiletan-1-ilo, naftobencilo, 2-naftofeniletan-1-ilo. Si se prevén restos alquilo específicos, se usa la nomenclatura arilalcanilo, arilalquenilo o arilalquinilo. En ciertas realizaciones, un grupo arilalquilo es arilalquilo  $C_{7-30}$ , por ejemplo, el resto alcanilo, alquenilo o alquinilo del grupo arilalquilo es  $C_{1-10}$  y el resto arilo es  $C_{6-20}$ , y en ciertas realizaciones, un grupo arilalquilo es arilalquilo  $C_{7-20}$ , por ejemplo, el resto alcanilo, alquenilo o alquinilo del grupo arilalquilo es  $C_{1-8}$  y el resto arilo es  $C_{6-12}$ .

“Carboxamidilo”, por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical de fórmula  $-C(O)NR^{60}R^{61}$  en el que cada  $R^{60}$  y  $R^{61}$  son independientemente hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, alcoxi, alcoxi sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, arilalquilo, arilalquilo sustituido, heteroarilalquilo o heteroarilalquilo sustituido, o  $R^{60}$  y  $R^{61}$  junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo de heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, heteroarilo o heteroarilo sustituido.

“Compuestos” se refiere a compuestos englobados por las fórmulas estructurales I y IA en el presente documento e incluye cualquier compuesto específico dentro de estas fórmulas cuya estructura se desvela en el presente documento. Los compuestos pueden identificarse por su estructura química y/o nombre químico. Si difieren la estructura química y el nombre químico, la estructura química es determinante de la identidad del compuesto. Los compuestos descritos en el presente documento pueden contener uno o más centros quirales y/o dobles enlaces y, por tanto, pueden existir como estereoisómeros tales como isómeros de doble enlace (es decir, isómeros geométricos), enantiómeros o diaestereómeros. Por consiguiente, cualquier estructura química dentro del alcance de la memoria descriptiva representado, por completo o en parte, con una configuración relativa engloba todos los posibles enantiómeros y estereoisómeros de los compuestos ilustrados, que incluyen la forma estereoisoméricamente pura (por ejemplo, geoméricamente pura, enantioméricamente pura o diaestereoméricamente pura) y enantioméricos y mezclas estereoisoméricas. Las mezclas enantioméricas y estereoisoméricas pueden resolverse en sus enantiómeros o estereoisómeros componentes usando técnicas de separación o técnicas de síntesis quiral muy conocidas para el experto.

Para los fines de la presente divulgación, “compuestos quirales” son compuestos que tienen al menos un centro de quiralidad (es decir, al menos un átomo asimétrico, en particular al menos un átomo de C asimétrico), que tiene un eje de quiralidad, un plano de quiralidad o una estructura de hélice. “Compuestos aquirales” son compuestos que no son quirales.

Los compuestos de fórmulas I y IA incluyen, pero no se limitan a, isómeros ópticos de compuestos de fórmulas I y IA, racematos de los mismos, y otras mezclas de los mismos. En tales realizaciones, los enantiómeros o diaestereómeros individuales, es decir, las formas ópticamente activas, pueden obtenerse por síntesis asimétrica o por resolución de los racematos. La resolución de los racematos puede llevarse a cabo, por ejemplo, por métodos convencionales tales como cristalización en presencia de un agente de resolución, o cromatografía, usando, por ejemplo, una columna de cromatografía de líquidos de alta presión quiral (HPLC). Sin embargo, a menos que se establezca de otro modo, debe asumirse que las fórmulas I y IA cubren todas las variantes asimétricas de los compuestos descritos en el presente documento, que incluyen isómeros, racematos, enantiómeros, diaestereómeros, y otras mezclas de los mismos. Además, los compuestos de fórmulas I y IA incluyen formas Z y E (por ejemplo, formas cis y trans) de compuestos con dobles enlaces. En realizaciones en las que los compuestos de fórmulas I y IA existen en diversas formas tautómeras, los compuestos proporcionados por la presente divulgación incluyen todas las formas tautómeras del compuesto.

Los compuestos de fórmulas I y IA también pueden existir en varias formas tautómeras que incluyen la forma de enol, la forma de ceto, y mezclas de las mismas. Por consiguiente, las estructuras químicas representadas en el presente documento engloban todas las posibles formas tautómeras de los compuestos ilustrados. Los compuestos pueden existir en formas no solvatadas, además de en formas solvatadas, que incluyen formas hidratadas y como N-óxidos. En general, los compuestos pueden estar hidratados, solvatados, o ser N-óxidos. Ciertos compuestos pueden existir en formas cristalinas o amorfas individuales o múltiples. En general, todas las formas físicas son equivalentes para los usos contemplados en el presente documento y pretenden estar dentro del alcance proporcionado por la presente divulgación. Además, cuando se ilustran estructuras parciales de los compuestos, un asterisco (\*) indica el punto de unión de la estructura parcial al resto de la molécula.

“Cicloalquilo”, por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical alquilo cíclico saturado o insaturado. Si está previsto un nivel de saturación específico, se usa la nomenclatura “cicloalcanilo” o “cicloalquenilo”. Ejemplos de grupos cicloalquilo incluyen, pero no se limitan a, grupos derivados de ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano. En ciertas realizaciones, un grupo cicloalquilo es cicloalquilo C<sub>3-15</sub> y en ciertas realizaciones cicloalquilo C<sub>3-12</sub> o cicloalquilo C<sub>5-12</sub>.

“Cicloalquilalquilo”, por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical alquilo acíclico en el que uno de los átomos de hidrógeno unido a un átomo de carbono, normalmente un átomo de carbono terminal o  $sp^3$ , se sustituye con un grupo cicloalquilo. Si están previstos restos alquilo específicos, se usa la nomenclatura cicloalquilalcanilo, cicloalquilalquenilo o cicloalquilalquinilo. En ciertas realizaciones, un grupo cicloalquilalquilo es cicloalquilalquilo C<sub>7-30</sub>, por ejemplo, el resto alcanilo, alquenilo o alquinilo del grupo cicloalquilalquilo es C<sub>1-10</sub> y el resto cicloalquilo es C<sub>6-20</sub>, y en ciertas realizaciones, un grupo cicloalquilalquilo es cicloalquilalquilo C<sub>7-20</sub>, por ejemplo, el resto alcanilo, alquenilo o alquinilo del grupo cicloalquilalquilo es C<sub>1-8</sub> y el resto cicloalquilo es C<sub>4-20</sub> o C<sub>6-12</sub>.

“Halógeno” se refiere a un grupo flúor, cloro, bromo o yodo.

“Heteroalquilo”, por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo alquilo en el que uno o más de los átomos de carbono (y cualquier átomo de hidrógeno asociado) se sustituyen independientemente con los mismos grupos heteroatómicos o diferentes. En algunas realizaciones, los grupos heteroalquilo tienen de 1 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de grupos heteroatómicos incluyen, pero no se limitan a, -O-, -S-, -S-S-, -NR<sup>38</sup>-, =N-N=, -N=N-, -N=N-NR<sup>39</sup>R<sup>40</sup>-, -PR<sup>41</sup>-, -P(O)<sub>2</sub>-, -POR<sup>42</sup>-, -O-P(O)<sub>2</sub>-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -SnR<sup>43</sup>R<sup>44</sup>- en los que R<sup>38</sup>, R<sup>39</sup>, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup>, R<sup>43</sup> y R<sup>44</sup> son independientemente hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, arilalquilo, arilalquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, heteroalquilo, heteroalquilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, heteroarilalquilo o heteroarilalquilo sustituido. Si está previsto un nivel de saturación específico, se usa la nomenclatura “heteroalcanilo”, “heteroalquenilo” o “heteroalquinilo”. En ciertas realizaciones, R<sup>38</sup>, R<sup>39</sup>, R<sup>40</sup>, R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup>, R<sup>43</sup> y R<sup>44</sup> se eligen independientemente de hidrógeno y alquilo C<sub>1-3</sub>.

“Heteroarilo”, por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical heteroaromático monovalente derivado por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un único átomo de un sistema de anillos heteroaromáticos parental. Heteroarilo engloba sistemas de múltiples anillos que tienen al menos un anillo aromático condensado con al menos otro anillo, que puede ser aromático o no aromático, en el que al menos un átomo del anillo es un heteroátomo. Heteroarilo engloba anillos monocíclicos aromáticos de 5 a 12 miembros, tal como 5 a 7 miembros, que contienen uno o más, por ejemplo, de 1 a 4, o en ciertas realizaciones, de 1 a 3, heteroátomos elegidos de N, O y S, siendo los átomos de anillo restantes carbono; y anillos de heterocicloalquilo bicíclicos que contienen uno o más, por ejemplo, de 1 a 4, o en ciertas realizaciones, de 1 a 3, heteroátomos elegidos de N, O y S, siendo carbono los restantes átomos del anillo y en los que al menos un heteroátomo está presente en un anillo aromático. Por ejemplo, heteroarilo incluye un anillo aromático de heterocicloalquilo de 5 a 7 miembros, condensado con un anillo de cicloalquilo de 5 a 7 miembros. Para tales sistemas de anillos de heteroarilo bicíclicos condensados, en los que solo uno de los anillos contiene uno o más heteroátomos, el punto de unión puede estar en el anillo heteroaromático o el anillo de cicloalquilo. En ciertas realizaciones, cuando el número total de átomos de N, S y O en el grupo heteroarilo supera a uno, los heteroátomos no son adyacentes entre sí. En ciertas realizaciones, el número total de átomos de N, S y O en el grupo heteroarilo no es superior a dos. En ciertas realizaciones, el número total de átomos de N, S y O en el heterociclo aromático no es más de uno. Heteroarilo no engloba o se solapa con arilo como se define en el presente documento.

Ejemplos de grupos heteroarilo incluyen, pero no se limitan a, grupos derivados de acridina, arsindol, carbazol, β-carbolina, cromano, cromeno, cinolina, furano, imidazol, indazol, indol, indolina, indolizina, isobenzofurano, isocromeno, isoindol, isoindolina, isoquinolina, isotiazol, isoxazol, naftiridina, oxadiazol, oxazol, perimidina, fenantridina, fenantrolina, fenazina, ftalazina, pteridina, purina, pirano, pirazina, pirazol, piridazina, piridina, pirimidina, pirrol, pirrolizina, quinazolina, quinolina, quinolizina, quinoxalina, tetrazol, tiadiazol, tiazol, tiofeno, triazol, xanteno. En ciertas realizaciones, un grupo heteroarilo es heteroarilo de 5 a 20 miembros, y en ciertas realizaciones heteroarilo de 5 a 12 miembros o heteroarilo de 5 a 10 miembros. En ciertas realizaciones, los grupos heteroarilo son aquellos derivados de tiofeno, pirrol, benzotiofeno, benzofurano, indol, piridina, quinolina, imidazol, oxazol y pirazina.

“Heteroarilalquilo”, por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical alquilo acíclico en el que uno de los átomos de hidrógeno unido a un átomo de carbono, normalmente un átomo de carbono terminal o  $sp^3$ , se sustituye con un grupo heteroarilo. Si están previstos restos alquilo específicos, se usa la nomenclatura heteroarilalcanilo, heteroarilalquenilo o heteroarilalquinilo. En ciertas realizaciones, un grupo heteroarilalquilo es un heteroarilalquilo de 6 a 30 miembros, por ejemplo, el resto alcanilo, alquenilo o alquinilo del heteroarilalquilo tiene 1 a 10 miembros y el resto heteroarilo es un heteroarilo de 5 a 20 miembros, y en ciertas realizaciones, heteroarilalquilo de 6 a 20 miembros, por ejemplo, el resto alcanilo, alquenilo o alquinilo del heteroarilalquilo tiene 1 a 8 miembros y el resto heteroarilo es un heteroarilo de 5 a 12 miembros.

“Heterocicloalquilo”, por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical alquilo cíclico parcialmente saturado o insaturado en el que uno o más átomos de carbono (y cualquier átomo de hidrógeno asociado) se sustituyen independientemente con el mismo heteroátomo o diferente. Ejemplos de heteroátomos para sustituir el (los) átomo(s) de carbono incluyen, pero no se limitan a, N, P, O, S, Si, etc. Si está previsto un nivel de saturación específico, se usa la nomenclatura “heterocicloalcanilo” o “heterocicloalquenilo”. Ejemplos de grupos heterocicloalquilo incluyen, pero no se limitan a, grupos derivados de epóxidos, azirinas, tiiranos, imidazolidina, morfolina, piperazina, piperidina, pirazolidina, pirrolidina, quinuclidina.

“Heterocicloalquilalquilo”, por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical alquilo acíclico en el que uno de los átomos de hidrógeno unido a un átomo de carbono, normalmente un átomo de carbono terminal o  $sp^3$ , se sustituye con un grupo heterocicloalquilo. Si están previstos restos alquilo específicos, se usa la nomenclatura heterocicloalquilalcanilo, heterocicloalquilalquenilo o heterocicloalquilalquinilo. En ciertas realizaciones, un grupo heterocicloalquilalquilo es un heterocicloalquilalquilo de 6 a 30 miembros, por ejemplo, el resto alcanilo, alquenilo o alquinilo del heterocicloalquilalquilo tiene 1 a 10 miembros y el resto heterocicloalquilo es un heterocicloalquilo de 5 a 20 miembros, y en ciertas realizaciones heterocicloalquilalquilo de 6 a 20 miembros, por ejemplo, el resto alcanilo, alquenilo o alquinilo del heterocicloalquilalquilo tiene 1 a 8 miembros y el resto heterocicloalquilo es un heterocicloalquilo de 5 a 12 miembros.

“Grupo saliente” se refiere a un átomo o un grupo capaz de ser desplazado por un nucleófilo e incluye halógeno, tal como cloro, bromo, flúor y yodo, alcoxicarbonilo (por ejemplo, acetoxi), ariloxicarbonilo, mesiloxi, tosiloxi, trifluorometanosulfonilo, ariloxi (por ejemplo, 2,4-dinitrofenoxi), metoxi, N,O-dimetilhidroxilamino.

“Sistema de anillos aromáticos parental” se refiere a un sistema de anillos cíclico o policíclico insaturado que tiene un sistema de  $n$  electrones ( $\pi$ ) conjugados. Dentro de la definición de “sistema de anillos aromáticos parentales” se incluyen sistemas de anillos condensados en los que uno o más de los anillos son aromáticos y uno o más de los anillos están saturados o insaturados, tales como, por ejemplo, fluoreno, indano, indeno, fenaleno, etc. Ejemplos de sistemas de anillos aromáticos parentales incluyen, pero no se limitan a, aceantrileno, acenaftileno, acefentantrileno, antraceno, azuleno, benceno, crisenno, coroneno, fluoranteno, fluoreno, hexaceno, hexafeno, hexaleno, as-indaceno, s-indaceno, indano, indeno, naftaleno, octaceno, octafeno, octaleno, ovaleno, penta-2,4-dieno, pentaceno, pentaleno, pentafeno, perileno, fenaleno, fenantreno, piceno, pleiadeno, pireno, pirantreno, rubiceno, trifenileno, trinaftaleno.

“Sistema de anillos heteroaromáticos parental” se refiere a un sistema de anillos aromáticos parental en el que uno o más átomos de carbono (y cualquier átomo de hidrógeno asociado) se sustituye independientemente con el mismo heteroátomo o diferente. Ejemplos de heteroátomos para sustituir los átomos de carbono incluyen, pero no se limitan a, N, P, O, S, Si, etc. Dentro de la definición de “sistemas de anillos heteroaromáticos parentales” están específicamente incluidos sistemas de anillos condensados en los que uno o más de los anillos son aromáticos y uno o más de los anillos están saturados o insaturados, tales como, por ejemplo, arsindol, benzodioxano, benzofurano, cromano, cromeno, indol, indolina, xanteno, etc. Ejemplos de sistemas de anillos heteroaromáticos parentales incluyen, pero no se limitan a, arsindol, carbazol,  $\beta$ -carbolina, cromano, cromeno, cinolina, furano, imidazol, indazol, indol, indolina, indolizina, isobenzofurano, isocromeno, isoindol, isoindolina, isoquinolina, isotiazol, isoxazol, naftiridina, oxadiazol, oxazol, perimidina, fenantridina, fenantrolina, fenazina, ftalazina, pteridina, purina, pirano, pirazina, pirazol, piridazina, piridina, pirimidina, pirrol, pirrolizina, quinazolina, quinolina, quinolizina, quinoxalina, tetrazol, tiadiazol, tiazol, tiofeno, triazol, xanteno.

“Perhaloalquilo” es un subconjunto de alquilo sustituido en el que cada átomo de hidrógeno se sustituye con el mismo átomo de halógeno o diferente. Ejemplos de perhaloalquilo incluyen, pero no se limitan a,  $-CF_3$ ,  $-CF_2CF_3$  y  $-C(CF_3)_3$ .

“Perhaloalcoxi” es un subconjunto de alcoxi sustituido en el que cada átomo de hidrógeno de  $R^{31}$  se sustituye con el mismo átomo de halógeno o diferente. Ejemplos de perhaloalcoxi incluyen, pero no se limitan a,  $-OCF_3$ ,  $-OCF_2CF_3$  y  $-OC(CF_3)_3$ .

“Grupo protector” se refiere a una agrupación de átomos, que cuando se une a un grupo reactivo en una molécula enmascara, reduce o previene esa reactividad. Ejemplos de grupos protectores pueden encontrarse en Wuts y Greene, “Protective Groups in Organic Synthesis”, John Wiley & Sons, 4th ed. 2006; Harrison et al., “Compendium of Organic Synthetic Methods”, Vols. 1-11, John Wiley & Sons 1971-2003; Larock “Comprehensive Organic Transformations”, John Wiley & Sons, 2nd ed. 2000; y Paquette, “Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis”, John Wiley & Sons, 11th ed. 2003. Ejemplos de grupos protectores de amino incluyen, pero no se limitan a, formilo, acetilo, trifluoroacetilo, bencilo, benciloxicarbonilo (CBZ), *tert*-butoxicarbonilo (Boc), trimetilsililo (TMS), 2-trimetilsililetanosulfonilo (SES), tritilo y grupos tritilo sustituidos, aliloxicarbonilo, 9-fluorenilmetiloxicarbonilo (Fmoc), nitroveratriloxicarbonilo (NVOC), y similares. Ejemplos de grupos protectores hidroxilo incluyen, pero no se limitan a, aquellos en los que el grupo hidroxilo está tanto acilado como alquilado, tales como bencilo, y éteres de tritilo, además de éteres de alquilo, éteres de tetrahidropirano, éteres de trialkilsililo y éteres de alilo.



“Sililo”, por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical de fórmula  $-\text{SiR}^{30}\text{R}^{31}\text{R}^{31}$  en la que cada uno de  $\text{R}^{30}$ ,  $\text{R}^{31}$  y  $\text{R}^{31}$  está seleccionado independientemente de alquilo, alcoxilo y fenilo, que puede cada uno estar sustituido, como se define en el presente documento.

5 “Siloxi”, por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical de fórmula  $-\text{OSiR}^{30}\text{R}^{31}\text{R}^{31}$  en la que cada uno de  $\text{R}^{30}$ ,  $\text{R}^{31}$  y  $\text{R}^{31}$  está seleccionado independientemente de alquilo, alcoxilo y fenilo, que puede cada uno estar sustituido, como se define en el presente documento.

10 “Sustituido” se refiere a un grupo en el que uno o más átomos de hidrógeno se sustituyen independientemente con el (los) mismo(s) sustituyente(s) o diferente(s). Ejemplos de sustituyentes incluyen, pero no se limitan a,  $-\text{R}^{64}$ ,  $-\text{R}^{60}$ ,  $-\text{O}^-$ ,  $(-\text{OH})$ ,  $=\text{O}$ ,  $-\text{OR}^{60}$ ,  $-\text{SR}^{60}$ ,  $-\text{S}^-$ ,  $=\text{S}$ ,  $-\text{NR}^{60}\text{R}^{61}$ ,  $=\text{NR}^{60}$ ,  $-\text{CX}_3$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{OCN}$ ,  $-\text{SCN}$ ,  $-\text{NO}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $=\text{N}_2$ ,  $-\text{N}_3$ ,  $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}^-$ ,  $-\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$ ,  $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{60}$ ,  $-\text{OS}(\text{O}_2)\text{O}^-$ ,  $-\text{OS}(\text{O})_2\text{R}^{60}$ ,  $-\text{P}(\text{O})(\text{O}^-)_2$ ,  $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^{60})(\text{O}^-)$ ,  $-\text{OP}(\text{O})(\text{OR}^{60})(\text{OR}^{61})$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{R}^{60}$ ,  $-\text{C}(\text{S})\text{R}^{60}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{60}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{60}\text{R}^{61}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ ,  $-\text{C}(\text{S})\text{OR}^{60}$ ,  $-\text{NR}^{62}\text{C}(\text{O})\text{NR}^{60}\text{R}^{61}$ ,  $-\text{NR}^{62}\text{C}(\text{S})\text{NR}^{60}\text{R}^{61}$ ,  $-\text{NR}^{62}\text{C}(\text{NR}^{63})\text{NR}^{60}\text{R}^{61}$ ,  $-\text{C}(\text{NR}^{62})\text{NR}^{60}\text{R}^{61}$ ,  $-\text{S}(\text{O})_2$ ,  $\text{NR}^{60}\text{R}^{61}$ ,  $-\text{NR}^{63}(\text{O})_2\text{R}^{60}$ ,  $-\text{NR}^{62}\text{C}(\text{O})\text{R}^{60}$  y  $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{60}$  en los que cada  $-\text{R}^{64}$  es independientemente un halógeno; cada  $\text{R}^{60}$  y  $\text{R}^{61}$  son independientemente hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, alcoxi, alcoxi sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, arilalquilo, arilalquilo sustituido, heteroarilalquilo o heteroarilalquilo sustituido, o  $\text{R}^{60}$  y  $\text{R}^{61}$  junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo de heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, heteroarilo o heteroarilo sustituido, y  $\text{R}^{62}$  y  $\text{R}^{63}$  son independientemente hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, arilalquilo, arilalquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, heteroarilalquilo o heteroarilalquilo sustituido, o  $\text{R}^{62}$  y  $\text{R}^{63}$  junto con el átomo al que están unidos forman uno o más anillos de heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, heteroarilo o heteroarilo sustituido. En ciertas realizaciones, una amina terciaria o nitrógeno aromático puede estar sustituido con uno o más átomos de oxígeno para formar el óxido de nitrógeno correspondiente.

“Sulfonato”, por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical de azufre de fórmula  $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}^-$ .

30 “Sulfonilo”, por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical de azufre de fórmula  $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{60}$  en la que  $\text{R}^{60}$  puede seleccionarse de hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, alcoxi, alcoxi sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, arilalquilo, arilalquilo sustituido, heteroarilalquilo y heteroarilalquilo sustituido.

35 En ciertas realizaciones, arilo sustituido y heteroarilo sustituido incluyen uno o más de los siguientes grupos sustitutos: F, Cl, Br, I, alquilo  $\text{C}_{1-3}$ , alquilo sustituido, alcoxi  $\text{C}_{1-3}$ ,  $-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^{50}\text{R}^{51}$ ,  $-\text{NR}^{50}\text{R}^{51}$ ,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{OCF}_3$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NR}^{50}\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{51}$ ,  $-\text{NR}^{50}\text{C}(\text{O})\text{R}^{51}$ , arilo  $\text{C}_{5-10}$ , arilo  $\text{C}_{5-10}$  sustituido, heteroarilo  $\text{C}_{5-10}$ , heteroarilo  $\text{C}_{5-10}$  sustituido,  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{50}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{R}^{50}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{50}\text{R}^{51}$ ,  $-\text{OCHF}_2$ , acilo  $\text{C}_{1-3}$ ,  $-\text{SR}^{50}$ ,  $-\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$ ,  $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{50}$ ,  $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{50}$ ,  $-\text{G}(\text{S})\text{R}^{50}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ ,  $-\text{C}(\text{S})\text{OR}^{50}$ ,  $-\text{NR}^{50}\text{C}(\text{O})\text{NR}^{51}\text{R}^{52}$ ,  $-\text{NR}^{50}\text{C}(\text{S})\text{NR}^{51}\text{R}^{52}$  y  $-\text{C}(\text{NR}^{50})\text{NR}^{51}\text{R}^{52}$ , cicloalquilo  $\text{C}_{3-8}$  y cicloalquilo  $\text{C}_{3-8}$  sustituido, en los que  $\text{R}^{50}$ ,  $\text{R}^{51}$  y  $\text{R}^{52}$  están seleccionados cada uno independientemente de hidrógeno y alquilo  $\text{C}_{1-4}$ .

40 Como se usa en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, los artículos “un”, “una”, “el” y “la” incluyen referentes plurales, a menos que se limite expresa e inequívocamente a un referente.

45 A menos que se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de componentes, condiciones de reacción, y otras propiedades o parámetros usados en la memoria descriptiva, deben entenderse como que están modificados en todos los casos por el término “aproximadamente”. Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, debe entenderse que los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones. Por lo menos, y no como un intento por limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, los parámetros numéricos deben leerse en vista del número de dígitos significativos indicados y la aplicación de técnicas habituales de redondeo.

50 Todos los intervalos numéricos en el presente documento incluyen todos los valores numéricos e intervalos de todos los valores numéricos dentro del intervalo de valores numéricos citado. Además, aunque los intervalos numéricos y parámetros que exponen el amplio alcance de la divulgación son aproximaciones como se ha tratado anteriormente, los valores numéricos expuestos en la sección de ejemplos se informan tan precisamente como sea posible. Debe entenderse, sin embargo, que tales valores numéricos contienen inherentemente ciertos errores resultantes del equipo de medición y/o la técnica de medición.

55 Como se usa en el presente documento, el término “celda de cristal líquido” se refiere a una estructura que contiene un material de cristal líquido que es capaz de ser ordenado. Las celdas de cristal líquido activo son celdas en las que el material de cristal líquido es capaz de cambiarse entre estados ordenados y desordenados o entre dos estados ordenados por la aplicación de una fuerza externa, tal como campos eléctricos o magnéticos. Las celdas de cristal líquido pasivo son celdas en las que el material de cristal líquido mantiene su estado ordenado. Un ejemplo no limitante de un elemento de celda de cristal líquido activo, o dispositivo, es una pantalla de cristal líquido.

60

65

La expresión “un recubrimiento al menos parcial” significa una cantidad de recubrimiento que cubre desde una porción hasta la superficie completa del sustrato. La expresión “un recubrimiento al menos parcialmente curado” se refiere a un recubrimiento en el que los componentes curables o reticulables se curan, se reticulan y/o se hacen reaccionar al menos parcialmente. En realizaciones no limitantes alternativas, el grado de componentes reaccionado puede variar ampliamente, por ejemplo, del 5% al 100% de todos los posibles componentes curables, reticulables y/o reaccionables.

La expresión “un recubrimiento o película al menos parcialmente resistente a la abrasión” se refiere a un recubrimiento o película que demuestra un índice de resistencia a la abrasión de Bayer de al menos 1,3 a 10,0 en la Norma ASTM F-735 Test Method for Abrasion Resistance of Transparent Plastics and Coatings Using the Oscillating Sand Method. La expresión “un recubrimiento al menos parcialmente anti-reflectante” es un recubrimiento que mejora al menos parcialmente la naturaleza anti-reflectante de la superficie a la que se aplica, aumentando el porcentaje de transmitancia en comparación con una superficie sin recubrir. La mejora en porcentaje de la transmitancia puede oscilar del 1 al 9 por ciento por encima de la superficie sin tratar. En otras palabras, el porcentaje de transmitancia de la superficie tratada puede oscilar de un porcentaje superior a la superficie sin tratar hasta el 99,9.

Ahora se describirán diversas realizaciones no limitantes de la divulgación. Una realización no limitante proporciona un compuesto fotocromático térmicamente reversible que comprende un grupo de alargamiento L también descrito en lo sucesivo. Otra realización no limitante proporciona un compuesto fotocromático adaptado para tener al menos un primer estado y un segundo estado, en el que el compuesto fotocromático térmicamente reversible tiene una relación de absorción promedio superior a 1,5 en al menos un estado como se ha determinado según el MÉTODO DE LA CELDA, que se describe en detalle más adelante. Además, según diversas realizaciones no limitantes, el compuesto fotocromático térmicamente reversible tiene una relación de absorción promedio superior a 1,5 en un estado activado como se determina según el MÉTODO DE LA CELDA. Como se usa en el presente documento con respecto a los compuestos fotocromáticos, el término “estado activado” se refiere al compuesto fotocromático cuando se expone a radiación actínica suficiente para hacer que la al menos una porción del compuesto fotocromático cambie de estados.

En términos generales, el MÉTODO DE LA CELDA de medir la relación de absorción promedio de un compuesto fotocromático implica obtener un espectro de absorción para el compuesto fotocromático, en un estado activado o no activado, en cada una de las dos direcciones de polarización ortogonales mientras que el compuesto fotocromático está al menos parcialmente alineado en un medio de cristal líquido alineado que está contenido dentro de un ensamblaje de celda. Más específicamente, el ensamblaje de celda comprende dos sustratos de vidrio opuestos que están separados 20 micrómetros +/- 1 micrómetro. Los sustratos se sellan a lo largo de los dos bordes opuestos para formar la celda. La superficie interna de cada uno de los sustratos de vidrio está recubierta con un recubrimiento de poliimida, cuya superficie se ha ordenado al menos parcialmente frotando. El alineamiento del compuesto fotocromático se logra introduciendo el compuesto fotocromático y un medio de cristal líquido en el ensamblaje de celda y permitiendo que el medio de cristal líquido se alinee con la superficie de poliimida frotada. Debido a que el compuesto fotocromático está contenido dentro del medio de cristal líquido, el alineamiento del medio de cristal líquido hace que el compuesto fotocromático se alinee. Se apreciará por aquellos expertos en la materia que la elección del medio de cristal líquido y la temperatura usada durante la prueba puede afectar la relación de absorción medida. Por consiguiente, como se expone en más detalle en los ejemplos, para fines del MÉTODO DE LA CELDA, se toman mediciones de la relación de absorción a temperatura ambiente (73°F +/- 0,5°F o mejor) y el medio de cristal líquido es Licristal® E7 (que se informa que es una mezcla de compuestos de cristal líquido de cianobifenilo y cianoterfenilo).

Una vez se han alineado el medio de cristal líquido y el compuesto fotocromático, el ensamblaje de celda se coloca sobre un banco óptico (que se describe en más detalle en los ejemplos). Para obtener la relación de absorción promedio en el estado activado, la activación del compuesto fotocromático se logra exponiendo el compuesto fotocromático a radiación UV durante un tiempo suficiente para alcanzar un estado saturado o casi saturado (es decir, un estado en el que las propiedades de absorción del compuesto fotocromático no cambian sustancialmente durante el intervalo de tiempo durante el que se hacen las mediciones). Las mediciones de absorción se toman durante un periodo de tiempo (normalmente 10 a 300 segundos) a intervalos de 3 segundos para luz que está linealmente polarizada en un plano perpendicular al banco óptico (denominado el plano o dirección de polarización a 0°) y luz que está linealmente polarizada en un plano que es paralelo al banco óptico (denominado el plano o dirección de polarización a 90°) en la siguiente secuencia: 0°, 90°, 90°, 0° etc. La absorbancia de la luz linealmente polarizada por la celda se mide en cada intervalo de tiempo para todas las longitudes de onda probadas y se resta la absorbancia sin activar (es decir, la absorbancia de la celda con el material de cristal líquido y el compuesto fotocromático inactivado) durante el mismo intervalo de longitudes de onda para obtener espectros de absorción para el compuesto fotocromático en cada uno de los planos de polarización a 0° y 90° para obtener un espectro de absorción de diferencias promedio en cada plano de polarización para el compuesto fotocromático en el estado saturado o casi saturado.

Por ejemplo, con referencia a la Fig. 1, se muestra el espectro de absorción de diferencias promedio (generalmente indicado **10**) en un plano de polarización que se obtuvo para un compuesto fotocromático según una realización no limitante desvelada en el presente documento. El espectro de absorción promedio (generalmente indicado **11**) es el

plano de polarización ortogonal.

Basándose en los espectros de absorción de diferencias promedio obtenidos para el compuesto fotocromico, la relación de absorción promedio para el compuesto fotocromico se obtiene del siguiente modo. La relación de absorción del compuesto fotocromico a cada longitud de onda en un intervalo predeterminado de longitudes de onda correspondiente a  $\lambda_{m\acute{a}x-vis}$  +/- 5 nanómetros (generalmente indicado como 14 en Fig. 1), en el que  $\lambda_{m\acute{a}x-vis}$  es la longitud de onda a la que el compuesto fotocromico tuvo la mayor absorbancia promedio en cualquier plano, se calcula según la siguiente ecuación:

$$AR_{\lambda_i} = Ab^{1_{\lambda_i}}/Ab^{2_{\lambda_i}} \quad \text{Ec. 1}$$

en la que,  $AR_{\lambda_i}$  es la relación de absorción a la longitud de onda  $\lambda_i$ ,  $Ab^{1_{\lambda_i}}$  es la absorción promedio a la longitud de onda  $\lambda_i$  en la dirección de polarización (es decir, 0° o 90°) que tiene la mayor absorbancia, y  $Ab^{2_{\lambda_i}}$  es la absorción promedio a la longitud de onda  $\lambda_i$  en la restante dirección de polarización. Como se ha tratado previamente, la "relación de absorción" se refiere a la relación de la absorbancia de radiación linealmente polarizada en un primer plano con respecto a la absorbancia de la misma radiación de longitud de onda linealmente polarizada en un plano ortogonal al primer plano, en el que el primer plano se toma como el plano con la mayor absorbancia.

La relación de absorción promedio ("AR") para el compuesto fotocromico se calcula entonces promediando las relaciones de absorción individuales obtenidas para las longitudes de onda dentro del intervalo predeterminado de longitudes de onda (es decir,  $\lambda_{m\acute{a}x-vis}$  +/- 5 nanómetros) según la siguiente ecuación:

$$AR = (\sum AR_{\lambda_i})/n_i \quad \text{Ec. 2}$$

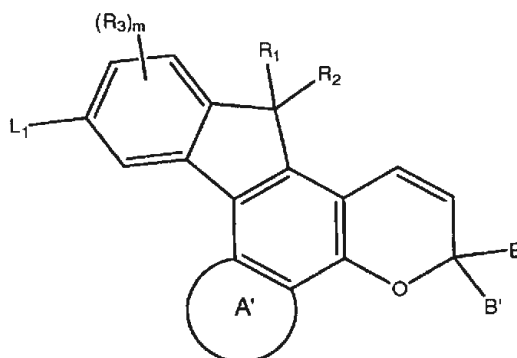
en la que AR es la relación de absorción promedio para el compuesto fotocromico,  $AR_{\lambda_i}$  son las relaciones de absorción individuales (como se han determinado anteriormente en la Ec. 1) para cada longitud de onda dentro del intervalo predeterminado de longitudes de onda (es decir,  $\lambda_{m\acute{a}x-vis}$  +/- 5 nanómetros), y  $n_i$  es el número de relaciones de absorción individuales promediadas.

Como se ha tratado previamente, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles convencionales están adaptados para cambiar de un primer estado a un segundo estado en respuesta a radiación actínica, y para pasar al primer estado en respuesta a energía térmica. Más específicamente, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles convencionales son capaces de transformarse de una forma isomérica (por ejemplo y sin limitación, una forma cerrada) a otra forma isomérica (por ejemplo y sin limitación, una forma abierta) en respuesta a radiación actínica, y pasar a la forma cerrada cuando se exponen a energía térmica. Sin embargo, como se ha tratado previamente, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles generalmente convencionales no demuestran fuertemente dicroismo.

Como se ha tratado anteriormente, realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento proporcionan un compuesto fotocromico térmicamente reversible que tiene una relación de absorción promedio superior a 1,5 en al menos un estado como se determina según el MÉTODO DE LA CELDA y/o un compuesto fotocromico térmicamente reversible que puede usarse como producto intermedio en la preparación de un compuesto fotocromico que tiene una relación de absorción superior a 1,5. Así, el compuesto fotocromico térmicamente reversible según esta realización no limitante puede mostrar propiedades fotocromicas útiles y/o propiedades fotocromicas y dicroicas útiles. Es decir, el compuesto fotocromico térmicamente reversible puede ser un compuesto fotocromico y/o fotocromico-dicroico térmicamente reversible. Como se usa en el presente documento con respecto a los compuestos fotocromicos descritos en el presente documento, el término "fotocromico-dicroico" significa que muestra tanto propiedades fotocromicas como dicroicas bajo ciertas condiciones, propiedades que son al menos detectables por instrumentación.

Según otras realizaciones no limitantes, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles pueden ser compuestos fotocromicos-dicroicos térmicamente reversibles que tienen una relación de absorción promedio que oscila de 4 a 20, de 3 a 30, o de 2,0 a 50 en al menos un estado como se determina según el MÉTODO DE LA CELDA. Se apreciará por aquellos expertos en la materia que cuanto mayor sea la relación de absorción promedio del compuesto fotocromico, más linealmente polarizante será el compuesto fotocromico. Por tanto, según diversas realizaciones no limitantes, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles pueden tener cualquier relación de absorción promedio requerida para lograr un nivel deseado de polarización lineal.

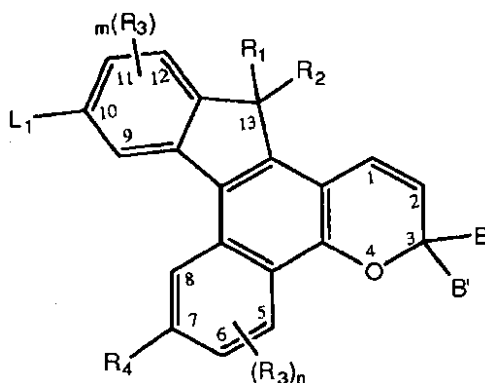
En algunas realizaciones, los compuestos descritos en el presente documento pueden ser compuestos fotocromicos y/o dicroicos, y pueden representarse por la siguiente fórmula gráfica I, en la que las definiciones de los sustituyentes tienen el mismo significado que se describe en el presente documento, a menos que se establezca de otro modo:



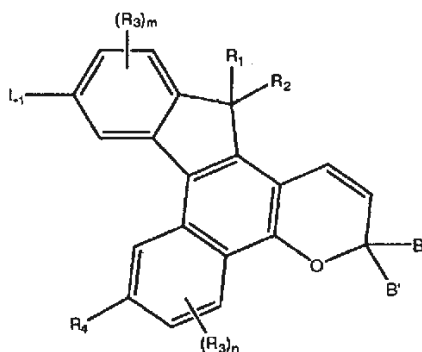
Fórmula I

en la que A' representa un arilo opcionalmente sustituido o heteroarilo opcionalmente sustituido. Con referencia a la fórmula I, A' puede comprender cualquiera de los grupos "arilo" o "heteroarilo" previamente definidos anteriormente, que incluyen grupos monocíclicos y multicíclicos. Además, A' puede estar sin sustituir, monosustituido o multisustituido, en el que cada sustituyente está seleccionado independientemente de los grupos que se han definido previamente para el término "sustituido". Por tanto, los sustituyentes opcionales pueden seleccionarse independientemente de los grupos definidos más adelante para R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> en la fórmula IA. Adicionalmente, A' puede estar sustituido con 0-10 grupos, por ejemplo, A' puede estar sustituido con 0-8 grupos, o A' puede estar sustituido con 0-6 grupos, o A' puede estar sustituido con 0-4 grupos o A' puede estar sustituido con 0-3 grupos.

Los compuestos descritos en el presente documento pueden representarse por la siguiente fórmula gráfica, en la que los números representan los números de los átomos de anillo del naftopirano y en las definiciones de los sustituyentes tienen el mismo significado descrito en el presente documento, a menos que se establezca de otro modo:



Más específicamente, los compuestos descritos en el presente documento se representan por la siguiente fórmula gráfica IA:



Fórmula IA

en la que:

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> están seleccionados cada uno independientemente de hidrógeno, hidroxilo y grupos quirales o aquirales seleccionados de heteroalquilo opcionalmente sustituido, alquilo opcionalmente sustituido, alqueno opcionalmente sustituido, alquino opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, halógeno, amino opcionalmente sustituido, carboxilo, alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo, alcoxi opcionalmente sustituido y aminocarbonilo, o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden tomarse conjuntamente con cualquier átomo intermedio para formar un grupo seleccionado de oxo, cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido;

R<sub>3</sub> para cada aparición está seleccionado independientemente de grupos quirales o aquirales seleccionados de formilo, alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo, aminocarbonilo, arilcarbonilo, ariloxycarbonilo, aminocarbonilo, alcoxycarbonilamino, ariloxycarbonilamino, ácido borónico, ésteres de ácidos borónicos, cicloalcoxycarbonilamino, heterocicloalquiloalcoxycarbonilamino, heteroariloxycarbonilamino, alquilo opcionalmente sustituido, alqueno opcionalmente sustituido, alquino opcionalmente sustituido, halógeno, cicloalquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido y amino opcionalmente sustituido;

R<sub>4</sub> está seleccionado de hidrógeno, R<sub>3</sub> y L<sub>2</sub>;

m y n son cada uno independientemente un número entero seleccionado de 0 a 3;

B y B' están seleccionados cada uno independientemente de L<sub>3</sub>, hidrógeno, halógeno, y grupos quirales o aquirales seleccionados de metaloceno, alquilo opcionalmente sustituido, alqueno opcionalmente sustituido, alquino opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido y cicloalquilo opcionalmente sustituido, o en la que B y B' se toman conjuntamente con cualquier átomo intermedio para formar un grupo seleccionado de cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido; y

L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> y L<sub>3</sub> para cada aparición están seleccionados independientemente de un grupo de alargamiento quiral o aquiral representado por:

- [S<sub>1</sub>]<sub>c</sub>-[Q<sub>1</sub>]-[S<sub>2</sub>]<sub>d</sub>]-[Q<sub>2</sub>]-[S<sub>3</sub>]<sub>e</sub>]-[Q<sub>3</sub>]-[4]<sub>f</sub>-S<sub>5</sub>-P en la que:

(a) Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub> y Q<sub>3</sub> para cada aparición están seleccionados independientemente de un grupo divalente seleccionado de arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido;

en la que los sustituyentes están seleccionados independientemente de P, mesógenos de cristal líquido, halógeno, poli(alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-carbonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-carbonilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-carbonilo, ariloxycarbonilo, perfluoroalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), perfluoroalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-carbonilo, perfluoroalquil (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-carbonilo, perfluoroalquil (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-amino, di-(perfluoroalquil (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>))amino, perfluoroalquilitio (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), alquilitio C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, acetilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> de cadena lineal y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ramificado;

en la que dicho alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> de cadena lineal y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ramificado están mono-sustituidos con un grupo seleccionado de ciano, halógeno y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; o

en la que dicho alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> de cadena lineal y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ramificado están poli-sustituidos con al menos dos grupos independientemente seleccionados de halógeno, -M(T)<sub>(t-1)</sub> y -M(OT)<sub>(t-1)</sub>, en las que M se elige de aluminio, antimonio, tántalo, titanio, circonio y silicio, T se elige de radicales organofuncionales, radicales de hidrocarburo organofuncionales, radicales de hidrocarburo alifático y radicales de hidrocarburo aromático, y t es la valencia de M;

(b) c, d, e y f se eligen cada uno independientemente de un número entero de 1 a 20; y cada S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub> y S<sub>5</sub> se elige independientemente para cada aparición de una unidad de espaciador seleccionada de:

(i) alquileno opcionalmente sustituido, haloalquileno opcionalmente sustituido, -Si(CH<sub>2</sub>)<sub>g</sub>- y -Si[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O]<sub>h</sub>-, en las que g para cada aparición se elige independientemente de un número entero de 1 a 20; h para cada aparición se elige independientemente de un número entero de 1 a 16; y dichos sustitutos para el alquileno y haloalquileno están seleccionados independientemente de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> y arilo;

(ii) -N(Z)-, -C(Z)=C(Z)-, -C(Z)=N-, -C(Z')<sub>2</sub>-C(Z')<sub>2</sub>-, y un enlace sencillo, en las que Z para cada aparición está seleccionado independientemente de hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> y arilo, y Z' para cada aparición está seleccionado independientemente de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> y arilo; y

(iii) -O-, -C(=O)-, -C≡C-, -N=N-, -S-, -S(=O)-, -(O=)S(=O)-, -(O=)S(=O)O-, -O(O=)S(=O)O- y residuo de alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> de cadena lineal o ramificado, estando dicho residuo de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> sin sustituir, mono-sustituido con ciano o halógeno, o poli-sustituido con halógeno,

a condición de que cuando dos unidades de espaciador que comprenden heteroátomos se enlacen juntas, las unidades de espaciador se enlacen de manera que los heteroátomos de la primera unidad de espaciador no estén directamente enlazados con los heteroátomos de la segunda unidad de

espaciador, y

a condición de que cuando S<sub>1</sub> y S<sub>5</sub> se enlacen con la fórmula I y P, respectivamente, se enlacen de manera que dos heteroátomos no estén directamente enlazados entre sí;

- 5 (c) P para cada aparición está seleccionado independientemente de hidroxilo, amino, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, azido, sililo, siloxi, hidruro de sililo, (tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi, tio, isocianato, tioisocianato, acrililoilo, metacrililoilo, 2-(acrililoilo)etilcarbamil, 2-(metacrililoilo)etilcarbamil, aziridinilo, aliloxycarbonilo, epoxi, ácido carboxílico, éster carboxílico, acrililoilamino, metacrililoilamino, aminocarbonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-aminocarbonilo, aminocarbonilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-carbonilo, halocarbonilo, hidrógeno, arilo, hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-amino, di-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-amino, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), nitro, éter polialquílico (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), polietileno, polipropileno, etileno, acrililoilo, acrililoilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), metacrililoilo, metacrililoilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), 2-cloroacrililoilo, 2-fenilacrililoilaminocarbonilo, oxetanol, glicidilo, ciano, isocianatoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), éster del ácido itacónico, éster vinílico, éster vinílico, un derivado de estireno, polímeros de cristal líquido de cadena principal y de cadena lateral, derivados de siloxano, derivados de etilenoimina, derivados de ácido maleico, derivados de maleimida, ácido fumárico, derivados de ácido cinámico sin sustituir, derivados de ácido cinámico que están sustituidos con al menos uno de metilo, metoxi, ciano y halógeno, y grupos monovalentes o divalentes quirales o no quirales sustituidos o sin sustituir elegidos de radicales esteroides, radicales terpenoides, radicales alcaloides y mezclas de los mismos, en la que los sustituyentes se eligen independientemente de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, amino, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), fluoroalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), ciano, cianoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), cianoalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) o mezclas de los mismos, o P es una estructura que tiene de 2 a 4 grupos reactivos o P es un precursor de la polimerización por metátesis de apertura de anillo sin sustituir o sustituido o P es un compuesto fotocromático sustituido o sin sustituir; y
- 20 (d) d', e' y f' se eligen cada uno independientemente de 0, 1, 2, 3 y 4, a condición de que una suma de d' + e' + f' sea al menos 2.

30 Con referencia a la fórmula IA, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden seleccionarse cada uno independientemente de hidrógeno, hidroxilo, y grupos quirales y aquirales seleccionados de heteroalquilo opcionalmente sustituido, alquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido, halógeno, amino opcionalmente sustituido, carboxi, alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo, alcoxi opcionalmente sustituido y aminocarbonilo, o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden tomarse conjuntamente con cualquier átomo intermedio para formar un grupo seleccionado de oxo, cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido;

35 R<sub>3</sub> para cada aparición puede seleccionarse independientemente de formilo, alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo, aminocarbonilo, arilcarbonilo, ariloxycarbonilo, alquilo opcionalmente sustituido, éster de ácidos borónicos, halógeno, cicloalquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido y amino opcionalmente sustituido; m y n pueden ser cada uno independientemente un número entero seleccionado de 0 a 2;

40 B y B' puede seleccionarse cada uno independientemente de L<sub>3</sub>, hidrógeno, halógeno, grupos quirales o aquirales seleccionados de alquilo opcionalmente sustituido, alqueno opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido y cicloalquilo opcionalmente sustituido, o en la que B y B' se toman conjuntamente con cualquier átomo intermedio para formar un grupo seleccionado de cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido;

45 L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> y L<sub>3</sub> pueden seleccionarse para cada aparición independientemente de un grupo de alargamiento quiral o aquiral representado por:

50 - [S<sub>1</sub>]<sub>c</sub> -[Q<sub>1</sub>-[S<sub>2</sub>]<sub>d</sub>]<sub>d'</sub> -[Q<sub>2</sub>-[S<sub>3</sub>]<sub>e</sub>]<sub>e'</sub> -[Q<sub>3</sub>-[S<sub>4</sub>]<sub>f</sub>]<sub>f'</sub> -S<sub>5</sub>-P en la que:

(a) Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub> y Q<sub>3</sub> para cada aparición están seleccionados independientemente de un grupo divalente seleccionado de arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido y opcionalmente heterocicloalquilo opcionalmente sustituido;

55 en la que los sustituyentes están seleccionados independientemente de P, mesógenos de cristal líquido, halógeno, poli(alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-carbonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-carbonilo, perfluoroalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), perfluoroalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-carbonilo, perfluoroalquil (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-carbonilo, acetilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> ramificado,

en la que dicho alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> ramificado están mono-sustituidos con un grupo seleccionado de halógeno, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, o

60 en la que dicho alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> de cadena lineal y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> ramificado están poli-sustituidos con al menos dos grupos independientemente seleccionados de halógeno;

(b) c, d, e y f se eligen cada uno independientemente de un número entero de 1 a 10; y cada S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub> y S<sub>5</sub> se eligen independientemente para cada aparición de una unidad de espaciador seleccionada de:

65 (i) alqueno sustituido o sin sustituir, haloalqueno sustituido o sin sustituir, -Si(CH<sub>2</sub>)<sub>g</sub>- y -(Si[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O]<sub>h</sub>)<sub>n</sub>, en las que g para cada aparición se elige independientemente de un número entero de 1 a 10; h para

cada aparición se elige independientemente de un número entero de 1 a 8; y dichos sustitutos para el alquileo y haloalquileo están seleccionados independientemente de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> y fenilo;

(ii) -N(Z)-, -C(Z)=C(Z)- y un enlace sencillo, en las que Z para cada aparición está seleccionado independientemente de hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> y fenilo; y

(iii) -O-, -C(=O)-, -C≡C-, -N=N-, -S-, y -S(=O)-,

a condición de que cuando dos unidades de espaciador que comprenden heteroátomos se enlacen juntas, las unidades de espaciador se enlacen de manera que los heteroátomos de la primera unidad de espaciador no estén directamente enlazados con los heteroátomos de la segunda unidad de espaciador, y

a condición de que cuando S<sub>1</sub> y S<sub>5</sub> se enlacen con la fórmula I y P, respectivamente, se enlacen de manera que dos heteroátomos no estén directamente enlazados entre sí;

(c) P para cada aparición está seleccionado independientemente de hidroxilo, amino, alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, sililo, siloxi, (tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi, isocianato, acrililoxi, metacrililoxi, epoxi, ácido carboxílico, éster carboxílico, alquiloxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-carboniloxi, halocarbonilo, hidrógeno, arilo, hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, etileno, acrililo, acrililoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), metacrililo, metacrililoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), oxetanilo, glicidilo, éter vinílico, derivados de siloxano, derivados de ácido cinámico sin sustituir, derivados de ácido cinámico que están sustituidos con al menos uno de metilo, metoxi, ciano y halógeno, y grupos monovalentes o divalentes quirales o no quirales sustituidos o sin sustituir elegidos de radicales esteroides, en la que cada sustituyente se elige independientemente de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, amino, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) o fluoroalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), o P es una estructura que tiene de 2 a 4 grupos reactivos; y

(d) d', e' y f' se eligen cada uno independientemente de 0, 1, 2, 3 y 4, a condición de que una suma de d' + e' + f' sea al menos 2.

Adicionalmente, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden cada uno seleccionarse independientemente de hidrógeno, hidroxilo, y grupos quirales seleccionados de heteroalquilo opcionalmente sustituido, alquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido, halógeno, carboxi, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, alcoxi opcionalmente sustituido y aminocarbonilo, o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden tomarse conjuntamente con cualquier átomo intermedio para formar un grupo seleccionado de oxo y cicloalquilo opcionalmente sustituido;

R<sub>3</sub> puede seleccionarse para cada aparición independientemente de alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo, alquilo opcionalmente sustituido, éster de ácidos borónicos, halógeno, cicloalquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido y amino opcionalmente sustituido;

en la que m y n son cada uno independientemente un número entero seleccionado de 0 a 2;

B y B' están seleccionados cada uno independientemente de L<sub>3</sub>, hidrógeno, grupos quirales seleccionados de alquilo opcionalmente sustituido, alquileo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido y cicloalquilo opcionalmente sustituido, o en la que B y B' se toman conjuntamente con cualquier átomo intermedio para formar un grupo seleccionado de cicloalquilo opcionalmente sustituido;

L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> y L<sub>3</sub> para cada aparición están seleccionados independientemente de un grupo de alargamiento quiral o aquiral representado por:

- [S<sub>1</sub>]<sub>c</sub>-[Q<sub>1</sub>-[S<sub>2</sub>]<sub>d</sub>]<sub>d'</sub>-[Q<sub>2</sub>-[S<sub>3</sub>]<sub>e</sub>]<sub>e'</sub>-[Q<sub>3</sub>-[S<sub>4</sub>]<sub>f</sub>]<sub>f'</sub>-S<sub>5</sub>-P en la que:

(a) Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub> y Q<sub>3</sub> para cada aparición están seleccionados independientemente de un grupo divalente seleccionado de arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido y opcionalmente heterocicloalquilo opcionalmente sustituido;

en la que los sustituyentes están seleccionados independientemente de P, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilo, perfluoroalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de cadena lineal y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ramificado,

en la que dicho alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de cadena lineal y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ramificado están mono-sustituidos con un grupo seleccionado de halógeno y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, o

en las que dicho alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de cadena lineal y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ramificado están poli-sustituidos con al menos dos grupos independientemente seleccionados de halógeno;

(b) c, d, e y f se eligen cada uno independientemente de un número entero de 1 a 10; y cada S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub> y S<sub>5</sub> se eligen independientemente para cada aparición de una unidad de espaciador seleccionada de:

(i) alquileo sustituido o sin sustituir;

(ii) -N(Z)-, -C(Z)=C(Z)- y un enlace sencillo, en las que Z para cada aparición está seleccionado independientemente de hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; y

(iii) -O-, -C(=O)-, -C≡C- y -N=N-, -S-;

a condición de que cuando dos unidades de espaciador que comprenden heteroátomos se enlacen juntas, las unidades de espaciador se enlacen de manera que los heteroátomos de la primera unidad de espaciador no estén directamente enlazados con los heteroátomos de la segunda unidad de espaciador, y

a condición de que cuando S<sub>1</sub> y S<sub>5</sub> se enlacen con la fórmula I y P, respectivamente, se enlacen de manera que dos heteroátomos no estén directamente enlazados entre sí;

(c) P para cada aparición está seleccionado independientemente de hidroxilo, amino, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, siloxi, (tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi, isocianato, acrililoxi, metacrililoxi, epoxi, ácido carboxílico, éster carboxílico, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carboniloxi, hidrógeno, arilo, hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, etileno, acrililo, acrililoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), oxetanilo, glicidilo, éter vinílico, derivados de siloxano y grupos monovalentes o divalentes quirales o no quirales sustituidos o sin sustituir elegidos de radicales esteroides, en la que cada uno sustituyente se eligen independientemente de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, amino, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>.

Más específicamente, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden cada uno seleccionarse independientemente de metilo, etilo, propilo y butilo; R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> para cada aparición pueden seleccionarse independientemente de metilo, etilo, bromo, cloro, flúor, yodo, metoxi, etoxi y CF<sub>3</sub>; B y B' están seleccionados cada uno independientemente de fenilo sustituido con uno o más grupos independientemente seleccionados de arilo, heteroarilo, heterocicloalquilo, alquilo, alqueno, alquino, alcoxi, halógeno, amino, alquilcarbonilo, carboxi y alcocarbonilo; y para L<sub>1</sub>: Q<sub>1</sub> es arilo sin sustituir; e' es 1 o 2; e cada aparición es 1; S<sub>3</sub> para cada aparición es un enlace sencillo; Q<sub>2</sub> para cada aparición está seleccionado independientemente de arilo opcionalmente sustituido; f' es 1; f es 1; S<sub>4</sub> es un enlace sencillo; y Q<sub>3</sub> es cicloalquilo opcionalmente sustituido; S<sub>5</sub> es -(CH<sub>2</sub>)<sub>g</sub>- en la que g es un número entero de 1 a 20; y P es hidrógeno.

Normalmente, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son metilo; R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> para cada aparición están seleccionados independientemente de metilo, bromo, cloro, flúor, metoxi y CF<sub>3</sub>; B y B' están seleccionados cada uno independientemente de fenilo sustituido con un grupo seleccionado de alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, flúor, CF<sub>3</sub>, piperidinilo y morfolino; y para L<sub>1</sub>: Q<sub>1</sub> es fenilo sin sustituir; Q<sub>2</sub> para cada aparición es sin fenilo sin sustituir; Q<sub>3</sub> es ciclohexilo sin sustituir; y g es 5.

En los compuestos de la presente invención, L<sub>1</sub> puede seleccionarse de:

4-[4-(4-butyl-ciclohexil)-fenil]-ciclohexiloxi;  
 4"-butil-[1,1',4',1"]terciclohexan-4-iloxi;  
 4-[4-(4-butyl-fenil)-ciclohexiloxycarbonil]-fenoxi;  
 4'-(4-butyl-benzoiloxi)-bifenil-4-carboniloxi;  
 4-(4-pentil-fenilazo)-fenilcarbamoilo;  
 4-(4-dimetilamino-fenilazo)-fenilcarbamoilo;  
 4-[5-(4-propil-benzoiloxi)-pirimidin-2-il]-fenilo;  
 4-[2-(4'-metil-bifenil-4-carboniloxi)-1,2-difenil-etoxicarbonil]-fenilo;  
 4-(1,2-difenil-2-(3-[4-(4-propil-benzoiloxi)-fenil]-acrililoxi)-etoxicarbonil)-fenilo;  
 4-[4-(4-{4-[3-(6-{4-[4-(4-nonil-benzoiloxi)-fenoxycarbonil]-fenoxi}-hexiloxycarbonil)propioniloxi]-benzoiloxi}-benzoiloxi)-fenil]-piperazin-1-ilo;  
 4-[4-(4-{4-[4-(4-nonil-benzoiloxi)-benzoiloxi]-benzoiloxi}-benzoiloxi)-fenil]-piperazin-1-ilo;  
 4-(4'-propil-bifenil-4-iletinil)-fenilo;  
 4-(4-fluoro-fenoxycarboniloxi)-piperidin-1-ilo;  
 2-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxi]-indan-5-ilo;  
 4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-piperidin-1-ilo;  
 4-(bifenil-4-carboniloxi)-piperidin-1-ilo;  
 4-(naftaleno-2-carboniloxi)-piperidin-1-ilo;  
 4-(4-fenilcarbamoil-fenilcarbamoil)-piperidin-1-ilo;  
 4-(4-(4-fenilpiperidin-1-il)-benzoiloxi)-piperidin-1-ilo;  
 4-butyl-[1,1',4',1"]terfenil-4-ilo;  
 4-(4-pentadecafluoroheptiloxi-fenilcarbamoil)-benciloxi;  
 4-(3-piperidin-4-il-propil)-piperidin-1-ilo;  
 4-(4-{4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-benzoiloxi}-fenoxycarbonil)fenoximetilo;  
 4-[4-(4-ciclohexil-fenilcarbamoil)-benciloxi]-piperidin-1-ilo;  
 4-[4-(4-ciclohexil-fenilcarbamoil)-benzoiloxi]-piperidin-1-ilo;  
 N-{4-[(4-pentil-bencilidene)-amino]-fenil}-acetamidilo;  
 4-(3-piperidin-4-il-propil)-piperidin-1-ilo;  
 4-(4-hexiloxi-benzoiloxi)-piperidin-1-ilo;  
 4-(4'-hexiloxi-bifenil-4-carboniloxi)-piperidin-1-ilo;  
 4-(4-butyl-fenilcarbamoil)-piperidin-1-ilo;  
 4-[4-[4-[4-piperidinil-4-oxi]-fenil]fenoxi]piperidin-4-ilo;  
 4-(4-(9-(4-butylfenil)-2,4,8,10-tetraoxaesp[iro[5.5]undec-3-il]fenil)piperazin-1-ilo);  
 4-(6-(4-butylfenil)carboniloxi-(4,8-dioxabicyclo[3.3.0]oct-2-il)oxycarbonil)fenilo;  
 1-(4-[5-(4-butyl-fenil)-[1,3]dioxan-2-il]-fenil)-4-metil-piperazin-1-ilo;  
 4-(7-(4-propilfenilcarboniloxi)bicyclo[3.3.0]oct-2-il)oxycarbonil)fenilo;



- 4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi;  
 (4-trans-(4-pentilciclohexil)benzamido)fenilo;  
 (4-(4-trans-(4-pentilciclohexil)fenoxi)carbonil)fenilo;  
 4-(4-(4-trans-(4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenilo;  
 4-((trans-(4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-il)oxi)carbonil)fenilo;  
 4-(4-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenilo;  
 4-((4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carbonil)oxi)benzamido;  
 4-(4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carbonil)piperazin-1-ilo;  
 4-(4-(4-trans-(4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)-2-(trifluorometil)fenilo;  
 2-metil-4-trans-(4-((4'-trans-(4-pentilciclohexil)bifenil-4-iloxi)carbonil)ciclohexanocarboxamido)fenilo;  
 4'-(4'-pentilbi(ciclohexano-4-)carboniloxi)bifenilcarboniloxi;  
 4-(((3S,8S,9S,10R,13R,14S,17R)-10,13-dimetil-17-((R)-6-metilheptan-2-il)-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxi)carbonil)piperazin-1-ilo; y  
 4-((S)-2-metilbutoxi)fenil)-10-(4-(((3R,3aS,6S,6aS)-6-(4'-trans-(4-pentilciclohexil)bifenilcarboniloxi)hexahidrofuro[3,2-b]furano-3-iloxi)carbonil)fenilo.

Más específicamente, los compuestos descritos en el presente documento pueden elegirse de:

- 3,3-Bis(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)benzamido)fenil]-13,13-dimetil-12-bromo-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3,3-Bis(4-metoxifenil)-10-[4-((4-(trans-4-pentilciclohexil)fenoxi)carbonil)fenil]-6,13,13-trimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-(4-Fluorofenil)-3-(4-piperidinofenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-11,13,13-trimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3,3-Bis(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)benzamido)fenil]-5,7-difluoro-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-(4-Metoxifenil)-3-(4-piperidinofenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-5,7-difluoro-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-(4-Metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-5,7-difluoro-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-(4-Fluorofenil)-3-(4-piperidinofenil)-10-[4-((4-(trans-4-pentilciclohexil)fenoxi)carbonil)fenil]-12-bromo-5,7-difluoro-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-Fenil-3-(4-piperidinofenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-12-bromo-5,7-difluoro-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-Fenil-3-(4-piperidinofenil)-10-[4-((4-(trans-4-pentilciclohexil)fenoxi)carbonil)fenil]-12-bromo-5,7-difluoro-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-(4-Fluorofenil)-3-(4-piperidinofenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-12-bromo-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3,3-Bis(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-12-bromo-6,7-dimetoxi-11,13,13-trimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3,3-Bis(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-12-bromo-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3,3-Bis(4-metoxifenil)-10,12-bis[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3,3-Bis(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-5,7-difluoro-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3,3-Bis(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3,3-Bis(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-5,7-difluoro-12-bromo-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;

- 3-(4-Fluorofenil)-3-(4-morfolinofenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-13-metil-13-butil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 5 3-(4-Fluorofenil)-3-(4-morfolinofenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-5,7-difluoro-12-bromo-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-Fenil-3-(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 10 3-Fenil-3-(4-morfolinofenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3,3-Bis(4-fluorofenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-12-bromo-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 15 3,3-Bis(4-fluorofenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 20 3-(4-Metoxifenil)-3-(4-butoxifenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-(4-Fluorofenil)-13,13-dimetil-3-(4-morfolinofenil)-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-6-(trifluorometil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 25 3-(4-Butoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-13,13-dimetil-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-6-(trifluorometil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-(4-(4-(4-Metoxifenil)piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-3-fenil-6-(trifluorometil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 30 3-(4-Butoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-13,13-dimetil-10-(4-(((trans,trans-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexan)]-4-il)oxi)carbonil)fenil)-6-(trifluorometil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 35 3-(4-Fluorofenil)-13,13-dimetil-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-3-(4-butoxifenil)-6-(trifluorometil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-(4-Metoxifenil)-13,13-dimetil-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-3-(4-(trifluorometoxi)fenil)-6-(trifluorometil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 40 3,3-Bis(4-hidroxifenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 12-Bromo-3-(4-butoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-13,13-dimetil-10-(4-((4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carbonil)oxi)benzamido)-6-(trifluorometil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 45 3-(4-Butoxifenil)-5,7-dicloro-11-metoxi-3-(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-(4-Butoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-13,13-dimetil-10-(4-((4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carbonil)oxi)benzamido)-6-(trifluorometil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 50 5,7-Dicloro-3,3-bis(4-hidroxifenil)-11-metoxi-13,13-dimetil-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 55 6,8-Dicloro-3,3-bis(4-hidroxifenil)-11-metoxi-13,13-dimetil-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-(4-Butoxifenil)-5,8-difluoro-3-(4-fluorofenil)-13,13-dimetil-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 60 3-(4-Butoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-13,13-dimetil-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carbonil)piperazin-1-il)-6-(trifluorometil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-(4-Morfolinofenil)-3-(4-metoxifenil)-10,7-bis[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-5-fluoro-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 65

- 3-(4-Morfolinofenil)-3-(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)-2-(trifluorometil)fenil]-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 5 3,3-Bis(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)-2-(trifluorometil)fenil]-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-(4-Morfolinofenil)-3-(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)-2-(trifluorometil)fenil]-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 10 3,3-Bis(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-10-(2-metil-4-(trans-4-((4'-((trans-4-pentilciclohexil)bifenil-4-iloxi)carbonil)ciclohexanocarboxamido)fenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 15 3-(4-(4-(4-Butilfenil)piperazin-1-il)fenil)-3-(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)bifenil-4-ilcarboxamido)-2-(trifluorometil)fenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-(4-(4-(4-Butilfenil)piperazin-1-il)fenil)-3-(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-10-(2-metil-4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)bifenil-4-ilcarboxamido)fenil)-7-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)benzamido)fenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 20 3-(4-Metoxifenil)-13,13-dimetil-7,10-bis(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)bifenil-4-ilcarboxamido)fenil)-3-fenil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 25 3-p-Tolil-3-(4-metoxifenil)-6-metoxi-13,13-dimetil-7-(4'-(trans,trans-4'-pentilbi(ciclohexano-4-carboniloxi)bifenilcarboniloxi)-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)bifenil-4-ilcarboxamido)fenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 30 10-(4-(((3S,8S,9S,10R,13R,14S,17R)-10,13-Dimetil-17-((R)-6-metilheptan-2-il)-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxi)carbonil)piperazin-1-il)-3-(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-3-(4-morfolinofenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 6-Metoxi-3-(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-3-(4-((S)-2-metilbutoxi)fenil)-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)bifenil-4-ilcarboxamido)fenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 35 6-Metoxi-3-(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-3-(4-((S)-2-metilbutoxi)fenil)-7-(4'-(trans,trans-4'-pentilbi(ciclohexano-4-carboniloxi)bifenilcarboniloxi)-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)bifenil-4-ilcarboxamido)fenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano; y
- 40 6-Metoxi-3-(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-3-(4-((S)-2-metilbutoxi)fenil)-10-(4-(((3R,3aS,6S,6aS)-6-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)bifenilcarboniloxi)hexahidrofuro[3,2-b]furano-3-iloxi)carbonil)fenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

En todos los ejemplos anteriores, los compuestos descritos puede ser útiles solos, como mezclas, o en combinación con otros compuestos, composiciones y/o materiales.

- 45 Métodos para obtener los novedosos compuestos descritos en el presente documento serán evidentes para aquellos expertos habituales en la materia, describiéndose procedimientos adecuados, por ejemplo, en los esquemas de reacción y los ejemplos a continuación, y en las referencias citadas en el presente documento.

- 50 En los esquemas y ejemplos a continuación, las siguientes abreviaturas tienen los siguientes significados. Si no se define una abreviatura, tiene su significado generalmente aceptado.

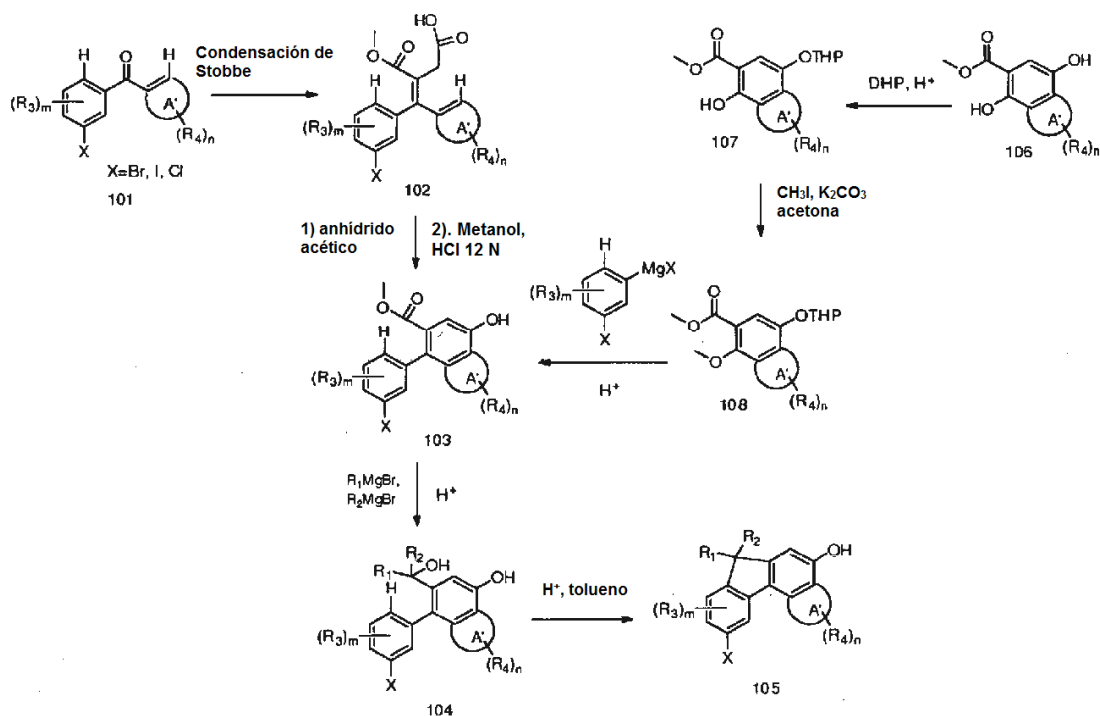
BINAP	= 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo
Bi(OTf) <sub>3</sub>	= triflato de bismuto
CuI	= yoduro de cobre
DHP	= 3,4-dihidro-2H-pirano
DCC	= diciclohexilcarbodiimida
DCM	= diclorometano
DBSA	= ácido dodecilbencenosulfónico
DIBAL	= hidruro de diisobutilaluminio
DMAP	= 4-dimetilaminopiridina
DME	= éter dimetílico
DMF	= N,N-dimetilformamida
DMSO	= sulfóxido de dimetilo
Dppf	= 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno
EtMgBr	= bromuro de etilmagnesio
Et <sub>2</sub> O	= éter dietílico

g	= gramo
h	= hora
HPLC	= cromatografía de líquidos de alto rendimiento
(iPr) <sub>2</sub> NH	= diisopropilamina
HOAc	= ácido acético
LDA	= diisopropilamida de litio
KMnO <sub>4</sub>	= permanganato de potasio
M	= molar (molaridad)
mCPBA	= ácido meta-cloroperoxibenzoico
MeLi	= metil-litio
mg	= miligramo
min	= minutos
ml	= mililitro
mmol	= milimoles
mM	= milimolar
NatOBu	= terc-butóxido de sodio
N	= normal (normalidad)
ng	= nanogramo
nm	= nanómetro
nM	= nanomolar
NMP	= N-metilpirrolidona
RMN	= resonancia magnética nuclear
Pd(OAc) <sub>2</sub>	= acetato de paladio
Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	= tris(dibencilidenacetona)dipaladio (0)
PPh <sub>3</sub>	= trifenilfosfina
PPTS	= <i>p</i> -toluenosulfonato de piridina
pTSA	= ácido <i>p</i> -toluenosulfónico
PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	= cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II)
PBS	= solución salina tamponada con fosfato
TBAF	= fluoruro de tetra- <i>n</i> -butilamonio
THF	= tetrahidrofurano
CCF	= cromatografía en capa fina
t-BuOH	= t-butanol
(Tf) <sub>2</sub> O	= anhídrido del ácido trifluorometanosulfónico
μl	= microlitro
μM	= micromolar
Zn(OAc) <sub>2</sub>	= acetato de cinc
Zn(CN) <sub>2</sub>	= cianuro de cinc

Como se trata en los esquemas brevemente explicados adicionalmente más adelante, el compuesto **105** representa un producto intermedio que pueden servir de base para preparar los colorantes fotocromicos-dicroicos descritos en el presente documento. Por ejemplo, pueden prepararse como se muestra en el Esquema **1**, **2**, **3**, **4** y **5**. Una vez preparado, la funcionalidad hidroxil del compuesto **105** puede usarse para la formación de pirano como se observa en el Esquema **6**. El halógeno de **105** puede tanto convertirse en un grupo de alargamiento mediante reacción de Suzuki como convertirse en el otro grupo funcional **Q** como se ilustra en el Esquema **6**. Las químicas que pueden usarse para la conversión de grupos funcionales pueden observarse en el Esquema **7**, **8** y **9**. El nuevo grupo funcional **Q** puede tanto ser un grupo de alargamiento como convertirse en un grupo de alargamiento.

En todos los esquemas, X puede seleccionarse de halógeno, por ejemplo, F, Br, Cl y I. Cada m y n es un número entero elegido de 0 al número total de posiciones disponibles. Del Esquema **1** al Esquema **9**, R<sub>3</sub> para cada aparición puede seleccionarse independientemente de hidrógeno, halógeno y grupos quirales o aquirales opcionalmente sustituidos seleccionados de alquilo, perfluoroalquilo, alqueno, alquino, cicloalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxi, perfluoroalcoxi, heteroalquilo, heterocicloalquilo, alquiltiol, ariltiol, amino, aminocarbonilo, ariloxycarbonilo, alquiloalcoxi, aminocarbonilo, alcoxycarbonilamino, ariloxycarbonilamino, cicloalcoxycarbonilamino, heterocicloalquiloalcoxi, aminocarbonilamino y heteroariloxycarbonilamino. R<sub>4</sub> está seleccionado de R<sub>3</sub>.

Esquema 1



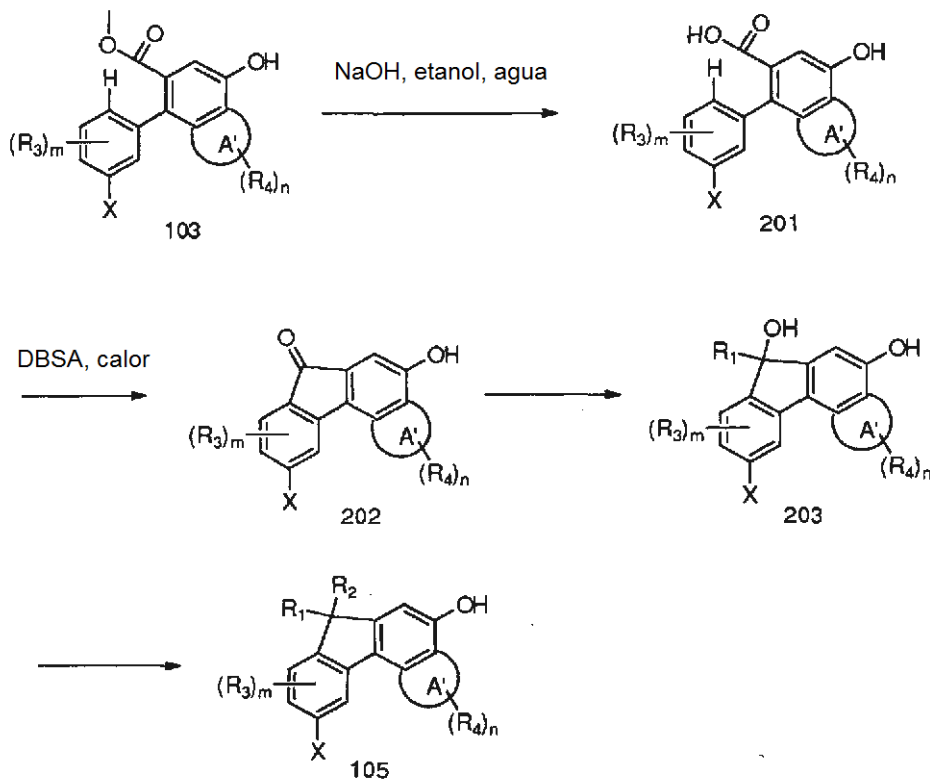
El Esquema 1 muestra una forma de preparación del compuesto **105**. R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden seleccionarse de grupos quirales o aquirales opcionalmente sustituidos tales como heteroalquilo, alquilo, perfluoroalquilo, alqueno, alquino, arilo, heteroarilo, cicloalquilo y heterocicloalquilo.

La arilcetona **101** puede tanto comprarse como prepararse por métodos de Friedel-Crafts o métodos de Grignard o de Cuperate conocidos en la técnica. Por ejemplo, véase la publicación Friedel-Crafts and Related Reactions, George A. Olah, Interscience Publishers, 1964, Vol. 3, Capítulo XXXI (Aromatic Ketone Synthesis); "Regioselective Friedel-Crafts Acylation of 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline and Related Nitrogen Heterocycles: Effect on NH Protective Groups and Ring Size" por Ishihara, Yugi et al, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, páginas 3401 a 3406, 1992; "Addition of Grignard Reagents to Aryl Acid Chlorides: An efficient synthesis of aryl ketones" por Wang, Xiao-jun et al, Organic Letters, Vol. 7, No. 25, 5593-5595, 2005, y referencias citadas en su interior. Una reacción de Stobbe de la arilcetona **101** con succinato de dimetilo en presencia de t-butoxido de potasio proporciona el producto condensado del compuesto **102**, que se somete a reacción de cierre de anillo en anhídrido acético seguido de metanólisis para formar el producto del compuesto **103**.

El compuesto **103** también puede prepararse a partir de una reacción de sustitución aromática nucleófila mediada por éster a partir del compuesto **106** por métodos conocidos para aquellos expertos en la materia, por ejemplo, como se ha descrito adicionalmente en Synthesis, enero de 1995, páginas 41-43; The Journal of Chemistry Society Perkin Transaction 1, 1995, páginas 235-241 y la patente de EE.UU. N° 7.557.208 B2.

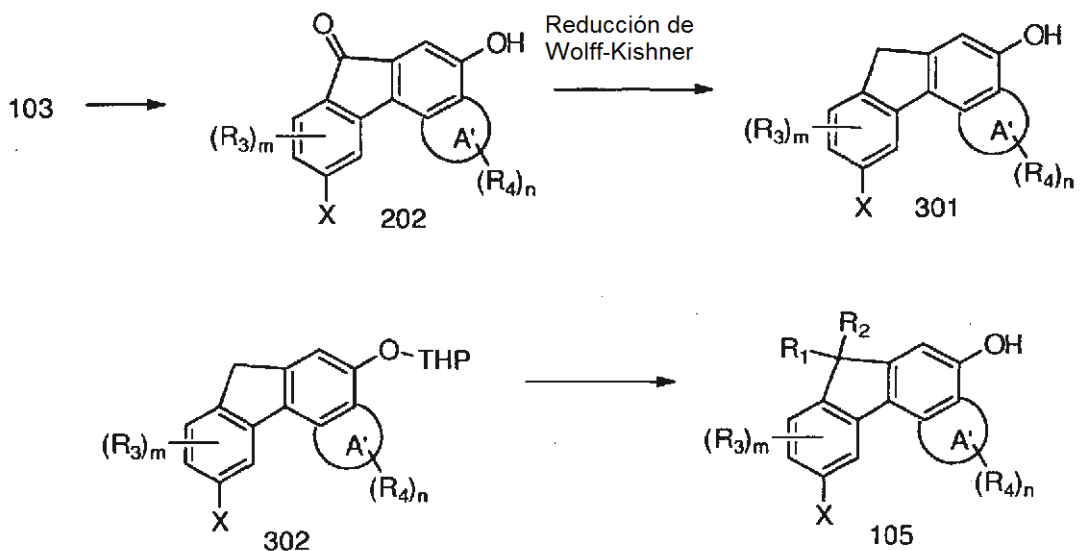
Una vez preparado, el compuesto **103** puede convertirse adicionalmente en el producto condensado con indeno del compuesto **105** con diversas sustituciones sobre el carbono del puente mediante diversas reacciones multietapa que pueden encontrarse en las patentes de EE.UU. N° 5.645.767; 5.869.658; 5.698.141; 5.723.072; 5.961.892; 6.113.814; 5.955.520; 6.555.028; 6.296.785; 6.555.028; 6.683.709; 6.660.727; 6.736.998; 7.008.568; 7.166.357; 7.262.295; 7.320.826 y 7.557.208. Lo que se muestra en el Esquema 1 ilustra que el compuesto **103** reacciona con reactivo de Grignard, seguido de una reacción de cierre de anillo proporcionando el compuesto **105**.

Esquema 2

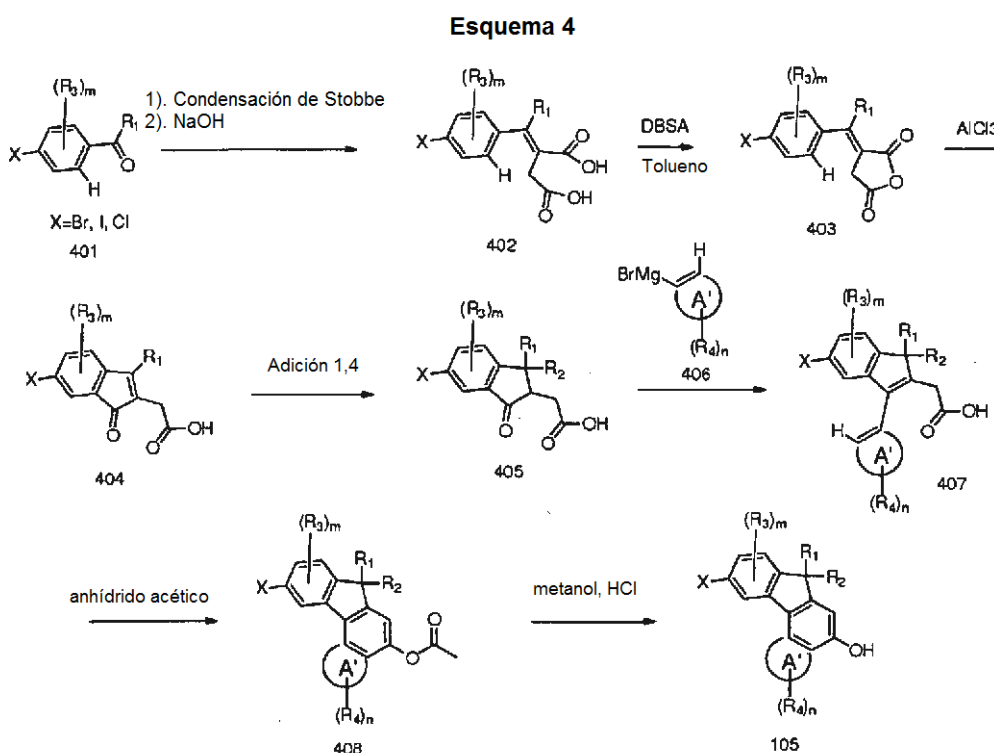


El Esquema 2 ilustra una segunda forma de convertir el compuesto 103 en el compuesto 105. Después de la hidrólisis del compuesto 103, seguido de una reacción de cierre del anillo, se obtuvo el compuesto 202. El carbonilo del compuesto 202 puede reaccionar con un nucleófilo, como reactivo de Grignard, reactivo de organolitio, o perfluoroalquiltrimetilsilano para formar el compuesto 203. R<sub>1</sub> puede seleccionarse de grupos quirales o aquirales opcionalmente sustituidos tales como heteroalquilo, alquilo, perfluoroalquilo, alquenoilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo y heterocicloalquilo. El grupo hidroxilo del compuesto 203 puede convertirse fácilmente en R<sub>2</sub>, que puede seleccionarse de halógeno y grupos quirales o aquirales opcionalmente sustituidos tales como alcoxi, silanoxi, heteroariloxi y ariloxi.

Esquema 3

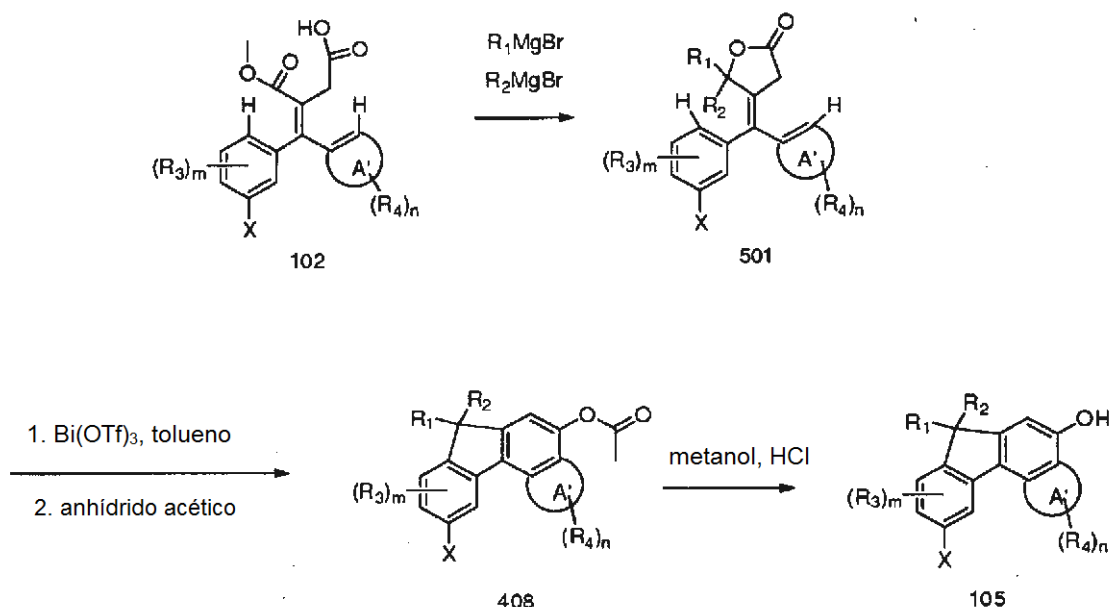


- El Esquema 3 ilustra una tercera forma de convertir el compuesto **103** en el compuesto **105**. El compuesto **202** del Esquema 2 puede reducirse a **301** usando una reducción de Wolff-Kishner o su versión modificada. Pueden encontrarse ejemplos en "Practical procedures for the preparation of N-tert-butyltrimethylsilylhydrozones and their use in modified Wolff-Kishner reductions and in the synthesis of vinyl halides and gem-dihalides" por Furrow, M.E., et al, J Am Chem Soc: 126(17): 5436-45, May 5 2004, y referencias en su interior. Después de la protección de hidroxilo, el compuesto **302** tiene un gem-carbono muy nucleófilo una vez se desprotona por base como LDA o reactivo de Grignard de metilo. Para aquellos expertos en la materia, el compuesto desprotonado **302** puede convertirse en R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> haciéndolo reaccionar con electrófilos tales como haluros de alquilo, dióxido de carbono, cloruros de ácido, nitrilos y derivados de cloroformiato. Como resultado, el compuesto **105** puede prepararse con R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> seleccionados de hidrógeno, grupos quirales o aquirales opcionalmente sustituidos seleccionados de heteroalquilo, alquilo, cicloalquilo, carboxi, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo, arilcarbonilo, ariloxicarbonilo, o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden tomarse conjuntamente con cualquier átomo intermedio para formar un grupo seleccionado de oxo, cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido.
- Los Esquemas 4 y 5 resumen dos métodos novedosos de preparación del compuesto **105**, que no se cree que se hayan descrito previamente.



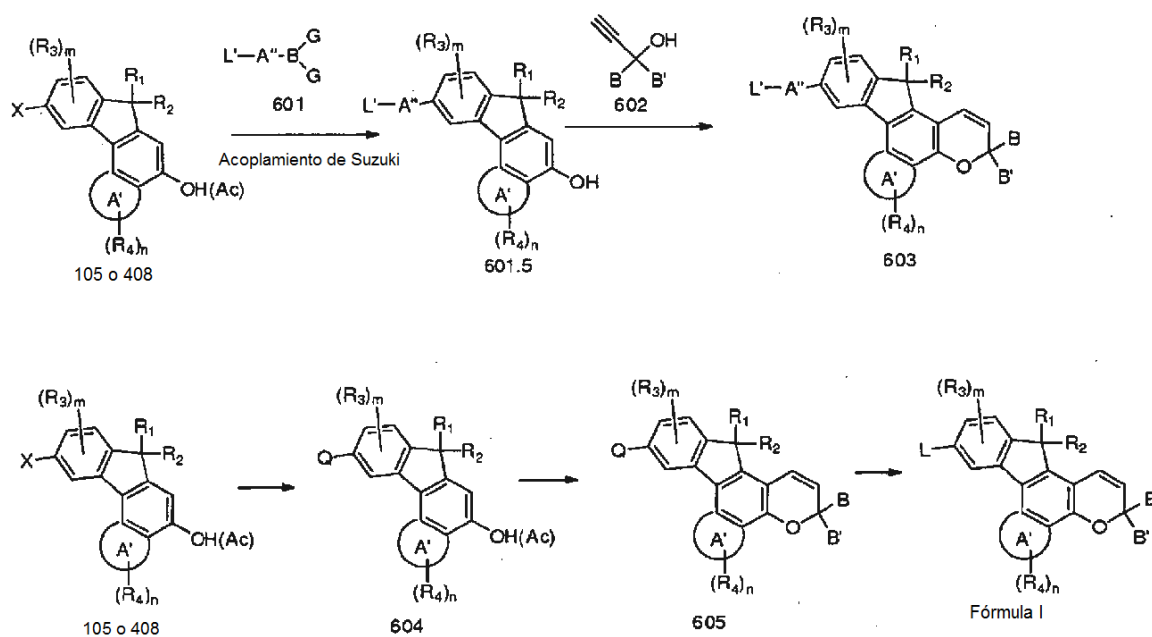
- El Esquema 4 empieza a partir de la arilcetona **401**. R<sub>1</sub> puede seleccionarse de hidrógeno, grupos quirales o aquirales opcionalmente sustituidos tales como heteroalquilo, alquilo, perfluoroalquilo, alquenoilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo y heterocicloalquilo.
- Después de una reacción de Stobbe con succinato de dimetilo, el compuesto **402** se convierte en un anhídrido **403**. Este anhídrido puede transformarse en un ácido de indenona **404** con el uso de cloruro de aluminio. Puede hacerse una reacción de adición 1,4 con el uso de nucleófilos como reactivo organometálico, amina, alcohol y tiol. La reacción proporciona el ácido de indano **405**. R<sub>2</sub> puede seleccionarse de hidrógeno, grupos quirales o aquirales opcionalmente sustituidos tales como heteroalquilo, alquilo, alquenoilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, amino, alcoxi y tiol. El compuesto **405** puede reaccionar con un reactivo de Grignard **406** para formar el compuesto **407** después del procesamiento con ácido. El compuesto **407** se somete a reacción de cierre del anillo en anhídrido acético, seguido de metanólisis para formar el producto **408**, que puede tanto usarse directamente en el Esquema 6 como convertirse en el compuesto **105** mediante hidrólisis.

## Esquema 5



El Esquema 5 empieza a partir del producto de Stobbe **102**, que reacciona con reactivos de Grignard proporcionando el compuesto **501**.  $R_1$  y  $R_2$  pueden seleccionarse de grupos quirales o aquirales opcionalmente sustituidos tales como heteroalquilo, alquilo, perfluoroalquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo y heterocicloalquilo. Después de tratar con triflato de bismuto en tolueno y luego anhídrido acético, se producen dos reacciones de cierre de anillo en el mismo recipiente secuencialmente. La eficaz reacción produce el compuesto **408**, que puede convertirse en el compuesto **105**.

## Esquema 6



El Esquema 6 ilustra métodos de convertir los compuestos **105** y **408** en colorantes fotocromicos-dicroicos. Cuando se aplica la reacción de Suzuki, se añade el grupo de alargamiento con el uso de un derivado borónico **601**, cuya síntesis puede encontrarse en "Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkoxydiboron with Haloarenes: A Direct Procedure for Arylboronic Esters, J. Org. Chem. 60, página 7508-7519, 1995" por Miyaura, Norio et al. y



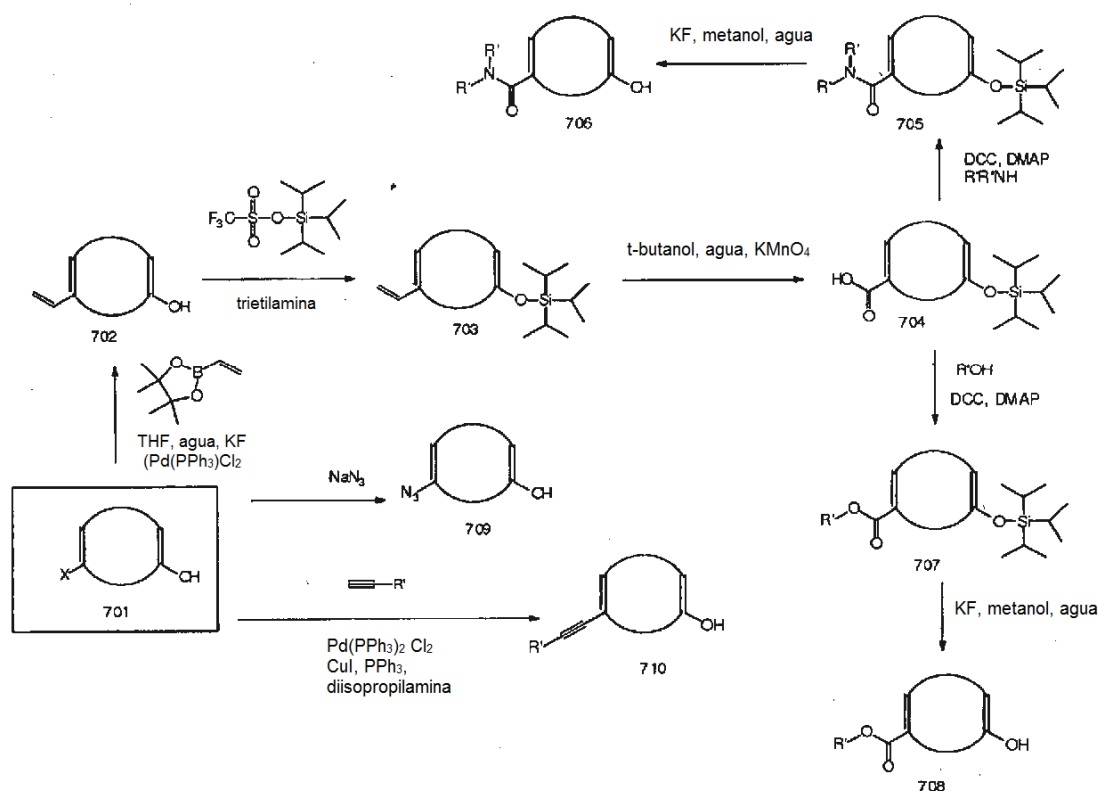
referencias en su interior. El anillo de pirano del compuesto **603** se forma con el acoplamiento con un alcohol de propargilo **602**. El compuesto **603** también puede obtenerse cuando se cambia la secuencia de las dos reacciones. Como se describe en el presente documento, G puede ser -OH o -O-alquilo; A'' puede seleccionarse de arilo, alquenilo, alquinilo y heteroarilo; A' y L' forman juntos el grupo L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> o L<sub>3</sub>; y B y B' pueden seleccionarse cada uno independientemente de L<sub>3</sub>, hidrógeno, halógeno, y grupos quirales o aquirales opcionalmente sustituidos tales como metalocenoilo, alquilo o perfluoroalquilo, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, alcoxi, perfluoroalcoxi, arilo, heteroarilo, heterocicloalquilo y cicloalquilo, o en las que B y B' se toman conjuntamente con cualquier átomo intermedio para formar un grupo tal como cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido.

También mostrado en el Esquema **6** como formas alternativas de incorporar el grupo de alargamiento, el halógeno X puede convertirse en otro grupo funcional Q con formación del compuesto **604**. El compuesto **604** puede reaccionar con un alcohol de propargilo para formar el colorante de pirano **605**, que puede ser un colorante fotocromático-dicroico por sí mismo o puede convertirse en colorante fotocromático-dicroico de **fórmula I**. Estos nuevos grupos funcionales Q pueden incluir:

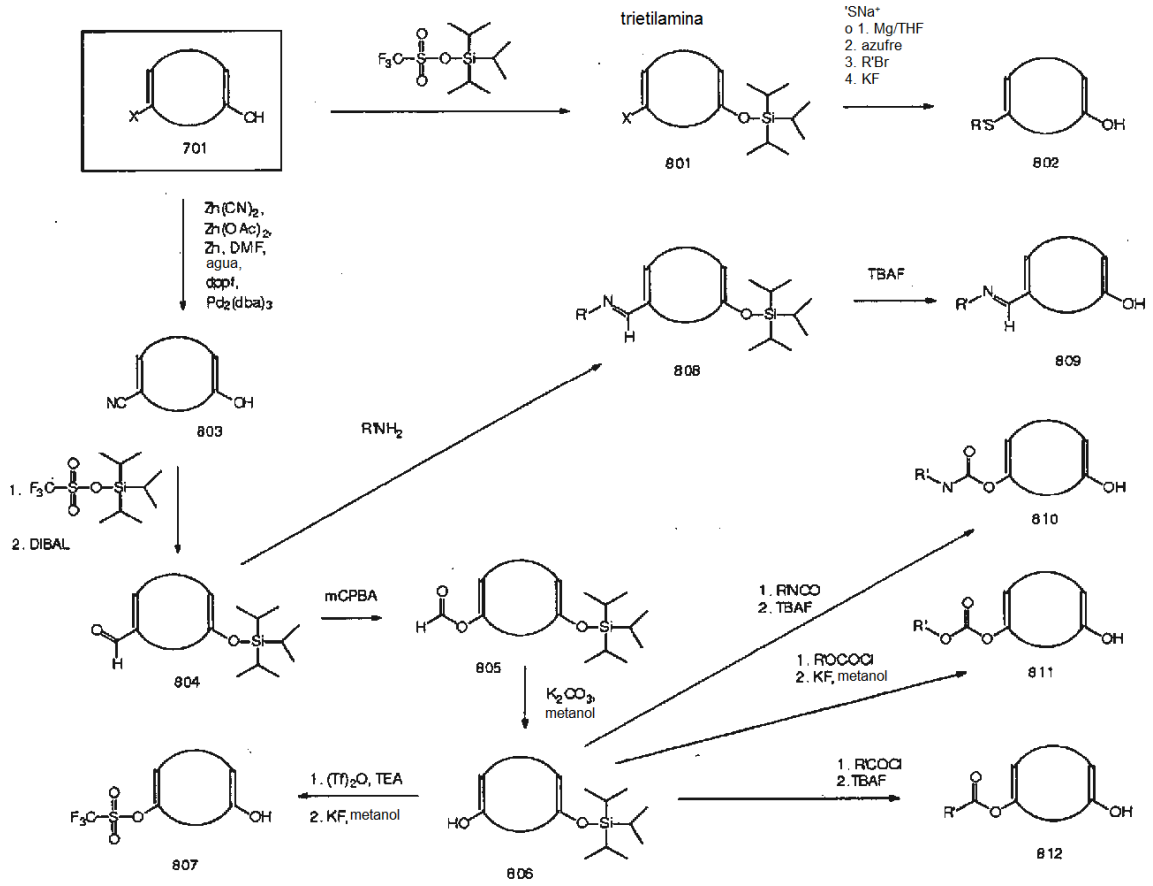
-N<sub>3</sub>, -CN; -COOR', -CCR', -CHCHR', -OCOR', -OCOR', -SR', -OSO<sub>2</sub>R', -OR', -OTf, -CHO, -OCHO, -OCONR', -NR'R', -NR'CONR'R', -NR'COR', -NR'COOR', -CHNR' y -CONR'R', en las que R' puede elegirse independientemente de hidrógeno, L, un grupo alquilo sin sustituir o sustituido que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo arilo sin sustituir o sustituido, un grupo alqueno o alquino sin sustituir o sustituido que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, -CF<sub>3</sub> y un grupo alquilo perfluorado que tiene de 2 a 18 átomos de carbono o dos R' pueden venir junto con -N y formar un heterocicloalquilo tal como piperazinilo.

Los Esquemas **7**, **8** y **9** ilustran detalles de convertir halógeno en otros grupos funcionales que pueden tanto convertirse adicionalmente en grupos de alargamiento como ser grupos de alargamiento ellos mismos. Las químicas se hacen en la etapa de hidroxí a partir del compuesto **105**, que se ejemplifica como el compuesto **701** en los Esquemas **7** y **8**. Cada uno de los productos de hidroxí de los compuestos **702**, **706**, **708**, **709**, **710**, **802**, **803**, **807**, **809**, **810**, **811**, **812**, **901**, **903**, **904** y **906** puede convertirse en compuestos fotocromáticos de pirano usando la química del alcohol de propargilo mostrada en el Esquema **6**.

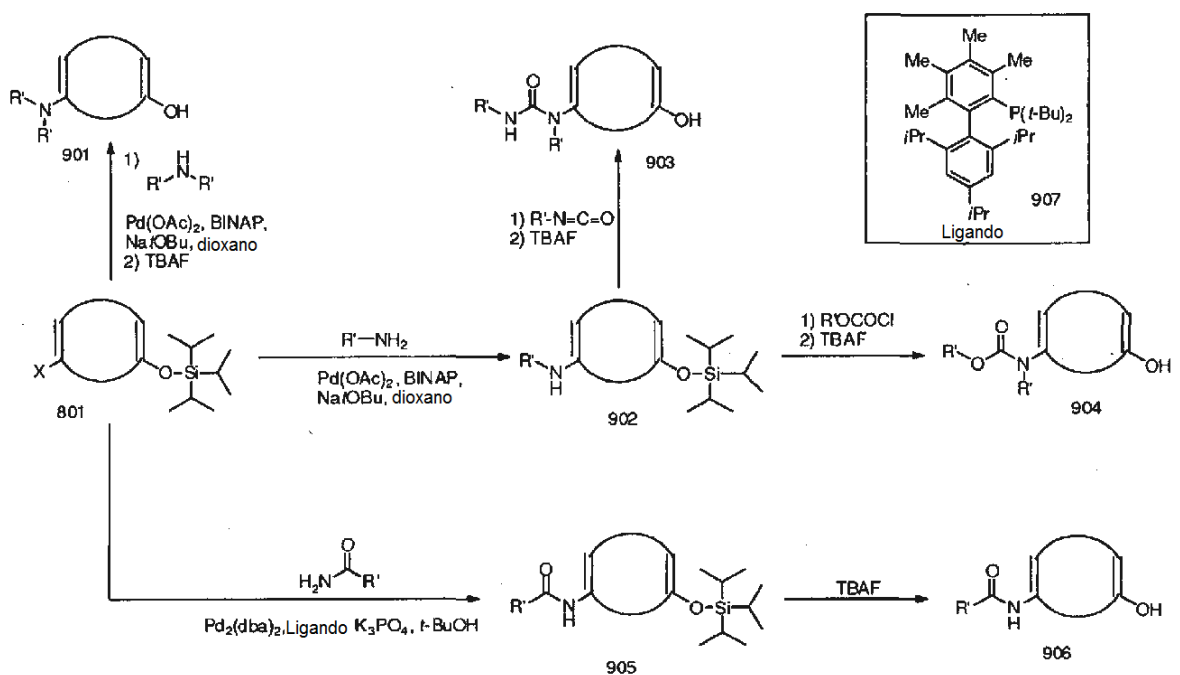
Esquema 7



Esquema 8

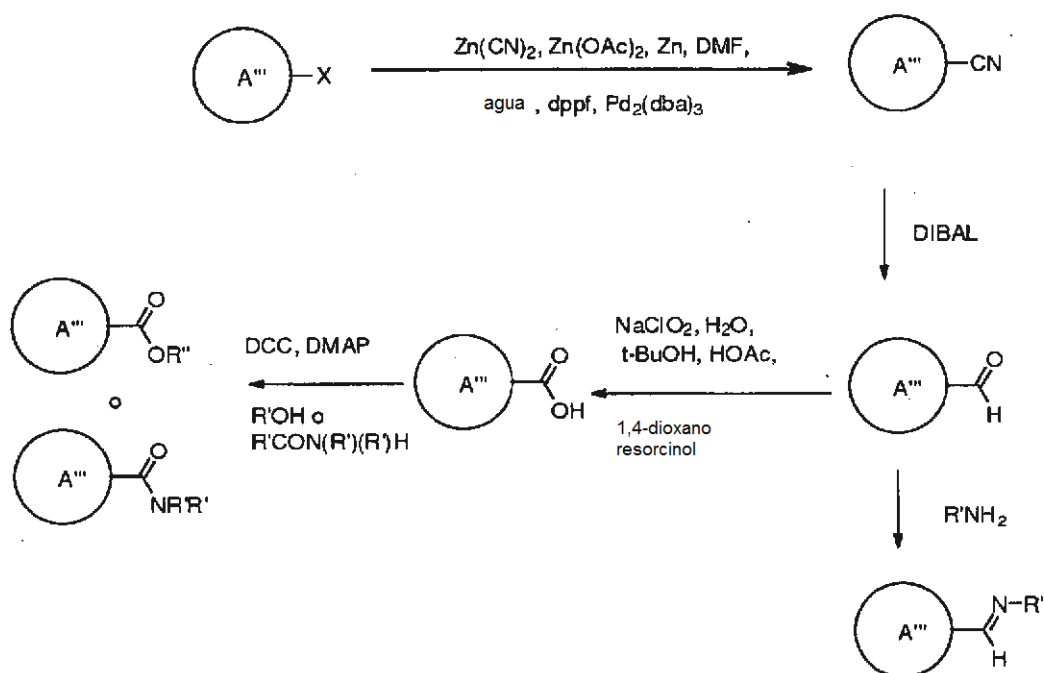


Esquema 9



5 El Esquema 10 muestra químicas que pueden hacerse sobre el colorante fotocromico-dicroico. A''' es una versión simplificada de la fórmula I con uno de R<sub>3</sub> o R<sub>4</sub> seleccionado de halógeno X. X se localiza en una de las posiciones en las que se localizaría R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>. Este esquema complementa lo que puede hacerse a partir del Esquema 1 a 9 para R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> e instala grupos como ciano, aldehído, ácido carboxílico, y grupos quirales o aquirales opcionalmente sustituidos seleccionados de imina, alcoxycarbonilo, aminocarbonilo y ariloxycarbonilo como R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>. Se han descrito métodos de cianación y de oxidación en la publicación de patente de EE.UU. N° 2009/0309076A1.

Esquema 10



10 Los compuestos descritos en el presente documento pueden ser útiles como compuestos fotocromicos térmicamente reversibles y/o composiciones según diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento. Tales compuestos pueden ser útiles en varias aplicaciones para proporcionar propiedades fotocromicas y/o fotocromicas-dicroicas.

15 Las composiciones fotocromicas de la presente invención pueden comprender al menos uno de los compuestos descritos en el presente documento, y opcionalmente al menos otro compuesto fotocromico. La composición fotocromica puede elegirse de varios materiales. Ejemplos de tales materiales pueden seleccionarse de:

- 20 (a) un único compuesto fotocromico;
- (b) una mezcla de compuestos fotocromicos;
- (c) un material que comprende al menos un compuesto fotocromico tal como una resina polimérica o una solución de monómero orgánico;
- (d) un material tal como un monómero o polímero al que está unido químicamente al menos un compuesto fotocromico;
- 25 (e) el material (c) o (d) que comprende además un recubrimiento para prevenir sustancialmente el contacto del al menos un compuesto fotocromico con materiales externos;
- (f) un polímero fotocromico; o
- (g) mezclas de los mismos.

30 La presente invención proporciona además un artículo fotocromico que comprende un material orgánico y un compuesto/composición fotocromica de la presente divulgación conectado a al menos una porción del material huésped orgánico. Como se usa en el presente documento, el término "conectado a" significa en contacto directo con un objeto o contacto indirecto con un objeto mediante una o varias de otras estructuras o materiales, al menos uno de los cuales está en contacto directo con el objeto. Además, el compuesto fotocromico puede conectarse a al menos una porción del huésped por incorporación en el material huésped o por aplicación sobre el material huésped, por ejemplo, como parte de un recubrimiento o capa. Además del compuesto fotocromico, la composición

fotocrómica puede comprender además al menos un aditivo elegido de colorantes, promotores del alineamiento, antioxidantes, aditivos potenciadores de la cinética, fotoiniciadores, iniciadores térmicos, inhibidores de la polimerización, disolventes, fotoestabilizadores, por ejemplo, absorbentes de luz ultravioleta y estabilizadores de aminas impedidas, estabilizadores térmicos, agentes de desmoldeo, agentes de control de la reología, agentes nivelantes, secuestrantes de radicales libres, gelantes y promotores de la adhesión.

Ejemplos de colorantes que pueden estar presentes en el recubrimiento al menos parcial según diversas realizaciones desveladas en el presente documento incluyen colorantes orgánicos que son capaces de conferir un color deseado u otra propiedad óptica al recubrimiento al menos parcial.

Como se usa en el presente documento, el término “promotor del alineamiento” significa un aditivo que puede facilitar al menos una de la tasa y uniformidad del alineamiento de un material al que se añade. Ejemplos de promotores del alineamiento que pueden estar presentes en los recubrimientos al menos parciales según diversas realizaciones desveladas en el presente documento incluyen aquellos descritos en la patente de EE.UU. 6.338.808 y la publicación de patente de EE.UU. N° 2002/0039627.

Los antioxidantes, por ejemplo, antioxidantes polifenólicos, son compuestos orgánicos usados para retardar la oxidación. Ejemplos de antioxidantes se describen en las patentes de EE.UU. N° 4.720.356, 5.391.327 y 5.770.115.

Ejemplos de aditivos potenciadores de la cinética que pueden estar presentes en el recubrimiento al menos parcial según diversas realizaciones desveladas en el presente documento incluyen compuestos que contienen epoxi, polioles orgánicos y/o plastificantes. Ejemplos más específicos de tales aditivos potenciadores de la cinética se desvelan en la patente de EE.UU. 6.433.043 y la publicación de patente de EE.UU. N° 2003/0045612.

Ejemplos de fotoiniciadores que pueden estar presentes en el recubrimiento al menos parcial según diversas realizaciones desveladas en el presente documento incluyen fotoiniciadores tipo escisión y fotoiniciadores tipo abstracción. Ejemplos de fotoiniciadores tipo escisión incluyen acetofenonas,  $\alpha$ -aminoalquilfenonas, éteres de benzoína, benzoiloximas, óxidos de acilfosfina y óxidos de bisacilfosfina, o mezclas de tales iniciadores. Un ejemplo comercial de un fotoiniciador tal es DAROCURE® 4265, que está disponible de Ciba Chemicals, Inc. Ejemplos de fotoiniciadores tipo abstracción incluyen benzofenona, cetona de Michler, tioxantona, antraquinona, canforquinona, fluorona, cetocumarina o mezclas de tales iniciadores.

Otro ejemplo de un fotoiniciador que puede estar presente en según diversas realizaciones desveladas en el presente documento es un fotoiniciador de luz visible. Ejemplos de fotoiniciadores de luz visible adecuados se exponen en la columna 12, línea 11 a la columna 13, línea 21 de la patente de EE.UU. 6.602.603.

Ejemplos de iniciadores térmicos incluyen compuestos de peroxi orgánicos y compuestos de azobis(organonitrilo). Ejemplos específicos de compuestos de peroxi orgánicos que son útiles como iniciadores térmicos incluyen ésteres de peroximonocarbonato, tales como carbonato de terc-butilperoxi-isopropilo; ésteres de peroxidicarbonato, tales como peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo), peroxidicarbonato de di(sec-butilo) y diisopropilperoxidicarbonato; diaciperóxidos, tales como peróxido de 2,4-diclorobenzoílo, peróxido de isobutirilo, peróxido de decanoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de propionilo, peróxido de acetilo, peróxido de benzoílo y peróxido de p-clorobenzoílo; peroxiésteres tales como t-butilperoxi-pivalato, t-butilperoxi-octilato y t-butilperoxi-isobutirato; peróxido de metilacetona y peróxido de sulfonilacetilciclohexano. En una realización, los iniciadores térmicos usados son aquellos que no decoloran el polímero resultante. Ejemplos de compuestos de azobis(organonitrilo) que pueden usarse como iniciadores térmicos incluyen azobis(isobutironitrilo), azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), o una mezcla de los mismos.

Ejemplos de inhibidores de la polimerización incluyen: nitrobenzeno, 1,3,5-trinitrobenzeno, *p*-benzoquinona, cloranilo, DPPH, FeCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, oxígeno, azufre, anilina, fenol, *p*-dihidroxibenceno, 1,2,3-trihidroxibenceno y 2,4,6-trimetilfenol.

Ejemplos de disolventes que pueden estar presentes en las composiciones de LC según diversas realizaciones desveladas en el presente documento incluyen aquellos que disolverán componentes sólidos de las composiciones de LC, que son compatibles con las composiciones de LC y los elementos y sustratos, y/o pueden garantizar la cobertura uniforme de una superficie(s) a la que se aplica la composición de LC. Posibles disolventes incluyen los siguientes: acetato de éter monometílico de propilenglicol y sus derivados (comercializados como los disolventes industriales DOWANOL®), acetona, propionato de amilo, anisol, benceno, acetato de butilo, ciclohexano, éteres dialquílicos de etilenglicol, por ejemplo, éter dimetílico de dietilenglicol y sus derivados (comercializados como los disolventes industriales CELLOSOLVE®), dibenzoato de dietilenglicol, sulfóxido de dimetilo, dimetilformamida, dimetoxibenceno, acetato de etilo, alcohol isopropílico, metilciclohexanona, ciclopentanona, metilacetona, metilisobutilcetona, propionato de metilo, carbonato de propileno, tetrahidrofurano, tolueno, xileno, éter 2-metoxietílico, éter metílico de 3-propilenglicol, y mezclas de los mismos.

Ejemplos de estabilizadores térmicos pueden incluir un compuesto que contiene nitrógeno básico, por ejemplo, biurea, alantoína o una sal metálica de la misma, una hidrazida de ácido carboxílico, por ejemplo, una hidrazida de

ácido carboxílico alifático o aromático, una sal metálica de un ácido carboxílico orgánico, un compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo, una hidrotalcita, una zeolita y un compuesto ácido (por ejemplo, un compuesto de ácido bórico, un compuesto cíclico que contiene nitrógeno que tiene un grupo hidroxilo, un compuesto que contiene grupo carboxilo, un (poli)fenol, hidroxitolueno butilado y un ácido aminocarboxílico), o mezclas de los mismos.

5 Ejemplos de agentes de desmoldeo incluyen ésteres de ácidos y alcoholes alifáticos de cadena larga tales como pentaeritritol, alcoholes de Guerbet, cetonas de cadena larga, siloxanos, polímeros de alfa-olefina, alcanos de cadena larga e hidrocarburos que tienen 15 a 600 átomos de carbono.

10 Los agentes de control de la reología son espesantes que normalmente son polvos que pueden ser inorgánicos, tales como sílice, orgánicos tales como celulosa microcristalina, o materiales poliméricos en partículas. Los gelantes o gelificantes son frecuentemente materiales orgánicos que también pueden afectar la tixotropía del material en el que se añaden. Ejemplos de gelantes o gelificantes adecuados incluyen gomas naturales, almidones, pectinas, agar-agar y gelatinas. Los gelantes o gelificantes pueden basarse frecuentemente en polisacáridos o proteínas.

15 En ciertas realizaciones, pueden usarse uno o más tensioactivos. Los tensioactivos incluyen materiales también conocidos como agentes humectantes, agentes antiespumantes, emulsionantes, agentes dispersantes, agentes nivelantes, etc. Los tensioactivos pueden ser aniónicos, catiónicos y no iónicos, y están disponibles comercialmente muchos tensioactivos de cada tipo. Ejemplos de tensioactivos no iónicos que pueden usarse incluyen alquilfenoles etoxilados, tales como los tensioactivos IGEPAL<sup>®</sup> DM u octilfenoxipolietoxietanol comercializado como TRITON<sup>®</sup> X-100, un diol acetilénico tal como 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol comercializado como SURFYNOL<sup>®</sup> 104, dioles acetilénicos etoxilados, tales como la serie de tensioactivos SURFYNOL<sup>®</sup> 400, fluoro-tensioactivos, tales como la serie de tensioactivos fluoroquímicos FLUORAD<sup>®</sup> y no iónicos tapados tales como los etoxilatos de octilfenol tapados con bencilo comercializados como TRITON<sup>®</sup> CF87, los etoxilatos de alquilo tapados con óxido de propileno, que están disponibles como la serie PLURAFAC<sup>®</sup> RA de tensioactivos, éter octilfenoxihexadeciletoxibencílico, copolímero de dimetilpolisiloxano modificado con poliéter en disolvente comercializado como el aditivo BYK<sup>®</sup>-306 por Byk Chemie y mezclas de tales tensioactivos citados.

30 Secuestrantes de radicales libres incluyen pseudopéptidos sintéticos resistentes a la hidrólisis tales como clorhidrato de carcinina; lipoaminoácidos tales como L-lisina-lauroilmetionina; extractos de planta que contienen multi-enzimas; tocoferol natural y compuestos relacionados, además de compuestos que contienen un hidrógeno activo tal como grupo -OH, -SH o -NRH. Otros ejemplos de secuestrantes de radicales libres se eligen del grupo de aminas estéricamente impedidas (HALS= fotoestabilizador de amina impedida) que, a diferencia de los agentes fotoprotectores habituales, no se basan en la absorción de la luz irradiada o en la extinción de la luz absorbida, sino esencialmente en la capacidad para secuestrar o para sustituir radicales libres e hidroperóxidos formados durante la fotodegradación de materiales y antioxidantes poliméricos.

40 Los promotores de la adhesión incluyen materiales de organosilano promotores de la adhesión tales como materiales de amino-organosilano, agentes de acoplamiento de silano, agentes de acoplamiento de titanato orgánico y agentes de acoplamiento de circonato orgánico descritos en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. 2004/0207809 en los párrafos [0033] a [0042]. Otros ejemplos de promotores de la adhesión incluyen compuestos promotores de la adhesión de circo-aluminato que están comercialmente disponibles de Rhone-Poulenc. La preparación de complejos de aluminio-circonio se describe en las patentes de EE.UU. N<sup>o</sup> 4.539.048 y 4.539.049. Estas patentes describen productos de reacción complejos de circo-aluminato correspondientes a la fórmula empírica:  $(Al)_2(OR_1O)_a(AbBc)_x(OC(R_2)O)_y(ZrAdBe)_z$  en la que X, Y y Z son al menos 1, R<sub>2</sub> es un grupo alquilo, alquenilo, aminoalquilo, carboxialquilo, mercaptoalquilo o epoxialquilo, que tiene de 2 a 17 átomos de carbono, y la relación de X:Z es de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 5:1. Complejos de circo-aluminato adicionales se describen en la patente de EE.UU. N<sup>o</sup> 4.650.526.

50 Ejemplos no limitantes de materiales huésped orgánicos que pueden usarse conjuntamente con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento incluyen materiales de cristal líquido y materiales poliméricos. Los materiales de cristal líquido pueden elegirse de polímeros de cristal líquido, pre-polímeros de cristal líquido y monómeros de cristal líquido. Como se usa en el presente documento, el término "pre-polímero" significa materiales parcialmente polimerizados. Los polímeros de cristal líquido ("LCP") son polímeros capaces de formar regiones de estructura altamente ordenada mientras están en una fase líquida. Como se usa en el presente documento, el término "monómero de cristal líquido" significa un compuesto monomérico que puede mostrar propiedades de cristal líquido en el estado monomérico y/o en el estado polimérico. Es decir, el monómero de cristal líquido puede mostrar propiedades de cristal líquido por sí mismo y/o después de haberse incorporado en un polímero o copolímero para formar un polímero de cristal líquido (LCP). Los LCP pueden mostrar al menos una de 60 una fase nemática, una fase esméctica, una fase nemática quiral (es decir, una fase colestérica), una fase discótica (incluyendo discótica quiral), una fase cúbica discontinua, una fase hexagonal, una fase cúbica bicontinua, una fase laminar, una fase columnar hexagonal inversa, o una fase cúbica inversa. Además, en ciertos LCP de la presente divulgación, los monómeros de LC o residuos de los mismos pueden pasar de una fase a la otra, por ejemplo, en respuesta a energía térmica o radiación actínica.

65

Ejemplos de materiales poliméricos incluyen homopolímeros y copolímeros, preparados a partir de los monómeros y mezclas de monómeros desvelados en la patente de EE.UU. 5.962.617 y en la patente de EE.UU. 5.658.501 de la columna 15, línea 28 a la columna 16, línea 17, un material oligomérico, un material monomérico o una mezcla o combinación de los mismos. Los materiales poliméricos pueden ser materiales poliméricos termoplásticos o termoestables, pueden ser transparentes u ópticamente claros, y pueden tener cualquier índice de refracción requerido. Ejemplos no limitantes de tales monómeros y polímeros desvelados incluyen: monómeros de poliol(alilcarbonato), por ejemplo, carbonatos de alidiglicol tales como bis(alilcarbonato) de dietilenglicol, monómero que se comercializa con el nombre comercial CR-39 por PPG Industries, Inc.; polímeros de poliurea-poliuretano (poliurea-uretano), que se preparan, por ejemplo, mediante la reacción de un prepolímero de poliuretano y un agente de curado de diamina, siendo una composición para un polímero tal comercializada con el nombre comercial TRIVEX por PPG Industries, Inc.; monómero de carbonato terminado en poliol(met)acrilóilo; monómeros de dimetacrilato de dietilenglicol; monómeros de metacrilato de fenol etoxilado; monómeros de diisopropenilbenceno; monómeros de triacrilato de trimetilolpropano etoxilado; monómeros de bismetacrilato de etilenglicol; monómeros de bismetacrilato de poli(etilenglicol); monómeros de acrilato de uretano; poli(dimetacrilato de bisfenol A etoxilado); poli(acetato de vinilo); poli(alcohol vinílico); poli(cloruro de vinilo); poli(cloruro de vinilideno); polietileno; polipropileno; poliuretanos; politiouretanos; policarbonatos termoplásticos, tales como la resina asociada a carbonato derivada de bisfenol A y fosgeno, siendo un material tal comercializado con el nombre comercial LEXAN; poliésteres, tales como el material comercializado con el nombre comercial MYLAR; poli(tereftalato de etileno); polivinilbutiral; poli(metacrilato de metilo), tal como el material comercializado con el nombre comercial PLEXIGLAS, y polímeros preparados haciendo reaccionar isocianatos polifuncionales con politioles o monómeros de poliepisulfuro, tanto homopolimerizados como co- y/o terpolimerizados con politioles, poliisocianatos, poliisotiocianatos y monómeros opcionalmente etilénicamente insaturados o monómeros de vinilo que contienen aromáticos halogenados. También se contemplan copolímeros de tales monómeros y mezclas de los polímeros y copolímeros descritos con otros polímeros, por ejemplo, para formar copolímeros de bloque o productos de red interpenetrante. Los materiales poliméricos también pueden ser materiales auto-ensamblados.

En realizaciones específicas, el polímero puede ser un copolímero de bloque o no de bloque. En ciertas realizaciones, el copolímero de bloque puede comprender bloques duros o bloques blandos. En otras realizaciones, el polímero puede ser un copolímero de no bloque (es decir, un copolímero que no tiene grandes bloques de residuos de monómero específicos), tales como un copolímero al azar, un copolímero alternante, copolímeros periódicos y copolímeros estadísticos. La presente divulgación también pretende cubrir copolímeros de más de dos tipos diferentes de residuos de co-monómeros.

Según una realización no limitante específica, el material huésped orgánico se elige de poliacrilatos, polimetacrilatos, poli(metacrilatos de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)), polioxi(metacrilatos de alquileo), poli(metacrilatos de fenol alcoxilados), acetato de celulosa, triacetato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(vinilpirrolidona), poli((met)acrilamida), poli(dimetilacrilamida), poli(hidroxi metacrilato de etilo), poli(ácido (met)acrílico), policarbonatos termoplásticos, poliésteres, poliuretanos, politiouretanos, poli(tereftalato de etileno), poliestireno, poli(alfa-metilestireno), copoli(estireno-metacrilato de metilo), copoli(estireno-acrilonitrilo), polivinilbutiral y polímeros de miembros del grupo que consiste en monómeros de poliol(alilcarbonato), monómeros de acrilato monofuncionales, monómeros de metacrilato monofuncionales, monómeros de acrilato polifuncionales, monómeros de metacrilato polifuncionales, monómeros de dimetacrilato de dietilenglicol, monómeros de diisopropenilbenceno, monómeros de alcohol polihidroxilado alcoxilado y monómeros de dialiliden-pentaeritritol.

Según otra realización no limitante específica, el material huésped orgánico es un homopolímero o copolímero de monómero(s) elegidos de acrilatos, metacrilatos, metacrilato de metilo, bis-metacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, acetato de vinilo, vinilbutiral, uretano, tiouretano, bis(alilcarbonato) de dietilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diisopropenilbenceno y triacrilato de trimetilolpropano etoxilado. El material polimérico casi siempre comprende materiales de cristal líquido, materiales de auto-ensamblaje, policarbonato, poliamida, poliimida, poli(met)acrilato, alqueno policíclico, poliuretano, poli(urea)uretano, politiouretano, politio(urea)uretano, poliol(alilcarbonato), acetato de celulosa, diacetato de celulosa, triacetato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, polialqueno, polialquileo-acetato de vinilo, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli(cloruro de vinilo), poli(vinilformal), poli(vinilacetal), poli(cloruro de vinilideno), poli(tereftalato de etileno), poliéster, polisulfona, poliolefina, copolímeros de los mismos, y/o mezclas de los mismos.

Además, según diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, el material huésped orgánico pueden formar un elemento óptico o porción del mismo. Ejemplos no limitantes de elementos ópticos incluyen elementos oftálmicos, elementos de visualización, ventanas y espejos. Como se usa en el presente documento, el término "óptico" significa referente a o asociado a la luz y/o visión. Por ejemplo, aunque no se limita en el presente documento, según diversas realizaciones no limitantes, el elemento o dispositivo óptico puede elegirse de elementos y dispositivos oftálmicos, elementos y dispositivos de visualización, ventanas, espejos, material de embalaje tal como plástico termoencogible, y elementos y dispositivos de celdas de cristal líquido activo y pasivo.

65

Como se usa en el presente documento, el término "oftálmico" significa que se refiere a o asociados al ojo y la visión. Ejemplos no limitantes de elementos oftálmicos incluyen lentes correctoras y no correctoras, que incluyen lentes de uni-visión o de multi-visión, que pueden ser lentes de multi-visión tanto segmentadas como no segmentadas (tales como, pero no se limitan a, lentes bifocales, lentes trifocales y lentes progresivas), además de otros elementos usados para corregir, proteger o potenciar (cosméticamente o de otro modo) la visión, que incluyen sin limitación lentes de contacto, lentes intra-oculares, lentes de aumento y lentes protectoras o visores. Como se usa en el presente documento, el término "visualización" significa la representación visible o legible por máquina de información en palabras, números, símbolos, diseños o dibujos. Ejemplos no limitantes de elementos y dispositivos de visualización incluyen pantallas, monitores y elementos de seguridad, que incluyen sin limitación marcas de seguridad y marcas de autenticación. Como se usa en el presente documento, el término "ventana" significa una abertura adaptada para permitir la transmisión de radiación a su través. Ejemplos no limitantes de ventanas incluyen transparencias para automóviles y para aviones, filtros, obturadores e interruptores ópticos. Como se usa en el presente documento, el término "espejo" significa una superficie que refleja especularmente una gran fracción de la luz incidente.

Por ejemplo, el material huésped orgánico puede ser un elemento oftálmico, y más particularmente, una lente oftálmica.

Además, se contempla que los compuestos fotocromicos desvelados en el presente documento puedan usarse solos o conjuntamente con al menos otro compuesto fotocromico orgánico complementario que tiene al menos un máximo de absorción activado dentro del intervalo de 300 nm a 1000 nm, ambos incluidos (o sustancias que contienen el mismo). Por ejemplo, el compuesto fotocromico desvelado en el presente documento puede combinarse con al menos otro compuesto fotocromico orgánico convencional de forma que la combinación del compuesto fotocromico, cuando se activa, presente un tono deseado. Ejemplos no limitantes de compuestos fotocromicos orgánicos convencionales adecuados incluyen los piranos, oxazinas, fulgidas y fulgimidas descritos a continuación.

Ejemplos no limitantes de piranos fotocromicos complementarios térmicamente reversibles incluyen benzopiranos, naftopiranos, por ejemplo, nafto[1,2-b]piranos, nafto[2,1-b]piranos, naftopiranos condensados con indeno tales como los desvelados en la patente de EE.UU. 5.645.767, y naftopiranos condensados con heterociclos, tales como los desvelados en las patentes de EE.UU. Nº 5.723.072, 5.698.141, 6.153.126 y 6.022.497; espiro-9-fluoreno[1,2-b]piranos; fenantropiranos; quinopiranos; fluoroantenopiranos; espiropiranos, por ejemplo, espiro(bencindolina)naftopiranos, espiro(indolina)benzopiranos, espiro(indolina)naftopiranos, espiro(indolina)quinopiranos y espiro(indolina)piranos. Ejemplos más específicos de naftopiranos y las sustancias fotocromicas orgánicas complementarias se describen en la patente de EE.UU. 5.658.501. Los espiro(indolina)piranos también se describen en el texto Techniques in Chemistry, Volume III, "Photochromism", Capítulo 3, Glenn H. Brown, Editor, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1971.

Ejemplos no limitantes de oxazinas fotocromicas complementarias térmicamente reversibles incluyen benzoxazinas, naftoxazinas y espiro-oxazinas, por ejemplo, espiro(indolina)naftoxazinas, espiro(indolina)piridobenzoxazinas, espiro(bencindolina)piridobenzoxazinas, espiro(bencindolina)naftoxazinas, espiro(indolina)benzoxazinas, espiro(indolina)fluorantenoxazina y espiro(indolina)quinoxazina.

Más ejemplos no limitantes de fulgidas fotocromicas complementarias térmicamente reversibles incluyen: fulgimidas, y las 3-furil- y 3-tienil-fulgidas y fulgimidas, que se desvelan en la patente de EE.UU. 4.931.220 y mezclas de cualquiera de los materiales/compuestos fotocromicos anteriormente mencionados.

Por ejemplo, se contempla que los compuestos fotocromicos desvelados en el presente documento puedan usarse solos o conjuntamente con otro compuesto fotocromico orgánico convencional (como se trata anteriormente), en cantidades o relaciones tales que el material huésped orgánico en el que se incorporan los compuestos fotocromicos, o en los que se aplican los materiales huésped orgánicos, pueda presentar un color o colores deseados, tanto en un estado activado como "decolorado". Así, la cantidad de los compuestos fotocromicos usada no es crítica, a condición de que una cantidad suficiente esté presente para producir un efecto fotocromico deseado. Como se usa en el presente documento, el término "cantidad fotocromica" se refiere a la cantidad del compuesto fotocromico necesaria para producir el efecto fotocromico deseado.

La presente invención también proporciona un artículo fotocromico que comprende un sustrato, y un recubrimiento al menos parcial de una composición de recubrimiento que tiene una cantidad fotocromica de un compuesto fotocromico de la presente divulgación conectado a al menos una porción de al menos una superficie del mismo del sustrato. Además, aunque no se limita en el presente documento, al menos una porción del recubrimiento al menos parcial puede estar al menos parcialmente establecida. Como se usa en el presente documento, el término "establecer" significar fijar en una orientación deseada.

Por ejemplo, según la realización no limitante anteriormente mencionada, la composición de recubrimiento puede elegirse de, sin limitación, composiciones de recubrimiento polimérico, pinturas y tintas. Además, además de los compuestos fotocromicos desvelados en el presente documento, las composiciones de recubrimiento según

diversas realizaciones no limitantes pueden comprender además al menos otros compuestos fotocromicos orgánicos convencionales que tienen al menos un máximo de absorción activado dentro del intervalo de 300 nm a 1000 nm, ambos incluidos.

5 Ejemplos no limitantes de sustratos adecuados a los que pueden aplicarse la composición de recubrimiento que comprende la cantidad fotocromica de los compuestos fotocromicos incluyen vidrio, albañilería, textiles, cerámicas, metales, madera, papel y materiales poliméricos orgánicos. Ejemplos no limitantes de materiales poliméricos orgánicos adecuados se ha expuesto anteriormente.

10 Adicionalmente se proporcionan elementos ópticos que comprenden un sustrato y un recubrimiento al menos parcial que comprende al menos un compuesto fotocromico de la presente divulgación conectado a al menos una porción del sustrato. Ejemplos no limitantes de elementos ópticos incluyen elementos oftálmicos, elementos de visualización, ventanas y espejos. Por ejemplo, el elemento óptico puede ser un elemento oftálmico, y el sustrato puede ser un sustrato oftálmico elegido de lentes correctoras y no correctoras, lentes parcialmente formadas, y blancos para lentes.

15 Aunque no es limitante el presente documento, los elementos ópticos pueden comprender cualquier cantidad del compuesto fotocromico necesaria para lograr las propiedades ópticas deseadas, tales como, pero no se limitan a, propiedades fotocromicas y propiedades dicroicas.

20 Otros ejemplos no limitantes de sustratos que son adecuados para su uso conjuntamente con la anterior realización no limitante incluyen sustratos sin tinter, sustratos tintados, sustratos fotocromicos, sustratos fotocromicos tintados, sustratos linealmente polarizantes, sustratos circularmente polarizantes, sustratos elípticamente polarizantes, sustratos reflectantes, y placas de ondas o sustratos retardadores, por ejemplo, placa de cuarto de onda y placa de media onda. Como se usa en el presente documento con referencia a sustratos, el término "sin tinter" significa sustratos que están esencialmente libres de adiciones de agente colorante (tales como, pero no se limitan a, colorantes convencionales) y tienen un espectro de absorción para radiación visible que no varía significativamente en respuesta a radiación actínica. Además, con referencia a sustratos, el término "tintado" significa sustratos que tienen una adición de agente colorante (tal como, pero no se limitan a, colorantes convencionales) y un espectro de absorción para radiación visible que no varía significativamente en respuesta a radiación actínica.

25 Como se usa en el presente documento, el término "linealmente polarizante" con referencia a sustratos se refiere a sustratos que están adaptados para polarizar linealmente la radiación (es decir, confinar las vibraciones del vector eléctrico de las ondas de luz a una dirección). Como se usa en el presente documento, el término "circularmente polarizante" con referencia a sustratos se refiere a sustratos que están adaptados para polarizar circularmente radiación. Como se usa en el presente documento, el término "elípticamente polarizante" con referencia a sustratos se refiere a sustratos que están adaptados para polarizar elípticamente radiación. Como se usa en el presente documento con el término "fotocromico" con referencia a sustratos, se refiere a sustratos que tienen un espectro de absorción para radiación visible que varía en respuesta a al menos radiación actínica y es térmicamente reversible.

35 Además, como se usa en el presente documento con referencia a sustratos, el término "fotocromico tintado" significa sustratos que contienen una adición de agente colorante, además de un compuesto fotocromico, y que tienen un espectro de absorción para radiación visible que varía en respuesta a al menos radiación actínica y es térmicamente reversible. Así, por ejemplo, el sustrato fotocromico tintado puede tener un primer color característico del agente colorante y un segundo color característico de la combinación de la combinación del agente colorante y el compuesto fotocromico cuando se expone a radiación actínica.

40 La presente invención también se refiere a un elemento óptico que comprende un sustrato y un recubrimiento al menos parcial que comprende al menos un compuesto fotocromico de la presente divulgación conectado a al menos una porción del sustrato. Además, el al menos un compuesto fotocromico térmicamente reversible puede ser un compuesto fotocromico-dicroico que tiene una relación de absorción promedio superior a 1,5 en un estado activado como se determina según el MÉTODO DE LA CELDA.

45 Como se trata anteriormente, los elementos ópticos según la presente invención pueden ser elementos de visualización, tales como, pero no se limitan a, pantallas, monitores y elementos de seguridad. Por ejemplo, el elemento de seguridad puede ser un elemento de visualización que comprende un primer sustrato que tiene una primera superficie, un segundo sustrato que tiene una segunda superficie, en el que la segunda superficie del segundo sustrato es opuesta a y está separada de la primera superficie del primer sustrato de manera que defina un hueco; y un material fluido que comprende al menos un compuesto fotocromico de la presente divulgación posicionado dentro del hueco definido por la primera superficie del primer sustrato y la segunda superficie del segundo sustrato. Además, el al menos un compuesto fotocromico puede ser un compuesto fotocromico-dicroico que tiene una relación de absorción promedio superior a 1,5 en un estado activado como se determina según el MÉTODO DE LA CELDA.

50 Además, según esta realización no limitante, el primer y segundo sustratos pueden elegirse independientemente de sustratos sin tinter, sustratos tintados, sustratos fotocromicos, sustratos fotocromicos tintados, sustratos linealmente polarizantes, sustratos circularmente polarizantes, sustratos elípticamente polarizantes y sustratos reflectantes y



sustratos retardadores.

La presente invención también proporciona un elemento de seguridad que comprende un sustrato y al menos un compuesto fotocromico de la presente divulgación conectado a al menos una porción del sustrato. Ejemplos no limitantes de elementos de seguridad incluyen marcas de seguridad y marcas de autenticación que están conectadas a al menos una porción de un sustrato, tal como y sin limitación: tarjetas y pases de acceso, por ejemplo, tickets, insignias, tarjetas de identificación o de afiliación, tarjetas de débito, etc.; instrumentos negociables e instrumentos no negociables, por ejemplo, giros, cheques, bonos, billetes, certificados de depósito, certificados de acciones, etc.; documentos gubernamentales, por ejemplo, moneda, licencias, tarjetas de identificación, tarjetas de beneficios, visados, pasaportes, certificados oficiales, escrituras, etc.; bienes de consumo, por ejemplo, software, discos compactos ("CD"), discos de vídeo digital ("DVD"), aparatos, electrónica de consumo, equipaciones deportivas, coches, etc.; tarjetas de crédito; y etiquetas de productos, etiquetas y embalaje.

Aunque no se limita en el presente documento, el elemento de seguridad puede conectarse a al menos una porción de un sustrato elegido de un sustrato transparente y un sustrato reflectante. Alternativamente, si se requiere un sustrato reflectante, si el sustrato no es reflectante o suficientemente reflectante para la aplicación prevista, un material reflectante puede aplicarse primero a al menos una porción del sustrato antes de aplicar la marca de seguridad al mismo. Por ejemplo, puede aplicarse un recubrimiento de aluminio reflectante a la al menos una porción del sustrato antes de formar el elemento de seguridad sobre el mismo. Todavía además, el elemento de seguridad puede conectarse a al menos una porción de un sustrato elegido de sustratos sin tinter, sustratos tintados, sustratos fotocromicos, sustratos fotocromicos tintados, sustratos linealmente polarizantes, circularmente polarizantes sustratos y elípticamente polarizantes.

Adicionalmente, el al menos un compuesto fotocromico puede ser un compuesto fotocromico-dicroico térmicamente reversible que tiene una relación de absorción promedio superior a 1,5 en el estado activado como se determina según el MÉTODO DE LA CELDA.

Además, el elemento de seguridad anteriormente mencionado puede comprender además uno o varios de otros recubrimientos u hojas para formar un elemento de seguridad reflectante multi-capas con características dependientes del ángulo de visualización como se describe en la patente de EE.UU. N° 6.641.874.

Los artículos fotocromicos y elementos ópticos descritos anteriormente pueden formarse por métodos conocidos en la técnica. Aunque no se limitan en el presente documento, se contempla que los compuestos fotocromicos desvelados en el presente documento pueden conectarse a un sustrato o huésped por incorporación en el material huésped o aplicación sobre el huésped o sustrato, tal como en forma de un recubrimiento.

Por ejemplo, el compuesto fotocromico-dicroico puede incorporarse en un material huésped orgánico disolviendo o dispersando el compuesto fotocromico dentro del material huésped, por ejemplo, colándolo en su sitio añadiendo el compuesto fotocromico al material huésped monomérico antes de la polimerización, imbibición del compuesto fotocromico en el material huésped por inmersión del material huésped en una solución caliente del compuesto fotocromico o por transferencia térmica. Como se usa en el presente documento, el término "imbibición" incluye permeación del compuesto fotocromico solo en el material huésped, transferencia asistida por disolvente del compuesto fotocromico en un polímero poroso, transferencia en fase vapor, y otros métodos de transferencia tales.

Adicionalmente, el compuesto fotocromico desvelado en el presente documento puede aplicarse al material huésped orgánico u otro sustrato como parte de una composición de recubrimiento (como se trata anteriormente) o una hoja que comprende el compuesto fotocromico. Como se usa en el presente documento, el término "recubrimiento" significa una película soportada derivada de una composición fluida, que puede o puede no tener un espesor uniforme. Como se usa en el presente documento, el término "hoja" significa una película pre-formada que tiene un espesor generalmente uniforme y capaz de auto-portar. En tales casos, los absorbentes de luz ultravioleta pueden mezclarse con los materiales fotocromicos antes de su adición al recubrimiento u hoja o tales absorbentes pueden superponerse, por ejemplo, superponerse, como recubrimiento o película entre el artículo fotocromico y la luz incidente.

Métodos no limitantes de aplicación de las composiciones de recubrimiento que comprenden los compuestos fotocromicos desvelados en el presente documento incluyen aquellos métodos conocidos en la técnica para aplicar recubrimientos, tales como recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por pulverización y por centrifugación, recubrimiento por cortina, recubrimiento de flujo, recubrimiento por inyección, moldeo por inyección, colada, recubrimiento por rodillo, recubrimiento por alambre y sobremoldeo. El recubrimiento que comprende el compuesto fotocromico puede aplicarse a un molde y el sustrato puede formarse encima del recubrimiento (es decir, sobremoldeo). Adicionalmente o alternativamente, una composición de recubrimiento sin el compuesto fotocromico puede aplicarse primero al sustrato o material huésped orgánico usando cualquiera de las técnicas anteriormente mencionadas y a partir de aquí embeberse con el compuesto fotocromico como se ha descrito anteriormente.

Ejemplos no limitantes de composiciones de recubrimiento de polímeros formadores de película que pueden incluir materiales fotocromáticos son las siguientes: recubrimientos de cristal líquido fotocromáticos/dicroicos, tales como aquellos descritos en la patente de EE.UU. N° 7.256.921 en la columna 2, línea 60 a columna 94, línea 23; recubrimientos de poliuretano fotocromáticos, tales como aquellos descritos en la patente de EE.UU. N° 6.187.444 en la columna 3, línea 4 a columna 12, línea 15; recubrimientos de resina aminoplástica fotocromáticos, tales como aquellos descritos en las patentes de EE.UU. N° 6.432.544 en la columna 2, línea 52 a la columna 14, línea 5 y 6.506.488 en la columna 2, línea 43 a la columna 12, línea 23; recubrimientos de polisiloxano fotocromáticos, tales como aquellos descritos en la patente de EE.UU. N° 4.556.605 en la columna 2, línea 15 a la columna 7, línea 27; recubrimientos de poli(met)acrilato fotocromáticos, tales como aquellos descritos en las patentes de EE.UU. N° 6.602.603 en la columna 3, línea 15 a la columna 7, línea 50, 6.150.430 en la columna 8, líneas 15-38, y 6.025.026 en la columna 8, línea 66 a la columna 10, línea 32; recubrimientos fotocromáticos de polianhídrido, tales como aquellos descritos en la patente de EE.UU. N° 6.436.525 en la columna 2, línea 52 a la columna 11, línea 60; recubrimientos de poli(acrilamida) fotocromáticos tales como aquellos descritos en la patente de EE.UU. N° 6.060.001 en la columna 2, línea 6 a la columna 5, línea 40; recubrimientos de resina epoxi fotocromáticos, tales como aquellos descritos en las patentes de EE.UU. N° 6.268.055 en la columna 2, línea 63 a la columna 15, línea 12; y recubrimientos de poli(urea-uretano) fotocromáticos, tales como aquellos descritos en la patente de EE.UU. N° 6.531.076 en la columna 2, línea 60 a la columna 10, línea 49.

Métodos no limitantes de aplicación de hojas que comprenden el compuesto fotocromático desvelado en el presente documento a un sustrato incluyen, por ejemplo, al menos uno de: laminar, fusionar, colar en molde y unir adhesivamente la hoja polimérica a la al menos una porción del sustrato. Como se usa en el presente documento, la colada en molde incluye varias técnicas de colada, tales como, pero no se limitan a: sobremoldeo, en las que la hoja se coloca en un molde y el sustrato se forma (por ejemplo, por colada) sobre al menos una porción del sustrato; y moldeo por inyección, en la que el sustrato se forma alrededor de la hoja. Además, se contempla que el compuesto fotocromático puede aplicarse a la hoja como un recubrimiento, incorporarse en la hoja por imbibición o por otros métodos adecuados, tanto antes de aplicar la hoja al sustrato como a partir de aquí.

La hoja polimérica puede comprender una composición polimérica de cualquiera de una amplia variedad de polímeros, que incluyen tanto polímeros termoestables como polímeros termoplásticos. Como se usa en el presente documento, el término "polímero" pretende incluir tanto polímeros como oligómeros, además de tanto homopolímeros como copolímeros. Tales polímeros pueden incluir, por ejemplo, polímeros acrílicos, polímeros de poliéster, polímeros de poliuretano, polímeros de poli(urea)uretano, polímeros de poliamina, polímeros de poliepóxido, polímeros de poliamida, polímeros de poliéter, polímeros de polisiloxano, polímeros de polisulfuro, copolímeros de los mismos, y mezclas de los mismos. Generalmente, estos polímeros pueden ser cualquier polímero de este tipo realizado por cualquier método conocido para aquellos expertos en la materia.

Los polímeros usados para formar la hoja polimérica también pueden comprender grupos funcionales que incluyen, pero no se limitan a, grupos ácido carboxílico, grupos amina, grupos epóxido, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos carbamato, grupos amida, grupos urea, grupos isocianato (incluyendo grupos isocianato bloqueados), grupos mercaptano, grupos que tienen insaturación etilénica, por ejemplo, grupos acrilato), grupos vinilo, y combinaciones de los mismos. También pueden usarse mezclas apropiadas de resinas formadoras de película en la preparación de las composiciones de recubrimiento. Si la composición de polímero a partir de la que se forma la hoja polimérica comprende polímeros que contienen grupos funcionales (tales como cualquiera de los polímeros que contienen grupos funcionales previamente mencionados), la composición de polímero puede comprender además un material que tiene grupos funcionales reactivos con aquellos de dichos polímeros. La reacción puede facilitarse, por ejemplo, por técnicas de curado térmico, fotoiniciado, oxidativo y/o radiativo. También se contemplan mezclas de cualquiera de los polímeros anteriores.

Ejemplos no limitantes adicionales de polímeros adecuados para su uso en formar la hoja polimérica de la presente invención son los copolímeros de bloque termoplásticos de poli((met)acrilato de alquilo) y poliamida descritos en la solicitud de patente de EE.UU. publicada 2004/0068071 A1 en los párrafos [0020] - [0042]; y la patente de EE.UU. N° 6.096.375 en la columna 18, línea 8 a la columna 19, línea 5.

En una realización particular de la presente invención, la hoja polimérica comprende un polímero elastomérico, por ejemplo, polímeros elastoméricos termoplásticos. Como se usa en el presente documento, por "polímero elastomérico" se indica un polímero que tiene un alto grado de resiliencia y elasticidad de forma que sea capaz de deformación o elongación al menos parcialmente reversible. En algunos casos, cuando se estira, las moléculas de un elastómero se alinean y pueden tomar aspectos de una disposición cristalina; y tras soltarse, el elastómero puede, de algún modo, volver a su estado desordenado natural. Para los fines de la presente invención, los polímeros elastoméricos pueden incluir polímeros termoplásticos, termoplásticos elastoméricos y polímeros termoestables, siempre que tales polímeros entren dentro de la descripción proporcionada anteriormente para "polímero elastomérico".

El polímero elastomérico puede comprender cualquiera de una amplia variedad de elastómeros reconocidos en la materia que incluyen, pero no se limitan a, copolímeros de cualquiera de los polímeros previamente mencionados. En una realización de la presente invención, el polímero elastomérico puede comprender un copolímero de bloque

que tiene enlaces éter y/o éster en el esqueleto del polímero. Ejemplos de copolímeros de bloque adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, copolímeros de bloque de poli(amida-éter), copolímeros de bloque de poli(éster-éter), copolímeros de bloque de poli(éter-uretano), copolímeros de bloque de poli(éster-uretano) y/o copolímeros de bloque de poli(éter-urea). Ejemplos específicos adecuados de tales polímeros elastoméricos pueden incluir, pero no se limitan a, aquellos comercialmente disponibles bajo los nombres comerciales DESMOPAN® y TEXIN® de Bayer Material Science; ARNITEL® de Royal DSM; y PEBAX® de Atofina Chemical o Cordis Corporation.

Además, como se trata anteriormente, los compuestos fotocromicos desvelados en el presente documento pueden incorporarse o aplicarse solos, o en combinación con al menos otro compuesto fotocromico orgánico convencional, que también puede aplicarse o incorporarse en los materiales huésped y sustratos como se ha descrito anteriormente. Pueden aplicarse recubrimientos adicionales al artículo fotocromico que incluyen otros recubrimientos fotocromicos, recubrimientos anti-reflectantes, recubrimientos linealmente polarizantes, recubrimientos de transición, recubrimientos de imprimación, recubrimientos adhesivos, recubrimientos especulares y recubrimientos protectores que incluyen recubrimientos anti-empañamiento, recubrimientos de barrera al oxígeno y recubrimientos absorbentes de luz ultravioleta.

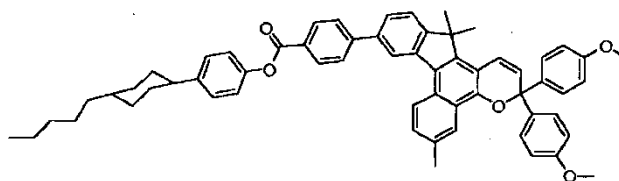
Las realizaciones descritas en el presente documento se ilustran adicionalmente por los siguientes ejemplos no limitantes.

## EJEMPLOS

La Parte 1 describe la preparación de los Ejemplos 1-34. La Parte 2 describe la prueba de las propiedades fotocromicas de los ejemplos. La Parte 3 describe la prueba de las propiedades dicroicas de los ejemplos.

### Parte 1 - Preparación de los Ejemplos 1-34

#### Ejemplo 1



#### Etapa 1

Se añadieron 3-bromo-4'-metilbenzofenona (50 g), succinato de dimetilo (34,5 g) y tolueno (1 litro (l)) a un matraz de reacción equipado con un agitador mecánico, un embudo de adición de sólidos y una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agitó a temperatura ambiente hasta que los sólidos se disolvieron. Se añadió t-butóxido de potasio sólido (22,4 g) a través del embudo de adición de sólidos y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas. La mezcla de reacción resultante se vertió en 1 l de agua y se recogió la fase acuosa, que contuvo el producto. La capa de tolueno se extrajo con 200 ml de agua. La solución acuosa combinada se lavó con tolueno. Se añadió HCl (2 N, 20 ml) a la solución acuosa. Precipitó un aceite amarillo. La mezcla resultante se extrajo con acetato de etilo, se secó sobre sulfato de magnesio, se concentró y se secó a vacío. Se obtuvo un aceite cristalino amarillo (55 g) como producto. Se usó directamente en la siguiente etapa.

#### Etapa 2

Se mezcló una mezcla de los productos de ácido de Stobbe de la Etapa 1 (55 g) y anhídrido acético (300 ml) y se sometió a reflujo en un matraz de reacción equipado con un condensador. Después de una hora, se eliminó el anhídrido acético por evaporación a vacío y se obtuvieron 55 gramos de aceite como producto. Se usó directamente en la siguiente etapa.

#### Etapa 3

A un matraz de reacción que contenía los 55 gramos de aceite obtenidos de la Etapa 2 se añadieron metanol (300 ml) y HCl (12 N, 1 ml). La mezcla se sometió a reflujo durante cuatro horas. El metanol se eliminó por evaporación a vacío. El aceite recuperado se disolvió en cloruro de metileno, se lavó con agua saturada con bicarbonato sódico, se secó sobre sulfato de magnesio, se concentró y se secó a vacío. El aceite resultante (51 g) se usó directamente en la siguiente etapa.

Etapa 4

El producto (51 g) de la Etapa 3 se disolvió en 500 ml de THF anhidro en un matraz secado en estufa equipado con un embudo de goteo y una barra de agitación magnética. La mezcla se mezcló con agitación a temperatura ambiente, y se añadieron gota a gota solución de tolueno 1,6 M/THF (1:1) de bromuro de metilmagnesio. Después de la adición, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 16 horas. La mezcla de reacción se vertió entonces en 2 l de agua con hielo. El valor de pH de la mezcla se ajustó a ~2 usando HCl (12 N). Se añadió acetato de etilo (500 ml). La fase orgánica resultante se separó, se secó sobre sulfato de magnesio, se concentró y se secó a vacío. El producto recuperado (50 g de aceite) se usó directamente en la siguiente etapa.

Etapa 5

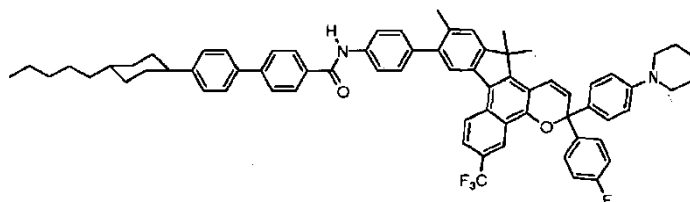
Se añadieron el producto de la Etapa 4 (50 g) y xileno (300 ml) a un matraz de reacción equipado con una barra de agitación magnética. Se añadió ácido p-toluenosulfónico (1 g) y la mezcla resultante se sometió a reflujo durante ocho horas. Se eliminó xileno por evaporación a vacío y el producto aceitoso resultante se disolvió en acetato de etilo, se lavó con agua, se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró. Una porción pequeña del producto (50 g de aceite) contuvo cuatro isómeros de naftol. El producto (1,8 g) se purificó usando CombiFlash® Rf de Teledyne ISCO. Después de la separación, se obtuvieron cuatro fracciones agrupadas. El análisis de RMN mostró que los productos tenían estructuras de acuerdo con: 8-bromo-3,7,7-trimetil-7H-benzo[c]fluoren-8-ol (0,32 g); 4-bromo-7,7,9-trimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol (0,08 g); y una mezcla (0,36 g) de 10-bromo-3,7,7-trimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol (el isómero deseado, siendo el 55 % en peso de la mezcla) y 2-bromo-7,7,9-trimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol (siendo el isómero no deseado el 45 % en peso de la mezcla).

Etapa 6

La mezcla de naftoles de la Etapa 5, (0,36 g) de 10-bromo-3,7,7-trimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol y 2-bromo-7,7,9-trimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol se dispuso en un matraz de reacción. Al matraz se añadieron 0,27 gramos de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol, algunos cristales de ácido p-toluenosulfónico y cloruro de metileno (10 ml). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. Se observó la formación de un colorante azul y un colorante púrpura a partir de CCF. El producto se purificó usando CombiFlash® Rf. Se obtuvo un producto (0,5 g) con dos isómeros. Se usó directamente en la siguiente etapa.

Etapa 7

La mezcla de colorante de la etapa 6 (0,5 g) se dispuso en un matraz de reacción y se añadieron los siguientes: 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzoato de 4-(4-trans-pentilciclohexil)fenilo (0,39 g, preparado siguiendo el procedimiento de la Etapa 2 del Ejemplo 3, excepto que se usó 4-(trans-4-pentilciclohexil)fenol y ácido 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzoico en lugar de 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)anilina y ácido 4-(trans-4-pentilciclohexil)benzoico); fluoruro de potasio (0,19 g); diclorobis(trifenilfosfina)paladio (II) (0,012 g); THF (20 ml) y agua (20 ml). La mezcla se desgaseó, se protegió por nitrógeno y se calentó a reflujo. Después de 18 horas, la CCF mostró la formación de un colorante gris y un colorante púrpura. La mezcla se extrajo usando cloruro de metileno y agua. La fase orgánica se recuperó, se aisló, se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró. El producto resultante se purificó usando CombiFlash® Rf. El colorante gris se obtuvo como un sólido verde (0,25 g, menos polar). El colorante púrpura se obtuvo como un sólido blanquecino (0,18 g, más polar). El análisis de RMN mostró que el colorante más polar tenía una estructura de acuerdo con el 3,3-bis(4-metoxifenil)-10-[4-((4-(trans-4-pentilciclohexil)fenoxi)carbonil)fenil]-6,13,13-trimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 2**Etapa 1

Se dispuso magnesio (3,2 g) y THF (50 ml) en un matraz seco equipado con un embudo de goteo que contenía una mezcla de 1-bromo-4-(trifluorometil)benzoceno (30 g) y THF (200 ml). Se añadieron 20 ml de la solución en el embudo de goteo al matraz. También se añadieron algunas gotas de dibromoetano al matraz para ayudar a iniciar la reacción. Algunos minutos después, el disolvente en el matraz de reacción empezó a hervir. El resto de la solución en el embudo de goteo se añadió gota a gota. Se usó agua con hielo ocasionalmente para enfriar la mezcla de reacción. Después de la adición, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante dos horas. Entonces se añadió

3-bromo-4-metilbenzocarbonitrilo (26 g) a la mezcla de reacción. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante la noche. Se añadió HCl 3 N (200 ml). La mezcla se agitó durante 4 horas. La fase orgánica se recogió por un embudo de separación y a continuación se concentró. Se usó una separación en columna con tapón de gel de sílice para limpiar el producto usando la mezcla de disolventes 90/10 de hexanos/acetato de etilo. El tipo de gel de sílice usado en esta etapa y otras fue Grado 60, 230-400 de malla. Se obtuvieron cristales blancos (19 g) como producto. La RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con la 3-bromo-4-metil-4'-trifluorometilbenzofenona.

#### Etapa 2

Se dispuso una suspensión de 1-bromo-4-(trans-4-pentilciclohexil)benzocarbonitrilo (96 g), ácido 4-(metoxicarbonil)fenilborónico (56 g), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (17 g), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (1,5 g), 1,4-dioxano (400 ml) y agua (12 ml) en un matraz de reacción y se agitó a 105 °C durante 10 horas. Después de la reacción, la mezcla se vertió en agua (1 l) con agitación. Se obtuvo un sólido gris después de la filtración. El sólido se lavó con agua, se disolvió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (400 ml), se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se filtró a través de Celite. El filtrado se concentró y se vertió en metanol (600 ml) con agitación. El precipitado se recogió por filtración, se lavó con metanol y se secó. Se obtuvo un sólido blanco (80,4 g) como producto. La RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con el 4'-(4-pentilciclohexil)bifenil-4-carboxilato de metilo.

#### Etapa 3

Se mezcló el producto de la Etapa 2 (20 g) con hidróxido sódico (6,57 g) y etanol (500 ml) en un matraz de reacción. La mezcla se calentó a reflujo durante 4 horas, se enfrió a temperatura ambiente y se acidificó usando HCl conc. El precipitado se recogió por filtración, se lavó con agua y se secó. Se obtuvo un sólido blanco (18,2 g) como producto. La RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con el ácido 4'-(4-pentilciclohexil)bifenil-4-carboxílico.

#### Etapa 4

Se mezcló el producto de la Etapa 3 (18,2 g) con SOCl<sub>2</sub> (300 ml) y DMF (tres gotas) en un matraz de reacción y se calentó a reflujo durante 8 horas. La solución se concentró bajo presión atmosférica y el residuo resultante se vertió en 200 ml de hexano con agitación. El sólido blanco precipitado se recogió por filtración, se lavó con hexano y se secó. Se obtuvo un sólido blanco (17,53 g) como producto. La RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con el cloruro de 4'-(4-pentilciclohexil)bifenil-4-carbonilo.

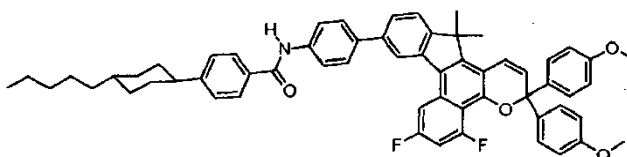
#### Etapa 5

Se añadió gota a gota el producto de la Etapa 4 (10 g) en cloruro de metileno (30 ml) a una solución de 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)anilina (5,94 g) y TEA (4,13 g) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (60 ml) con agitación. Después de la adición, la solución se mantuvo con agitación durante 24 horas. A continuación, la solución se lavó con agua (50 ml) tres veces, se secó sobre MgSO<sub>4</sub>, se concentró a presión reducida y luego se vertió en metanol (200 ml) con agitación. El precipitado se filtró, se lavó con metanol y se secó. Se obtuvo un sólido blanco (12,24 g) como producto. La RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con la 4'-(4-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)bifenil-4-carboxamida.

#### Etapa 6

Se siguieron los procedimientos de la Etapa 1 a Etapa 7 del Ejemplo 1, excepto que se usó 3-bromo-4-metil-4'-trifluorometilbenzofenona de la Etapa 1 de este ejemplo en lugar de 3-bromo-4'-metilbenzofenona en la Etapa 1 del Ejemplo 1, se usó 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(piperidin-1-il)fenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol en la Etapa 6 del Ejemplo 1 y se usó 4'-(4-trans-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida de la Etapa 5 de este ejemplo en lugar de 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzoato de 4-(4-trans-pentilciclohexil)fenilo en la Etapa 7 del Ejemplo 1. Se obtuvo un sólido azul como producto. La RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-piperidinofenil)-10-[4-(4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-11,13,13-trimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

#### Ejemplo 3



60

**Etapa 1**

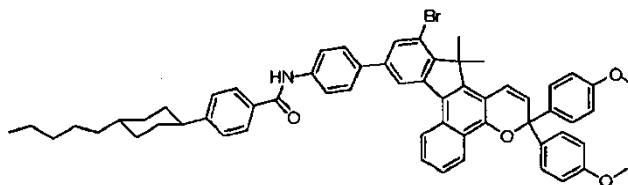
Se dispuso magnesio (5,26 g) y THF (50 ml) en un matraz seco equipado con un embudo de goteo que contenía solución en THF (400 ml) de 1-bromo-3,5-difluorobenceno (44 g). Un décimo de la solución en el embudo de goteo se añadió al matraz. También se añadieron algunas gotas de dibromoetano al matraz para ayudar a iniciar la reacción. Algunos minutos después, el disolvente en el matraz de reacción empezó a hervir. Se aplicó baño de hielo. El resto de la solución en el embudo de goteo se añadió gota a gota a 0 °C en media hora. Media hora después de la adición, desapareció la mayoría del Mg. La mezcla se dejó con agitación a temperatura ambiente durante 2 horas más. Se disolvió todo el Mg. A 0 °C, se añadió éter bis[2-(N,N-dimetilamino)etílico] (35 g). Agitación durante 15 minutos. Entonces se añadió cloruro de 3-bromobenzoílo (50 g) en una porción. La mezcla se agitó durante 2 horas a 0 °C. Se añadió agua (500 ml) a la mezcla. Se usó HCl 12 N para ajustar el pH a ~2. Se añadió DCM a la mezcla (500 ml). La fase orgánica se recogió, se lavó con agua una vez, se lavó con bicarbonato sódico una vez, se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró. Se obtuvo un aceite viscoso (57 g). El aceite se usó directamente en la siguiente etapa. La RMN mostró que la 3-bromo-3',5'-difluorobenzofenona era el principal componente en el aceite.

**Etapa 2**

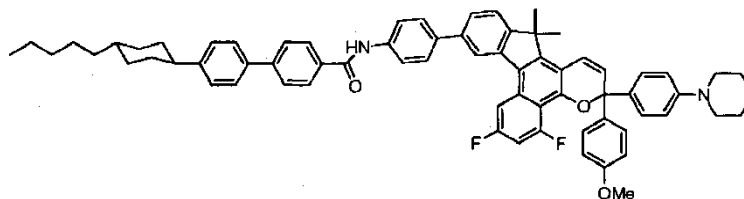
Se dispuso una mezcla de 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)anilina (52 g), ácido 4-(trans-4-pentilciclohexil)benzoico (65 g), DCC (64,4 g), DMAP (3 g) y cloruro de metileno (500 ml) en un matraz de reacción y se agitó durante 24 horas. El sólido se separó por filtración. El filtrado se concentró. Se añadió metanol (1 l). Los cristales formados se recogieron por filtración y se secaron. Se obtuvieron cristales blancos (91 g) como producto. La RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con la 4-(4-trans-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)benzamida.

**Etapa 3**

Se siguieron los procedimientos de la Etapa 1 a Etapa 7 del Ejemplo 1, excepto que se usó la 3-bromo-3',5'-difluorobenzofenona de la Etapa 1 de este ejemplo en lugar de la 3-bromo-4'-metilbenzofenona en la Etapa 1 del Ejemplo 1 y se usó 4-(4-trans-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)benzamida de la Etapa 2 de este ejemplo en lugar del 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzoato de 4-(4-trans-pentilciclohexil)fenilo en la Etapa 7 del Ejemplo 1. Se obtuvo un sólido gris como producto. La RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con el 3,3-bis(4-metoxifenil)-10-(4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)benzamido)fenil]-5,7-difluoro-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 4**

Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 3, excepto que en la Etapa 1 se usó tribromobenceno en lugar de 1-bromo-3,5-difluorobenceno y se usó cloruro de benzoílo en lugar de cloruro de 3-bromobenzoílo. Se obtuvo un sólido negro como producto. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con el 3,3-bis(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)benzamido)fenil]-13,13-dimetil-12-bromo-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

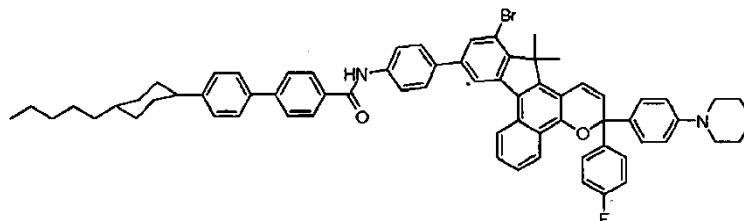
**Ejemplo 5**

Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se usó 3-bromo-3',5'-difluorobenzofenona de la Etapa 1 del Ejemplo 3 en lugar de la 3-bromo-4'-metilbenzofenona en la Etapa 1, se usó 1-(4-metoxifenil)-1-(4-(N-piperidino)fenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol en la Etapa 6 y se usó 4'-(4-trans-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida en lugar de 4-(4-trans-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)benzamida en la Etapa 7. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con 3-(4-metoxifenil)-3-(4-(N-piperidino)fenil)-10-[4-(4-

(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-5,7-difluoro-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

### Ejemplo 6

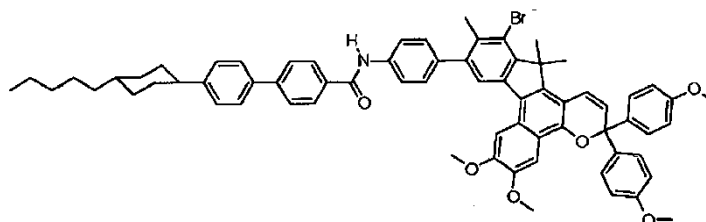
5



Se siguieron los procedimientos de la Etapa 1 y la Etapa 3 del Ejemplo 3, excepto que: en la Etapa 1 se usó tribromobenceno en lugar de 1-bromo-3,5-difluorobenceno y se usó cloruro de benzoilo en lugar de cloruro de 3-bromobenzoilo; en la etapa 3 se usó 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(N-piperidino)fenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol; se usó 4'-(4-trans-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida en lugar de 4-(4-trans-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)benzamida. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con el 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(N-piperidino)fenil)-10-[4-(4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-12-bromo-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

15

### Ejemplo 7



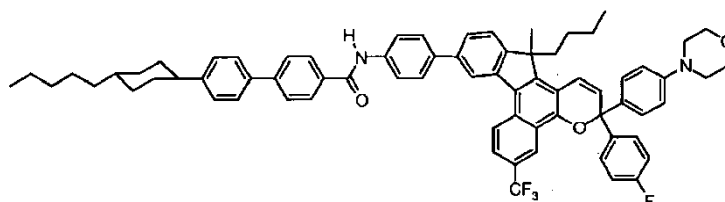
Se siguieron los procedimientos de la Etapa 1 y la Etapa 3 del Ejemplo 3, excepto que: en la Etapa 1 se usó 2,4,6-tribromotolueno en lugar de 1-bromo-3,5-difluorobenceno y se usó cloruro de 3,4-dimetoxibenzoilo en lugar de cloruro de 3-bromobenzoilo; en la Etapa 3 se usó 4'-(4-trans-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida en lugar de 4-(4-trans-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)benzamida. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con el 3,3-bis(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-12-bromo-6,7-dimetoxi-11,13,13-trimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

20

25

### Ejemplo 8

30



#### Etapa 1

Se agitó mecánicamente una mezcla de 4-bromoacetofenona (148 g), éster dimetilsuccínico (130 g) y tolueno (2,5 l) en un matraz de reacción. Se añadió t-butoxido de potasio (100 g) en una porción. Se observó un color amarillo. Se formó mucho precipitado. Una hora después se añadió agua (1 l). La fase acuosa se recogió y se lavó con tolueno dos veces. A continuación se neutralizó con HCl 12 N. El producto se extrajo con acetato de etilo y a continuación se recristalizó en éter etílico/hexanos. Se obtuvieron 170 g de cristales blancos. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con el ácido (E)-4-(4-bromofenil)-3-(metoxicarbonil)pent-3-enoico.

40

#### Etapa 2

Se mezcló el ácido (E)-4-(4-bromofenil)-3-(metoxicarbonil)pent-3-enoico (160 g) de la Etapa 1 con solución acuosa al 50% de hidróxido sódico (200 g) y agua (4 litros) en un vaso de precipitados de cuatro litros. La mezcla se calentó

45

hasta hervir. Una hora después, la CCF mostró que la reacción se había completado. El pH de la solución se ajustó a 2 usando HCl 12 N. El precipitado se recogió por filtración. Se obtuvieron cristales blanquecinos (152 gramos). El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con el ácido (E)-2-(1-(4-bromofenil)etiliden)succínico.

5

### Etapa 3

Se calentó a reflujo una mezcla de ácido (E)-2-(1-(4-bromofenil)etiliden)succínico (152 g) de la Etapa 2, DBSA (5 g) y tolueno (1 l) con eliminación de agua por una trampa de Dean-Stark. El material sólido de partida desapareció eventualmente en una hora. Después de 2 horas, la CCF mostró que la reacción estaba completa. La mezcla se pasó a través de una columna de tapón de gel de sílice. El producto se lavó de la columna de tapón con 1/4 de acetato de etilo/hexanos. Después de la concentración se obtuvo un aceite. Se añadieron hexanos (1 l) al aceite. El producto se separó por cristalización. Se recogió por filtración y se secó a vacío. Se obtuvieron cristales blanquecinos (130 gramos). El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con la (E)-3-(1-(4-bromofenil)etiliden)dihidrofurano-2,5-diona.

10

15

### Etapa 4

A una mezcla con agitación del cloruro de aluminio (130 g) y cloruro de metileno (1 l) se añadió (E)-3-(1-(4-bromofenil)etiliden)dihidrofurano-2,5-diona (125 g) de la Etapa 3 en tres porciones en 5 minutos. La mezcla se volvió oscura. Después de agitar a temperatura ambiente durante 2 horas, la mezcla de reacción se vertió en agua (2 l) lentamente. Se observó la generación de humo. Se formó una gran cantidad de sólido amarillo. Se añadió THF (1 l) a la mezcla para disolver el sólido amarillo. La fase acuosa se saturó con NaCl sólido y a continuación se eliminó por un embudo de decantación. La solución orgánica se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró hasta ser viscosa. Se añadió acetato de etilo (200 ml) y se dejó que la mezcla se asentara a temperatura ambiente. Se trituraron cristales amarillos y se recogieron y se secaron (50 gramos). El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con el ácido 2-(6-bromo-3-metil-1-oxo-1 H-inden-2-il)acético.

20

25

### Etapa 5

Se secó una mezcla de cloruro de manganeso (7,46 g) y cloruro de litio (5 g) a 200 °C en una estufa de vacío durante una hora. Bajo la protección de nitrógeno, se añadió THF (200 ml). La solución duró aproximadamente 30 minutos. A la solución se añadieron cloruro de cobre (I) (0,59 g) y el 2 ácido -(6-bromo-3-metil-1-oxo-1H-inden-2-il)acético (19,4 g) de la Etapa 4. La mezcla se agitó hasta ser clara y a continuación se enfrió a 0 °C. A la mezcla se añadió gota a gota solución 2 M de THF de bromuro de butilmagnesio (99 ml). La mezcla de reacción viró a negra con el tiempo con la adición de más BuMgBr. La adición acabó en 2 horas. Después de la adición, la mezcla se agitó a 0 °C durante 2 más horas y a continuación se extinguió usando agua (200 ml). El pH de la mezcla se ajustó a ~2 usando HCl 12 N. Se añadió acetato de etilo (200 ml). La porción orgánica se recogió por un embudo de decantación, se secó y se concentró. El producto se purificó por CombiFlash® Rf. Se obtuvo aceite (4 g) como producto. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con el ácido 2-(5-bromo-1-butil-1-metil-3-oxo-2,3-dihidro-1H-inden-2-il)acético.

30

35

40

### Etapa 6

Se dispuso magnesio sólido (1,5 g) en un matraz de reacción equipado con un embudo de goteo y se secó en una estufa. Se añadió THF (60 ml) y 1-bromo-4-trifluorometilbenceno (15,3 g). Con el inicio de una gota de 1,2-dibromoetano, empezó a formarse Grignard. Se usó baño de hielo ocasionalmente para controlar la velocidad de la reacción. Dos horas después se había consumido todo el magnesio. En el embudo de goteo se mezcló el ácido 2-(5-bromo-1-butil-1-metil-3-oxo-2,3-dihidro-1H-inden-2-il)acético (4,2 g) de la Etapa 5 con THF anhidro (20 ml) y se añadió gota a gota en la solución de Grignard. La adición se completó en 10 minutos. Después de la adición, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. La reacción se detuvo mediante la adición de agua (100 ml). El pH se ajustó a 2 usando HCl 12 N. Se añadió acetato de etilo (100 ml). La fase orgánica se recogió por un embudo de decantación, se lavó con NaCl/agua, se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró. El aceite obtenido se redisolvió en tolueno (100 ml) en un matraz de reacción. Se añadieron anhídrido acético (10 gramos) y triflato de bismuto (0,5 g). La mezcla se sometió a reflujo durante 1 hora y se enfrió a temperatura ambiente. Se añadieron metanol (100 ml) y HCl 12 N (1 ml). La mezcla se sometió a reflujo durante 12 horas. Se eliminó todo el disolvente. Se aplicó una separación en columna de tapón de gel de sílice al producto. Se obtuvo aceite (3 g) como producto. El análisis de RMN soportó que el producto tenía una estructura de acuerdo con 10-bromo-7-butil-7-metil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol.

50

55

60

### Etapa 7

Se dispuso el 10-bromo-7-butil-7-metil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol (3 g) de la Etapa 6 en un matraz de reacción. Al matraz se añadieron 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(N-morfolino)fenil)prop-2-in-1-ol (2,1 g), 1,2-dicloroetano (30 ml) y ácido p-toluenosulfónico (70 mg). La mezcla se sometió a reflujo durante 4 horas. Se eliminó todo el disolvente. Se usó una columna de tapón de gel de sílice para purificar el producto. Se obtuvo un aceite parduzco (2 gramos)

65

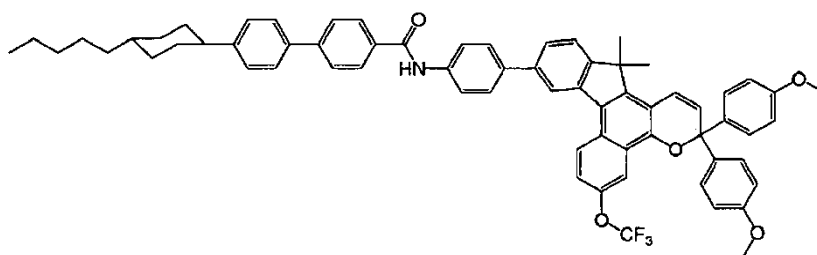


como producto. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con el 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(N-morfolino)fenil)-10-bromo-6-trifluorometil-13-metil-13-butil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

#### Etapa 8

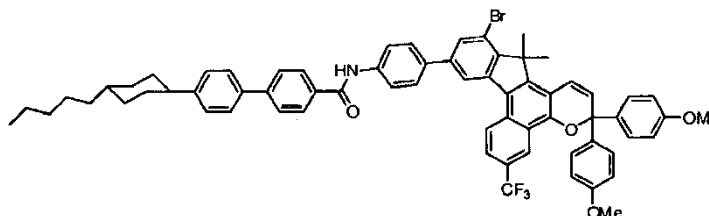
5 Se desgasificó una mezcla de 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(N-morfolino)fenil)-10-bromo-6-trifluorometil-13-metil-13-butil-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano (1,4 g) de la Etapa 7, 4'-(4-trans-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida (1,5 g), acetato de paladio (24 mg), trifenilfosfina (112 mg), carbonato sódico (0,8 g), THF (20 ml) y agua (10 ml) y se sometió a reflujo durante 4 horas. La mezcla de reacción se pasó a través del auxiliar de filtración CELITE® para separar el sólido insoluble en la mezcla. El producto se lavó usando cloruro de metileno. Después de la extracción con agua, la fase orgánica se recogió y se concentró. El producto se purificó por CombiFlash® Rf. Se obtuvo un sólido azul (0,7 g) como producto. La RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con el 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(N-morfolino)fenil)-10-[4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido]fenil]-6-trifluorometil-13-metil-13-butil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

#### Ejemplo 9



20 Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 8, excepto que: en la Etapa 5 se usó solución 1,4 M de THF de bromuro de metilmagnesio en lugar de bromuro de butilmagnesio; en la Etapa 6 se usó 1-bromo-4-trifluorometoxibenceno en lugar de 1-bromo-4-trifluorometilbenceno; en la Etapa 7 se usó 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(N-morfolino)fenil)prop-2-in-1-ol. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con 3,3-bis(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido]fenil]-6-trifluorometoxi-13-metil-13-butil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

#### Ejemplo 10



#### Etapa 1

35 Se secaron un matraz de 2 l con tribromobenceno (100 g) y una barra de agitación magnética en una estufa de vacío a 80 °C durante 4 horas. Se añadió THF seco (500 ml). La mezcla resultante se dispuso en un baño de hielo saturado con NaCl. Se añadió gota a gota cloruro de isopropilmagnesio 3 M (160 ml) a la solución a una velocidad de manera que la temperatura interior se controló a -20 a 0 °C. La adición se acabó en aproximadamente 30 minutos a 1 hora. La mezcla se agitó durante media hora a la misma temperatura y se añadió lentamente éter bis[2-(N,N-dimetilamino)etílico] (61 g) durante un intervalo de 5 minutos y se formó una gran cantidad de precipitado. La mezcla resultante se agitó durante 20 minutos más y se añadió una mezcla de cloruro de 4-trifluorometilbenzoílo (73 g) y THF (100 ml) durante un intervalo de 5 minutos. La mezcla resultante se agitó durante la noche. Se añadió lentamente agua (100 ml) y el pH se ajustó a 2 con HCl 3 N. La fase orgánica se recogió por un embudo de decantación, se lavó con 5% de NaOH/agua y NaCl/agua, se secó y se concentró. Al aceite recuperado se añadió metanol (300 ml) y el producto cristalizó. El producto se recogió por filtración. La RMN mostró que los cristales blancos obtenidos (87 g) tenían una estructura de acuerdo con la 3,5-dibromo-4'-trifluorometilbenzofenona.

#### Etapa 2

50 Se dispusieron una mezcla de 3,5-dibromo-4'-trifluorometilbenzofenona (75 g) de la Etapa 1, éster dimetilsuccínico (32,2 g) y tolueno (800 ml) en un matraz de 5 l de tres bocas equipado con una agitación mecánica. Se añadió sólido de t-butóxido de potasio (22,6 g) periódicamente durante un intervalo de 30 minutos. Se observó una reacción exotérmica, junto con la formación de una gran cantidad de precipitado. Después de dos horas se añadió agua (500

ml) y se obtuvo una mezcla lechosa. El pH de la mezcla se ajustó a ~2 usando HCl 3 N. Después de agitar a temperatura ambiente durante 10 minutos, la fase orgánica se recogió, se lavó con NaCl/HCl, se secó sobre MgSO<sub>4</sub>. Después de la concentración se añadieron hexanos y se formaron cristales blancos. Los cristales se recogieron por filtración. La RMN mostró que el producto obtenido (62 gramos) tenía una estructura de acuerdo con el ácido (E)-4-(3,5-dibromofenil)-3-(metoxicarbonil)-4-(4-(trifluorometil)fenil)but-3-enoico.

### Etapa 3

Se molió cloruro de lantano (III) anhidro sólido (100 g) dando un polvo muy fino y a continuación se mezcló con cloruro de litio (52 g) y THF seco (1 litro) en un matraz de 5 litros de tres bocas equipado con un agitador mecánico y un embudo de goteo. La mezcla se sometió a reflujo durante algunas horas hasta que se disolvió. Se disolvió ácido (E)-4-(3,5-dibromofenil)-3-(metoxicarbonil)-4-(4-(trifluorometil)fenil)but-3-enoico sólido (106 g) de la Etapa 2 en la mezcla. A continuación, la mezcla se enfrió a -15 °C. Se dispuso una solución de cloruro de metilmagnesio 3 M (238 ml) en el embudo de goteo. El primer 30% de Grignard se añadió lentamente a la mezcla. Se observó la generación de burbujas de gas. Después de volver la temperatura a -15 °C, el resto del Grignard se añadió a la mezcla en 2 minutos. Después de 30 minutos se añadió agua (1 l) lentamente a la mezcla y el pH se ajustó a ácido usando ácido acético. La mezcla se volvió clara con formación de dos capas. La fase acuosa se separó por drenaje. La fase orgánica se lavó con NaCl/agua cuatro veces y a continuación se concentró a sequedad. Se recuperó un sólido amarillento claro y se disolvió en tolueno. La solución se filtró usando una columna de tapón de gel de sílice y la solución transparente recuperada se concentró a sequedad. Se obtuvo producto sólido blanco y se usó en la siguiente etapa sin más purificación. Se recrystalizó una porción del producto en metanol y el análisis de RMN mostró que los cristales purificados tenían una estructura de acuerdo con la (E)-4-((3,5-dibromofenil)(4-(trifluorometil)fenil)metil)-5,5-dimetildihidrofuran-2(3H)-ona.

### Etapa 4

A un matraz de reacción se añadieron el producto de la Etapa 3, tolueno (500 ml), triflato de bismuto (20 g) y ácido acético (0,24 g). La mezcla resultante se agitó a reflujo durante 1 hora. Después de enfriarse a temperatura ambiente, se añadió anhídrido acético (100 ml). La mezcla se calentó a reflujo de nuevo y después de una hora, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de una columna de tapón de gel de sílice. La solución transparente recuperada se concentró a sequedad. Se añadió acetona (50 ml) al sólido obtenido para formar una suspensión y posteriormente se añadió metanol (250 ml). La mezcla resultante se enfrió formando cristales. Los cristales blancos recuperados (58 g) se analizaron por RMN, que mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con el acetato de 8,10-dibromo-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ilo.

### Etapa 5

A un matraz que contenía acetato de 8,10-dibromo-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H benzo[c]fluoren-5-ilo (2,42 g) de la Etapa 4 se añadieron metanol (20 ml) y tetrahidrofurano (10 ml). Se añadió ácido clorhídrico concentrado (1 ml) y la solución se calentó a reflujo durante 4 h. El disolvente se eliminó a vacío y el residuo se purificó por filtración a través de un tapón de gel de sílice, usando una mezcla 4:1 de hexano/acetato de etilo como eluyente. Se agruparon las fracciones que contenían el material deseado y se concentraron proporcionando un sólido de color crema (1,63 g). El análisis de RMN del sólido de color crema indicó una estructura que estaba de acuerdo con el 8,10-dibromo-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol.

### Etapa 6

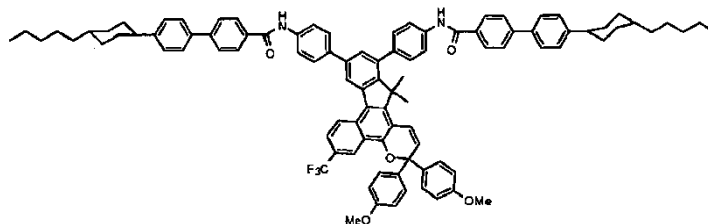
A un matraz de reacción que contenía una solución de cloroformo (50 ml) del producto de la Etapa 6 8,10-dibromo-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol (1,63 g) se añadieron 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol (1,08 g), ortoformiato de triisopropilo (0,90 ml) y p-toluenosulfonato de piridinio (0,10 g). La solución se calentó a reflujo durante 2 h. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida proporcionando un residuo aceitoso. Se añadió éter dietílico al residuo proporcionando un precipitado de color crema. El precipitado de color crema se recogió por filtración a vacío (2,30 g) y se usó directamente en la siguiente etapa. El análisis de RMN del precipitado de color crema indicó una estructura que estaba de acuerdo con el 3,3-bis(4-metoxifenil)-10,12-dibromo-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

### Etapa 7

A un matraz de reacción que contenía el producto de la Etapa 6 (2,30 g) y 4'-(4-trans-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida (1,72 g) en una mezcla 1:1 de THF (40 ml) y agua (40 ml) se añadió fluoruro de potasio (1,81 g, 30,68 mmoles). La solución se desgasificó burbujeando nitrógeno durante 10 min. A la solución resultante se añadió cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II) (0,22 g, 0,31 mmoles). La solución se calentó a reflujo durante 16 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con acetato de etilo. La mezcla se filtró a través de un lecho del auxiliar de filtración CELITE® y el filtrado se repartió con acetato de etilo y agua. Se recogió el extracto de acetato de etilo, se secó con sulfato de sodio anhidro y se concentró proporcionando un residuo aceitoso. El residuo se purificó por cromatografía en columna usando una

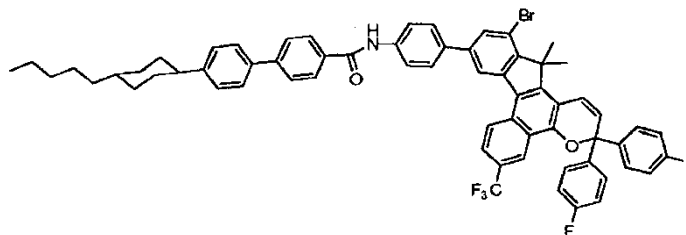
mezcla 4:1 de hexano y acetato de etilo como eluyente. Las fracciones que contenían el producto deseado se agruparon y se concentraron a vacío proporcionando un residuo aceitoso. El aceite se disolvió en una cantidad mínima de diclorometano y se añadió gota a gota a una solución vigorosamente agitada de metanol. El precipitado resultante se recogió por filtración a vacío y se secó dando un sólido púrpura (0,90 g). El análisis de RMN del sólido púrpura indicó una estructura que estaba de acuerdo con el 3,3-bis(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-12-bromo-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

### Ejemplo 11



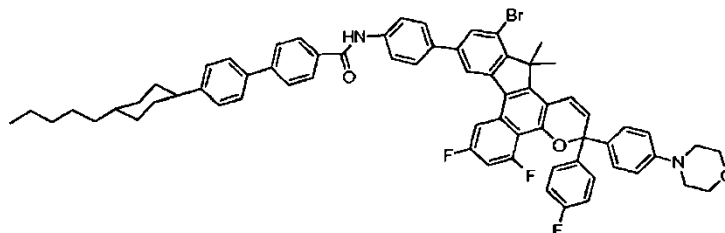
El producto del Ejemplo 10 se fraccionó usando cromatografía en columna aumentando la polaridad del eluyente de hexano y acetato de etilo (1:1), proporcionando fracciones polares. Las fracciones se agruparon y se concentraron a vacío dando un residuo aceitoso. El aceite se disolvió en una cantidad mínima de diclorometano y se añadió gota a gota a solución vigorosamente agitada de metanol. El precipitado resultante se recogió por filtración a vacío y se secó proporcionando un sólido azul-púrpura (0,30 g). El análisis de RMN del sólido púrpura indicó una estructura que estaba de acuerdo con el 3,3-bis(4-metoxifenil)-10,12-bis[4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

### Ejemplo 12

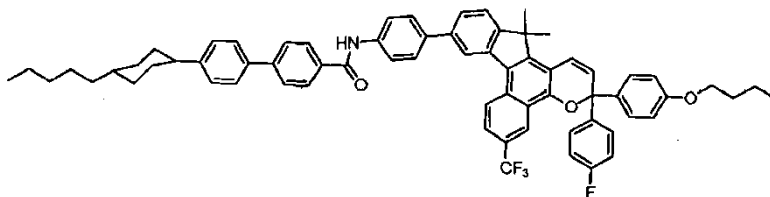


Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 10, excepto que se usó 1,1-bis(4-fluorofenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol en la Etapa 6. El análisis de RMN mostró que el producto final tenía una estructura de acuerdo con el 3,3-bis(4-fluorofenil)-10-[4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-12-bromo-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

### Ejemplo 13



Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 10, excepto por lo siguiente: en la Etapa 1 se usó cloruro de 3,5-difluorobenzóilo en lugar de cloruro de 4-trifluorometilbenzóilo; en la etapa 4, el producto se usó sin purificación en la siguiente etapa; en la etapa 5, el 8,10-dibromo-2,4-difluoro-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol deseado se recristalizó usando acetato de etilo como disolvente; en la Etapa 6 se usó 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(N-morfolino)fenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol; en la Etapa 7 se usó un sistema de catálisis diferente de acetato de paladio / trifenilfosfina / carbonato sódico / dimetoximetano / etanol en lugar de cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II) / fluoruro de potasio / THF / agua. El análisis de RMN mostró que el producto final tenía una estructura de acuerdo con el 3-(4-fluorofenil)-3-(4-morfolinofenil)-10-[4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-5,7-difluoro-12-bromo-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 14**Etapa 1 a Etapa 4

5

Se siguieron los procedimientos de la Etapa 1 a Etapa 4 del Ejemplo 10.

Etapa 5

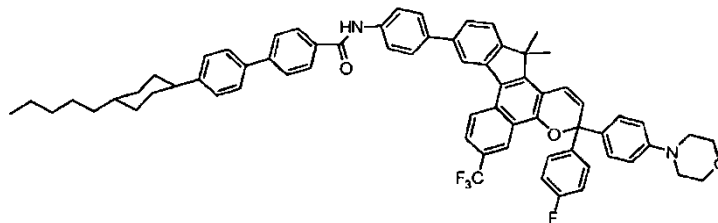
10 Se añadieron acetato de 8,10-dibromo-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7*H*-benzo[*c*]fluoren-5-ilo (53,88 g) de la Etapa 4 y 4'-(4-*trans*-pentilciclohexil)-*N*-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida (56,27 g) al matraz de reacción y se disolvieron en una mezcla 1:1 de tolueno (1000 ml) y etanol (1000 ml). Se añadieron carbonato de potasio (42,26 g) y trifetilfosfina (8,02 g) a la solución, que se desgasificó burbujeando nitrógeno durante 20 min. A la solución resultante se añadió acetato de paladio (2,29 g) y la mezcla se calentó a reflujo durante 3 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se añadió una suspensión desgasificada de cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II) (7,15 g) en tolueno (100 ml) y etanol (100 ml). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 16 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con acetato de etilo (500 ml). La mezcla se filtró a través del auxiliar de filtración CELITE® y el filtrado se recogió y se concentró a vacío proporcionando un residuo. El residuo se purificó por cromatografía en columna usando una mezcla 19:1 de tolueno y acetato de etilo como eluyente. Se agruparon las fracciones que contenían el producto deseado y se concentraron a vacío proporcionando un residuo de color crema. Se añadió tolueno al residuo para precipitar el producto. El precipitado resultante se recogió por filtración a vacío y se secó proporcionando un sólido de color crema (32 g). El análisis de RMN del sólido de color crema indicó una estructura que estuvo de acuerdo con el 7,7-dimetil-3-trifluorometil-10-[4-(4-(4-(4-*trans*-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-7*H* benzo[*c*]fluoren-5-ilo.

25

Etapa 6

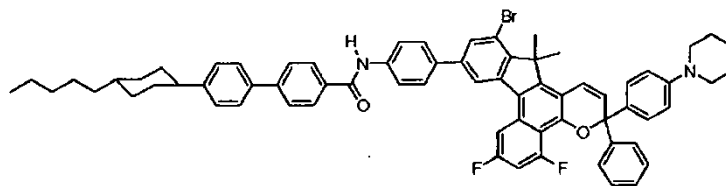
30 Se añadió el 7,7-dimetil-3-trifluorometil-10-[4-(4-(4-(4-*trans*-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-7*H*-benzo[*c*]fluoren-5-ilo de la Etapa 5 (18,00 g) a un matraz de reacción y se disolvió en tetrahidrofurano (200 ml). Se añadió ácido 4-dodecilsulfónico (0,54 g) como solución en tolueno (20 ml) y se añadió 1-(4-butoxifenil)-1-(4-fluorofenil)prop-2-in-1-ol (14,52 g) en 5 porciones como solución en tolueno (20 ml) y la mezcla se calentó a reflujo durante 6 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se eliminó a vacío proporcionando un residuo. El residuo se purificó por cromatografía en columna usando una mezcla 1:1 de hexano y tolueno como eluyente. Las fracciones que contenían el producto deseado se agruparon y se concentraron a vacío proporcionando un residuo aceitoso. El aceite se disolvió en una cantidad mínima de diclorometano y se añadió gota a gota a una solución vigorosamente agitada de metanol. El precipitado resultante se recogió por filtración a vacío y se secó proporcionando sólido púrpura (9,97 g). El análisis de RMN del sólido púrpura indicó una estructura que estuvo de acuerdo con el 3-(4-fluorofenil)-3-(4-butoxifenil)-10-[4-(4-(4-(4-*trans*-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-*b*]pirano.

40

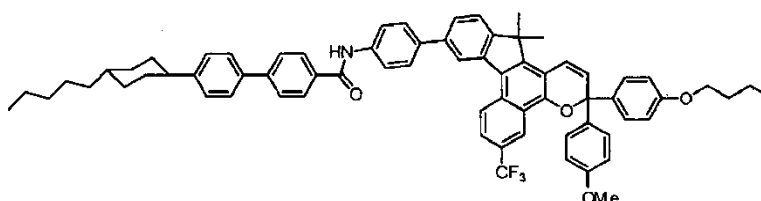
**Ejemplo 15**

45 Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 14, excepto que se usó 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(*N*-morfolino)fenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-butoxifenil)-1-(4-fluorofenil)prop-2-in-1-ol en la Etapa 6. El análisis de RMN mostró que la estructura estuvo de acuerdo con el 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(*N*-morfolino)fenil)-10-[4-(4-(4-(4-*trans*-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-*b*]pirano.

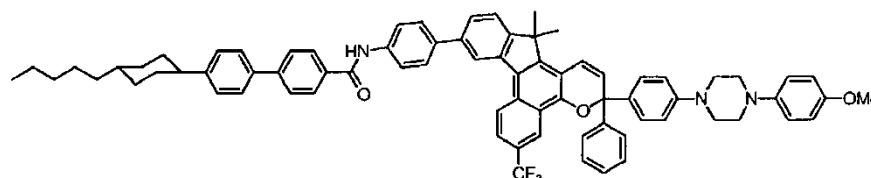
50

**Ejemplo 16**

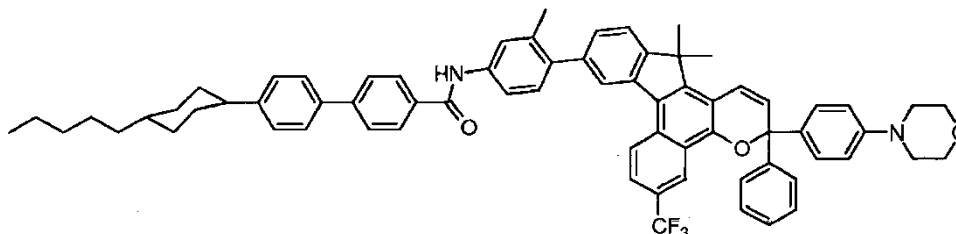
5 Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 13, excepto que se usó 1-fenil-1-(4-piperidinofenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-N-morfolinofenil)-1-(4-fluorofenil)prop-2-in-1-ol. El análisis de RMN mostró que la estructura estuvo de acuerdo con el 3-fenil-3-(4-piperidinofenil)-10-[4-(4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-5,7-difluoro-12-bromo-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 17**

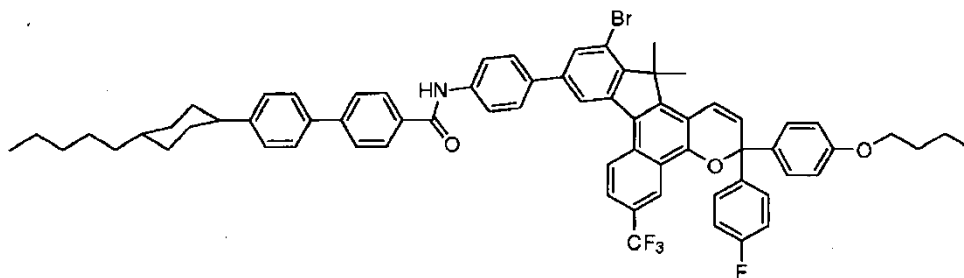
15 Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 14, excepto que se usó 1-(4-butoxifenil)-1-(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-butoxifenil)-1-(4-fluorofenil)prop-2-in-1-ol. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con 3-(4-metoxifenil)-3-(4-butoxifenil)-10-[4-(4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 18**

20 Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 14, excepto que se usó 1-(4-(4-(4-metoxifenil)piperazin-1-il)fenil)-1-fenilprop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-butoxifenil)-1-(4-fluorofenil)prop-2-in-1-ol. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con el 3-(4-(4-(4-metoxifenil)piperazin-1-il)fenil)-3-fenil-10-[4-(4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

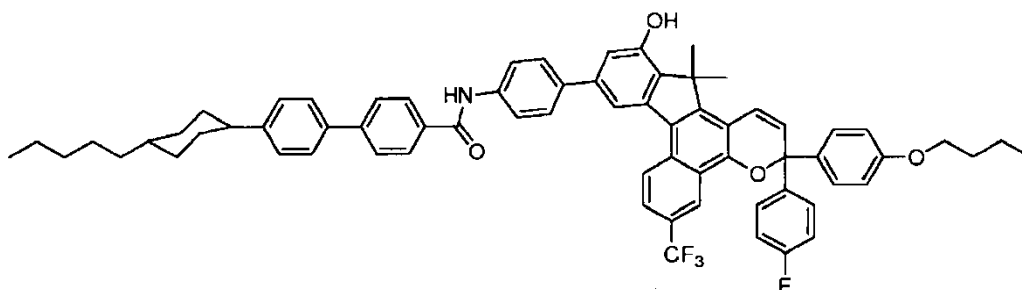
**Ejemplo 19**

30 Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 14, excepto que se usó 1-fenil-1-(4-(N-morfolino)fenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-butoxifenil)-1-(4-fluorofenil)prop-2-in-1-ol y se usó N-(3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida en lugar de 4'-(4-trans-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida. La RMN indicó que la estructura estaba de acuerdo con el 3-fenil-3-(4-(N-morfolino)fenil)-10-[4-(4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido)-2-metilfenil]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 20**

- 5 Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 10, excepto que en la Etapa 6 se usó 1-(4-fluorofenil)-1-(4-butoxifenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol. El análisis de RMN mostró que el producto final tenía una estructura de acuerdo con el 3-(4-fluorofenil)-3-(4-butoxifenil)-10-[4-(4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-12-bromo-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

10

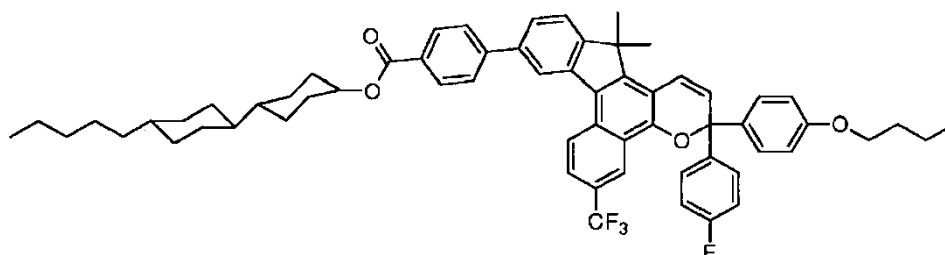
**Ejemplo 21**

- 15 Se añadió el producto del Ejemplo 20, 3-(4-fluorofenil)-3-(4-butoxifenil)-10-[4-(4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-12-bromo-13,13-dimetil-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano (3,77 g), a un matraz de reacción y se disolvió en tetrahidrofurano (10 ml) y se enfrió a -78 °C. Se añadió n-butil-litio (6 ml, 2,5 M en hexanos) y se agitó durante 30 min. Se añadió salmuera a la mezcla de reacción y se calentó a temperatura ambiente. La fase acuosa se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica recuperada se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró y se concentró proporcionando un residuo aceitoso. Estuvieron presentes dos compuestos fotocromáticos en el residuo aceitoso. Se separaron por cromatografía en columna usando una mezcla 9:1 de hexano y acetato de etilo como eluyente. Se agruparon las fracciones que contenían el compuesto más polar y se concentraron proporcionando un aceite. El aceite se disolvió en una cantidad mínima de diclorometano y se añadió gota a gota al metanol vigorosamente agitado. El precipitado resultante se recogió por filtración a vacío y se secó dando un sólido púrpura (0,3 g). El análisis de RMN del sólido púrpura indicó una estructura que estaba de acuerdo con el 3-(4-butoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-12-hidroxi-10-[4-(4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

20

25

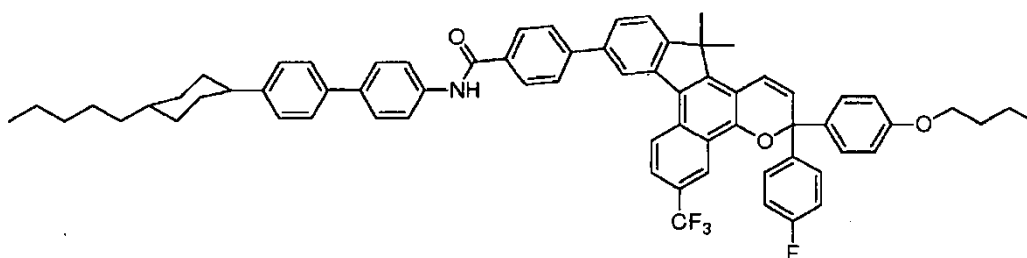
30

**Ejemplo 22****Etapa 1**

- 35 Se siguió el procedimiento de la Etapa 2 del Ejemplo 3, excepto que se usó 4'-pentil-[(trans,trans)-1,1'-bi(ciclohexan)]-4-ol en lugar de ácido 4-(trans-4-pentilciclohexil)benzoico. La RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con el 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzoato de (trans,trans)-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexan)]-4-ilo.

Etapa 2

Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 14, excepto que en la Etapa 5 se usó 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzoato de (trans,trans)-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexan)]-4-ilo en lugar de 4'-(4-trans-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con el 3-(4-butoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-10-[4-((trans,trans)-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexan)]-4-oxicarbonil)fenil]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 23**Etapa 1

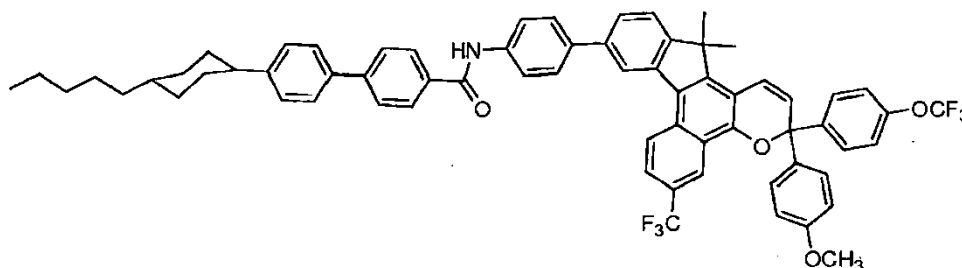
A una solución desgasificada de 1-bromo-4-(4-pentilciclohexil)benzoceno (300 g) en 1,4-dioxano (2 l) en un matraz de reacción se añadió Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (10,7 g). Después de agitar durante 10 min a temperatura ambiente se añadieron una solución acuosa de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1 M (485 ml, 4,85 mmoles) y 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)anilina (274,5 g, 0,97 moles). La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 36 h. El disolvente se evaporó y el residuo se recristalizó usando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH (400 ml-1500 ml). Se obtuvieron cristales blancos (256 g) como producto. La RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con la 4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-amina.

Etapa 2

Se agitaron una mezcla de ácido 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzoico (82,6 g 0,35 moles), 1,1'-carbonildiimidazol (56,6 g, 0,35 moles) y 500 ml de THF (500 ml) en un matraz de reacción a temperatura ambiente durante 5 h. A la mezcla de reacción se añadió el producto de la Etapa 1, 4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-amina (102 g). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Se evaporó el disolvente y el residuo se recristalizó con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOH (150 ml - 400 ml). Se obtuvieron cristales blancos (156 g) como producto. La RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con la N-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-il)-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzamida.

Etapa 3

Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 14, excepto que en la Etapa 5 se usó N-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-il)-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzamida en lugar de 4'-(4-trans-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con el 3-(4-(4-metoxifenil)-3-(4-butoxifenil)-10-[4-((4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-il)carbamoil)fenil]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 24**Etapa 1

Se disolvieron cloruro de 4-trifluorometoxibenzoilo (1,00 g) y anisol (0,60 g) en cloroformo (20 ml) en un matraz de reacción y se enfrió a 0-5 °C por un baño de hielo. Se añadió cloruro de aluminio (0,90 g) y se agitó durante 15 min a 0-5 °C. Se retiró el baño de hielo y la reacción se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante 48 h y se vertió en agua (100 ml) y se agitó durante 15 min. La fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (300 ml). La fase orgánica se recuperó, se lavó con bicarbonato sódico saturado, salmuera, se secó con sulfato de sodio anhidro y se

concentró a vacío proporcionando un residuo. El residuo se purificó por cromatografía en columna usando una mezcla 9:1 de hexano y acetato de etilo como eluyente. Se agruparon las fracciones que contenían el material deseado y se concentraron, proporcionando un sólido. Se añadieron hexanos y los sólidos se recogieron por filtración a vacío (0,55 g). La RMN del sólido indicó una estructura que estuvo de acuerdo con la (4-metoxifenil)(4-(trifluorometoxi)fenil)metanona.

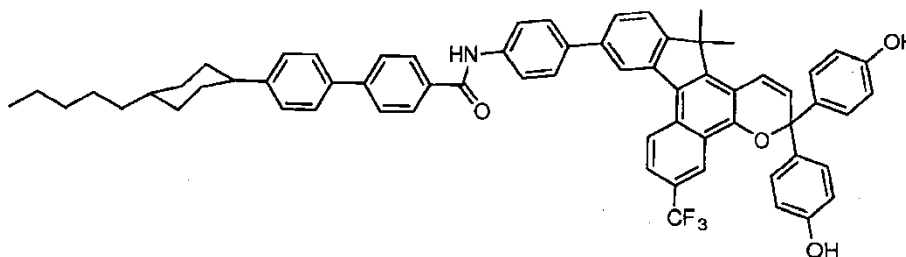
### Etapa 2

Se añadió (4-metoxifenil)(4-(trifluorometoxi)fenil)metanona (0,55 g) a un matraz de reacción y se disolvió en dimetilformamida (10 ml) saturada con acetileno. Se añadió acetilida de sodio (0,1 g) y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. La mezcla de reacción se vertió cuidadosamente en agua fría con hielo (100 ml) y se agitó durante 15 min. La fase acuosa se extrajo con acetato de etilo. Las fases orgánicas se recuperaron y se combinaron. El producto resultante se secó con sulfato de sodio anhidro y se concentró proporcionando un aceite (0,55 g). El análisis de RMN del aceite indicó una estructura que estaba de acuerdo con el 1-(4-metoxifenil)-1-(4-(trifluorometoxi)fenil)prop-2-in-1-ol.

### Etapa 3

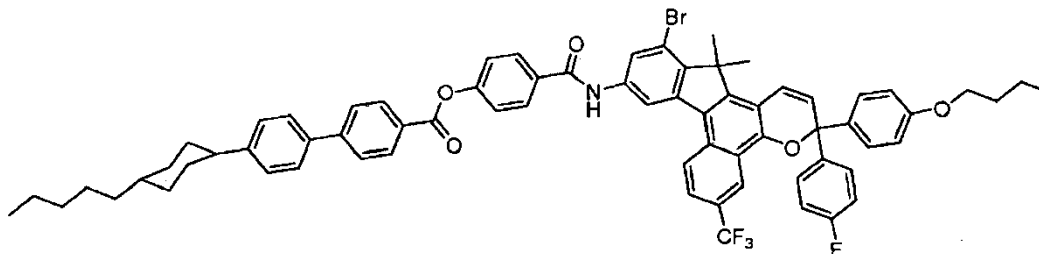
Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 14, excepto que se usó el 1-(4-metoxifenil)-1-(4-(trifluorometoxi)fenil)prop-2-in-1-ol de la Etapa 2 anterior en lugar de 1-(4-butoxifenil)-1-(4-fluorofenil)prop-2-in-1-ol en la Etapa 6 del Ejemplo 14. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura de acuerdo con el 3-(4-metoxifenil)-3-(4-trifluorometoxifenil)-10-[4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

### Ejemplo 25



Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 14, excepto que se usó 1,1-bis(4-((tetrahydro-2H-pirano-2-il)oxi)fenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-butoxifenil)-1-(4-fluorofenil)prop-2-in-1-ol en la Etapa 6. También en la Etapa 6 después de la reacción y antes de la columna separación el residuo se recogió en tetrahidrofurano y metanol con la adición de ácido p-toluenosulfónico, se sometió a reflujo durante 1 h y se concentró. El análisis de RMN del sólido obtenido indicó una estructura que estaba de acuerdo con el 3-bis(4-hidroxifenil)-10-[4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

### Ejemplo 26



### Etapa 1

A un matraz redondo de tres bocas (100 ml) se añadieron bis(dibencilidenacetona)paladio (0) (0,55 g), 2-di-terc-butilfosfino-3,4,5,6-tetrametil-2',4',6'-trisisopropil-1,1'-bifenilo (1,14 g), fosfato de potasio triturado (8,72 g), acetato de 8,10-dibromo-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ilo (5,00 g) de la Etapa 4 del Ejemplo 10 y 4-hidroxibenamida (2,15 g). El matraz se evacuó y se llenó con nitrógeno. Se añadió terc-butanol desgasificado (30 ml) y la mezcla se calentó a reflujo durante 6 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con EtOAc. La solución se filtró a través de Celite y el filtrado se recogió, se concentró y el residuo se purificó por cromatografía en columna usando una mezcla 4:1 de acetato de etilo y hexanos como eluyente. Se agruparon las fracciones que contenían el material deseado y se concentraron proporcionando un aceite. El aceite se disolvió en



una cantidad mínima de acetato de etilo y se añadieron hexanos para cristalizar el producto. Los cristales se recogieron por filtración a vacío y se secaron proporcionando un sólido de color blanco (4,27 g). El análisis de RMN del sólido de color blanco indicó una estructura que estaba de acuerdo con la N-(8-bromo-5-hidroxi-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-10-il)-4-hidroxibenzamida.

5

### Etapa 2

A una solución de cloroformo (20 ml) en un matraz de reacción, del producto de la Etapa 5 (1,69 g), se añadieron 1-(4-butoxifenil)-1-(4-fluorofenil)prop-2-in-1-ol (1,12 g) y ácido 4-dodecilbencenosulfónico (0,10 g). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 18 h. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida proporcionando un residuo aceitoso. El residuo se purificó por cromatografía en columna usando una mezcla 1:1 de hexano y tolueno como eluyente. Se agruparon las fracciones que contenían el producto deseado y se concentraron a vacío proporcionando un residuo aceitoso. El residuo aceitoso se recristalizó en metanol. El sólido resultante se recogió por filtración a vacío y se secó proporcionando un sólido de color crema (0,88 g). El análisis de RMN del sólido de color crema indicó una estructura que estaba de acuerdo con el 12-bromo-3-(4-butoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-10-[4-hidroxibenzamido]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

10

15

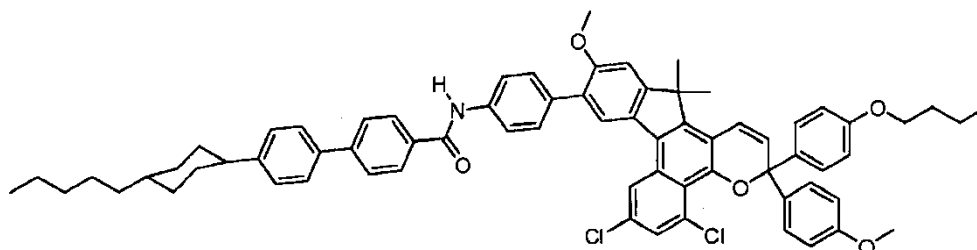
### Etapa 3

Se disolvió el producto de la Etapa 2 (1,15 g) en cloroformo (20 ml) en un matraz de reacción. Se añadió trietilamina (0,6 ml), seguido de cloruro de 4'-(4-pentilciclohexil)bifenil-4-carbonilo de la Etapa 4 del Ejemplo 2 (0,80 g). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. El disolvente se eliminó a vacío y el residuo se purificó por cromatografía en columna usando mezclas 9:1 de hexanos y acetato de etilo como eluyente. Se agruparon las fracciones que contenían el material deseado y se concentraron. El residuo se disolvió en una cantidad mínima de diclorometano y se añadió gota a gota a una solución vigorosamente agitada de metanol. El precipitado resultante se recogió por filtración a vacío y se secó dando un sólido púrpura (1,30 g). El análisis de RMN del sólido púrpura indicó una estructura que estaba de acuerdo con el 12-bromo-3-(4-butoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-10-[4-(4'-(4-trans-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboniloxi)benzamido]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

25

30

### **Ejemplo 27**



### Etapa 1 a Etapa 4

Se siguieron los procedimientos de la Etapa 1 a Etapa 4 del Ejemplo 10, excepto que en la Etapa 1 se usaron 3,5-diclorobromobenceno y cloruro de 4-metoxibenzoilo en lugar de tribromobenceno y cloruro de 4-trifluorometilbenzoilo. Se obtuvo un sólido blanquecino como producto. La RMN indicó que el producto tenía una estructura de acuerdo con el acetato de 2,4-dicloro-9-metoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ilo.

40

### Etapa 5

Se agitó una mezcla de acetato de 2,4-dicloro-9-metoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ilo de la Etapa 4 (5 g), NBS (2,7 g) y DMF (100 ml) en un matraz de reacción y se calentó a 90 °C. Dos horas después, la mezcla de reacción resultante se vertió en agua (400 ml) y se extrajo con 1/1 de acetato de etilo/THF (200 ml). La fase orgánica se recogió, se lavó tres veces con solución acuosa de bisulfito de sodio, se secó y se concentró. Al producto recuperado se añadió metanol (100 ml). Después de la filtración se obtuvo un sólido blanquecino (4,4 g) como producto. La RMN indicó que el producto tenía una estructura de acuerdo con el acetato de 10-bromo-2,4-dicloro-9-metoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ilo.

45

50

### Etapa 6

Se dispuso una mezcla de acetato de 10-bromo-2,4-dicloro-9-metoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ilo de la Etapa 5 (4,3 g), 4'-(4-trans-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida (4,94 g), carbonato sódico (4 g), THF (200 ml), agua (20 ml) y tetraquis(trifenilfosfina)paladio (0) (1 g) en un matraz de reacción y se desgasificó burbujeando nitrógeno a través de la mezcla durante 10 minutos. La mezcla se calentó a reflujo durante 17 horas y se añadieron carbonato de potasio (5 g) y etanol (50 ml). Después del reflujo durante

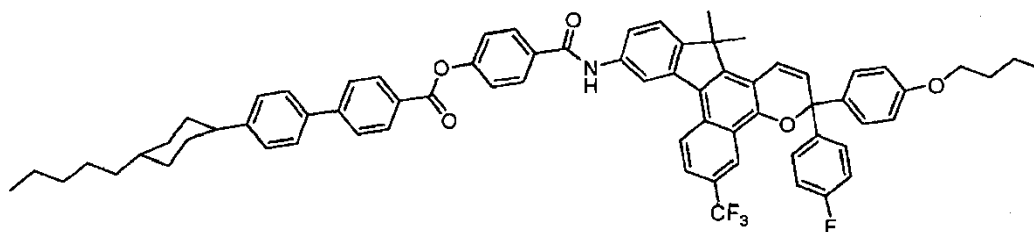
55

otras 8 horas, se aplicó extracción usando THF y agua saturada con cloruro sódico. La fase orgánica resultante se recogió, se lavó con 100 ml de HCl 1 N tres veces, se lavó con 100 ml de solución acuosa 1 N de sulfito de sodio una vez, se lavó con agua saturada con cloruro sódico una vez, se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró. El residuo obtenido se disolvió en 10/1 de tolueno/THF (200 ml) y a continuación se pasó a través de una columna de tapón de gel de sílice. La solución transparente recuperada se concentró, se añadió a metanol y se agitó durante media hora. El sólido resultante se recogió y se secó. Se obtuvo un sólido blanquecino (7,5 g) como producto. La RMN indicó que el producto tenía una estructura de acuerdo con la N-(4-(2,4-dicloro-5-hidroxi-9-metoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-10-il)fenil)-4'-(4-trans-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida.

#### 10 Etapa 7

Se añadieron N-(4-(2,4-dicloro-5-hidroxi-9-metoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-10-il)fenil)-4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida de la Etapa 6 (3 g), 1-(4-butoxifenil)-1-(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol (1,8 g), ácido p-toluenosulfónico (73 mg) y 1,2-dicloroetano (50 ml) a un matraz de reacción. La mezcla se agitó y se sometió a reflujo durante 4 horas. Después de eliminarse el disolvente, el producto se purificó por CombiFlash. Se obtuvo un sólido negro (2 g) como producto. La RMN indicó que la estructura estaba de acuerdo con el 3-(4-butoxifenil)-3-(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-5,7-dicloro-11-metoxi-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

#### 20 **Ejemplo 28**



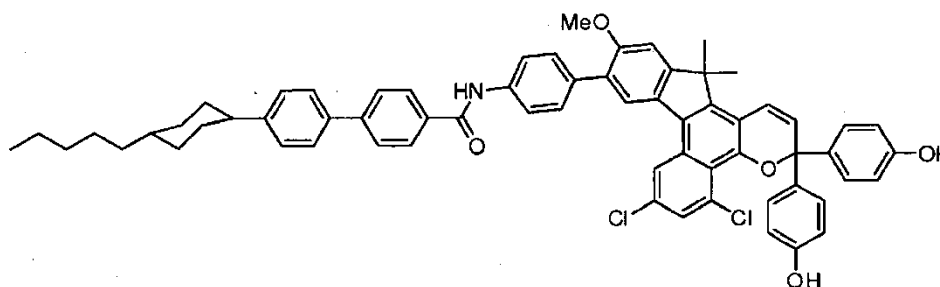
#### 25 Etapa 1

Se añadieron N-(8-bromo-5-hidroxi-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-10-il)-4-hidroxi-benzamida (5,00 g) de la Etapa 1 del Ejemplo 26, carbonato de potasio (5,10 g), 2-butanol (50 ml) y metanol (50 ml) a un matraz redondo y se desgasificó durante 10 min. Se añadió tetraquistrifenilfosfina-paladio (0) (0,55 g) y se calentó a reflujo bajo nitrógeno durante 2 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través del auxiliar de filtración CELITE®. El filtrado se concentró y el residuo se purificó por cromatografía en columna usando mezclas 4:1 de acetato de etilo y hexanos como eluyente. Se agruparon las fracciones que contenían el material deseado y se concentraron proporcionando una espuma (4,00 g). El análisis de RMN de la espuma indicó una estructura que estaba de acuerdo con la 4-hidroxi-N-(5-hidroxi-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-10-il)benzamida.

#### 35 Etapa 2

Se siguió el procedimiento de las Etapas 2 y 3 del Ejemplo 26, excepto que en la Etapa 2 se usó el producto de la Etapa 1 anterior en lugar de N-(8-bromo-5-hidroxi-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-10-il)-4-hidroxi-benzamida. La RMN indicó que la estructura estaba de acuerdo con el 3-(4-butoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-10-[4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboniloxi)benzamido]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

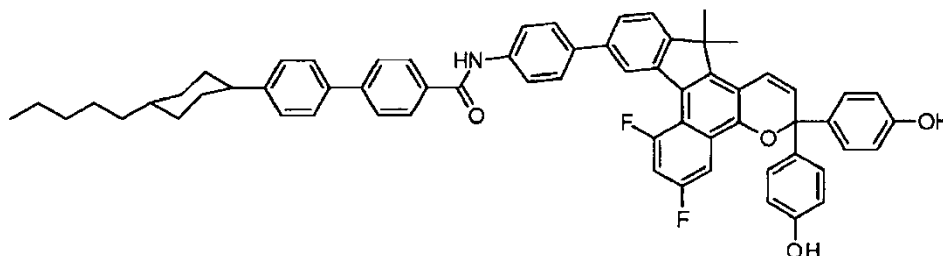
#### 45 **Ejemplo 29**



Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 27, excepto por lo siguiente en la Etapa 7: se usó 1,1-bis(4-((tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi)fenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-butoxifenil)-1-(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol y antes de someterse a CombiFlash, el producto se disolvió en una mezcla de disolventes de THF y metanol con pTSA (1 g) y se sometió

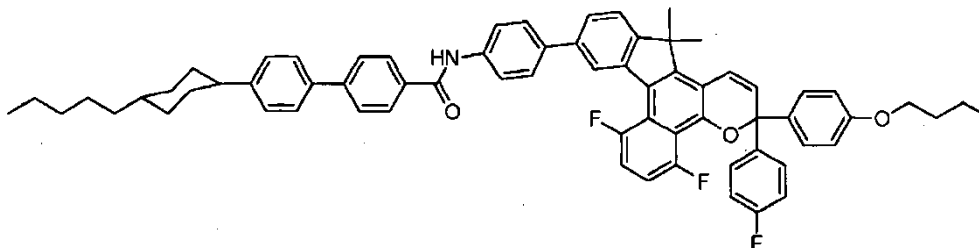
a reflujo durante una hora y se concentró. LA RMN indicó que el producto tenía una estructura de acuerdo con el 3-bis(4-hidroxifenil)-10-[4-(4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-5,7-dicloro-11-metoxi-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

### 5 Ejemplo 30



Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 14, excepto que en la Etapa 1 se usó cloruro de 2,4-difluorobenzilo en lugar de cloruro de 4-trifluorometilbenzilo y en la Etapa 6 se usó 1,1-bis(4-((tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi)fenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-butoxifenil)-1-(4-fluorofenil)prop-2-in-1-ol y después de la reacción y antes de la separación en columna, el residuo se disolvió en tetrahidrofurano y metanol con la adición de ácido p-toluenosulfónico, se sometió a reflujo durante 1 h y se concentró. El análisis de RMN del sólido azul claro obtenido indicó una estructura que estaba de acuerdo con el 3-bis(4-hidroxifenil)-10-[4-(4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6,8-difluoro-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

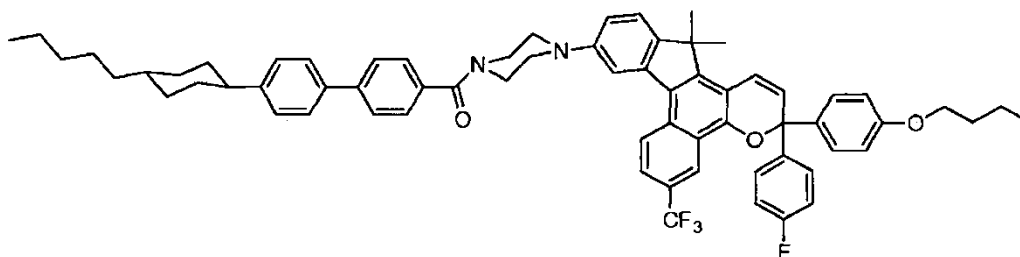
### Ejemplo 31



Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 14, excepto que en la Etapa 1 se usó cloruro de 2,5-difluorobenzilo en lugar de cloruro de 4-trifluorometilbenzilo. El análisis de RMN del sólido obtenido indicó una estructura que estaba de acuerdo con el 3-(4-fluorofenil)-3-(4-butoxifenil)-10-[4-(4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-5,8-difluoro-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

25

### Ejemplo 32



### 30 Etapa 1

Se siguieron los procedimientos de la Etapa 1 a Etapa 5 del Ejemplo 10.

### 35 Etapa 2

A dioxano desgasificado (100 ml) y tolueno (100 ml) en un matraz de reacción se añadió 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo (1,20 g), acetato de paladio (II) (0,30 g) y acetato de 8,10-dibromo-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ilo (5,10 g) de la Etapa 5 del Ejemplo 10, seguido de la adición de 1-formilpiperazina (2,80 g) bajo una corriente de nitrógeno. Se añadió *tert*-butóxido de sodio (2,80 g) y la solución se calentó a reflujo durante 22 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con tetrahidrofurano. La solución se filtró a través del auxiliar de filtración CELITE® y el filtrado se concentró a vacío. El residuo se purificó por cromatografía en

40

columna usando mezclas 1:4 de cloruro de metileno y acetato de etilo como eluyente. Se agruparon las fracciones que contenían el material deseado y se concentraron. El residuo (1,25 g) se usó directamente en la siguiente etapa. El análisis de RMN del residuo indicó una estructura que estaba de acuerdo con el 4-(8-bromo-5-hidroxi-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-10-il)piperazin-1-carbaldehído.

5

### Etapa 3

Se disolvieron 4-(8-bromo-5-hidroxi-7,7-dimetil-3-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-10-il)piperazin-1-carbaldehído de la Etapa 2 (0,69 g) y 1-(4-butoxifenil)-1-(4-fluorofenil)prop-2-in-1-ol (0,60 g) en 1,2-dicloroetano (20 ml) en un matraz de reacción. Se añadió ácido *p*-toluenosulfónico (0,1 g) y la solución se calentó a reflujo durante 18 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se eliminó a vacío. El residuo se purificó por cromatografía en columna usando mezclas 1:1 de hexanos y diclorometano como eluyente. Se agruparon las fracciones que contenían el material deseado y se concentraron. El residuo (0,75 g) se usó directamente en la siguiente etapa.

### Etapa 4

Se disolvió el producto de la Etapa 3, 4-(12-bromo-3-(4-butoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-13,13-dimetil-6-(trifluorometil)-3,13-dihidrobenzo[h]indeno[2,1-f]cromen-10-il)piperazin-1-carbaldehído (2,00 g), en dioxano (30 ml) en un matraz de reacción. Se añadió 10% de HCl ac (5 ml) y la solución se calentó a reflujo durante 2 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se vertió cuidadosamente en solución acuosa saturada de bicarbonato sódico (300 ml). La fase acuosa resultante se extrajo con acetato de etilo (300 ml). La solución de acetato de etilo se secó con sulfato de sodio anhidro, se filtró y se concentró proporcionando un residuo. El residuo se purificó por cromatografía en columna usando una mezcla 1:1 de acetato de etilo y metanol como eluyente. Se agruparon las fracciones que contenían el material deseado y se concentraron. El residuo (1,00 g) se usó directamente en la siguiente etapa.

25

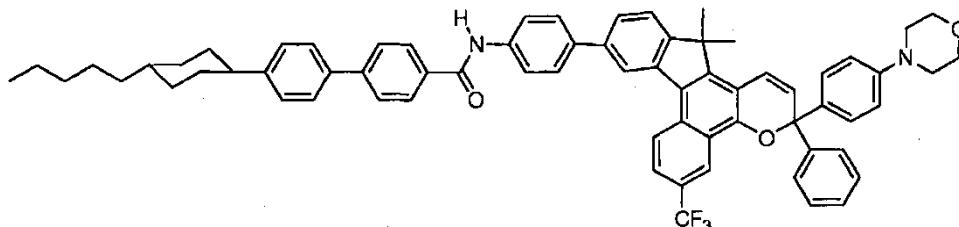
### Etapa 5

Se siguió el procedimiento de la Etapa 3 del Ejemplo 26 usando el residuo de la Etapa 4 anterior en lugar de 12-bromo-3-(4-butoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-10-[4-hidroxibenzamido]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano. La RMN indicó que la estructura estaba de acuerdo con el 3-(4-fluorofenil)-3-(4-butoxifenil)-10-[(4-(4'-(4-trans-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-il)carbonil)piperazin-1-il]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

30

### **Ejemplo 33**

35

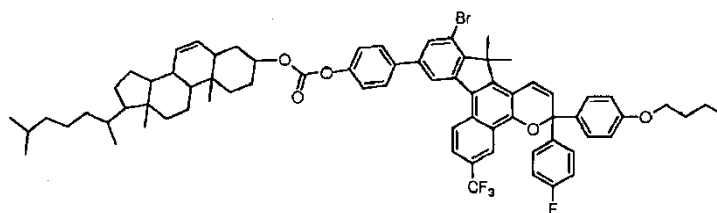


40

Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 14, excepto que en la Etapa 6 se usó 1-(4-N-morfolinofenil)-1-(4-fenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-butoxifenil)-1-(4-fluorofenil)prop-2-in-1-ol. El análisis de RMN indicó que el producto tenía una estructura de acuerdo con el 3-(4-(N-morfolino)fenil)-3-fenil-10-[4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil)benzamido]fenil]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

### **Ejemplo 34**

45



50

### Etapa 1

Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 10, excepto que en la Etapa 6 se usó 1-(4-butoxifenil)-1-(4-fluorofenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol y en la Etapa 7 se usó 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenol en lugar de 4'-(4-trans-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida. El análisis de RMN del producto indicó una estructura que estaba de acuerdo

con el 3-(4-butoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-10-(4-hidroxifenil)-6-trifluorometil-12-bromo-13,13-dimetil-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

## Etapa 2

Se añadió el producto de la Etapa 1, 3-(4-butoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-10-(4-hidroxifenil)-6-trifluorometil-12-bromo-13,13-dimetil-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano (1,00 g), a un matraz de reacción y se disolvió en diclorometano (20 ml). Se añadió trietilamina (0,2 ml), seguido de clorofornio de colesterilo (0,90 g), y la mezcla de reacción se agitó durante 30 min. El disolvente se eliminó a vacío y el residuo se purificó por cromatografía en columna usando una mezcla 19:1 de hexanos y acetato de etilo como eluyente. Se agruparon las fracciones que contenían el material deseado y se concentraron. El residuo se disolvió en una cantidad mínima de diclorometano y se añadió gota a gota a metanol vigorosamente agitado. El precipitado se recogió por filtración a vacío y se secó proporcionando un sólido púrpura. El análisis de RMN del sólido púrpura indicó una estructura que estaba de acuerdo con el 3-(4-butoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-10-[4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarbonilo]fenil]-6-trifluorometil-12-bromo-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

## Parte 2 – Prueba de propiedades fotocromáticas

### Parte 2A – Preparación del cuadrado de prueba

Se hicieron pruebas con los compuestos descritos en los Ejemplos 1-3, 5, 7 y 10-34 del siguiente modo. Se añadió una cantidad de compuesto calculada para dar una solución  $1,5 \times 10^{-3}$  molal a un matraz que contenía 50 gramos de una mezcla de monómeros de 4 partes de dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (BPA 2EO DMA), 1 parte de dimetacrilato de poli(etilenglicol) 600 y 0,033 por ciento en peso de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN). Cada compuesto se disolvió en la mezcla de monómeros agitando y calentando suavemente, si fuera necesario. Después de obtenerse una solución transparente, la muestra se desgasificó en una estufa de vacío durante 5-10 minutos a 25 Torr. Usando una jeringa, la muestra se vertió en un molde de hoja plana que tenía una dimensión interior de 2,2 mm +/- 0,3 mm x 6 pulgadas (15,24 cm) x 6 pulgadas (15,24 cm). El molde se cerró y se colocó en un horno programable de flujo de aire horizontal para aumentar de 40 °C a 95 °C durante un intervalo de 5 horas, la temperatura se mantuvo a 95 °C durante 3 horas, disminuyó a 60 °C durante un intervalo de 2 horas y luego se mantuvo a 60 °C durante 16 horas. Después del curado, el molde se abrió y la hoja de polímero se cortó en cuadrados de prueba de 2 pulgadas (5,1 cm) usando una sierra de cuchilla de diamante.

### Parte 2B – Prueba de respuesta

Antes de la prueba de respuesta en un banco óptico, los cuadrados de prueba de la Parte 2A se acondicionaron exponiéndolos a luz ultravioleta de 365 nm durante 10 minutos a una distancia de aproximadamente 14 cm desde la fuente con el fin de pre-activar los compuestos fotocromáticos en las muestras. La irradiación UVA en la superficie de la muestra se midió con un espectrorradiómetro Licor modelo Li-1800 y se encontró que era 22,2 vatios por metro cuadrado. A continuación, las muestras se colocaron bajo una lámpara halógena (500 W, 120V) durante aproximadamente 10 minutos a una distancia de aproximadamente 36 cm desde la lámpara con el fin de decolorar, o inactivar, los compuestos fotocromáticos en las muestras. La iluminancia en la muestra se midió con el espectrorradiómetro Licor y se encontró que era 21,9 Klux. A continuación, las muestras se mantuvieron en un entorno oscuro durante al menos 1 hora antes de la prueba con el fin de enfriar y continuar desvaneciendo hasta un estado base.

Se ajustó el banco óptico con una lámpara de arco de xenón de 300 vatios Newport modelo #67005 y fuente de alimentación modelo 69911, obturador controlado por ordenador de alta velocidad Vincent Associates (modelo VS25S2ZM0R3 con controlador VMM-D4), un filtro pasa banda KG-2 de 3 mm de Schott, que eliminó la radiación de longitud de onda corta, filtro(s) de densidad neutra para atenuar la luz de la lámpara de xenón, una lente de condensación de sílice fundida para la colimación de haces y una celda de agua/portamuestras de sílice fundida para mantener la temperatura de la muestra, en la que se insertó la muestra de prueba que iba a probarse. La temperatura en la celda de agua se controló con un sistema de circulación de agua bombeada en el que el agua pasó a través de bobinas de cobre que se dispusieron en el depósito en una unidad refrigerante. La celda de agua usada para contener las muestras de prueba contuvo hojas de sílice fundida sobre las caras delantera y trasera con el fin de eliminar el cambio espectral de la activación o monitorizar los haces de luz. El agua filtrada que pasa a través de la celda de agua se mantuvo a  $72^\circ \text{F} \pm 2^\circ$  para la prueba de la respuesta fotocromática. Se usó un cronómetro de exposición digital Newport modelo 689456 para controlar la intensidad de la lámpara de arco de xenón durante la activación de la muestra.

Se posicionó una fuente de luz de banda ancha para monitorizar las mediciones de respuesta de una manera perpendicular a una superficie del ensamblaje de celda. Se obtuvo una elevada señal de longitudes de onda visibles más cortas recogiendo y combinando la luz filtrada por separado de un lámpara halógena de tungsteno de 100 vatios (controlada por una fuente de energía de voltaje constante Lambda UP60-14) con un cable de fibra óptica bifurcada de extremos partidos. Se filtró luz de un lado de la lámpara halógena de tungsteno con un filtro KG1 de

5 Schott para absorber calor y un filtro B-440 de Hoya para permitir el paso de las longitudes de onda más cortas. El otro lado de la luz tanto se filtró con un filtro KG1 de Schott como no se filtró. Se recogió la luz enfocando la luz de cada lado de la lámpara sobre un extremo separado del cable de fibra óptica bifurcada de extremos partidos, y posteriormente se combinó en una fuente de luz que emergió del único extremo del cable. Se unió una manguera de luz de 10,16 cm (4") al único extremo del cable para asegurar la mezcla apropiada. Después de pasar a través de la muestra, la luz volvió a enfocarse en una esfera integrante de 5,08 cm (2 pulgadas) y se alimentó a un espectrofotómetro Ocean Optics S2000 por cables de fibra óptica. Se usaron el software patentado Ocean Optics SpectraSuite y PPG para medir la respuesta y controlar la operación del banco óptico.

10 Se estableció la irradiancia para probar la respuesta de las muestras sobre el banco óptico en la superficie de la muestra usando un International Light Research Radiometer, modelo IL-1700, con un sistema de detector que comprende un detector modelo SED033, filtro B y difusor. La pantalla de salida del radiómetro se corrigió (establecimiento de valores de factor) contra un calibrador de calibración óptica Licor 1800-02 con el fin de visualizar valores que representaran vatios por metro cuadrado de UVA. La irradiancia en el punto de la muestra para la prueba de la respuesta inicial se estableció en 3,0 vatios por metro cuadrado de UVA y aproximadamente 8,6 Klux de iluminancia. Durante la prueba de la respuesta de muestras, si una muestra se oscureció más allá de un límite de capacidad de detección aceptable, la irradiancia se redujo a 1,0 vatio por metro cuadrado de UVA o la muestra se volvió a preparar a la mitad de concentración en el copolímero. El ajuste de la salida de la lámpara de arco de xenón filtrado se llevó a cabo aumentando o disminuyendo la corriente a la lámpara mediante el controlador y/o añadiendo o eliminando filtros de densidad neutra en la trayectoria de luz. Las muestras de prueba se expusieron a la luz de activación a 31° normal con respecto a su superficie mientras que eran perpendiculares a la luz de monitorización.

25 Las muestras se activaron en la celda de agua controlada a 73° F (22,8 °C) durante 30 minutos, luego se dejó que se destiñeran bajo condiciones de luz ambiental hasta que el cambio en la densidad óptica de la muestra activada se destiñó a ¼ de su estado más oscuro (saturado) o durante un máximo de 30 minutos de desteñido.

30 El cambio en la densidad óptica ( $\Delta DO$ ) desde el estado blanqueado hasta el estado oscurecido se determinó estableciendo la transmitancia inicial, abriendo el obturador de la lámpara de xenón para proporcionar radiación ultravioleta para cambiar la lente de prueba del estado blanqueado a un estado activado (es decir, oscurecido). Se recogieron datos en intervalos seleccionados de tiempo, midiendo la transmitancia en el estado activado, y calculando el cambio en la densidad óptica según la fórmula:  $\Delta DO = \log (\% \text{ de } T_b / \% \text{ de } T_a)$ , en el que el % de  $T_b$  es el porcentaje de transmitancia en el estado blanqueado, % de  $T_a$  es el porcentaje de transmitancia en el estado activado y el logaritmo es en base 10.

35 La  $\lambda_{\text{máx-vis}}$  en el intervalo de luz visible es la longitud de onda en el espectro visible al que se produce la máxima absorción de la forma activada del compuesto fotocromático. La  $\lambda_{\text{máx-vis}}$  se determinó probando el cuadrado de prueba fotocromático en un espectrofotómetro de UV-visible Varian Cary 4000 o equipo comparable.

40 El  $\Delta DO/\text{min}$ , que representa la sensibilidad de la respuesta del compuesto fotocromático a la luz UV, se midió durante los cinco (5) primeros segundos de la exposición a UV, a continuación se expresó en una base por minuto. Se tomó la densidad óptica de saturación ( $\Delta DO$  en la saturación) bajo condiciones idénticas, excepto que la exposición a UV continuó durante un total de 30 minutos. La semivida de desvanecimiento es el intervalo de tiempo en segundos para el que el  $\Delta DO$  de la forma activada del compuesto fotocromático en los cuadrados de prueba alcanza la mitad de la  $\Delta DO$  medida después de treinta minutos, o después de lograrse la saturación o casi saturación, a temperatura ambiente después de quitar la fuente de luz activante, por ejemplo, cerrando el obturador. Los resultados se enumeran en la Tabla I.

TABLA 1 – Resultados de la prueba de rendimiento fotocromático

Ejemplo N°	$\lambda_{\text{máx-vis}}$ (nm)	Sensibilidad ( $\Delta DO/\text{min}$ )	$\Delta DO$ en la saturación	T ½ (s)
1	592	0,56	0,71	122
2	629	0,45	0,34	44
3	556	0,65	0,62	62
5	602	0,45	0,35	47
7	456	0,48	0,85	168
10	568	0,30	0,13	19
11	577	0,35	0,16	23
12	538	0,49	0,36	46
13	576	0,44	0,37	51
14	572	0,53	0,41	49
15	610	0,42	0,30	43
16	607	0,46	0,43	65

17	573	0,41	0,25	33
18	616	0,47	0,45	62
19	610	0,48	0,44	60
20	558	0,40	0,21	27
21	564	0,52	0,45	54
22	560	0,50	0,36	42
23	563	0,45	0,34	45
24	562	0,52	0,53	74
25	584	0,46	0,20	18
26	552	0,44	0,21	22
27	580	0,77	0,70	82
28	564	0,52	0,39	45
29	587	1,06	0,77	61
30	588	0,48	0,22	22
31	547	0,75	0,85	96
32	577	0,55	0,44	53
33*	605	0,46	0,44	60
34	555	0,39	0,19	21

(\*) Indica que el Ejemplo 33 se probó después de un nivel de exposición de 2,0 en vez de 6,7 W/m<sup>2</sup> con el fin de obtener una lectura medible.

Parte 3 – Prueba de propiedades dicroicas

Parte 3A – Preparación de celdas de cristal líquido

5 Se determinó la relación de absorción promedio de cada uno de los compuestos de los Ejemplos 1-8, 10-30 y 33 según el MÉTODO DE LA CELDA descrito del siguiente modo.

10 Se obtuvo un ensamblaje de celda que tiene la siguiente configuración de Design Concepts, Inc. Cada uno de los ensamblajes de celda se formó a partir de dos sustratos de vidrio opuestos que están separados con un espaciador de perla de vidrio que tiene un diámetro de 20 micrómetros +/- 1 micrómetro. Las superficies internas de cada uno de los sustratos de vidrio tenían recubrimiento de poliimida orientados sobre ellas para proporcionar el alineamiento de un material de cristal líquido como se trata más adelante. Se taparon dos bordes opuestos de los sustratos de vidrio con un sellante de epoxi, dejando los dos bordes restantes para el relleno.

15 El hueco entre los dos sustratos de vidrio del ensamblaje de celda se llenó con una solución de cristal líquido que contenía uno de los compuestos de los Ejemplos 1-33. La solución de cristal líquido se formó mezclando los siguientes componentes en los porcentajes en peso enumerados a continuación con calentamiento, si fuera necesario, para disolver el material de prueba.

Material	Porcentaje en peso
Licristal™ E7	97-99,5
Compuesto de ejemplo	0,5-3

Parte 3B – Prueba de celda de cristal líquido

25 Se usó un banco óptico para medir las propiedades ópticas de la celda y derivar las relaciones de absorción para cada uno de los materiales de prueba. El ensamblaje de celda relleno se colocó sobre el banco óptico con una fuente de luz activante (una lámpara de arco de xenón de 300 vatios Oriol modelo 66011 acoplada con un obturador controlado por ordenador de alta velocidad de Vincent Associates (modelo VS25S2ZM0R3 con controlador VMM-D4) que se cerró momentáneamente durante la recogida de datos de manera que la luz parásita no interfiriera con el proceso de recogida de datos, un filtro pasa banda KG-1 de 3 mm de Schott, que eliminó la radiación de longitud de onda corta, filtro(s) de densidad neutra para la atenuación de la intensidad y una lente de condensación para la colimación de haces) posicionada a un ángulo de incidencia de 30° a 35° con respecto a una superficie del ensamblaje de celda.

35 Se posicionó una fuente de luz de banda ancha para monitorizar las mediciones de respuesta de una manera perpendicular a una superficie del ensamblaje de celda. Se obtuvo una elevada señal de longitudes de onda visibles

5 más cortas recogiendo y combinando la luz filtrada por separado de un lámpara halógena de tungsteno de 100 vatios (controlada por una fuente de energía de voltaje constante Lambda UP60-14) con un cable de fibra óptica bifurcada de extremos partidos. Se filtró luz de un lado de la lámpara halógena de tungsteno con un filtro KG1 de Schott para absorber calor y un filtro B-440 de Hoya para permitir el paso de las longitudes de onda más cortas. El otro lado de la luz tanto se filtró con un filtro KG1 de Schott como no se filtró. Se recogió la luz enfocando la luz de cada lado de la lámpara sobre un extremo separado del cable de fibra óptica bifurcada de extremos partidos, y posteriormente se combinó en una fuente de luz que emergió del único extremo del cable. Se unió una manguera de luz de 10,16 cm (4") al único extremo del cable para asegurar la mezcla apropiada.

10 La polarización de la fuente de luz se logró pasando la luz desde el único extremo del cable a través de un polarizador Proflux de Moxtek sostenido en una platina de rotación motorizada impulsada por ordenador (modelo M-061-PD de Polytech, PI). El haz de monitorización se estableció de manera que un plano de polarización (0°) fuera perpendicular al plano de la mesa del banco óptico y el segundo plano de polarización (90°) fuera paralelo al plano de la mesa del banco óptico. Las muestras se ejecutaron en aire, a temperatura ambiente (73° F ± 0,3° F o mejor  
15 (22,8 °C ± 0,1°)) mantenida por el sistema de acondicionamiento de aire del laboratorio o una celda de aire de temperatura controlada.

Para realizar las mediciones, el ensamblaje de celda y la pila de recubrimiento se expusieron a 6,7 W/m<sup>2</sup> de UVA de la fuente de luz de activación durante 5 a 15 minutos para activar el material de prueba. Esto se hizo para todos los ejemplos, excepto para el Ejemplo 33; cuando se probó en la pila de recubrimiento, se expuso a 2,0 W/m<sup>2</sup> de UVA. Se necesitó el menor nivel de exposición para obtener resultados medibles. Se usó un International Light Research Radiometer (modelo IL-1700) con un sistema de detector (detector modelo SED033, filtro B y difusor) para verificar la exposición antes de cada prueba. La luz de la fuente de monitorización que se polarizó al plano de polarización de 0° se pasó entonces a través de la muestra recubierta y se enfocó en una esfera integrante de 1", que estaba conectada a un espectrofotómetro S2000 de Ocean Optics usando un cable de fibra óptica de función única. La información espectral, después de pasar a través de la muestra, se recogió usando el software patentado Ocean Optics SpectraSuite y PPG. Aunque se activó el material fotocromático-dicroico, la posición del polarizador se giró de un lado para otro para polarizar la luz desde la fuente de luz de monitorización hasta el plano de polarización de 90° y de vuelta. Se recogieron datos durante aproximadamente 10 a 300 segundos a intervalos de 5 segundos durante la activación. Para cada prueba, la rotación de los polarizadores se ajustó para recoger datos en la siguiente secuencia de planos de polarización: 0°, 90°, 90°, 0°, etc.

Se obtuvieron espectros de absorción y se analizaron para cada ensamblaje de celda usando el software Igor Pro (disponible de WaveMetrics). El cambio en la absorbancia en cada dirección de polarización para cada ensamblaje de celda se calculó restando la medida de absorción a tiempo 0 (es decir, inactivado) para el ensamblaje de celda en cada longitud de onda probada. Se obtuvieron valores de absorbancia promedio en la región del perfil de activación en el que la respuesta de los Ejemplos 1-33 se saturó o casi saturó (es decir, las regiones en las que la absorbancia medida no aumentó o aumentó significativamente con el tiempo) para cada ensamblaje de celda promediando la absorbancia a cada intervalo de tiempo en esta región. Los valores de absorbancia promedio en un intervalo predeterminado de longitudes de onda correspondientes a  $\lambda_{\text{máx-vis}} \pm 5$  nm se extrajeron para las polarizaciones a 0° y 90°, y la relación de absorción para cada longitud de onda en este intervalo se calculó dividiendo la mayor absorbancia promedio entre la absorbancia promedio pequeña. Para cada longitud de onda extraída se promediaron 5 a 100 puntos de datos. La relación de absorción promedio para el material de prueba se calculó entonces promediando estas relaciones de absorción individuales.

Para los ejemplos enumerados en la Tabla 2, el procedimiento anteriormente descrito se ejecutó al menos dos veces. El valor tabulado para la relación de absorción promedio representa un promedio de los resultados obtenidos a partir de las series medidas a la longitud de onda indicada. Los resultados de estas pruebas se presentan en la Tabla 2 a continuación.

TABLA 2 – Datos de prueba de la relación de absorción (AR)

Ejemplo N° (nm)	Longitud de onda	Relación de absorción
1	592	6,56
2	629	8,04
3	555	6,86
4	556	4,75
5	601	6,96
6	601	5,98
7	456	8,68
8	600	7,51
10	565	6,15
11	572	3,80





## ES 2 551 725 T3

metoxi-3-metilfenilo, disponible de EMD Chemicals, Inc., que tiene la fórmula molecular de  $C_{23}H_{26}O_6$ .

LCM-4 es RM82 comercialmente disponible que se informa que es bis(4-(6-(acrililoiloxi)hexiloiloxi)benzoato) de 2-metil-1,4-fenileno, disponible de EMD Chemicals, Inc., que tiene la fórmula molecular de  $C_{39}H_{44}O_{10}$ .

5 La formulación de recubrimiento de cristal líquido (LCCF) se preparó del siguiente modo: a un matraz adecuado que contenía una mezcla de anisol (3,4667 g) y aditivo BYK®-346 (0,0347 g, que se informa que es un poli-dimetil-siloxano modificado con poliéter disponible de BYK Chemie, EE.UU.), se añadió LCM-1 (1,3 g), LCM-2 (1,3 g), LCM-3 (1,3 g), LCM-4 (1,3 g), 4-metoxifenol (0,0078 g) e IRGACURE® 819 (0,078 g, un fotoiniciador disponible de Ciba-Geigy Corporation) y los compuestos de ejemplo enumerados en la Tabla 3 en una concentración de 6,3 mmoles por 100 g de LCCF. La mezcla resultante se agitó durante 2 horas a 80 °C y se enfrió a aproximadamente 26 °C.

### Parte 3C-4: Formulación de recubrimiento de capa transitoria (TLCF)

La TLCF se preparó del siguiente modo:

15 En una botella de vidrio ámbar de 50 ml equipada con una barra de agitación magnética se añadieron los siguientes materiales:

20 Hidroximetacrilato (1,242 g) de Sigma-Aldrich;  
Diacrilato de neopentilglicol (13,7175 g) SR247 de Sartomer;  
Trimetacrilato de trimetilolpropano (2,5825 g) SR350 de Sartomer;  
DESMODUR® PL 340 (5,02 g) de Bayer Material Science;  
IRGACURE®-819 (0,0628 g) de Ciba Speciality Chemicals;  
25 DAROCUR® TPO (0,0628 g; de Ciba Speciality Chemicals,  
Poli(acrilato de butilo) (0,125 g),  
3-Aminopropilpropiltrimetoxisilano (1,4570 g) A-1100 de Momentive Performance Materials; y  
Etanol anhidro absoluto al 100% (1,4570 g) de Pharmaco-Aaper.

La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 h.

### Parte 3C-5: Formulación de recubrimiento protector (PCF)

35 Se preparó el PCF (recubrimiento duro) del siguiente modo: Se añadió el lote 1 a un vaso de precipitados seco limpio y se dispuso en un baño de hielo a 5 °C con agitación. Se añadió el lote 2 y una exotermia subió la temperatura de la mezcla de reacción a 50 °C. La temperatura de la mezcla de reacción resultante se enfrió a 20-25 °C y se añadió el lote 3 con agitación. Se añadió el lote 4 para ajustar el pH de aproximadamente 3 a aproximadamente 5,5. Se añadió el lote 5 y la solución se mezcló durante media hora. La solución resultante se filtró a través de un filtro de cápsula de 0,45 micrómetros nominal y se guardó a 4 °C hasta uso.

40		<u>Lote 1</u>	
	Glicidoxipropiltrimetoxisilano		32,4 gramos
	Metiltrimetoxisilano		345,5 gramos
		<u>Lote 2</u>	
	Solución de agua desionizada (DI) con ácido nítrico (ácido nítrico 1 g/7000 g)		292 gramos
		<u>Lote 3</u>	
45	Disolvente DOWANOL® PM		228 gramos
		<u>Lote 4</u>	
	TMAOH (25% de hidróxido de tetrametilamonio en metanol)		0,45 gramos
		<u>Lote 5</u>	
	Tensioactivo BYK®-306		2,0 gramos

### Parte 3C-6 - Procedimientos usados para preparar pilas de recubrimiento informadas en la Tabla 3

#### Parte 3C-6A - Preparación de sustratos

55 Se obtuvieron sustratos cuadrados que medían 5,08 cm por 5,08 cm por 0,318 cm (2 pulgadas (in.) por 2 in. por 0,125 in.) preparados a partir del monómero CR-39® de Homalite, Inc. Cada sustrato preparado a partir del monómero CR-39® se limpió pasando un tejido humedecido con acetona y se secó con una corriente de aire.

60 Cada uno de los sustratos anteriormente mencionados se trató con corona pasando sobre una cinta transportadora en el equipo de tratamiento corona serie Tantec EST Systems n° de serie 020270 Power Generator HV 2000 con un transformador de alto voltaje. Los sustratos se expusieron a corona generada por 53,99 KV, 500 vatios, mientras que

se desplazaban sobre un transportador a una velocidad de la cinta de 3 ft/min.

Parte 3C-6B - Procedimiento de recubrimiento para imprimación

5 Se aplicó la solución de imprimación a los sustratos de prueba por recubrimiento por centrifugación sobre una porción de la superficie del sustrato de prueba dispensando aproximadamente 1,5 ml de la solución y centrifugando los sustratos a 500 revoluciones por minuto (rpm) durante 3 segundos, seguido de 1.500 rpm durante 7 segundos, seguido de 2.500 rpm durante 4 segundos. Se usó un procesador de centrifugación de Laurell Technologies Corp. (WS-400B-6NPP/LITE) para el recubrimiento por centrifugación. Después, los sustratos recubiertos se colocaron en un horno mantenido a 125 °C durante 60 minutos. Los sustratos recubiertos se enfriaron a aproximadamente 26 °C. El sustrato se trató con corona pasando sobre una cinta transportadora en el equipo de tratamiento corona serie Tantec EST Systems n° de serie 020270 Power Generator HV 2000 con un transformador de alto voltaje. La capa de imprimación secada se expuso a corona generada por 53,00 KV, 500 vatios, mientras que se desplazaba sobre un transportador a una velocidad de la cinta de 3 ft/min.

Parte 3C-6C - Procedimiento de recubrimiento para materiales de foto-alineamiento

20 Se aplicaron las soluciones al 2% en peso de Staralign 2200 preparadas en la Parte 3C-2 a los sustratos de prueba por recubrimiento por centrifugación sobre una porción de la superficie del sustrato de prueba dispensando aproximadamente 1,0 ml de la solución y centrifugando los sustratos a 800 revoluciones por minuto (rpm) durante 3 segundos, seguido de 1.000 rpm durante 7 segundos, seguido de 4.000 rpm durante 4 segundos. Se usó un procesador de centrifugación de Laurell Technologies Corp. (WS-400B-6NPP/LITE) para el recubrimiento por centrifugación. Después, los sustratos recubiertos se colocaron en un horno mantenido a 125 °C durante 30 minutos. Los sustratos recubiertos se enfriaron a aproximadamente 26 °C.

25 La capa de foto-alineación secada sobre cada uno de los sustratos se ordenó al menos parcialmente por exposición a radiación ultravioleta linealmente polarizada usando un DYMAX® UVC-6 UV/ sistema transportador por DYMAX® Corp. que tiene una fuente de alimentación de 400 vatios. La fuente de luz se orientó de forma que la radiación se polarizara linealmente en un plano perpendicular a la superficie del sustrato. La cantidad de radiación ultravioleta a la que se expuso cada capa de foto-alineamiento se midió usando un radiómetro de alta energía UV Power Puck™ de EIT Inc (n° de serie 2066) y fue del siguiente modo: UVA 0,121 W/cm² y 5,857 J/cm²; UVB 0,013 W/cm² y 0,072 J/cm²; UVC 0 W/cm² y 0 J/cm²; y UVV 0,041 W/cm² y 1,978 J/cm². Después de ordenar al menos una porción de la red de polímero foto-orientable, los sustratos se enfriaron a aproximadamente 26 °C y se mantuvieron cubiertos.

Parte 3C-6D - Procedimiento de recubrimiento para formulaciones de recubrimiento de cristal líquido

35 Las formulaciones de recubrimiento de cristal líquido (“LCCF”) descritas en la Parte 3C-3 se recubrieron cada una por centrifugación a una velocidad de 300 revoluciones por minuto (rpm) durante 6 segundos, seguido de 800 rpm durante 6 segundos sobre los materiales de fotoalineamiento al menos parcialmente ordenados de la Parte 6C sobre los sustratos de prueba. Cada sustrato cuadrado recubierto se colocó en un horno a 50 °C durante 20 minutos y cada lente recubierta se colocó en un horno a 50 °C durante 30 minutos. Después los sustratos se curaron bajo una lámpara ultravioleta en la cámara de irradiación BS-03 de Dr. Gröbel UV-Elektronik GmbH en una atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos a una intensidad pico de 11-16 vatios/m² de UVA. El curado posterior de los sustratos recubiertos se completó a 105 °C durante 3 horas.

Parte 3C-6E - Procedimiento de recubrimiento para capa de transición

50 La solución de capa de transición preparada en la Parte 3C-4 se recubrió por centrifugación a una velocidad de 1.400 revoluciones por minuto (rpm) durante 7 segundos sobre los sustratos recubiertos con LCCF curados. Después, las lentes se curaron bajo una lámpara de ultravioleta en la cámara de irradiación BS-03 de Dr. Gröbel UV-Elektronik GmbH en una atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos a una intensidad pico de 11-16 vatios/m² de UVA. El curado posterior de los sustratos recubiertos se completó a 105 °C durante 3 horas.

Parte 3C-6F - Procedimiento de recubrimiento para el recubrimiento protector (recubrimiento duro)

55 La solución de recubrimiento duro preparada en la Parte 3C-5 se recubrió por centrifugación a una velocidad de 2.000 revoluciones por minuto (rpm) durante 10 segundos sobre los sustratos recubiertos de enlace curado. El curado posterior de los sustratos recubiertos se completó a 105 °C durante 3 horas.

Tabla 3 – Resultados de la relación de absorción para diferentes pilas de recubrimiento

Ejemplo N°	Imprimación	Capa de alineamiento	LCCF	Capa de enlace	Recubrimiento duro	AR
8		x	x			6,18
13		x	x			6,61
12		x	x			5,38

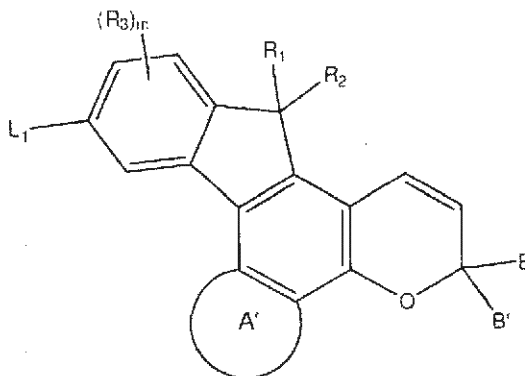
ES 2 551 725 T3

17		x	x			5,49
18		x	x			7,14
8		x	x	x		5,96
17		x	x	x		5,32
18		x	x	x		7,05
13		x	x		x	6,53
33	x	x	x	x		7,12
12	x	x	x	x		5,24
17	x	x	x	x		5,13
33	x	x	x			7,62
33	x	x	x	x	x	7,13
12	x	x	x	x	x	4,77

La presente invención se ha descrito con referencia a detalles específicos de realizaciones particulares de la misma. No se pretende que tales detalles se consideren limitaciones del alcance de la invención, excepto hasta el punto que estén incluidas en las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Un compuesto representado por la siguiente fórmula gráfica I:



Fórmula I

5

en la que:

A' está seleccionado de heteroarilo opcionalmente sustituido y arilo opcionalmente sustituido, en donde A' está opcionalmente sustituido con L<sub>2</sub>;

10 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> están seleccionados cada uno independientemente de hidrógeno, hidroxilo y grupos quirales o aquirales seleccionados de heteroalquilo opcionalmente sustituido, alquilo opcionalmente sustituido, alqueno opcionalmente sustituido, alquino opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, halógeno, amino opcionalmente sustituido, carboxi, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, alcoxi opcionalmente sustituido y aminocarbonilo, o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden tomarse conjuntamente con cualquier átomo intermedio para formar un grupo seleccionado de oxo, cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido; y

15 R<sub>3</sub> para cada aparición está seleccionado independientemente de grupos quirales o aquirales seleccionados de formilo, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo, arilcarbonilo, ariloxicarbonilo, aminocarbonilo, alcoxicarbonilamino, ariloxicarbonilamino, ácido borónico, ésteres de ácido borónico, cicloalcoxicarbonilamino, heterocicloalquiloalcoxicarbonilamino, heteroariloxicarbonilamino, alquilo opcionalmente sustituido, alqueno opcionalmente sustituido, alquino opcionalmente sustituido, halógeno, cicloalquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido y amino opcionalmente sustituido;

20 m es un número entero seleccionado de 0 a 3;

25 B y B' están seleccionados cada uno independientemente de L<sub>3</sub>, hidrógeno, halógeno y grupos quirales o aquirales seleccionados de metaloceno, alquilo opcionalmente sustituido, alqueno opcionalmente sustituido, alquino opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido y cicloalquilo opcionalmente sustituido, o en donde B y B' se toman conjuntamente con cualquier átomo intermedio para formar un grupo seleccionado de cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido; y

30 L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> y L<sub>3</sub> para cada aparición están seleccionados independientemente de un grupo de alargamiento quiral o aquiral representado por:

35 - [S<sub>1</sub>]<sub>c</sub>-[Q<sub>1</sub>-[S<sub>2</sub>]<sub>d</sub>]<sub>d</sub>-[Q<sub>2</sub>-[S<sub>3</sub>]<sub>e</sub>]<sub>e</sub>-[Q<sub>3</sub>-S<sub>4</sub>]<sub>f</sub>-S<sub>5</sub>-P en la que:

40 (a) Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub> y Q<sub>3</sub> para cada aparición están seleccionados independientemente de un grupo divalente seleccionado de arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido;

en donde los sustituyentes están seleccionados independientemente de P, mesógenos de cristal líquido, halógeno, poli(alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-carbonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-carbonilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-carbonilo, ariloxicarbonilo, perfluoroalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), perfluoroalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-carbonilo, perfluoroalquil (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-carbonilo, perfluoroalquil (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-amino, di-(perfluoroalquil (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>))amino, perfluoroalquiltio (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, acetilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> de cadena lineal y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ramificado;

en donde dichos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> de cadena lineal y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ramificado están mono-sustituidos con un

grupo seleccionado de ciano, halógeno y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>; o

en donde dichos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> de cadena lineal y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ramificado están poli-sustituídos con al menos dos grupos independientemente seleccionados de halógeno, -M(T)<sub>(t-1)</sub> y -M(OT)<sub>(t-1)</sub>, en donde M se elige de aluminio, antimonio, tántalo, titanio, circonio y silicio, T se elige de radicales organofuncionales, radicales de hidrocarburo organofuncionales, radicales de hidrocarburo alifático y radicales de hidrocarburo aromático, y t es la valencia de M;

(b) c, d, e y f se eligen cada uno independientemente de un número entero de 1 a 20; y cada S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub> y S<sub>5</sub> se eligen independientemente para cada aparición de una unidad de espaciador seleccionada de:

(i) alquilenos opcionalmente sustituidos, haloalquilenos opcionalmente sustituidos, -Si(CH<sub>2</sub>)<sub>g</sub>- y -(Si[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O]<sub>h</sub>)<sub>n</sub>, en donde g para cada aparición se elige independientemente de un número entero de 1 a 20; h para cada aparición se elige independientemente de un número entero de 1 a 16; y dichos sustitutos para el alquilenos y haloalquilenos están seleccionados independientemente de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> y arilo;

(ii) -N(Z)-, -C(Z)=C(Z)-, -C(Z)=N-, -C(Z')<sub>2</sub>-C(Z')<sub>2</sub>- y un enlace sencillo, en donde Z para cada aparición está seleccionado independientemente de hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> y arilo, y Z' para cada aparición está seleccionado independientemente de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> y arilo; y

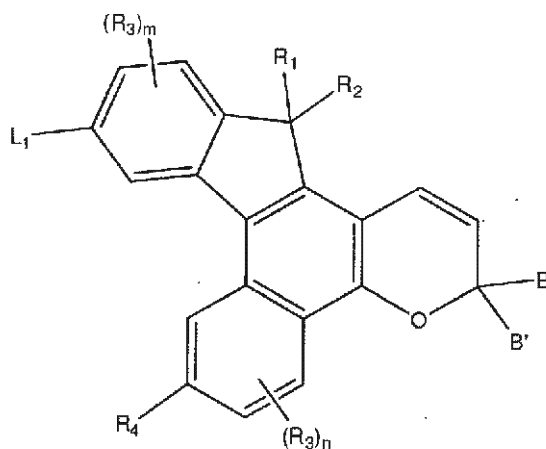
(iii) -O-, -C(=O)-, -C≡C-, -N=N-, -S-, -S(=O)-, -(O=)S(=O)-, -(O=)S(=O)O-, -O(O=)S(=O)O- y residuo de alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> de cadena lineal o ramificado, estando dicho residuo de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> sin sustituir, mono-sustituido con ciano o halógeno, o poli-sustituido con halógeno,

a condición de que cuando dos unidades de espaciador que comprenden heteroátomos se enlacen juntas, las unidades de espaciador se enlacen de manera que los heteroátomos no estén directamente enlazados entre sí, cada enlace entre S<sub>1</sub> y el compuesto representado por la fórmula gráfica I esté libre de dos heteroátomos enlazados juntos, y el enlace entre S<sub>5</sub> y P esté libre de dos heteroátomos enlazados entre sí;

(c) P para cada aparición está seleccionado independientemente de hidroxilo, amino, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, azido, sililo, siloxi, hidruro de sililo, (tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi, tio, isocianato, tioisocianato, acrililoxi, metacrililoxi, 2-(acrililoxi)etilcarbamil, 2-(metacrililoxi)etilcarbamil, aziridinilo, aliloxicarbonilo, epoxi, ácido carboxílico, éster carboxílico, acrililoilamino, metacrililoilamino, aminocarbonilo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-aminocarbonilo, aminocarbonilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-carbonilo, halocarbonilo, hidrógeno, arilo, hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, aminoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-amino, di-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-amino, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), nitro, éter polialquílico (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), polietileno, polipropileno, etileno, acrililo, acrililoilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), metacrililo, metacrililoilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), 2-cloroacrililo, 2-fenilacrililo, acrililoilifenilo, 2-cloroacrililoilamino, 2-fenilacrililoilaminocarbonilo, oxetanilo, glicidilo, ciano, isocianatoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), éster del ácido itacónico, éter vinílico, éster vinílico, un derivado de estireno, polímeros de cristal líquido de cadena principal y de cadena lateral, derivados de siloxano, derivados de etilenoimina, derivados de ácido maleico, derivados de maleimida, derivados de ácido fumárico, derivados de ácido cinámico sin sustituir, derivados de ácido cinámico que están sustituidos con al menos uno de metilo, metoxi, ciano y halógeno, y grupos monovalentes o divalentes quirales o no quirales sustituidos o sin sustituir elegidos de radicales esteroides, radicales terpenoides, radicales alcaloides y mezclas de los mismos, en donde los sustituyentes se eligen independientemente de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, amino, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), fluoroalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), ciano, cianoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>), cianoalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) o mezclas de los mismos, o P es una estructura que tiene de 2 a 4 grupos reactivos o P es un precursor de la polimerización por metátesis de apertura de anillo sin sustituir o sustituido o P es un compuesto fotocromático sustituido o sin sustituir; y

(d) d', e' y f' se eligen cada uno independientemente de 0, 1, 2, 3 y 4, a condición de que una suma de d' + e' + f' sea al menos 2.

2. El compuesto de la reivindicación 1 representado por la fórmula gráfica IA:



Fórmula IA

en la que

- 5  $R_4$  está seleccionado de hidrógeno,  $R_3$  y  $L_2$ ; y  $n$  es un número entero seleccionado de 0 a 3, preferentemente en la que
- 10  $R_1$  y  $R_2$  están seleccionados cada uno independientemente de hidrógeno, hidroxilo y grupos quirales y aquirales seleccionados de heteroalquilo opcionalmente sustituido, alquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido, halógeno, amino opcionalmente sustituido, carboxi, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, alcoxi opcionalmente sustituido y aminocarbonilo, o  $R_1$  y  $R_2$  pueden tomarse conjuntamente con cualquier átomo intermedio para formar un grupo seleccionado de oxo, cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido;
- 15  $R_3$  para cada aparición está seleccionado independientemente de formilo, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo, arilcarbonilo, ariloxycarbonilo, alquilo opcionalmente sustituido, éster de ácido borónico, halógeno, cicloalquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido y amino opcionalmente sustituido;
- 20  $m$  y  $n$  son cada uno independientemente un número entero seleccionado de 0 a 2;
- $B$  y  $B'$  están seleccionados cada uno independientemente de  $L_3$ , hidrógeno, halógeno, grupos quirales o aquirales seleccionados de alquilo opcionalmente sustituido, alquenoil opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido y cicloalquilo opcionalmente sustituido, o en donde  $B$  y  $B'$  se toman conjuntamente con cualquier átomo intermedio para formar un grupo seleccionado de cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido; y
- 25  $L_1$ ,  $L_2$  y  $L_3$  para cada aparición están seleccionados independientemente de un grupo de alargamiento quiral o aquiral representado por:

30  $- [S_1]_c-[Q_1-[S_2]_d]_e-[Q_2-[S_3]_e]_f-[Q_3-[S_4]_i]_r-S_5-P$  en la que:

- (a)  $Q_1$ ,  $Q_2$  y  $Q_3$  para cada aparición están seleccionados independientemente de un grupo divalente seleccionado de arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido;
- 35 en donde los sustituyentes están seleccionados independientemente de  $P$ , mesógenos de cristal líquido, halógeno, poli(alcoxi  $C_1-C_{12}$ ), alcoxi  $C_1-C_{12}$ -carbonilo, alquil  $C_1-C_{12}$ -carbonilo, perfluoroalcoxi ( $C_1-C_{12}$ ), perfluoroalcoxi ( $C_1-C_{12}$ )-carbonilo, perfluoroalquil ( $C_1-C_{12}$ )-carbonilo, acetilo  $C_1-C_{18}$ , cicloalquilo  $C_3-C_7$ , cicloalcoxi  $C_3-C_7$ , alquilo  $C_1-C_{12}$  de cadena lineal y alquilo  $C_1-C_{12}$  ramificado, en donde dichos alquilo  $C_1-C_{12}$  de cadena lineal y alquilo  $C_1-C_{12}$  ramificado están mono-sustituidos con un grupo seleccionado de halógeno y alcoxi  $C_1-C_{12}$ , o
- 40 en donde dichos alquilo  $C_1-C_{12}$  de cadena lineal y alquilo  $C_1-C_{12}$  ramificado están poli-sustituidos con al menos dos grupos independientemente seleccionados de halógeno;
- (b)  $c$ ,  $d$ ,  $e$  y  $f$  se eligen cada uno independientemente de un número entero de 1 a 10; y cada  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$  y  $S_5$  se eligen independientemente para cada aparición de una unidad de espaciador seleccionada de:
- 45

(i) alquileo sustituido o sin sustituir, haloalquileo sustituido o sin sustituir,  $-\text{Si}(\text{CH}_2)_g-$  y  $-\text{Si}[(\text{CH}_3)_2\text{O}]_h-$ , en donde g para cada aparición se elige independientemente de un número entero de 1 a 10; h para cada aparición se elige independientemente de un número entero de 1 a 8; y dichos sustitutos para el alquileo y el haloalquileo están seleccionados independientemente de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> y fenilo;

(ii)  $-\text{N}(\text{Z})-$ ,  $-\text{C}(\text{Z})=\text{C}(\text{Z})-$  y un enlace sencillo, en las que Z para cada aparición está seleccionado independientemente de hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> y fenilo, y

(iii)  $-\text{O}-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{S}-$  y  $-\text{S}(=\text{O})-$ ,

a condición de que cuando dos unidades de espaciador que comprenden heteroátomos se enlacen juntas, las unidades de espaciador se enlacen de manera que los heteroátomos no estén directamente enlazados entre sí, cada enlace entre S<sub>1</sub> y el compuesto representado por la fórmula gráfica IA esté libre de dos heteroátomos enlazados juntos y el enlace entre S<sub>5</sub> y P esté libre de dos heteroátomos enlazados entre sí;

(c) P para cada aparición está seleccionado de hidroxilo, amino, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, sililo, siloxi, (tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi, isocianato, acrililoxi, metacrililoxi, epoxi, ácido carboxílico, éster carboxílico, alquiloxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-carboniloxi, halocarbonilo, hidrógeno, arilo, hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, etileno, acrililo, acrililoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), metacrililo, metacrililoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), oxetanol, glicidilo, éter vinílico, derivados de siloxano, derivados de ácido cinámico sin sustituir, derivados de ácido cinámico que están sustituidos con al menos uno de metilo, metoxi, ciano y halógeno y grupos monovalentes o divalentes quirales o no quirales sustituidos o sin sustituir elegidos de radicales esteroides, en donde cada sustituyente se elige independientemente de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, amino, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) o fluoroalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), o P es una estructura que tiene de 2 a 4 grupos reactivos; y

(d) d', e' y f' se eligen cada uno independientemente de 0, 1, 2, 3 y 4, a condición de que una suma de d' + e' + f' sea al menos 2,

más preferentemente en la que:

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> están seleccionados cada uno independientemente de hidrógeno, hidroxilo, y grupos quirales seleccionados de heteroalquilo opcionalmente sustituido, alquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido, halógeno, carboxi, alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo, alcoxi opcionalmente sustituido y aminocarbonilo, o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden tomarse conjuntamente con cualquier átomo intermedio para formar un grupo seleccionado de oxo y cicloalquilo opcionalmente sustituido; y

R<sub>3</sub> para cada aparición está seleccionado independientemente de alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo, aminocarbonilo, alquilo opcionalmente sustituido, éster de ácido borónico, halógeno, cicloalquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido y amino opcionalmente sustituido;

m y n son cada uno independientemente un número entero seleccionado de 0 a 2;

B y B' están seleccionados cada uno independientemente de L<sub>3</sub>, hidrógeno, grupos quirales seleccionados de alquilo opcionalmente sustituido, alqueno opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido y cicloalquilo opcionalmente sustituido, o en donde B y B' se toman conjuntamente con cualquier átomo intermedio para formar un grupo seleccionado de cicloalquilo opcionalmente sustituido;

L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> y L<sub>3</sub> para cada aparición están seleccionados independientemente de un grupo de alargamiento quiral o aquiral representado por:

$-\text{[S}_1\text{]}_c-\text{[Q}_1\text{-[S}_2\text{]}_d-\text{[Q}_2\text{-[S}_3\text{]}_e-\text{[Q}_3\text{-[S}_4\text{]}_f-\text{S}_5\text{]-P}$  en la que:

(a) Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub> y Q<sub>3</sub> para cada aparición están seleccionados independientemente de un grupo divalente seleccionado de arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido;

en donde los sustituyentes están seleccionados independientemente de P, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilo, perfluoroalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de cadena lineal y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ramificado, en donde dichos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de cadena lineal y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ramificado están mono-sustituidos con un grupo seleccionado de halógeno y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, o

en donde dichos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de cadena lineal y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ramificado están poli-sustituidos con al menos dos grupos independientemente seleccionados de halógeno;

(b) c, d, e y f se eligen cada uno independientemente de un número entero de 1 a 10; y cada S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub> y S<sub>5</sub> se eligen independientemente para cada aparición de una unidad de espaciador seleccionada de:

(i) alquileo sustituido o sin sustituir;

(ii)  $-\text{N}(\text{Z})-$ ,  $-\text{C}(\text{Z})=\text{C}(\text{Z})-$  y un enlace sencillo, en las que Z para cada aparición está seleccionado independientemente de hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; y

(iii)  $-\text{O}-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  y  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{S}-$ ;

a condición de que cuando dos unidades de espaciador que comprenden heteroátomos se enlacen



juntas, las unidades de espaciador se enlacen de manera que los heteroátomos de la primera unidad de espaciador no estén directamente enlazados con los heteroátomos de la segunda unidad de espaciador, y

5 a condición de que cuando S<sub>1</sub> y S<sub>5</sub> se enlacen con la fórmula I y P, respectivamente, se enlacen de manera que dos heteroátomos no estén directamente enlazados entre sí;

10 (c) P para cada aparición está seleccionado independientemente de hidroxilo, amino, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, siloxi, (tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi, isocianato, acrililoxi, metacrililoxi, epoxi, ácido carboxílico, éster carboxílico, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-carbonilo, hidrógeno, arilo, hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, etileno, acrililo, acrililoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), oxetanilo, glicidilo, éter vinílico, derivados de siloxano y grupos monovalentes o divalentes quirales o no quirales sustituidos o sin sustituir elegidos de radicales esteroides, en donde cada sustituyente se elige independientemente de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, amino y cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>,

15 e incluso más preferentemente en donde: R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> están seleccionados cada uno independientemente de metilo, etilo, propilo y butilo; R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> para cada aparición están seleccionados independientemente de metilo, etilo, bromo, cloro, flúor, metoxi, etoxi y CF<sub>3</sub>; B y B' están seleccionados cada uno independientemente de fenilo sustituido con uno o más grupos independientemente seleccionados de arilo, heteroarilo, heterocicloalquilo, alquilo, alqueno, alquino, alcoxi, halógeno, amino, alquilcarbonilo, carboxi y alcoxycarbonilo; y para L<sub>1</sub>: Q<sub>1</sub> es arilo sin sustituir; e' es 1 o 2; e cada aparición es 1; S<sub>3</sub> para cada aparición es un enlace sencillo; Q<sub>2</sub> para cada aparición está seleccionado independientemente de arilo opcionalmente sustituido; f' es 1; f es 1; S<sub>4</sub> es un enlace sencillo; y Q<sub>3</sub> es cicloalquilo opcionalmente sustituido; S<sub>5</sub> es -(CH<sub>2</sub>)<sub>g</sub>- en donde g es un número entero de 1 a 20; y P es hidrógeno.

25 3. El compuesto de la reivindicación 1 en el que L<sub>1</sub> está seleccionado de:

4-[4-(4-butyl-ciclohexil)-fenil]-ciclohexiloxi;  
 4"-butil-[1,1',4',1'']terciclohexan-4-iloxi;  
 4-[4-(4-butyl-fenil)-ciclohexiloxycarbonil]-fenoxi;  
 30 4'-(4-butyl-benzoiloxi)-bifenil-4-carboniloxi;  
 4-(4-pentil-fenilazo)-fenilcarbamoilo;  
 4-(4-dimetilamino-fenilazo)-fenilcarbamoilo;  
 4-[5-(4-propil-benzoiloxi)-pirimidin-2-il]-fenilo;  
 4-[2-(4'-metil-bifenil-4-carboniloxi)-1,2-difenil-etoxicarbonil]-fenilo;  
 35 4-(1,2-difenil-2-(3-[4-(4-propil-benzoiloxi)-fenil]-acrililoxi)-etoxicarbonil)-fenilo;  
 4-[4-(4-{4-[3-(6-[4-(4-nonil-benzoiloxi)-fenoxycarbonil]-fenoxi)-hexiloxycarbonil]propioniloxi]-benzoiloxi)-fenil]-piperazin-1-ilo;  
 4-[4-(4-{4-[4-(4-nonil-benzoiloxi)-benzoiloxi]-benzoiloxi)-benzoiloxi)-fenil]-piperazin-1-ilo;  
 4-(4'-propil-bifenil-4-iletinil)-fenilo;  
 40 4-(4-fluoro-fenoxycarboniloxi)-piperidin-1-ilo;  
 2-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxi]-indan-5-ilo;  
 4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-piperidin-1-ilo;  
 45 4-(bifenil-4-carboniloxi)-piperidin-1-ilo;  
 4-(naftaleno-2-carboniloxi)-piperidin-1-ilo;  
 4-(4-fenilcarbamoil-fenilcarbamoil)-piperidin-1-ilo;  
 4-(4-(4-fenilpiperidin-1-il)-benzoiloxi)-piperidin-1-ilo;  
 4-butyl-[1,1';4',1'']terfenil-4-ilo;  
 50 4-(4-pentadecafluoroheptiloxi-fenilcarbamoil)-benciloxi;  
 4-(3-piperidin-4-il-propil)-piperidin-1-ilo;  
 4-(4-{4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-benzoiloxi)-fenoxycarbonil]fenoximetilo;  
 4-[4-(4-ciclohexil-fenilcarbamoil)-benciloxi]-piperidin-1-ilo;  
 55 4-[4-(4-ciclohexil-fenilcarbamoil)-benzoiloxi]-piperidin-1-ilo;  
 N-{4-[(4-pentil-bencilidene)-amino]-fenil}-acetamidilo;  
 4-(3-piperidin-4-il-propil)-piperidin-1-ilo;  
 4-(4-hexiloxi-benzoiloxi)-piperidin-1-ilo;  
 4-(4'-hexiloxi-bifenil-4-carboniloxi)-piperidin-1-ilo;  
 60 4-(4-butyl-fenilcarbamoil)-piperidin-1-ilo;  
 4-[4-[4-piperidinil-4-oxi]-fenil]fenoxi]piperidin-4-ilo;  
 4-(4-(9-(4-butylfenil)-2,4,8,10-tetraoxaesp[5.5]undec-3-il)fenil)piperazin-1-ilo;  
 4-(6-(4-butylfenil)carboniloxi)-(4,8-dioxabicyclo[3.3.0]oct-2-il)oxycarbonil]fenilo;  
 1-(4-[5-(4-butyl-fenil)-[1,3]dioxan-2-il]-fenil)-4-metil-piperazin-1-ilo;  
 65 4-(7-(4-propilfenilcarboniloxi)bicyclo[3.3.0]oct-2-il)oxycarbonil]fenilo;  
 4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-

ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi;  
 (4-trans-(4-pentilciclohexil)benzamido)fenilo;  
 (4-(4-trans-(4-pentilciclohexil)fenoxi)carbonil)fenilo;  
 4-(4-(4-trans-(4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenilo;  
 5 4-((trans-(4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexan)]-4-il)oxi)carbonil)fenilo;  
 4-(4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenilo;  
 4-((4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carbonil)oxi)benzamido;  
 4-(4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carbonil)piperazin-1-ilo;  
 4-(4-(4-(4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)-2-(trifluorometil)fenilo;  
 10 2-metil-4-trans-4-((4'-trans-(4-pentilciclohexil)bifenil-4-iloxi)carbonil)ciclohexanocarboxamido)fenilo;  
 4'-((1r,1's,4R,4'R)-4'-pentilbi(ciclohexano-4-)carboniloxi)bifenil-carboniloxi;  
 4-(((3S,8S,9S,10R,13R,14S,17R)-10,13-dimetil-17-((R)-6-metilheptan-2-il)-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-  
 tetradecahidro-1 H-ciclo-penta[a]fenantren-3-iloxi)carbonil)piperazin-1-ilo; y  
 15 4-((S)-2-metilbutoxi)fenil)-10-(4-(((3R,3aS,6S,6aS)-6-(4'-trans-(4-  
 pentilciclohexil)bifenilcarboniloxi)hexahidrofuro[3,2-b]furano-3-iloxi)carbonil)fenilo.

4. El compuesto de la reivindicación 1 seleccionado de:

3,3-Bis(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)-benzamido)fenil]-13,13-dimetil-12-bromo-3,13-dihidro-  
 20 indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 3,3-Bis(4-metoxifenil)-10-[4-((4-(trans-4-pentilciclohexil)fenoxi)carbonil)fenil]-6,13,13-trimetil-3,13-dihidro-  
 indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 3-(4-Fluorofenil)-3-(4-piperidinofenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-  
 11,13,13-trimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 25 3,3-Bis(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)benzamido)fenil]-5,7-difluoro-13,13-dimetil-3,13-dihidro-  
 indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 3-(4-Metoxifenil)-3-(4-piperidinofenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentil-ciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-5,7-difluoro-  
 13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 30 3-(4-Metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentil-ciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-5,7-difluoro-  
 13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 3-(4-Fluorofenil)-3-(4-piperidinofenil)-10-[4-((4-(trans-4-pentilciclohexil)fenoxi)carbonil)fenil]-12-bromo-5,7-  
 difluoro-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 3-Fenil-3-(4-piperidinofenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-12-bromo-5,7-difluoro-  
 13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 35 3-Fenil-3-(4-piperidinofenil)-10-[4-((4-(trans-4-pentilciclohexil)fenoxi)carbonil)fenil]-12-bromo-5,7-difluoro-13,13-  
 dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 3-(4-Fluorofenil)-3-(4-piperidinofenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-12-bromo-13,13-  
 dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 3,3-Bis(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-12-bromo-6,7-dimetoxi-  
 40 11,13,13-trimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 3,3-Bis(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-12-bromo-13,13-  
 dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 3,3-Bis(4-metoxifenil)-10,12-bis[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-13,13-  
 45 dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 3,3-Bis(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-5,7-difluoro-13,13-dimetil-3,13-  
 dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 3,3-Bis(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-  
 3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 50 3,3-Bis(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-5,7-difluoro-12-bromo-13,13-  
 dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 3-(4-Fluorofenil)-3-(4-morfolinofenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-  
 13-metil-13-butil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 3-(4-Fluorofenil)-3-(4-morfolinofenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-5,7-difluoro-12-  
 bromo-13,13-dimetil-3,13-dihidroindeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 55 3-Fenil-3-(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-  
 3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 3-Fenil-3-(4-morfolinofenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-13,13-  
 dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 3,3-Bis(4-fluorofenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-12-bromo-13,13-  
 60 dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 3,3-Bis(4-fluorofenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-  
 3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 3-(4-Metoxifenil)-3-(4-butoxifenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-  
 13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 65 3-(4-Fluorofenil)-13,13-dimetil-3-(4-morfolinofenil)-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-  
 ilcarboxamido)fenil)-6-(trifluorometil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;

- 3-(4-Butoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-13,13-dimetil-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-6-(trifluorometil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-(4-(4-(4-Metoxifenil)piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-3-fenil-6-(trifluorometil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 5 3-(4-Butoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-13,13-dimetil-10-(4-(((trans,trans-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexan)]-4-il)oxi)carbonil)fenil)-6-(trifluorometil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-(4-Fluorofenil)-13,13-dimetil-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-3-(4-butoxifenil)-6-(trifluorometil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 10 3-(4-Metoxifenil)-13,13-dimetil-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-3-(4-(trifluorometoxi)fenil)-6-(trifluorometil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3,3-Bis(4-hidroxifenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-6-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 12-Bromo-3-(4-butoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-13,13-dimetil-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carbonil)oxi)benzamido)-6-(trifluorometil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 15 3-(4-Butoxifenil)-5,7-dicloro-11-metoxi-3-(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-(4-Butoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-13,13-dimetil-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carbonil)oxi)benzamido)-6-(trifluorometil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 20 5,7-Dicloro-3,3-bis(4-hidroxifenil)-11-metoxi-13,13-dimetil-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 6,8-Dicloro-3,3-bis(4-hidroxifenil)-11-metoxi-13,13-dimetil-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-(4-Butoxifenil)-5,8-difluoro-3-(4-fluorofenil)-13,13-dimetil-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 25 3-(4-Butoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-13,13-dimetil-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carbonil)piperazin-1-il)-6-(trifluorometil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-(4-Morfolinofenil)-3-(4-metoxifenil)-10,7-bis[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)fenil]-5-fluoro-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 30 3-(4-Morfolinofenil)-3-(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)-2-(trifluorometil)fenil]-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3,3-Bis(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)-2-(trifluorometil)fenil]-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-(4-Morfolinofenil)-3-(4-metoxifenil)-10-[4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenil)benzamido)-2-(trifluorometil)fenil]-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 35 3,3-Bis(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-10-(2-metil-4-(trans-4-((4'-((trans-4-pentilciclohexil)bifenil-4-iloxi)carbonil)ciclohexano-carboxamido)fenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-(4-(4-(4-Butilfenil)piperazin-1-il)fenil)-3-(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)bifenil-4-ilcarboxamido)-2-(trifluorometil)fenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 40 3-(4-(4-(4-Butilfenil)piperazin-1-il)fenil)-3-(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-10-(2-metil-4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)bifenil-4-ilcarboxamido)fenil)-7-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)benz-amido)fenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-(4-Metoxifenil)-13,13-dimetil-7,10-bis(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)bifenil-4-ilcarboxamido)fenil)-3-fenil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 3-p-Tolil-3-(4-metoxifenil)-6-metoxi-13,13-dimetil-7-(4'-(trans,trans-4'-pentilbi(ciclohexano-4-)carboniloxi)bifenilcarboniloxi)-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)bifenil-4-ilcarboxamido)fenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 45 10-(4-(((3S,8S,9S,10R,13R,14S,17R)-10,13-Dimetil-17-((R)-6-metil-heptan-2-il)-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxi)carbonil)piperazin-1-il)-3-(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-3-(4-morfolinofenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 50 6-Metoxi-3-(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-3-(4-((S)-2-metil-butoxi)fenil)-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)bifenil-4-ilcarboxamido)fenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 6-Metoxi-3-(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-3-(4-((S)-2-metilbutoxi)fenil)-7-(4'-(trans,trans-4'-pentilbi(ciclohexano-4-)carboniloxi)bifenilcarboniloxi)-10-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)bifenil-4-ilcarboxamido)fenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano; y
- 55 6-Metoxi-3-(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-3-(4-((S)-2-metilbutoxi)fenil)-10-(4-(((3R,3aS,6S,6aS)-6-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)bifenilcarboniloxi)hexahidrofuro[3,2-b]furan-3-iloxi)carbonil)fenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

5. Una composición fotocromática que comprende un compuesto fotocromático de la reivindicación 1 y opcionalmente al menos otro compuesto fotocromático, en donde dicha composición comprende:

- (a) un único compuesto fotocromático;
- (b) una mezcla de compuestos fotocromáticos;
- (c) un material que comprende al menos un compuesto fotocromático;
- 65 (d) un material al que está unido químicamente al menos un compuesto fotocromático;
- (e) el material (c) o (d) que comprende además un recubrimiento para prevenir sustancialmente el contacto del

al menos un compuesto fotocromico con materiales externos;  
 (f) un polimero fotocromico; o  
 (g) mezclas de los mismos.

- 5 6. Una composición fotocromica que comprende al menos un compuesto fotocromico de la reivindicación 1 incorporado en al menos una porción de un material orgánico, siendo dicho material orgánico un material polimérico, un material oligomérico, un material monomérico o una mezcla o combinación de los mismos.
- 10 7. La composición fotocromica de la reivindicación 6, en la que dicho material polimérico comprende materiales de cristal líquido, materiales de auto-ensamblaje, policarbonato, poliamida, poliimida, poli(met)acrilato, alqueno policíclico, poliuretano, poli(urea)uretano, politiuretano, politio(urea)-uretano, poliol(alilcarbonato), acetato de celulosa, diacetato de celulosa, triacetato de celulosa, acetato-propionato de celulosa, acetato-butilato de celulosa, polialqueno, polialqueno-acetato de vinilo, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli(cloruro de vinilo), poli(vinilformal), poli(vinilacetal), poli(cloruro de vinilideno), poli(tereftalato de etileno), poliéster, polisulfona, poliolefina, copolímeros de los mismos, y/o mezclas de los mismos, o en donde la composición fotocromica comprende además al menos un aditivo elegido de colorantes, promotores del alineamiento, antioxidantes, aditivos potenciadores de la cinética, fotoiniciadores, iniciadores térmicos, inhibidores de la polimerización, disolventes, fotoestabilizadores, estabilizadores térmicos, agentes de desmoldeo, agentes de control de la reología, agentes nivelantes, sequestrantes de radicales libres, gelificantes y promotores de la adhesión.
- 20 8. La composición fotocromica de la reivindicación 6 que comprende una composición de recubrimiento elegida de materiales de cristal líquido, materiales de auto-ensamblaje y materiales formadores de película.
- 25 9. Un artículo fotocromico que comprende un sustrato y un compuesto fotocromico según la reivindicación 1 conectado a al menos una porción de un sustrato.
- 30 10. El artículo fotocromico de la reivindicación 9 que comprende un elemento óptico, siendo dicho elemento óptico al menos uno de un elemento oftálmico, un elemento de visualización, una ventana, un espejo, un material de embalaje y un elemento de celda de cristal líquido activo o pasivo, en donde el elemento oftálmico comprende preferentemente lentes correctoras, lentes no correctoras, lentes de contacto, lentes intraoculares, lentes de aumento, lentes protectoras o visores.
- 35 11. El artículo fotocromico de la reivindicación 9, en el que el sustrato comprende un material polimérico y el material fotocromico está incorporado en al menos una porción del material polimérico, en donde el material fotocromico está preferentemente mezclado con al menos una porción del material polimérico, unido a al menos una porción del material polimérico y/o embebido en al menos una porción del material polimérico.
- 40 12. El artículo fotocromico de la reivindicación 9, en el que el artículo fotocromico comprende un recubrimiento o una película conectada a al menos una porción del sustrato, comprendiendo dichos recubrimiento o película el material fotocromico, en donde dicho sustrato está preferentemente formado de materiales orgánicos, materiales inorgánicos, o combinaciones de los mismos.
- 45 13. El artículo fotocromico de la reivindicación 9 que comprende además al menos un recubrimiento al menos parcial adicional elegido de recubrimientos fotocromicos, recubrimientos anti-reflectantes, recubrimientos linealmente polarizantes, recubrimientos de transición, recubrimientos de imprimación, recubrimientos adhesivos, recubrimientos reflectantes, recubrimientos anti-empañamiento, recubrimientos de barrera al oxígeno, recubrimientos absorbentes de luz ultravioleta y recubrimientos protectores.
- 50 14. Un artículo fotocromico que comprende  
 un sustrato;  
 al menos un recubrimiento parcial de un material de alineamiento;  
 al menos un recubrimiento al menos parcial adicional de un material de cristal líquido; y  
 al menos un compuesto fotocromico de la reivindicación 1.
- 55 15. El artículo fotocromico de la reivindicación 14 que comprende además al menos un aditivo elegido de colorantes dicroicos, colorantes no dicroicos, promotores del alineamiento, antioxidantes, aditivos potenciadores de la cinética, fotoiniciadores, iniciadores térmicos, inhibidores de la polimerización, disolventes, fotoestabilizadores, estabilizadores térmicos, agentes de desmoldeo, agentes de control de la reología, agentes nivelantes, sequestrantes de radicales libres, gelificantes y promotores de la adhesión.
- 60 16. El artículo fotocromico de la reivindicación 14, en el que  
 - el sustrato está seleccionado de vidrio, cuarzo y materiales poliméricos orgánicos,  
 - el al menos un material de alineamiento comprende una red de polimero orientable por exposición a al menos uno de: un campo magnético, un campo eléctrico, radiación infrarroja linealmente polarizada, radiación
- 65

ultravioleta linealmente polarizada, radiación visible linealmente polarizada y una fuerza de cizallamiento, o  
- dicho material de cristal líquido es un polímero de cristal líquido.

5 17. El artículo fotocromático de la reivindicación 14, que comprende además al menos un recubrimiento de imprimación, recubrimiento de transición, recubrimiento protector o una combinación de los mismos, preferentemente en el que

- 10
- el recubrimiento de transición comprende un polímero de acrilato,
  - el recubrimiento protector comprende al menos un derivado de siloxano, o
  - el al menos un recubrimiento de imprimación comprende un poliuretano.

FIG. 1

