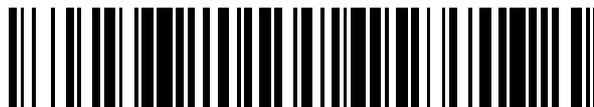


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 260**

21 Número de solicitud: 201431181

51 Int. Cl.:

C07D 221/18 (2006.01)

C07D 471/06 (2006.01)

C09B 5/62 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

01.08.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

02.02.2016

Fecha de la concesión:

02.11.2016

45 Fecha de publicación de la concesión:

10.11.2016

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD MIGUEL HERNÁNDEZ DE ELCHE
(100.0%)**

**Avda. de la Universidad s/n
03202 Elche (Alicante) ES**

72 Inventor/es:

**FERNÁNDEZ LÁZARO, Fernando;
ZINK LORRE, Nathalie;
FONT SANCHIS, Enrique;
GUTIÉRREZ MORENO, David y
SASTRE SANTOS, Ángela**

74 Agente/Representante:

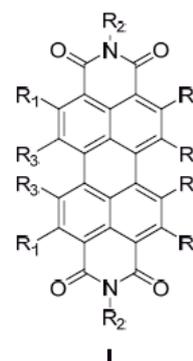
PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Procedimiento de obtención de derivados de PDI**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de derivados de PDI.

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de derivados de perilendiimida de fórmula I donde el significado para R₁, R₂ y R₃ es el indicado en la descripción. Estos compuestos son útiles para la preparación de colorantes, pigmentos, pinturas, agentes fluorescentes, dispositivos ópticos, dispositivos electrónicos, dispositivos electroópticos, diodos emisores de luz y células fotovoltaicas orgánicas o híbridas.



ES 2 558 260 B1

Procedimiento de obtención de derivados de PDI

DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de derivados de perilendiimida de fórmula I, caracterizados por estar sustituidos en las posiciones 1, 6, 7 y/o 12 (posiciones bahía).

ESTADO DE LA TÉCNICA

10 Las diimidias del ácido perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico, también conocidas como perilendiimidias (PDI) o como perileno-bisimidias (PBI), son compuestos muy estables tanto química como térmicamente, y también frente a radiaciones electromagnéticas. Las PDI absorben intensamente en la región ultravioleta-visible del espectro electromagnético, por lo que exhiben coloraciones muy vivas que, dependiendo de los
15 sustituyentes que presenten, puede variar desde el naranja al azul, pasando por el rojo y el verde. Las PDI son altamente fluorescentes, con rendimientos cuánticos de fluorescencia que pueden llegar a alcanzar la unidad. Otras propiedades de las PDI incluyen su alta afinidad electrónica y su gran capacidad para transportar electrones bajo la influencia de un campo eléctrico. Por todas estas características, se usan
20 ampliamente en la industria como colorantes, pigmentos en pinturas y agentes fluorescentes. También se emplean en investigación para el desarrollo de dispositivos ópticos, electrónicos y electroópticos tales como transistores de efecto campo, diodos emisores de luz y dispositivos fotovoltaicos (células solares).

25 Las propiedades ópticas, electrónicas y electroópticas de las PDI pueden modificarse en función de los sustituyentes. Cambios importantes en las propiedades se obtienen al introducir, modificar o variar los sustituyentes sobre las posiciones bahía (1, 6, 7 y/o 12) de la PDI. La introducción sobre las posiciones bahía (1, 6, 7 y/o 12) de grupos O-
alquilo y O-arilo, unidos a la PDI por el átomo de oxígeno, y azacicloalcanos, unidos a
30 la PDI por el átomo de nitrógeno, ha sido muy empleada.

Las PDI O- o N-sustituidas en las posiciones bahía se obtienen en dos etapas. La primera consiste en halogenar (clorar o bromar) la PDI no sustituida. Se puede tetrahalogenar la PDI (generalmente con cloro) en las posiciones 1, 6, 7 y 12. Por otro
35 lado, se puede dihalogenar la PDI (generalmente con bromo) obteniendo una mezcla

de dos regioisómeros, la 1,6-dibromoPDI (isómero minoritario) y la 1,7-dibromoPDI (isómero mayoritario), que no se pueden separar por las técnicas habituales.

5 En una segunda etapa se sustituyen los átomos de halógeno (cloro o bromo), por reacción en medio básico, con alcoholatos, fenolatos o aminas. En el caso de las PDI disustituidas, se sigue manteniendo la mezcla de isómeros 1,6 (minoritario) y 1,7 (mayoritario), aunque en algunos casos se pueden separar por técnicas cromatográficas.

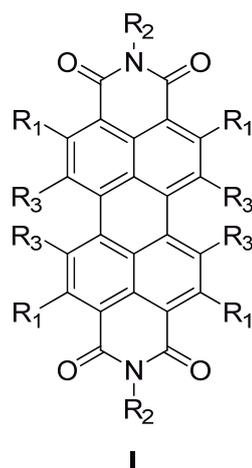
10 Estas y otras propiedades y características de las PDI se encuentran recogidas en muchas monografías y artículos científicos, tales como (a) F. Würthner. *Chem. Commun.* **2004**, 1564-1579. (b) H. Langhals. *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 1309-1343. (c) A. Herrmann, K. Müllen. *Chem. Lett.* **2006**, 35, 978-985. (d) F. Würthner. *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78, 2341-2349. (e) C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 2386-2407. (f) X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, S. R. Marder. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 268-284. (g) C. Li, H. Wonneberger. *Adv. Mater.* **2012**, 24, 613-636.

20 Por tanto, estos procedimientos han de llevarse a cabo en al menos dos etapas, de las cuales una corresponde a una halogenación (cloración o bromación) de las PDI para funcionalizar las posiciones susceptibles a ser sustituidas. Por otro lado, mediante los procedimientos descritos sólo se pueden obtener las PDI monosustituidas, las disustituidas (como mezcla de regioisómeros, donde predomina el isómero 1,7 sobre el 1,6) y las tetrasustituidas.

25 Así pues, sería deseable disponer de un método alternativo, más selectivo y más eficiente, que facilitara la obtención en una sola etapa de los compuestos PDI sustituidos. También sería deseable que el método permitiese preparar, además de PDI monosustituidas, PDI disustituidas en las que el isómero 1,6 estuviese en mayor
30 proporción. Finalmente, se necesitaría un método que posibilitara obtener el isómero 1,12 y PDI trisustituidas.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

35 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula I:



donde:

- 5 cada R_1 y R_3 independientemente representan hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, C_2 - C_{20} alqueniilo, C_2 - C_{20} alquinilo, $-CN$, $-COR_4$, $-CO_2R_4$, $-CONR_4R_4$, $-OR_4$, $-OCOR_4$, $-OCONR_4R_4$, $-OCO_2R_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-NR_4COR_4$, $-NR_4CONR_4R_4$, $-NR_4CO_2R_4$, $-PR_4R_4$, $-SOR_4$, $-SO_2R_4$, $-SO_2NR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo, C_2 - C_{20} alqueniilo y C_2 - C_{20} alquinilo están independientemente opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;
- 10 cada R_2 independientemente representa C_1 - C_{40} alquilo o Cy_2 ; donde C_1 - C_{40} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y donde Cy_2 está opcionalmente sustituido por uno o más R_7 ;
- 15 cada R_4 independientemente representa hidrógeno, C_1 - C_{20} alquilo o Cy_4 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_{10} y donde Cy_4 está opcionalmente sustituido por uno o más R_{11} ;
- o dos grupos R_4 se pueden unir formando con el átomo de N un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado que adicionalmente puede contener un heteroátomo seleccionado de N, O y S, y que puede estar opcionalmente sustituido por uno o dos R_{11} ;
- 20 cada R_5 independientemente representa Cy_3 , $-OR_8$, $-SR_8$ o $-NR_8R_8$, donde Cy_3 está opcionalmente sustituido por uno ó más R_6 ;
- cada R_7 independientemente representa C_1 - C_{40} alquilo, Cy_4 , $-OR_8$, $-SR_8$ o $-NR_8R_8$, donde C_1 - C_{40} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_9 y donde Cy_4 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;
- 25 cada R_8 independientemente representa hidrógeno, C_1 - C_6 alquilo o Cy_3 , donde C_1 - C_6 alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más $-OH$, $-OC_1$ - C_4 alquilo, donde C_1 - C_4 alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más $-OH$ y donde Cy_3 está opcionalmente sustituido por uno o más C_1 - C_6 alquilo;

cada R_6 y R_{11} independientemente representan R_8 , $-OR_8$, $-SR_8$ o $-NR_8R_8$;

cada R_9 y R_{10} independientemente representan $-OR_8$, $-SR_8$, $-NR_8R_8$ o Cy_3 , donde Cy_3 está opcionalmente sustituido por uno o más C_1-C_6 alquilo;

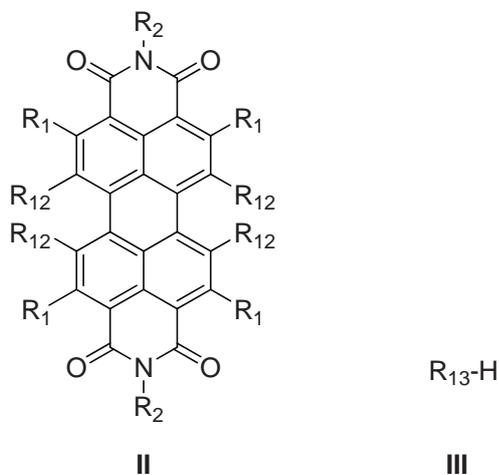
5 cada Cy_1 y Cy_3 independientemente representan fenilo o un heterociclo aromático de 5 ó 6 miembros que contiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de N, O, S y Se, y donde cada Cy_1 y Cy_3 pueden estar independientemente unidos al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible;

10 cada Cy_2 independientemente representa un anillo saturado, parcialmente insaturado o aromático, monocíclico de 3 a 7 miembros o bicíclico de 6 a 11 miembros que puede ser carbocíclico o heterocíclico, donde Cy_2 puede estar unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible, donde Cy_2 contiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de N, O, S y Se, y donde uno o más átomos de C, S o Se de Cy_2 pueden estar opcionalmente oxidados formando grupos CO, SO, SO_2 , SeO ó SeO_2 ; y

15 cada Cy_4 independientemente representa un anillo carbocíclico o heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 3 a 7 miembros, que contiene opcionalmente de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de N, O, S y Se, donde Cy_4 está unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible, y donde uno o más átomos de C, S o Se de Cy_4 pueden estar opcionalmente oxidados formando grupos CO, SO, SO_2 , SeO ó SeO_2 ,

20 con la condición de que al menos un R_3 independientemente representa $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$ o $-PR_4R_4$,

que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula II con un compuesto de fórmula III en presencia de una fuente de flúor:



25

donde:

cada R_1 y R_2 tienen independientemente el significado descrito para un compuesto de fórmula I;

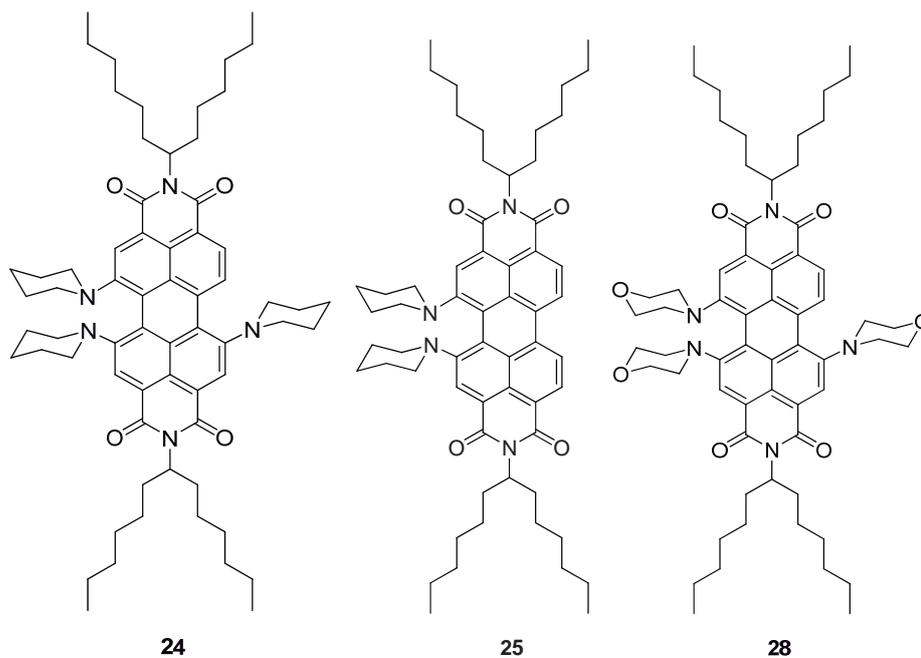
cada R_{12} independientemente representa hidrógeno, halógeno, $-CN$, $-COR_4$, $-CO_2R_4$, $-CONR_4R_4$, $-OR_4$, $-OCOR_4$, $-OCONR_4R_4$, $-OCO_2R_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-NR_4COR_4$,
 5 $-NR_4CONR_4R_4$, $-NR_4CO_2R_4$, $-PR_4R_4$, $-SOR_4$, $-SO_2R_4$ o $-SO_2NR_4R_4$;

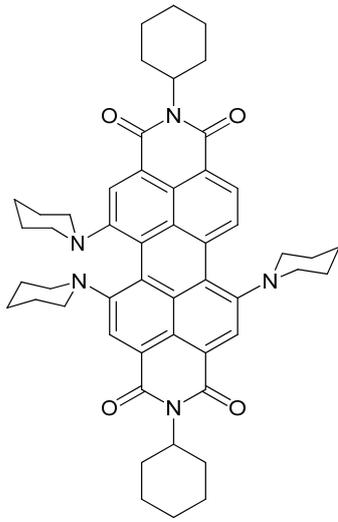
R_{13} representa $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$ o $-PR_4R_4$; y

cada R_4 tiene independientemente el significado descrito para un compuesto de fórmula I,

10 con la condición de que al menos un R_{12} independientemente representa hidrógeno o halógeno.

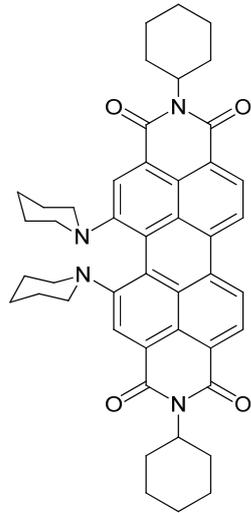
Otro aspecto de la presente invención se refiere a un compuesto seleccionado de:





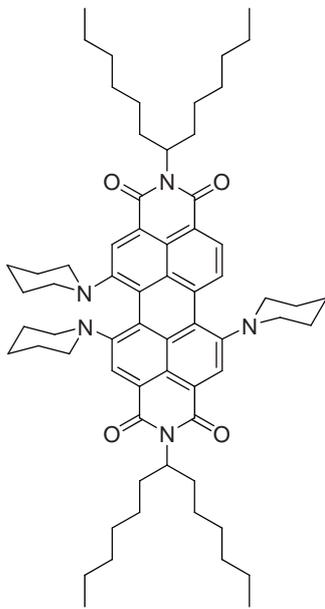
35

, y



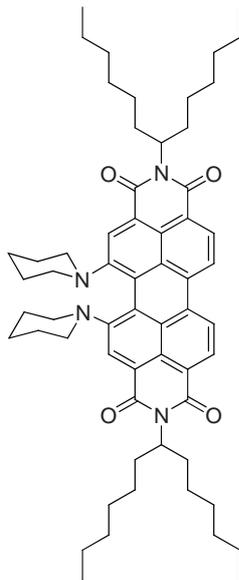
37

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de un compuesto seleccionado de:



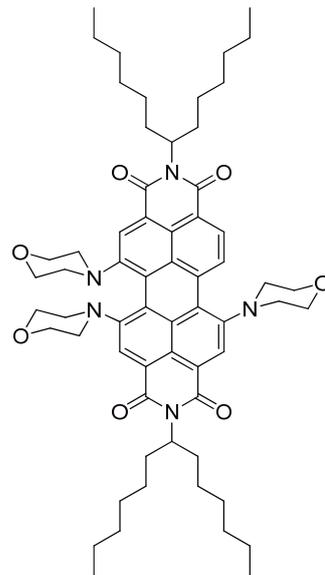
24

,



25

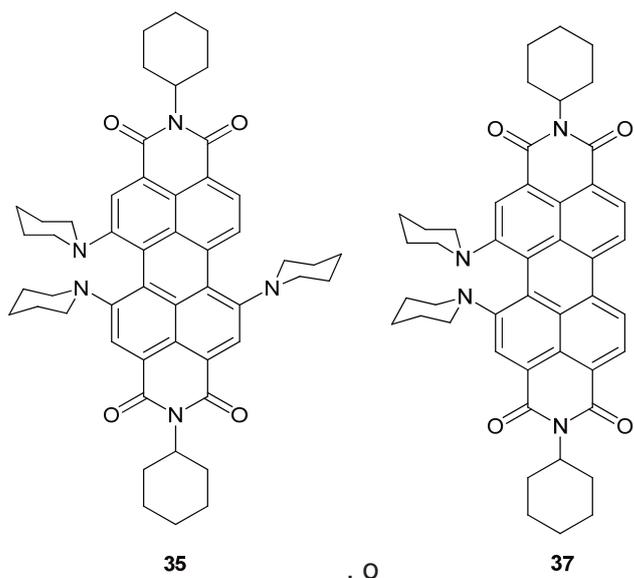
,



28

,

5



para la preparación de colorantes, pigmentos, pinturas, agentes fluorescentes, dispositivos ópticos, dispositivos electrónicos, dispositivos electroópticos, diodos emisores de luz y células fotovoltaicas orgánicas o híbridas.

5

A lo largo de la presente invención “C₁-C₄₀ alquilo”, “C₁-C₂₀ alquilo”, “C₁-C₆ alquilo” y “C₁-C₄ alquilo”, como grupo o parte de un grupo, independientemente se refieren a un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que contienen de 1 a 40, de 1 a 20, de 1 a 6 y de 1 a 4 átomos de C respectivamente. “C₁-C₄ alquilo” incluye los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, *sec*-butilo y *tert*-butilo; “C₁-C₆ alquilo” incluye los grupos de “C₁-C₄ alquilo” y, entre otros, pentilo iso-pentilo, *sec*-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, hexilo, iso-hexilo y *sec*-hexilo; “C₁-C₂₀ alquilo” incluye los grupos de “C₁-C₆ alquilo” y, entre otros, heptilo, iso-heptilo, octilo, iso-octilo, 2-etilhexilo, decilo, nonilo y dodecilo, 2-propilheptilo, 2-butilnonilo y 3-butilnonilo; “C₁-C₄₀ alquilo” incluye los grupos “C₁-C₂₀ alquilo” y, entre otros, tridecilo y tetradecilo.

10

15

Un grupo “C₂-C₂₀ alqueno” significa una cadena alquílica lineal o ramificada que contiene de 2 a 20 átomos de C, y que además contiene uno o más dobles enlaces. Ejemplos incluyen, entre otros, los grupos etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, isopropenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1,3-butadienilo, 3-pentenilo, 5-pentenilo, 2-hexenilo, 2,4-hexadienilo y 2-propil-2-hexenilo.

20

Un grupo “C₂-C₂₀ alquino” significa una cadena alquílica lineal o ramificada que contiene de 2 a 20 átomos de C, y que además contiene uno o más triples enlaces.

Ejemplos incluyen los grupos etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo, 1-butinilo, 2-butinilo, 3-butinilo y 1,3-butadiinilo.

5 Cy_1 y C_3 se refieren de forma independiente a un fenilo o a un heteroarilo de 5 ó 6 miembros que contiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de N, O, S y Se. Cy_1 y C_3 se unen al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N del anillo disponible. Además, Cy_1 y C_3 pueden estar opcionalmente sustituidos tal y como se ha indicado en la definición de la fórmula I, los sustituyentes pueden ser iguales o distintos y pueden estar situados en cualquier posición disponible del sistema de
10 anillos. Ejemplos incluyen, entre otros, fenilo, tienilo, furilo, pirrolilo, tiazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, imidazolilo, pirazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo y piridazinilo.

15 Cy_2 se refiere a un anillo monocíclico de de 3 a 7 miembros o bicíclico de 6 a 11 miembros que puede ser carbocíclico o heterocíclico. Cuando es heterocíclico puede contener de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de N, O, S y Se. Los anillos bicíclicos pueden estar formados por dos anillos fusionados a través de dos átomos adyacentes de C o N, o a través de dos átomos no adyacentes de C o N formando un anillo con
20 puente, o bien pueden estar formados por dos anillos unidos a través de un sólo átomo de C formando un anillo de tipo espirano. El grupo Cy_2 puede ser saturado, parcialmente insaturado o aromático. Cy_2 puede estar unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C ó N disponible. En Cy_2 uno o más átomos de C, S o Se de Cy_2 pueden estar opcionalmente oxidados formando grupos CO, SO, SO₂, SeO ó SeO₂. Además, Cy_2 puede estar opcionalmente sustituido como se ha indicado en la definición de un compuesto de fórmula I, si está sustituido, los sustituyentes pueden ser iguales o distintos y pueden estar situados en cualquier posición disponible del sistema de anillos. Ejemplos incluyen, entre otros, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, azetidino, aziridinilo, oxiranilo, oxetanilo, imidazolidinilo, isotiazolidinilo, isoxazolidinilo, oxazolidinilo, pirazolidinilo, pirrolidinilo, tiazolidinilo, dioxanilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, 1,1-dioxotiomorfolinilo, piperazinilo, homopiperazinilo, piperidinilo, piranilo, tetrahidropiranilo, homopiperidinilo, oxazinilo, oxazolinilo, pirrolinilo, tiazolinilo, pirazolinilo, imidazolinilo, isoxazolinilo, isotiazolinilo, 2-oxo-pirrolidinilo, 2-oxo-piperidinilo, 4-oxo-piperidinilo, 2-oxo-piperazinilo, 2-oxo-1,2-
30 dihidropiridilo, 2-oxo-1,2-dihidropirazinilo, 2-oxo-1,2-dihidropirimidinilo, 3-oxo-2,3-dihidropiridazilo, fenilo, naftilo, tienilo, furilo, pirrolilo, tiazolilo, isotiazolilo, oxazolilo,

isoxazolilo, imidazolilo, pirazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, tetrazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, benzimidazolilo, benzooxazolilo, benzofuranilo, isobenzofuranilo, indolilo, isoindolilo, benzotiofenilo, benzotiazolilo, quinolinilo, 5 isoquinolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, cinolinilo, naftiridinilo, indazolilo, imidazopiridinilo, pirrolopiridinilo, tienopiridinilo, imidazopirimidinilo, imidazopirazinilo, imidazopiridazinilo, pirazolopirazinilo, pirazolopiridinilo, pirazolopirimidinilo, benzo[1,3]dioxolilo, ftalimidilo, 1-oxo-1,3-dihidroisobenzofuranilo, 1,3-dioxo-1,3-dihidroisobenzofuranilo, 2-oxo-2,3-dihidro-1*H*-indolilo, 1-oxo-2,3-dihidro-1*H*-isoindolilo, 10 perhidroquinolinilo, 1-oxo-perhidroisoquinolinilo, 1-oxo-1,2-dihidroisoquinolinilo, 4-oxo-3,4-dihidroquinazolinilo, 2-aza-biciclo[2.2.1]heptanilo, 5-aza-biciclo[2.1.1]hexanilo, 2*H*-espiro[benzofuran-3,4'-piperidinilo], 3*H*-espiro[isobenzofuran-1,4'-piperidinilo], 1-oxo-2,8-diazaespiro[4.5]decanilo y 1-oxo-2,7-diazaespiro[4.5]decanilo.

15 En la definición anterior de Cy_2 , cuando los ejemplos especificados se refieren a un anillo bicíclico en términos generales, se incluyen todas las disposiciones posibles de los átomos.

Cy_4 representa un anillo de 3 a 7 miembros, saturado, parcialmente insaturado o 20 aromático, que puede ser carbocíclico o heterocíclico. En caso de ser heterocíclico contiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de N, O, S y Se que pueden estar opcionalmente oxidados formando grupos CO, SO, SO₂, SeO ó SeO₂. Cy_4 se une al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible. Además, Cy_4 puede estar opcionalmente sustituido como se ha indicado en la definición de un 25 compuesto de fórmula I, si está sustituido, los sustituyentes pueden ser iguales o distintos y pueden estar situados en cualquier posición disponible del sistema de anillos. Ejemplos incluyen, entre otros, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, azetidino, aziridino, oxirano, oxetano, imidazolidinilo, isotiazolidinilo, isoxazolidinilo, oxazolidinilo, pirazolidinilo, pirrolidinilo, tiazolidinilo, dioxanilo, 30 morfolinilo, tiomorfolinilo, 1,1-dioxotiomorfolinilo, piperazinilo, homopiperazinilo, piperidinilo, piranilo, tetrahidropiranilo, homopiperidinilo, oxazinilo, oxazolinilo, pirrolinilo, tiazolinilo, pirazolinilo, imidazolinilo, isoxazolinilo, isotiazolinilo, 2-oxo-pirrolidinilo, fenilo, tienilo, furilo, pirrolilo, tiazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, imidazolilo, pirazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, tetrazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo y 35 piridazinilo.

El término "fuente de flúor" se refiere a un compuesto químico capaz de liberar iones fluoruro (F⁻). Ejemplos incluyen, entre otros, fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF), fluoruro de tetrafenilfosfonio (TPPF), CsF, RbF, KF, NaF, LiF, BaF₂, SrF₂, CaF₂, y
5 MgF₂.

Cuando en las definiciones usadas a lo largo de la presente descripción para grupos cíclicos los ejemplos especificados se refieren a un radical de un anillo en términos generales, por ejemplo piridilo, tienilo o indolilo, se incluyen todas las posiciones de
10 unión posibles. Así, por ejemplo, en las definiciones de Cy₁ a Cy₄, que no incluyen ninguna limitación respecto a la posición de unión, el término piridilo incluye 2-piridilo, 3-piridilo y 4-piridilo; y tienilo incluye 2-tienilo y 3-tienilo.

La expresión "opcionalmente sustituido por uno o más" significa la posibilidad de un
15 grupo de estar sustituido por uno o más, preferiblemente por 1, 2, 3 ó 4 sustituyentes, más preferiblemente por 1, 2 ó 3 sustituyentes y aún más preferiblemente por 1 ó 2 sustituyentes, siempre que dicho grupo disponga de suficientes posiciones disponibles susceptibles de ser sustituidas. Si están presentes, dichos sustituyentes pueden ser iguales o diferentes y pueden estar situados sobre cualquier posición disponible.

20 Cuando en una definición de un sustituyente aparecen dos o más grupos con la misma numeración (por ejemplo -NR₄R₄, -NR₈R₈, etc.), esto no significa que tengan que ser idénticos. Cada uno de ellos se selecciona independientemente de la lista de posibles significados dada para dicho grupo, y por tanto pueden ser iguales o
25 diferentes.

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde la fuente de flúor se selecciona de fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF), fluoruro de tetrafenilfosfonio (TPPF), CsF, RbF, KF, NaF, LiF, BaF₂, SrF₂, CaF₂, y MgF₂, y
30 preferiblemente donde la fuente de flúor se selecciona de fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) y KF.

En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde cada R₁ independientemente representa hidrógeno, halógeno, C₁-C₂₀ alquilo,
35 -OR₄, -SR₄, -SeR₄, -NR₄R₄, -PR₄R₄ o Cy₁, donde C₁-C₂₀ alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R₅ y Cy₁ está opcionalmente sustituido por uno o más R₆.

En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde cada R_2 independientemente representa C_1-C_{40} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_5 .

5

En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde cada R_2 independientemente representa Cy_2 opcionalmente sustituido por uno ó más R_7 .

10

En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde cada R_3 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1-C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 .

15

En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde cada R_4 independientemente representa hidrógeno, C_1-C_{20} alquilo o Cy_4 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_{10} y donde Cy_4 está opcionalmente sustituido por uno o más R_{11} .

20

En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde cada R_4 independientemente representa C_1-C_{20} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_{10} .

25

En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde dos grupos R_4 se pueden unir formando con el átomo de N un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado que adicionalmente puede contener un heteroátomo seleccionado de N, O y S, y que puede estar opcionalmente sustituido por uno o dos R_{11} .

30

En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde cada R_6 independientemente representa R_8 .

35

En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde cada R_7 independientemente representa C_1-C_{40} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_9 .

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente donde cada R_8 independientemente representa C_1 - C_6 alquilo opcionalmente sustituido por uno o más $-OH$, $-OC_1$ - C_4 alquilo y donde C_1 - C_4 alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más $-OH$.

5

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente donde cada R_9 independientemente representa $-OR_8$ o Cy_3 , donde Cy_3 está opcionalmente sustituido por uno o más C_1 - C_6 alquilo.

10

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente donde cada R_{10} independientemente representa $-OR_8$ o Cy_3 , donde Cy_3 está opcionalmente sustituido por uno o más C_1 - C_6 alquilo.

15

En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde cada R_{11} independientemente representa R_8 .

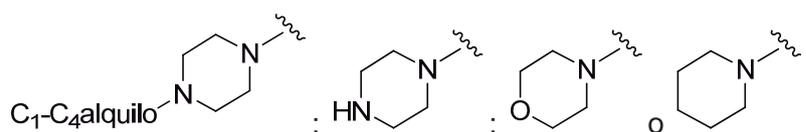
En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde cada Cy_1 independientemente representa fenilo.

20

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde cada Cy_1 independientemente representa un heterociclo aromático de 5 ó 6 miembros que contiene 1 ó 2 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y donde Cy_1 puede estar unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible.

25

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde cada Cy_1 independientemente representa:



30

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde cada Cy_2 independientemente representa fenilo.

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde cada Cy_2 independientemente representa un anillo saturado, monocíclico de 3 a 7 miembros carbocíclico.

5 En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde cada Cy_2 independientemente representa un anillo saturado, monocíclico de 3 a 7 miembros heterocíclico, donde Cy_2 puede estar unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible, donde Cy_2 contiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y donde uno o más átomos de C o S de Cy_2
10 pueden estar opcionalmente oxidados formando grupos CO, SO o SO_2 .

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde cada Cy_2 independientemente representa un anillo saturado, monocíclico de 3 a 7 miembros heterocíclico, donde Cy_2 puede estar unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible, y donde Cy_2 contiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de N, O y S.
15

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde cada Cy_3 independientemente representa fenilo.
20

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde cada Cy_3 independientemente representa un heterociclo aromático de 5 ó 6 miembros que contiene 1 ó 2 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y donde Cy_3 puede estar unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible.
25

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde cada Cy_4 independientemente representa un anillo heterocíclico saturado, de 3 a 7 miembros, que contiene opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de N, O y S, donde Cy_4 está unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible, y donde uno o más átomos de C o S de Cy_4 pueden estar opcionalmente oxidados formando grupos CO, SO o SO_2 .
30

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde cada Cy_4 independientemente representa un anillo heterocíclico saturado, de 3 a 7 miembros, que contiene opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de
35

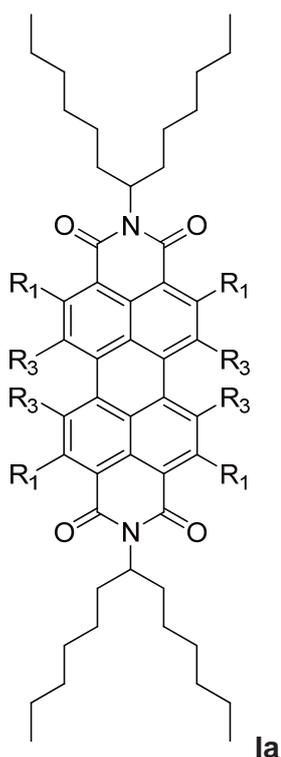
N, O y S, y donde Cy_4 está unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible.

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde cada Cy_4 independientemente representa fenilo.

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde cada R_{12} independientemente representa hidrógeno, halógeno, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$ o $-PR_4R_4$.

10

En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde el compuesto de fórmula I se selecciona de un compuesto de fórmula Ia:

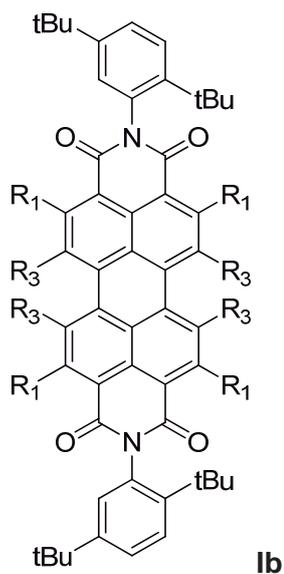


15

donde R_1 y R_3 tienen el significado descrito para un compuesto de fórmula I.

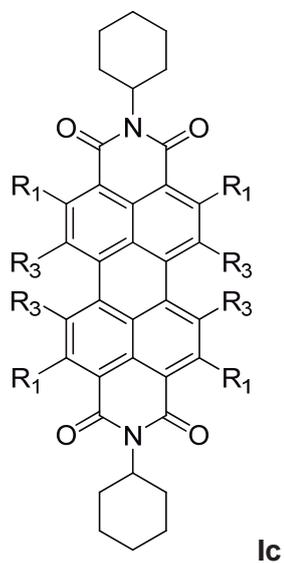
En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde el compuesto de fórmula I se selecciona de un compuesto de fórmula Ib:

20



donde R_1 y R_3 tienen el significado descrito para un compuesto de fórmula I.

- 5 En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde el compuesto de fórmula I se selecciona de un compuesto de fórmula Ic:



donde R_1 y R_3 tienen el significado descrito para un compuesto de fórmula I.

- 10 En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde:
- cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ; y

cada R_2 independientemente representa C_1-C_{40} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_5 .

5 En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde:

cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1-C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ; y cada R_2 independientemente representa Cy_2 opcionalmente sustituido por uno ó más

10 R_7 .

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde:

15 cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1-C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ; y cada R_3 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1-C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 .

20

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde:

25 cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1-C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ; y cada R_4 independientemente representa hidrógeno, C_1-C_{20} alquilo o Cy_4 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_{10} y donde Cy_4 está opcionalmente sustituido por uno o más R_{11} .

30 En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde:

35 cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1-C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ; y cada R_4 independientemente representa C_1-C_{20} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_{10} .

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde:

5 cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ; y dos grupos R_4 se pueden unir formando con el átomo de N un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado que adicionalmente puede contener un heteroátomo seleccionado de N, O y S, y que puede estar opcionalmente sustituido por uno o dos R_{11} .

10

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde:

15 cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ; y cada R_6 independientemente representa R_8 .

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde:

20 cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ; y cada Cy_1 independientemente representa fenilo.

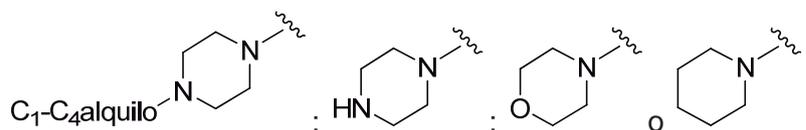
25 En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde:

30 cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ; y cada Cy_1 independientemente representa un heterociclo aromático de 5 ó 6 miembros que contiene 1 ó 2 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y donde Cy_1 puede estar unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible.

35 En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde:

cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1-C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ; y cada Cy_1 independientemente representa:

5



En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde:

10

cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1-C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;

cada R_2 independientemente representa C_1-C_{40} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_5 , preferentemente cada R_2 independientemente representa Cy_2

15

opcionalmente sustituido por uno ó más R_7 ; y

cada R_3 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1-C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 .

20

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde:

cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1-C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;

25

cada R_2 independientemente representa C_1-C_{40} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_5 , preferentemente cada R_2 independientemente representa Cy_2 opcionalmente sustituido por uno ó más R_7 ;

cada R_3 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1-C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente

30

sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ; y cada R_4 independientemente representa hidrógeno, C_1-C_{20} alquilo o Cy_4 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_{10} y donde Cy_4 está opcionalmente sustituido por uno o más R_{11} .

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde:

5 cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;

cada R_2 independientemente representa C_1 - C_{40} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_5 , preferentemente cada R_2 independientemente representa Cy_2 opcionalmente sustituido por uno ó más R_7 ;

10 cada R_3 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ; y cada R_4 independientemente representa C_1 - C_{20} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_{10} .

15 En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde:

cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;

20 cada R_2 independientemente representa C_1 - C_{40} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_5 , preferentemente cada R_2 independientemente representa Cy_2 opcionalmente sustituido por uno ó más R_7 ;

25 cada R_3 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;

cada R_4 independientemente representa C_1 - C_{20} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_{10} ; y

30 dos grupos R_4 se pueden unir formando con el átomo de N un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado que adicionalmente puede contener un heteroátomo seleccionado de N, O y S, y que puede estar opcionalmente sustituido por uno o dos R_{11} .

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde:

35 cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;

cada R_2 independientemente representa C_1 - C_{40} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_5 , preferentemente cada R_2 independientemente representa Cy_2 opcionalmente sustituido por uno ó más R_7 ;

5 cada R_3 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;

cada R_4 independientemente representa hidrógeno, C_1 - C_{20} alquilo o Cy_4 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_{10} y donde Cy_4 está opcionalmente sustituido por uno o más R_{11} ; y

10 cada R_6 independientemente representa R_8 .

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde:

15 cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;

cada R_2 independientemente representa C_1 - C_{40} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_5 , preferentemente cada R_2 independientemente representa Cy_2 opcionalmente sustituido por uno ó más R_7 ;

20 cada R_3 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;

cada R_4 independientemente representa C_1 - C_{20} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_{10} ; y

25 cada R_6 independientemente representa R_8 .

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde:

30 cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;

cada R_2 independientemente representa C_1 - C_{40} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_5 , preferentemente cada R_2 independientemente representa Cy_2 opcionalmente sustituido por uno ó más R_7 ;

cada R_3 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1-C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;

5 cada R_4 independientemente representa C_1-C_{20} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_{10} ;

dos grupos R_4 se pueden unir formando con el átomo de N un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado que adicionalmente puede contener un heteroátomo seleccionado de N, O y S, y que puede estar opcionalmente sustituido por uno o dos R_{11} ; y

cada R_6 independientemente representa R_8 .

10

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde:

cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1-C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;

15

cada R_2 independientemente representa C_1-C_{40} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_5 , preferentemente cada R_2 independientemente representa Cy_2 opcionalmente sustituido por uno ó más R_7 ;

cada R_3 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1-C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;

20

cada R_4 independientemente representa hidrógeno, C_1-C_{20} alquilo o Cy_4 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_{10} y donde Cy_4 está opcionalmente sustituido por uno o más R_{11} ;

25

cada R_6 independientemente representa R_8 ; y

cada Cy_1 independientemente representa fenilo.

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde:

cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1-C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;

30

cada R_2 independientemente representa C_1-C_{40} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_5 , preferentemente cada R_2 independientemente representa Cy_2 opcionalmente sustituido por uno ó más R_7 ;

35

5 cada R_3 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;
cada R_4 independientemente representa C_1 - C_{20} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_{10} ;
cada R_6 independientemente representa R_8 ; y
cada Cy_1 independientemente representa fenilo.

10 En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde:

cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;
15 cada R_2 independientemente representa C_1 - C_{40} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_5 , preferentemente cada R_2 independientemente representa Cy_2 opcionalmente sustituido por uno ó más R_7 ;
cada R_3 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;
20 cada R_4 independientemente representa C_1 - C_{20} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_{10} ;
dos grupos R_4 se pueden unir formando con el átomo de N un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado que adicionalmente puede contener un heteroátomo seleccionado de N, O y S, y que puede estar opcionalmente sustituido por uno o dos R_{11} ;
25 cada R_6 independientemente representa R_8 ; y
cada Cy_1 independientemente representa fenilo.

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde:

30 cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;
cada R_2 independientemente representa C_1 - C_{40} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_5 , preferentemente cada R_2 independientemente representa Cy_2
35 opcionalmente sustituido por uno ó más R_7 ;

cada R_3 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1-C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;

5 cada R_4 independientemente representa hidrógeno, C_1-C_{20} alquilo o Cy_4 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_{10} y donde Cy_4 está opcionalmente sustituido por uno o más R_{11} ;

cada R_6 independientemente representa R_8 ; y

cada Cy_1 independientemente representa un heterociclo aromático de 5 ó 6 miembros que contiene 1 ó 2 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y donde Cy_1 puede estar

10 unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible.

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde:

15 cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1-C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;

cada R_2 independientemente representa C_1-C_{40} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_5 , preferentemente cada R_2 independientemente representa Cy_2 opcionalmente sustituido por uno ó más R_7 ;

20 cada R_3 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1-C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;

cada R_4 independientemente representa C_1-C_{20} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_{10} ;

25 cada R_6 independientemente representa R_8 ; y

cada Cy_1 independientemente representa un heterociclo aromático de 5 ó 6 miembros que contiene 1 ó 2 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y donde Cy_1 puede estar unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible.

30 En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde:

cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1-C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;

cada R_2 independientemente representa C_1 - C_{40} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_5 , preferentemente cada R_2 independientemente representa Cy_2 opcionalmente sustituido por uno ó más R_7 ;

5 cada R_3 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;

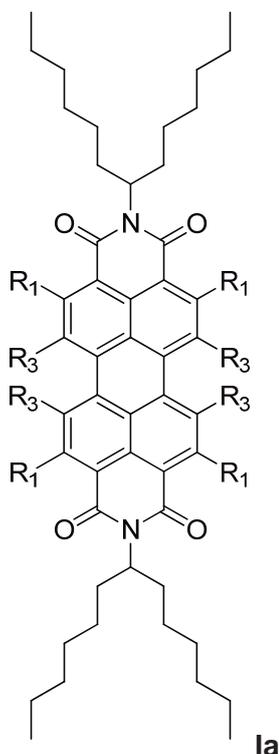
cada R_4 independientemente representa C_1 - C_{20} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_{10} ;

10 dos grupos R_4 se pueden unir formando con el átomo de N un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado que adicionalmente puede contener un heteroátomo seleccionado de N, O y S, y que puede estar opcionalmente sustituido por uno o dos R_{11} ;

cada R_6 independientemente representa R_8 ; y

15 cada Cy_1 independientemente representa un heterociclo aromático de 5 ó 6 miembros que contiene 1 ó 2 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y donde Cy_1 puede estar unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible.

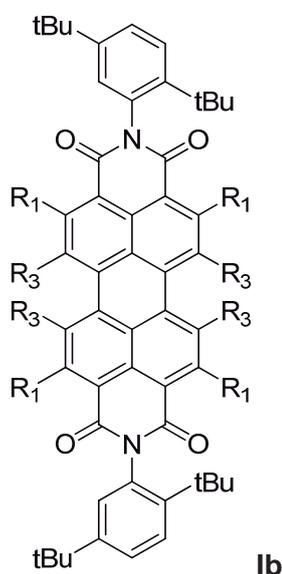
En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde el compuesto de fórmula I se selecciona de un compuesto de fórmula Ia:



donde:

- 5 cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ; y
- 10 cada R_3 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 .

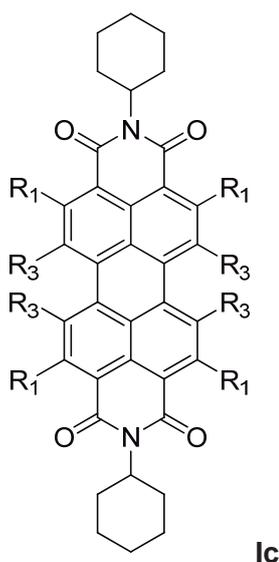
- En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente,
- 10 donde el compuesto de fórmula I se selecciona de un compuesto de fórmula Ib:



donde:

- 15 cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ; y
- 20 cada R_3 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 .

En otra realización, la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde el compuesto de fórmula I se selecciona de un compuesto de fórmula Ic:



donde:

5 cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ; y cada R_3 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 .

10

En otra realización la invención se refiere al procedimiento descrito anteriormente, donde el compuesto de fórmula I se selecciona de la lista de compuestos descritos en los ejemplos 1 a 56.

15

Los compuestos de la presente invención contienen uno o más nitrógenos básicos y podrían por tanto formar sales con ácidos, tanto orgánicos como inorgánicos. Ejemplos de dichas sales incluyen: sales con ácidos inorgánicos como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido nítrico, ácido perclórico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico; y sales con ácidos orgánicos, como ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido *p*-toluenosulfónico, ácido fumárico, ácido oxálico, ácido acético, ácido maleico, ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido glicólico, ácido succínico y ácido propiónico, entre otros. Algunos compuestos de la presente invención podrían contener uno o más protones ácidos y por tanto podrían formar

20

25 también sales con bases. Ejemplos de dichas sales incluyen: sales con cationes

inorgánicos como sodio, potasio, calcio, magnesio, litio, aluminio, zinc, etc.; y sales formadas con aminas farmacéuticamente aceptables como amoníaco, alquilaminas, hidroxialquilaminas, lisina, arginina, *N*-metilglucamina, procaína y similares.

- 5 No hay limitación en el tipo de sal que se puede utilizar, con la condición de que cuando se usen con fines terapéuticos sean farmacéuticamente aceptables. Se entiende por sales farmacéuticamente aceptables aquellas sales que, a criterio médico, son adecuadas para el uso en contacto con los tejidos de seres humanos u otros mamíferos sin provocar una toxicidad indebida, irritación, respuesta alérgica o similar. Las sales farmacéuticamente aceptables son ampliamente conocidas por cualquier experto en la materia.

15 Las sales de un compuesto de fórmula I pueden obtenerse durante el aislamiento final y purificación de los compuestos de la invención o bien pueden prepararse por tratamiento de un compuesto de fórmula I con una cantidad suficiente del ácido o la base deseados para dar la sal de una forma convencional. Las sales de los compuestos de fórmula I se pueden transformar a su vez en otras sales de compuestos de fórmula I por intercambio de iones mediante una resina de intercambio iónico.

20 Los compuestos de fórmula I y sus sales pueden diferir en ciertas propiedades físicas, pero son equivalentes a efectos de la invención. Todas las sales de los compuestos de fórmula I quedan incluidas dentro del ámbito de la invención.

25 Los compuestos de la presente invención pueden formar complejos con disolventes en los que se hacen reaccionar o desde los que se hacen precipitar o cristalizar. Estos complejos se conocen como solvatos. Tal como se utiliza aquí, el término solvato se refiere a un complejo de estequiometría variable formado por un soluto (un compuesto de fórmula I o una sal del mismo) y un disolvente. Ejemplos de disolventes incluyen los disolventes farmacéuticamente aceptables como agua, etanol y similares. Un complejo con agua se conoce como hidrato. Los solvatos de los compuestos de la invención (o sus sales), incluyendo hidratos, quedan incluidos dentro del ámbito de la invención.

35 Los compuestos de fórmula I pueden existir en diferentes formas físicas, es decir en forma amorfa y formas cristalinas. Asimismo, los compuestos de la presente invención

5 pueden tener la capacidad de cristalizar de más de una forma, una característica que se conoce como polimorfismo. Los polimorfos se pueden diferenciar por varias propiedades físicas bien conocidas por los entendidos en la materia como por ejemplo sus difractogramas de rayos X, puntos de fusión o solubilidad. Todas las formas físicas de los compuestos de fórmula I, incluyendo todas sus formas polimórficas (“polimorfos”), quedan incluidas dentro del ámbito de la presente invención.

10 Algunos compuestos de la presente invención podrían existir en forma de varios diastereoisómeros y/o varios isómeros ópticos. Los diastereoisómeros pueden separarse mediante técnicas convencionales como la cromatografía o la cristalización fraccionada. Los isómeros ópticos pueden ser resueltos mediante el uso de técnicas convencionales de resolución óptica, para dar los isómeros ópticamente puros. Esta resolución puede realizarse sobre los intermedios de síntesis que sean quirales o bien sobre los productos de fórmula I. Los isómeros ópticamente puros también pueden ser
15 obtenidos individualmente empleando síntesis enantioespecíficas. La presente invención cubre tanto los isómeros individuales como sus mezclas (por ejemplo mezclas racémicas o mezclas de diastereoisómeros), tanto si se obtienen por síntesis como mezclándolos físicamente.

20 Como se ha mencionado anteriormente, el método de la presente invención permite introducir sustituyentes (R_3) en las posiciones bahía de una PDI en una etapa en la que interviene una fuente de fluoruro y un alcohol, tiol, selenol, amina o fosfina.

25 Como será evidente para un experto en la materia, el método preciso utilizado para la preparación de un compuesto dado puede variar en función de su estructura química. Asimismo, en alguno de los procedimientos que se detallan a continuación puede ser necesario o conveniente proteger los grupos reactivos o lábiles mediante grupos protectores convencionales. Tanto la naturaleza de dichos grupos protectores como los procedimientos para su introducción y eliminación son bien conocidos y forman
30 parte del estado de la técnica (véase por ejemplo Greene T.W. y Wuts P.G.M, “Protective Groups in Organic Synthesis”, John Wiley & Sons, 4ª edición, 2006). Siempre que esté presente algún grupo protector, será necesaria una posterior etapa de desprotección, que se realiza en las condiciones habituales en síntesis orgánica, como las descritas en la referencia mencionada más arriba.

35

Asimismo, algunos compuestos de la presente invención se pueden obtener a partir de otros compuestos de fórmula I mediante reacciones de transformación de grupos funcionales adecuadas, en una o más etapas, utilizando reacciones ampliamente conocidas en química orgánica bajo las condiciones experimentales habituales. Estas interconversiones se pueden llevar a cabo independientemente sobre R₁, R₂ y R₃ e incluyen:

la sustitución de una amina primaria o secundaria por tratamiento con un agente alquilante en condiciones estándar, o bien por aminación reductora, esto es, por tratamiento con un aldehído o cetona en presencia de un agente reductor como el cianoborohidruro sódico o triacetoxiborohidruro de sodio;

la transformación de una amina en una sulfonamida por reacción con un haluro de sulfonilo, tal como cloruro de sulfonilo, opcionalmente en presencia de cantidades catalíticas de una base tal como 4-dimetilaminopiridina, en un disolvente adecuado tal como dioxano, cloroformo, diclorometano o piridina, opcionalmente en presencia de una base tal como trietilamina o piridina;

la transformación de una amina en una amida bajo condiciones estándar;

la alquilación de una amida por tratamiento con un agente alquilante en condiciones básicas;

la conversión de un alcohol en un éter o éster bajo condiciones estándar;

la alquilación de un tiol para obtener un tioéter, en condiciones estándar;

la oxidación parcial o total de un alcohol para obtener cetonas, aldehídos o ácidos carboxílicos en condiciones estándar de oxidación;

la reducción de un aldehído o cetona a alcohol, por tratamiento con un agente reductor como borohidruro sódico;

la reducción de un ácido carboxílico o de un derivado de ácido carboxílico a alcohol por tratamiento con un agente reductor como hidruro de diisobutilaluminio o LiAlH₄;

la reducción de una amida a amina por tratamiento con un agente reductor como LiAlH_4 ;

la oxidación de un tioéter a sulfóxido o sulfona en condiciones estándar;

5

la transformación de un alcohol en un halógeno por tratamiento con SOCl_2 , PBr_3 , bromuro de tetrabutilamonio en presencia de P_2O_5 , o PI_3 ;

10

la transformación de un átomo de halógeno en una amina por reacción con una amina, opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado, y preferiblemente calentando; y

la transformación de una amida primaria en un grupo $-\text{CN}$ o viceversa, de un grupo $-\text{CN}$ en una amida mediante condiciones estándar.

15

Igualmente, cualquiera de los anillos aromáticos de los compuestos de la presente invención puede experimentar reacciones de sustitución electrófila aromática o sustitución nucleófila aromática, ampliamente descritas en la bibliografía.

20

Los compuestos de fórmula II y III pueden ser comerciales o prepararse por métodos ampliamente descritos en la bibliografía a partir de productos comerciales o mediante las reacciones de interconversión de grupos funcionales descritas anteriormente para un compuesto de fórmula I, y pueden estar convenientemente protegidos.

25

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

30

EJEMPLOS

35

A continuación se ilustra la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

ALCOXI-PDI**Método 1: Síntesis de 1-alcóxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida**

5 En un matraz con forma de corazón se disuelven 0,1 mmol de perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida en 0,3 mL de THF seco. A continuación se añaden 0,4 mmol del alcohol correspondiente y 0,24 mmol de TBAF (disolución 1M en THF). Se calienta a 70°C bajo atmósfera de argón durante 24 horas. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y tolueno como eluyente, salvo que se especifique lo contrario.

10

Método 2: Síntesis de 1,6(7)-dialcoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida

15 En un matraz de fondo redondo se disuelven 0,1 mmol de perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida en 2 mL de THF seco. A continuación se añaden 1,2 mmol del alcohol correspondiente y 0,48 mmol de TBAF (disolución 1M en THF). Se calienta a reflujo de THF bajo atmósfera de argón durante 24 horas. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y tolueno como eluyente, salvo que se especifique lo contrario.

20

Método 3: Síntesis de 1-alcóxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida

25 En un matraz con forma de corazón se disuelven 0,1 mmol de 1-bromoperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida en 0,3 mL de THF seco. A continuación se añaden 0,4 mmol del alcohol correspondiente y 0,24 mmol de TBAF (disolución 1M en THF). Se calienta a 70°C bajo atmósfera de argón durante 24 horas. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y tolueno como eluyente.

Método 4: Síntesis de 1,6(7)-dialcoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida.

30 En un matraz de fondo redondo se disuelven 0,1 mmol de 1-butoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida en 2 mL de THF seco. A continuación se añaden 1,2 mmol del alcohol correspondiente y 0,48 mmol de TBAF (disolución 1M en THF). Se calienta a reflujo de THF bajo atmósfera de argón durante 24 horas. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina

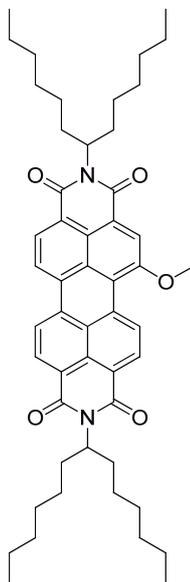
35

el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y tolueno como eluyente.

Método 5: Síntesis de *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-2,5,8,11-tetrabutoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida, *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-2-bromo-5,8,11-tributoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimide y *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-2,5-dibromo-8,11-dibutoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida

En un matraz con forma de corazón se disuelven 0,05 mmol de 2,5,8,11-tetrabromoperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida en 0,5 mL de THF seco. A continuación se añaden 0,5 mmol del alcohol correspondiente, 0,15 mmol de CsF y 0,03 mmol de 18-corona-6. Se calienta a 70°C bajo atmósfera de argón durante 24 horas. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y CH₂Cl₂:Hexano 1:1 como eluyente.

Ejemplo 1: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1-metoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (1)



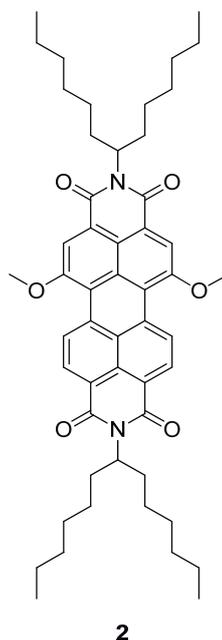
1

20

El compuesto **1** se prepara siguiendo el método 1. Rendimiento: 33%. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y cloroformo:hexano 4:1 como eluyente. ¹H-RMN (CDCl₃) δ 0,83 (t, 12H), 1,24 (s ancha, 32H), 1,87 (m, 4H), 2,25 (m, 4H), 4,34 (s, 3H), 5,20 (m, 2H), 8,57 (m, 6H), 9,49 (d, 1H); ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 14,02,

22,57, 26,94, 29,21, 29,22, 31,76, 32,38, 54,61, 56,84, 120,74, 121,46, 121,87, 123,01, 123,41, 124,46, 126,96, 128,39, 128,53, 129,20, 133,92, 134,30, 134,48, 158,29, 163,54, 164,54; EM MALDI-TOF m/z . $[M+H^+]$ teórico $C_{51}H_{64}N_2O_5$ 785,48, found 785,46; IR (KBr): 2855, 1695, 1658, 1597, 1462, 1409, 1327, 1262, 1094, 804, 747 cm^{-1} ; UV Vis (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm ($\log \epsilon$): 514 (5,7), 552 (5,9).

Ejemplo 2: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1,6(7)-dimetoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (2)

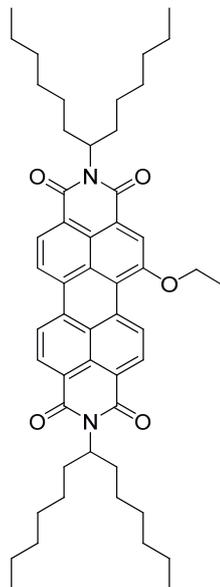


10

El compuesto **2** se obtiene siguiendo el método 2. Rendimiento: 6% (50% isómero 1,6; 50% isómero 1,7 aprox.). Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y cloroformo:hexano 4:1 como eluyente. 1H -RMN ($CDCl_3$) δ 0,83 (t, 12H), 1,23 (s ancha, 32H), 1,87 (m, 4H), 2,28 (m, 4H), 4,31 (d, 6H), 5,21 (m, 2H), 8,64 (m, 4H), 9,46 (isómero 1,6) (d, 1H) 9,54 (isómero 1,7) (d, 1H); ^{13}C -RMN ($CDCl_3$) δ 14,03, 22,58, 26,94, 29,21, 29,22, 29,24, 31,75, 31,76, 31,77, 32,42, 54,46, 54,96, 56,85, 119,38, 120,86, 121,56, 121,97, 123,51, 124,54, 127,07, 127,36, 127,92, 128,50, 128,61, 128,68, 129,27, 130,79, 132,58, 133,75, 134,14, 134,41, 157,33, 158,45, 163,88, 164,77; EM MALDI-TOF m/z . $[M+H^+]$ teórico $C_{51}H_{64}N_2O_5$ 815,49, experimental 815,52; IR (KBr): 2920, 2850, 1695, 1654, 1590, 1456, 1397, 1327, 808, 150 cm^{-1} ; UV Vis (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm ($\log \epsilon$): 523 (4,6), 556 (4,7).

20

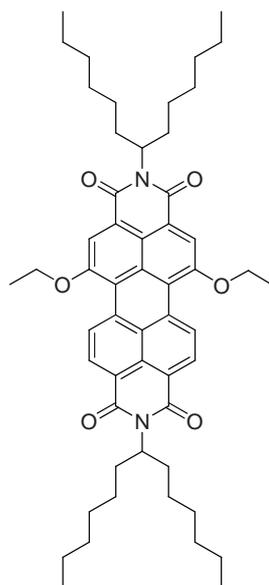
Ejemplo 3: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1-etoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (3)



3

El compuesto **3** se obtiene siguiendo el método 1. Rendimiento: 36%. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,83 (t, 12H), 1,24 (s ancha, 32H), 1,73 (t, 3H), 1,89 (m, 4H), 2,27 (m, 4H),
 5 4,54 (m, 2H), 5,20 (m, 2H), 8,48 (m, 6H), 9,50 (d, 1H); $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 14,01, 15,01, 22,56, 26,94, 26,95, 29,19, 29,22, 29,65, 31,74, 31,75, 32,35, 54,56, 54,80, 66,11, 70,55, 120,31, 121,63, 123,18, 124,20, 126,79, 128,20, 129,06, 133,64, 134,29, 157,56, 163,54, 164,52; EM MALDI-TOF m/z . $[\text{M} + \text{H}^+]$ teórico $\text{C}_{52}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_6$ 799,50, experimental 799,53; IR (KBr): 2855, 1770, 1662, 1585, 1458, 1323, 1258, 804, 747;
 10 UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 518 (4,7), 553 (4,8).

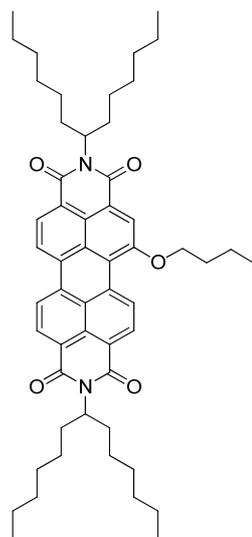
Ejemplo 4: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1,6(7)-dietoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (4)



4

El compuesto **4** se obtiene siguiendo el método 2. Rendimiento: 5% (60% isómero 1,6; 40% isómero 1,7 aprox.). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,83 (t, 12H), 1,23 (s ancha, 32H), 1,74 (t, 6H), 1,86 (m, 4H), 2,27 (m, 4H), 4,57 (c, 4H), 5,20 (m, 2H), 8,39-8,67 (m, 4H), 9,57 (isómero 1,6) (d, 1H), 9,64 isómero 1,7 (d, 1H); $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 14,02, 15,07, 22,57, 26,91, 29,22, 29,24, 31,75, 31,76, 32,40, 54,48, 66,13, 119,21, 123,86, 127,21, 128,56, 128,64, 129,31, 130,78, 133,91, 133,98, 134 30, 135,87, 136,00, 144,10, 144,68, 150,12, 156,68, 157,68, 163,61, 164,68; EM MALDI-TOF m/z . $[\text{M}+\text{H}^+]$ teórico $\text{C}_{54}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_6$ 843,53, experimental 843,54; IR (KBr): 2920, 2838, 1736, 1706, 1660, 1590, 1333, 796, 750 cm^{-1} ; UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 531 (4,5), 568 (4,6).

Ejemplo 5: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1-butoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (5)

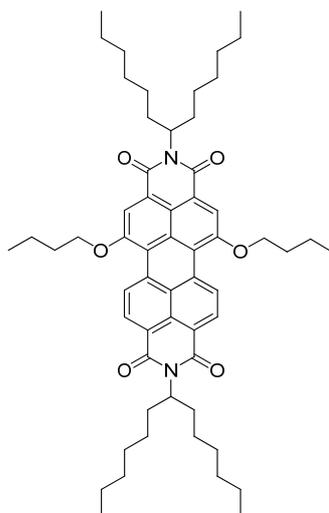


5

El compuesto **5** se obtiene siguiendo el método 3. Rendimiento: 88%. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,82 (t, 12H), 1,10 (t, 3H), 1,25 (s ancha, 32H), 1,68 (m, 2H), 1,87 (m, 4H), 2,07 (m, 2H), 2,26 (m, 4H), 4,53 (t, 2H), 5,20 (m, 2H), 8,60 (m, 6H), 9,60 (d, 1H); $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 13,86, 14,02, 19,56, 22,57, 26,94, 29,20, 29,23, 29,67, 31,37, 31,75, 31,76, 32,36, 54,57, 70,36, 120,47, 121,73, 123,31, 124,25, 126,90, 128,25, 128,30, 129,16, 133,76, 134,42, 157,82, 163,67, 164,53; EM MALDI-TOF m/z . $[\text{M}^+]$ teórico $\text{C}_{54}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_5$ 826,52, experimental 826,51; IR (KBr): 2955, 2926, 2838, 1701, 1654, 1590, 1456, 1333, 1251, 814, 755 cm^{-1} ; UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 518 (4,8), 554 (4,9).

Alternativamente, el compuesto **5** se obtiene siguiendo el método 1. Rendimiento: 75%.

Ejemplo 6: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1,6(7)-dibutoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (6)

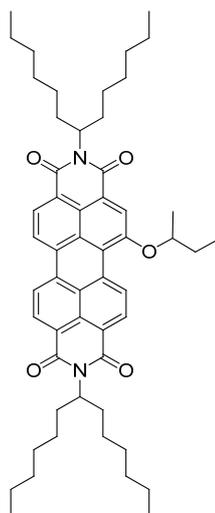


6

El compuesto **6** se obtiene siguiendo el método 3. Rendimiento: 4%. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,82 (t, 12H), 1,08 (t, 6H), 1,25 (s ancha, 32H), 1,68 (m, 4H), 1,87 (m, 4H), 2,07 (m, 4H), 2,27 (m, 4H), 4,50 (t, 4H), 5,15 (m, 2H), 8,50 (m, 4H), 9,56 (isómero 1,6) (d, 1H),
 5 9,63 (isómero 1,7) (d, 1H); $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 13,85, 14,02, 19,57, 22,57, 22,58, 26,90, 26,92, 29,20, 29,22, 29,25, 29,68, 31,42, 31, 74, 31,75, 31,77, 32,41, 54,43, 54,88, 70,31, 119,06, 120,70, 123,84, 127,17, 127,95, 128,54, 128,70, 129,27, 129,81, 130,76, 134,31, 156,86, 158,02, 163,81, 164,74; EM MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ teórico $\text{C}_{58}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_6$ 898,58, experimental 898,57; IR (KBr): 2955, 2920, 2844, 1695, 1649,
 10 1596, 1467, 1327, 814, 744 cm^{-1} ; UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 530 (4,2), 569 (4,3).

Alternativamente, el compuesto **6** se puede obtener siguiendo el método 2. Rendimiento: 50% (72% isómero 1,6; 28% isómero 1,7 aprox.).

15 **Ejemplo 7: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1-s-butoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (7)**

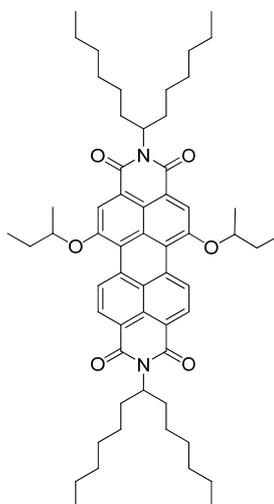


7

El compuesto **7** se obtiene siguiendo el método 1. Rendimiento: 35% ; $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,83 (t, 12H), 1,12 (t, 3H), 1,25 (s ancha, 35H), 1,87 (m, 4H), 2,10 (m, 2H), 2,26 (m, 4H), 4,98 (m, 1H), 5,20 (m, 2H), 8,49-8,66 (m, 6H), 9,72 (d, 1H) ; $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 9,83, 14,02, 19,83, 22,57, 26,57, 26,92, 29,20, 29,23, 29,63, 29,68, 31,74, 31,75, 54,57, 78,78, 121,86, 123,44, 124,37, 127,12, 128,36, 128,68, 129,27, 133,91, 134,65, 157,75, 163,12, 164,85 ; EM MALDI-TOF m/z . $[\text{M}^+]$ teórico $\text{C}_{54}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_5$ 826,52, experimental 826,53 ; IR (KBr): 2920, 2850, 1695, 1660, 1584, 1403, 1327, 1251 cm^{-1} ; UV Vis (CH_2Cl_2), λ_{max} /nm (log ϵ): 520(4,8), 554 (4,9).

10

Ejemplo 8: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1,6(7)-di-s-butoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (8)

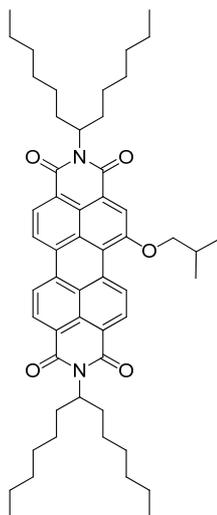


8

15

El compuesto **8** se obtiene siguiendo el método 2. Rendimiento: 6% (58% isómero 1,6; 42% isómero 1,7 aprox.). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,83 (t, 12H), 1,09 (t, 6H), 1,25 (s ancha, 38H), 1,88 (m, 4H), 2,21 (m, 4H), 2,27 (m, 4H), 4,94 (m, 2H), 5,22 (m, 2H), 8,39-8,76 (m, 4H), 9,60 (isómero 1,6) (d, 1H), 9,67 (isómero 1,7) (d, 1H); $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 9,83, 14,02, 14,11, 19,69, 22,53, 22,68, 26,90, 28,21, 29,20, 29,36, 29,69, 30,91, 31,23, 31,43, 31,76, 31,92, 32,43, 33,14, 33,21, 3,80, 33,82, 37,09, 38,14, 39,22, 54,84, 59,57, 114,05, 127,25, 128,08, 128,74, 129,0, 129,28, 129,31, 129,54, 129,83, 130,15, 130,19, 139,26, 157,43, 163,24, 164,76; EM MALDI-TOF m/z . $[\text{M}^+]$ teórico $\text{C}_{58}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_6$ 898,58, experimental 898,55; IR (KBr): 2932, 2844, 1695, 1666, 1601, 1467, 1321, 814 cm^{-1} ; UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 525 (4,0), 564 (4,0).

Ejemplo 9: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1-*i*-butoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (9)



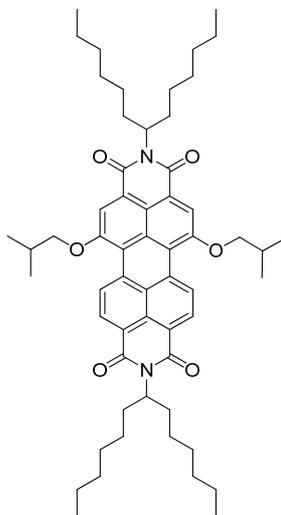
9

15

El compuesto **9** se obtiene siguiendo el método 1. Rendimiento: 46%. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,82 (t, 12H), 1,25 (s ancha, 38H), 1,89 (m, 4H), 2,27 (m, 4H), 2,44 (m, 2H), 4,30 (d, 2H), 5,20 (m, 2H), 8,59 (m, 6H), 9,63 (d, 1H); $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 14,01, 19,54, 22,57, 22,58, 26,93, 28,56, 29,20, 29,23, 29,66, 31,75, 32,36, 54,58, 120,56, 121,75, 123,34, 124,26, 126,90, 128,29, 128,32, 129,17, 133,78, 134,43, 157,90, 163,80, 164,85; EM MALDI-TOF m/z . $[\text{M}^+]$ teórico $\text{C}_{54}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_5$ 826,52, experimental 826,51; IR (KBr): 2949, 2926, 2850, 1695, 1654, 1584, 1456, 1333, 1263, 808, 744 cm^{-1} ; UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 517 (4,4), 554 (4,6).

20

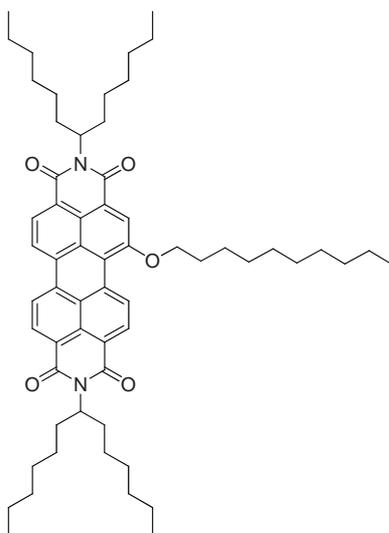
Ejemplo 10: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1,6(7)-di-*i*-butoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (10)



10

El compuesto **10** se obtiene siguiendo el método 2. Rendimiento: 18% (75% isómero
 5 1,6; 25% isómero 1,7 aprox.). ¹H-RMN (CDCl₃) δ 0,84 (t, 12H), 1,25 (s ancha, 44H),
 1,8 (m, 4H), 2,29 (m, 4H), 2,41 (m, 2H), 4,27 (d, 4H), 5,20 (m, 2H), 8,50 (m, 4H), 9,57
 (isómero 1,6) (d, 1H), 9,64 (isómero 1,7) (d, 1H); ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 14,03, 19,56,
 22,57, 22,58, 26,88, 26,93, 28,61, 29,20, 29,23, 29,26, 29,68, 31,75, 31,76, 32,42,
 54,46, 54,89, 119,06, 120,80, 123,85, 127,29, 127,98, 128,74, 129,29, 130,79, 134,29,
 10 156,98, 158,14, 163,82, 164,91; EM MALDI-TOF *m/z*. [M⁺] teórico C₅₈H₇₈N₂O₆ 898,58,
 experimental 898,54; IR (KBr): 2955, 2920, 2858, 1696, 1648, 1596, 1458, 1327, 802,
 755 cm⁻¹; UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 539 (4,5), 570 (4,6).

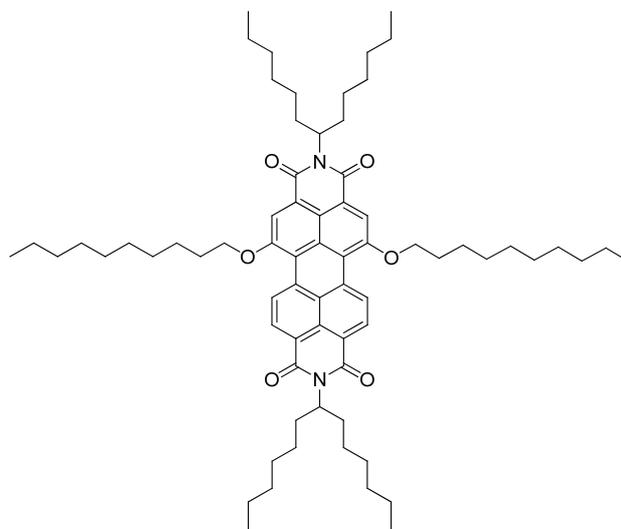
Ejemplo 11: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1-decanoxiperileno-3,4:9,10-
 15 **tetracarboxidiimida (11)**



11

El compuesto **11** se obtiene mediante el método 1. Rendimiento: 60%. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,82 (t, 15H), 1,25 (s ancha, 44H), 1,6 (m, 2H), 1,87 (m, 4H), 2,12 (m, 2H),
 5 2,26 (m, 4H), 4,53 (t, 2H), 5,20 (m, 2H), 8,60 (m, 6H), 9,64 (d, 1H); $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3)
 δ 14,02, 14,08, 22,57, 22,65, 26,30, 2693, 29,20 29,23, 29,28, 29,33, 29,55, 29,56,
 31,75, 31,75, 31,87, 32,37, 54,58, 70,69, 120,55, 121,80, 123,38, 124,31, 126,98,
 128,33, 128,38, 129,21, 133,84, 134,51, 157,89, 163,54, 164,62; EM MALDI-TOF m/z .
 10 $[\text{M}^+]$ teórico $\text{C}_{60}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_5$ 910,62, experimental 910,63; IR (KBr): 2926, 2844, 1701,
 1660, 1584, 1461, 1316, 1257, 855, 802, 744 cm^{-1} ; UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ):
 518 (4,5), 554 (4,6).

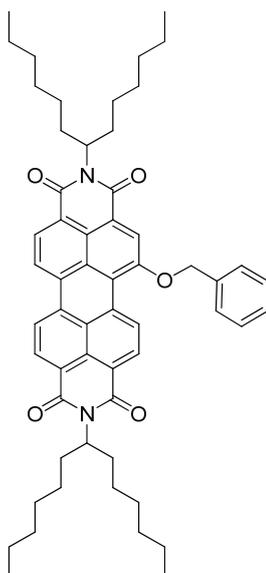
Ejemplo 12: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1,6(7)-didecanoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (12)



12

El compuesto **12** se obtiene según el método 2. Rendimiento: 20% (74% isómero 1,6; 26% isómero 1,7 aprox.). El tiempo de reacción fue de 72h. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,82 (m, 18H), 1,25 (s ancha, 56H), 1,6 (m, 4H), 1,87 (m, 4H), 2,08 (m, 4H), 2,27 (m, 4H), 4,49 (t, 4H), 5,20 (m, 2H), 8,39-8,67 (m, 4H), 9,57 (isómero 1,6) (d, 1H), 9,64 (isómero 1,7) (d, 1H); $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 14,03, 14,09, 22,58, 22,66, 26,30, 26,93, 29,28, 29,55, 29,69, 31,75, 31,76, 31,77, 31,87, 32,43, 37,10, 54,44, 54,90, 70,65, 119,10, 120,77, 123,88, 127,22, 128,01, 128,74, 130,82, 134,34, 156,91, 158,07, 163,69, 164,88; EM MALDI-TOF m/z . $[\text{M}+\text{H}^+]$ teórico $\text{C}_{70}\text{H}_{102}\text{N}_2\text{O}_6$ 1067,78, experimental 1067,81; IR (KBr): 2908, 2844, 1701, 1642, 1590, 1461, 1321 cm^{-1} ; UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 535 (4,6), 571 (4,7).

Ejemplo 13: ***N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1-fenilmetoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (13)**

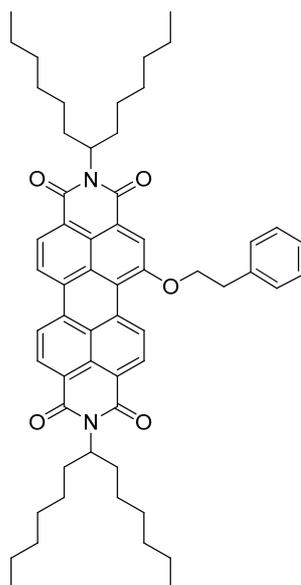


13

El compuesto **13** se obtiene siguiendo el método 1. Rendimiento: 18%. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,83 (t, 12H), 1,25 (s ancha, 32H), 1,88 (m, 4H), 2,27 (m, 4H), 5,18 (m, 2H), 5,59 (s, 2H) 8,62 (m, 6H), 9,58 (d, 1H) ; $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 14,01, 22,56, 26,91, 29,19, 29,21, 31,74, 32,37, 54,58, 70,56, 72,49, 121,12, 121,98, 123,52, 124,62, 127,04, 128,10, 128,52, 128,76, 128,98, 129,07, 129,22, 134,05, 134,30, 135,06, 157,41, 163,79, 164,66; EM MALDI-TOF m/z . $[\text{M}+\text{H}^+]$ teórico $\text{C}_{57}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_5$ 861,52, experimental 861,53; IR (KBr): 2920, 2938, 1695, 1636, 1601, 1327, 1257, 802, 744 cm^{-1} ; UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 514 (4,5), 550 (4,7).

10

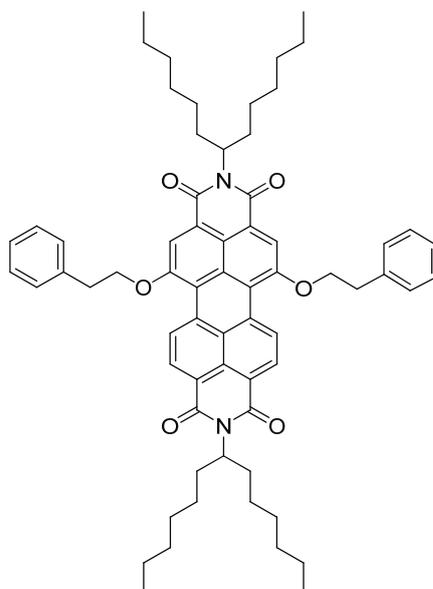
Ejemplo 14: ***N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1-fenetoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (14)**



14

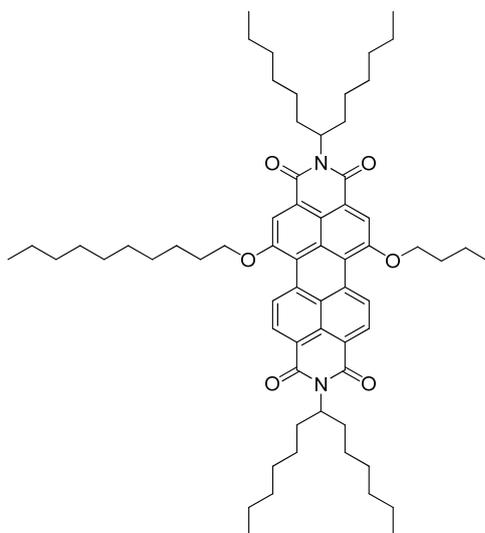
El compuesto **14** se obtiene siguiendo el método 1. Rendimiento: 44%. El tiempo de reacción para este compuesto fue de 72 horas. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,83 (t, 12H), 1,25 (s ancha, 32H), 1,90 (m, 4H), 2,26 (m, 4H), 3,42 (t, 2H), 4,75 (m, 2H), 5,20 (m, 2H), 7,33-7,46 (m, 5H), 8,47 (m, 6H), 9,20 (d, 1H); $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 14,02, 22,57, 26,93, 26,96, 29,20, 29,23, 29,67, 31,75, 31,76, 32,36, 32,39, 35,82, 54,61, 54,88, 71,02, 120,70, 121,76, 122,87, 123,34, 124,36, 126,82, 127,13, 128,32, 128,67, 128,89, 129,10, 133,84, 134,11, 134,35, 137,42, 157,45, 163,80, 164,57; EM MALDI-TOF m/z . $[\text{M}^+]$ teórico $\text{C}_{58}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_5$ 874,53, experimental 874,24; IR (KBr): 2955, 2932, 2850, 1695, 1648, 1590, 1421, 1327, 1263, 808, 744 cm^{-1} ; UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 517 (4,6), 552 (4,78).

Ejemplo 15: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1,6(7)-difenetoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (15)

**15**

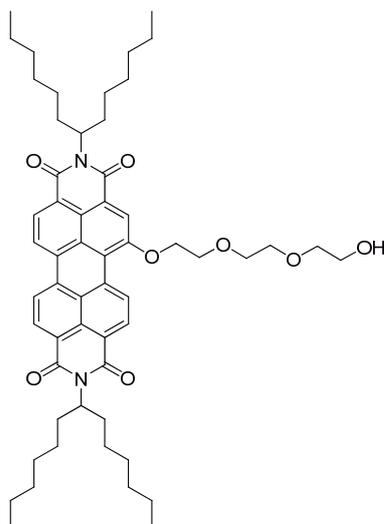
El compuesto **15** se obtiene siguiendo el método 2. Rendimiento: 54% (72% isómero 1,6; 28% isómero 1,7 aprox.); $^1\text{H-RMN}$ (THF-d_8) δ 0,84 (t, 12H), 1,30 (s ancha, 32H), 1,85 (m, 4H), 2,35 (m, 4H), 3,37 (t, 4H), 4,73 (t, 4H), 5,22 (m, 2H), 7,25 (t, 2H), 7,39 (t, 4H), 7,51 (d, 4H), 8,35 (m, 4H), 9,12 (isómero 1,6) (d, 1H), 9,20 (isómero 1,7) (d, 1H); $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 14,02, 22,57, 22,59, 26,87, 26,92, 26,96, 29,19, 29,22, 29,26, 29,35, 29,69, 31,74, 31,76, 31,78, 32,39, 32,42, 32,44, 35,85, 54,47, 54,89, 71,00, 71,06, 119,26, 123,86, 127,04, 127,06, 127,58, 127,82, 128,53, 128,85, 128,89, 130,76, 137,56, 156,47, 157,60; EM MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ teórico $\text{C}_{66}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_6$: 994,58, experimental: 994,58; IR (KBr): 2955, 2914, 2850, 1695, 1642, 1590, 1467, 1231 cm^{-1} ; UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 534 (4,6), 570 (4,7).

Ejemplo 16: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1-butoxi-6(7)-decanoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (16)

**16**

El compuesto **16** se obtiene siguiendo el método 4. Rendimiento: 23% (72% isómero 1,6; 28% isómero 1,7). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,83 (m, 18H), 1,29 (s ancha, 42H), 1,45 (m, 4H), 1,63 (m, 4H), 1,86 (m, 4H), 2,08 (m, 2H), 2,28 (m, 4H), 4,49 (t, 4H), 5,20 (m, 2H),
 5 8,55 (m, 4H), 9,56 (isómero 1,6) (d, 1H), 9,65 (isómero 1,7) (d, 1H) ; $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3)
 δ 14,02, 14,08, 22,57, 22,65, 26,30, 26,90, 26,93, 29,20, 29,22, 29,25, 29,28, 29,31,
 29,36, 29,54, 31,75, 31,77, 31,87, 32,42, 54,43, 54,88, 70,63, 119,06, 120,72, 123,85,
 127,19, 127,97, 128,56, 128,72, 129,29, 130,45, 130,78, 131,17, 134,32, 156,88,
 158,04, 163,70, 164,10, 164,64, 165,14; EM MALDI-TOF m/z . $[\text{M}^+]$ teórico $\text{C}_{64}\text{H}_{90}\text{N}_2\text{O}_6$
 10 982,68, experimental 981,54; IR (KBr): 2955, 2926, 2844, 1686, 1685, 1596, 1467,
 1321, 855, 802, 744 cm^{-1} ; UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 536 (5,1), 570 (5,2).

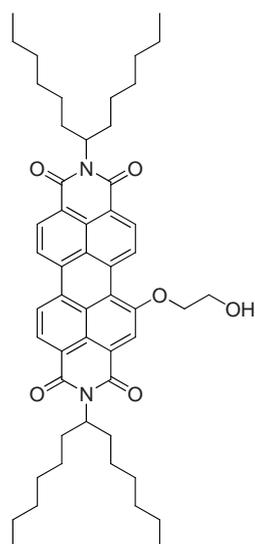
Ejemplo 17: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1-{2'[2''-(2'''-hidroxietoxi)etoxi]etoxi}perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (17)



17

El compuesto **17** se obtiene siguiendo el método 1. Rendimiento: 7% El tiempo de reacción para este compuesto fue de 72 horas. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y tolueno: metanol 9:1 como eluyente. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,83 (t, 12H), 1,25 (s ancha, 32H), 1,86 (m, 4H), 2,26 (m, 4H), 3,69 (m, 2H), 3,77 (m, 2H), 3,84 (m, 2H), 3,90 (m, 2H), 4,13 (m, 2H), 4,68 (m, 2H), 5,20 (m, 2H), 8,48 (m, 6H), 9,79 (d, 1H); $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 14,03, 22,57, 26,91, 29,20, 29,21, 29,68, 31,74, 31,75, 32,38, 54,65, 31,74, 68,45, 69,26, 69,54, 70,60, 70,65, 71,00, 71,08, 71,19, 72,44, 72,72, 121,24, 122,01, 123,56, 124,67, 127,11, 128,53, 129,14, 129,25, 134,12, 134,49, 157,59, 163,73, 164,82 ; EM MALDI-TOF m/z . $[\text{M}^+]$ teórico $\text{C}_{56}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_8$ 902,54, experimental 902,55; IR (KBr): 2955, 2926, 2844, 1736, 1683, 1596, 1666, 1461, 1333, 1129, 808, 744 cm^{-1} ; UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 516 (4,6), 551 (4,75).

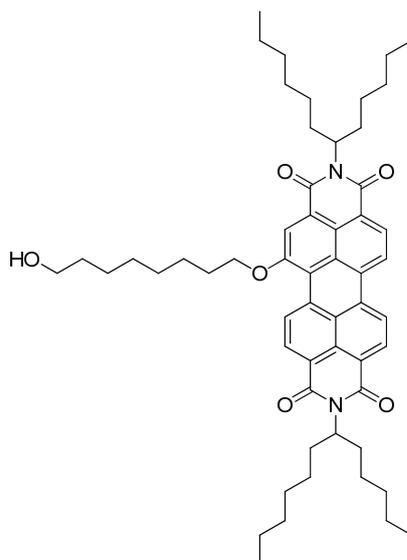
Ejemplo 18: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1-(2'-hidroxietioxi)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (**18**)



18

El compuesto **18** se obtiene siguiendo el método 1. Rendimiento: 43%. El tiempo de reacción para este compuesto fue de 72 horas. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y tolueno: metanol 9:1 como eluyente. $^1\text{H-RMN}$ (THF- d_6) δ 0,86 (t, 12H), 1,35 (s ancha, 32H), 1,88 (m, 4H), 2,32 (m, 4H), 4,17 (t, 2H), 4,57 (t, 2H), 5,18 (m, 2H), 8,40 (m, 6H), 9,60 (d, 1H) ; $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 14,02, 22,58, 26,97, 29,23, 31,76, 32,35, 47,17, 54,67, 61,25, 63,03, 69,32, 70,53, 71,62, 121,78, 122,03, 123,29, 124,45, 126,76, 128,22, 128,47, 129,03, 129,80, 134,14, 134,22, 157,39 ; EM MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ teórico $\text{C}_{52}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_6$: 814,49, experimental: 814,48; IR (KBr): 3451, 2955, 2926, 2850, 1695, 1648, 1578, 1339 cm^{-1} ; UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 512 (4,6), 547 (4,7).

Ejemplo 19: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1-(8'-hidroxiociloxi)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (19)

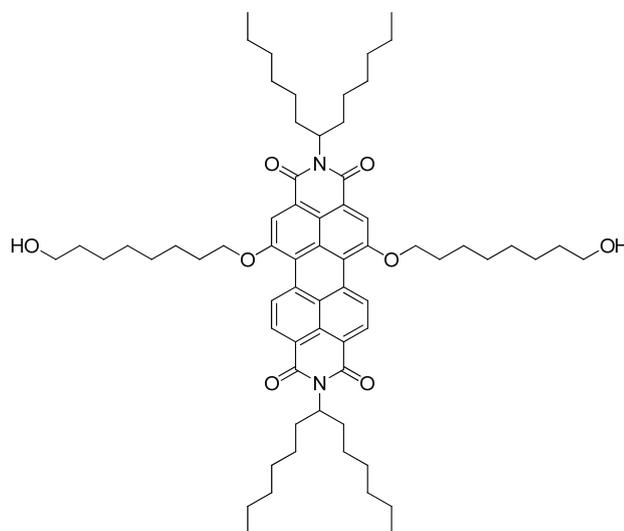


19

El compuesto **19** se puede preparar siguiendo el método 1. Rendimiento: 26%. ^1H -RMN (THF- d_8) δ 0,86 (t, 12H), 1,42 (s ancha, 42H), 1,88 (m, 4H), 2,16 (m, 2H), 2,33 (m, 4H), 3,51 (t, 2H), 4,50 (t, 2H), 5,19 (m, 2H), 8,41 (m, 6H), 9,44 (d, 1H); ^{13}C -RMN (CDCl₃) δ 22,57, 25,70, 26,24, 26,92, 29,20, 29,22, 29,25, 29,34, 31,75, 32,38, 32,71, 54,64, 62,90, 70,71, 120,63, 121,91, 123,52, 124,38, 127,06, 128,38, 128,46, 128,64, 129,26, 133,95, 134,63, 157,96; EM MALDI-TOF m/z : [M⁺] teórico C₅₈H₇₈N₂O₆: 898,58, experimental: 998,61; IR (KBr): 3440, 2958, 2921, 2847, 1699, 1650, 1580, 1323 cm⁻¹; UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max} /nm (log ϵ): 518 (4,8), 554 (4,9).

10

Ejemplo 20: N,N'-di-(1'-hexilheptil)-1,6(7)-di-(8'-hidroxiociloxi)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (20)

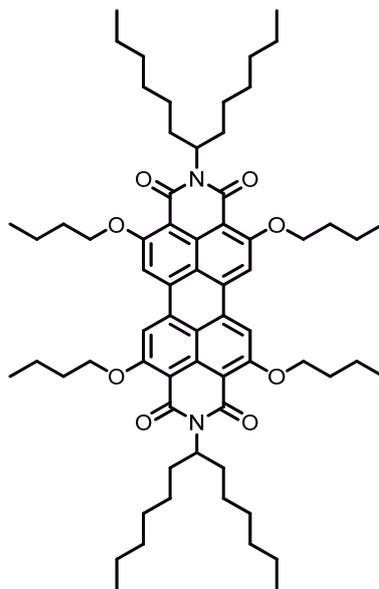


20

El compuesto **20** se obtiene siguiendo el método 2. Rendimiento: 48% (75% isómero 1,6; 25% isómero 1,7 aprox.) ; $^1\text{H-RMN}$ (THF- d_8) δ 0,85 (t, 12H), 1,40 (s ancha, 52H), 1,86 (m, 4H), 2,12 (m, 4H), 2,35 (m, 4H), 3,50 (t, 4H), 4,49 (t, 4H), 5,20 (m, 2H), 8,27-8,55 (m, 4H), 9,48 (isómero 1,6) (d, 1H), 9,56 (isómero 1,7) (d, 1H) ; $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl₃) δ 14,03, 22,58, 25,68, 26,24, 26,91, 26,92, 29,20, 29,22, 29,24, 29,36, 29,68, 31,75, 31,76, 32,40, 32,73, 54,54, 54,92, 62,91, 70,63, 72,23, 123,41, 123,82, 127,17, 127,93, 128,71, 130,73, 131,96, 134,39, 158,08 ; EM MALDI-TOF m/z : [M⁺] teórico C₆₆H₉₄N₂O₈: 1042,70, experimental: 1042,72; IR (KBr): 3444, 2917, 2855, 1699, 1650, 1585 cm⁻¹; UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max} /nm (log ϵ): 539 (4,7), 569 (4,7).

10

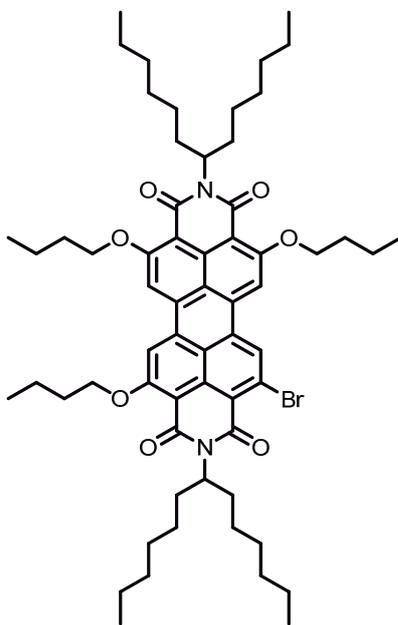
Ejemplo 21: N,N'-di-(1'-hexilheptil)-2,5,8,11-tetrabutoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (21)

**21**

El compuesto **21** se obtiene según el método 5. Rendimiento: 8%. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl₃) δ 0,83 (t, 12H), 1,05(t, 12H), 1,25 (br, 32H), 1,65 (m, 8H), 1,86 (m, 4H), 2,04 (m, 8H), 2,23 (m, 4H), 4,44 (m, 8H), 5,19 (m, 2H), 7,99 (s, 4H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl₃) δ 13,76, 13,96, 19,08, 22,48, 26,90, 29,20, 29,56, 31,24, 31,70, 32,22, 53,27, 53,86, 70,37, 98,82, 109,73, 116,65, 133,87, 162,74. EM MALDI-TOF m/z : [M+H⁺] teórico C₆₆H₉₄N₂O₈ 1043,70, experimental 1043,71. IR (KBr): 2973, 2920, 2844, 1689, 1648, 1590, 1351, 1257, 855 cm⁻¹. UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max} /nm (log ϵ): 412 (4,2), 497 (4,5), 535 (4,6).

20

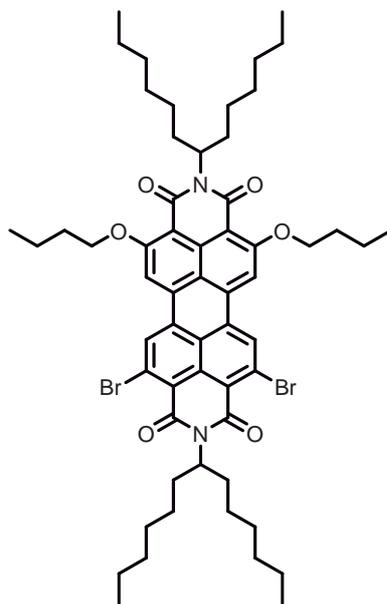
Ejemplo 21a: *N,N*-di-(1'-hexilheptil)-2-bromo-5,8,11-tributoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimide (**21a**)



21a

El compuesto **21a** se obtiene según el método 5. Rendimiento: 28%. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3)
 5 δ 0,83 (t, 12H), 1,06 (m, 9H), 1,24 (br, 32H), 1,65 (m, 6H), 1,86 (m, 4H), 2,04 (m, 6H),
 2,22 (m, 4H), 4,45 (m, 6H), 5,19 (m, 2H), 7,95 (s, 1H), 8,00 (s, 1H), 8,09 (s, 1H), 8,52
 (s, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3) δ 13,86, 13,89, 14,05, 19,19, 19,21, 22,58, 22,61, 27,00,
 27,03, 29,25, 29,33, 31,31, 31,35, 31,38, 31,78, 31,82, 32,27, 32,33, 54,04, 70,40,
 70,57, 110,00, 116,46, 120,63, 128,49, 132,08, 133,26, 133,36, 133,95, 134,06,
 10 162,65, 162,83, 162,87 . EM MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ teórico $\text{C}_{62}\text{H}_{85}\text{N}_2\text{O}_7\text{Br}$ 1048,55,
 experimental 1048,72. IR (KBr): 2949, 2926, 2862, 2360, 1695, 1642, 1549, 1339,
 1251, 1100, 796 cm^{-1} . UV Vis (CH_2Cl_2), λ_{max} /nm (log ϵ): 403 (4,3), 496 (4,7), 535 (4,8).

Ejemplo 21b: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-2,5-dibromo-8,11-dibutoxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (mezcla de isómeros) (21b)

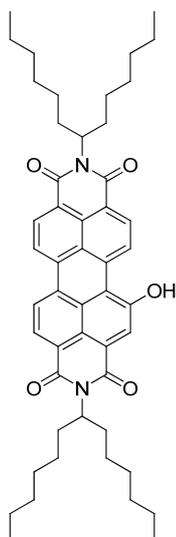


21b

El compuesto **21b** se obtiene siguiendo el método 5. Rendimiento: 29%. ¹H-RMN (CDCl₃) δ 0,83 (t, 12H), 1,06 (m, 6H), 1,24 (br, 32H), 1,67 (m, 4H), 1,89 (m, 4H), 2,05 (m, 4H), 2,22 (m, 4H), 4,48 (q, 4H), 5,17 (m, 2H), 8,12 (d, 2H), 8,54 (d, 2H). ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 12,86, 13,05, 18,17, 18,19, 21,58, 25,99, 28,24, 28,68, 30,32, 30,77, 31,25, 69,57, 69,70, 110,93, 119,34, 119,45, 127,54, 128,13, 131,03, 131,59, 132,28, 133,28, 133,81, 161,63. EM MALDI-TOF *m/z*: [M+H⁺] teórico C₅₈H₇₆N₂O₆Br₂ 1055,40, experimental 1055,34. IR (KBr): 2973, 2920, 2844, 1689, 1648, 1590, 1351, 1257, 855 cm⁻¹. UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 405 (4,1), 494 (4,5), 530 (4,6).

Ejemplo 22: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1-hidroxiperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (22)

15



22

El compuesto **22** se obtiene siguiendo el método 1. Rendimiento: 40%. Como reactivo se emplea agua en vez de alcohol. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y hexano: dioxano 4:1 como eluyente. ¹H-RMN (THF-*d*₆) δ 0,85 (t, 12H), 1,27-1,29 (m, 32H), 1,88 (m, 4H), 2,32 (m, 4H), 5,21 (m, 2H), 8,08-8,49 (m, 6H), 9,48 (d, 1H), 11,03 (s, 1H); ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 13.94, 14.03, 22.5, 22.60, 26.96, 27.025, 29.18, 29.25, 31.67, 31.80, 32.41, 70.46, 118.70, 121.59, 122.89, 122.92, 122.95, 124.15, 124.24, 126.49, 128.35, 128.98, 129.03, 132.71, 134.27, 134.32, 140.52, 156.05, 219.99; EM MALDI-TOF *m/z*: [M -H] teórico C₅₀H₆₁N₂O₅: 769,45, experimental: 769,44; IR (KBr): 3552, 2949, 2929, 2847, 1736, 1695, 1658, 1580, 1331 cm⁻¹; UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 504 (4,6), 541 (4,8).

ALQUILAMINO-PDI

15 Método 1: Síntesis de 1-alkil(aril)aminoperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida *N,N'*-disustituida

En un matraz de corazón de 5 mL se añaden 0,2 mmol de perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida *N,N'*-disustituida, 0,48 mL de fluoruro de tetrabutilamonio (disolución 1M en THF, 0,48 mmol), 0,48 mmol de la amina correspondiente y 4 gotas de THF seco para homogeneizar la mezcla. Se calienta a reflujo de THF bajo atmósfera de argón durante 24 horas. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice

usando una mezcla de diclorometano:hexano (1:1) como eluyente salvo que se indique lo contrario.

Método 2: Síntesis de 1,6(7)-di[alquil(aril)amino]perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida *N,N'*-disustituida

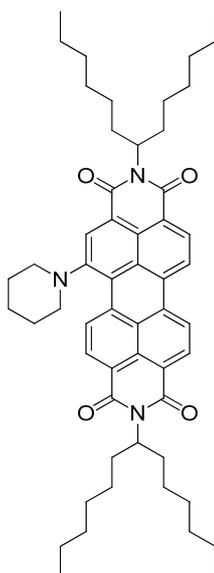
En un matraz de fondo redondo de 10 mL se disuelven 0,2 mmol de perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida *N,N'*-disustituida en 4 mL de THF seco. A continuación se añaden 0,48 mmol de la amina correspondiente y 0,48 mL de TBAF (disolución 1M en THF, 0,48 mmol). Se calienta a reflujo de THF bajo atmósfera de argón durante 24 horas. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y usando una mezcla de diclorometano:hexano (1:1) como eluyente, salvo que se indique lo contrario.

Método 3: 1,6,7-tri[alquil(aril)amino]perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida *N,N'*-disustituida y [1,12-dialquil(aril)amino]perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida *N,N'*-disustituida

A un matraz de corazón de 5 mL se añaden 0,2 mmol de perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida *N,N'*-disustituida, 1,2 mL de fluoruro de tetrabutilamonio (disolución 1M en THF, 1,2 mmol), 3,2 mmol de la amina correspondiente (16 eq) y 4 gotas de THF seco para homogeneizar la mezcla. Se calienta a reflujo de THF bajo atmósfera de argón durante 24 horas. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y se usa una mezcla de diclorometano:hexano (1:1) como eluyente, salvo que se indique lo contrario.

Ejemplo 23: *N,N'*-bis(1'-hexilheptil)-1-(piperidin-*N*-il)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (23)

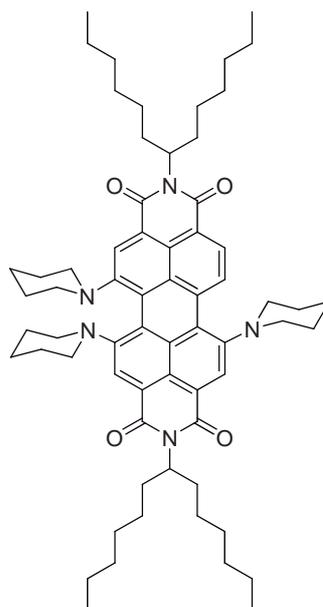
30

**23**

El compuesto **23** se obtiene siguiendo el método 1. Amina: piperidina. Rendimiento: 53%. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,82 (t, 12H, CH_3), 1,27 (s ancha, 34H, CH_2 y CH_2 piperidina), 1,85 (m, 8H, CH_2 y CH_2 piperidina), 2,26 (m, 4H, CH_2), 2,96 (m, 2H, CH_2 piperidina), 3,49 (m, 2H, CH_2 piperidina), 5,20 (m, 2H, N-CH), 8,57 (m, 6H, ArH), 9,87 (d, 1H, ArH); EM MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ teórico $\text{C}_{55}\text{H}_{71}\text{N}_3\text{O}_4$: 837,54, experimental: 837,52; IR (KBr) (cm^{-1}): 2.952, 2.925, 2.854, 1.695, 1.654, 1.589, 1.409, 1.330, 1.249; UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 447 (4,25), 601 (4,35).

10

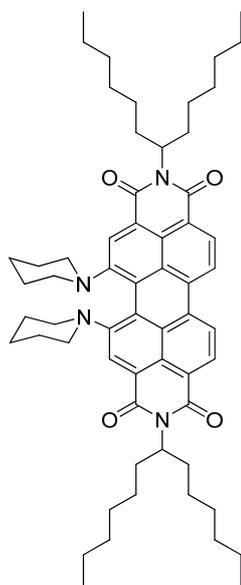
Ejemplo 24: *N,N'*-bis(1'-hexilheptil)-1,6,7-tri(piperidin-*N*-il)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (24)



24

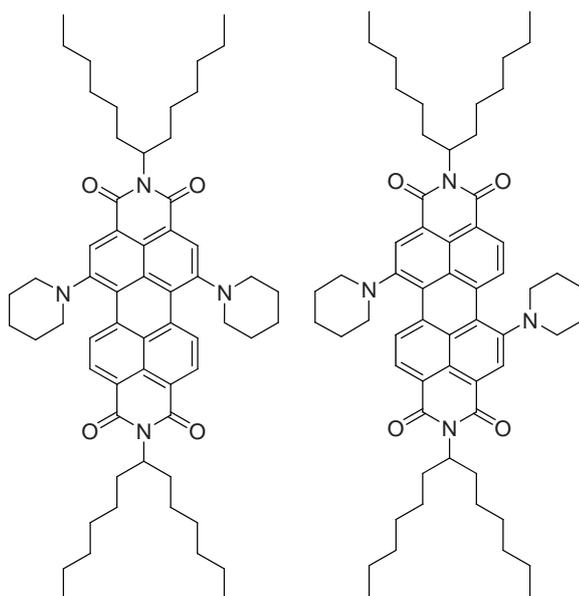
El compuesto **24** se obtiene según el método 3. Amina: piperidina. Rendimiento: 55%.
¹H-RMN (CDCl₃) δ 0,83 (t, 12H, CH₃), 1,26 (s ancha, 40H, CH₂ y CH₂ piperidina), 1,70 (m, 4H, CH₂ piperidina), 1,89 (m, 14H, CH₂ y CH₂ piperidina), 2,27 (m, 4H, CH₂), 2,41 (t, 1H, CH₂ piperidina) 3,22 (m, 2H, CH₂ piperidina), 3,46 (m, 2H, CH₂ piperidina), 3,66 (m, 1H, CH₂ piperidina), 4,22 (m, 2H, CH₂ piperidina), 5,21 (m, 2H, N-CH), 8,36 (m, 1H, ArH), 8,44 (m, 2H, ArH), 8,57 (m, 1H, ArH), 9,84 (d, 1H, ArH); EM MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] teórico C₆₅H₈₉N₅O₄: 1.003,69, experimental: 1.003,68; IR (KBr) (cm⁻¹): 2.925, 2.854, 1.687, 1.650, 1.585, 1.452, 1.438, 1.413, 1.380, 1.334, 1.305, 1.265, 1.257; UV-vis (CHCl₃) λ_{max}/nm (log ε): 571 (4,16), 708 (4,52)

Ejemplo 25: N,N'-bis(1'-hexilheptil)-1,12-di(piperidin-N-il)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (25)

**25**

El compuesto **25** se obtiene según el método 3. Amina. Piperidina. Rendimiento: 13%.
 $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,83 (t, 12H, CH_3), 1,26 (s ancha, 36H, CH_2 y CH_2 piperidina), 1,47 (m,
 5 4H, CH_2 piperidina), 1,74 (m, 2H, CH_2 piperidina), 1,89 (m, 6H, CH_2 y CH_2 piperidina), 2,00 (m,
 2H, CH_2 piperidina), 2,13 (t, 2H, CH_2 piperidina), 2,29 (m, 4H, CH_2), 3,48 (t, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$
 piperidina), 4,32 (m, 2H, CH_2 piperidina), 5,24 (m, 2H, N-CH), 8,58 (m, 4H, ArH), 8,64 (m, 2H,
 ArH). EM MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ teórico $\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_4$: 920,62, experimental: 920,39. IR
 10 (KBr) (cm^{-1}): 2.954, 2.925, 2.854, 1.689, 1.652, 1.585, 1.461, 1.438, 1.411, 1.376,
 1.307, 1.259, 806. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 436 (3,97), 556 (4,01), 676 (4,43).

Ejemplo 26: *N,N'*-bis(1'-hexilheptil)-1,6(7)-di(piperidin-*N*-il)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (26)

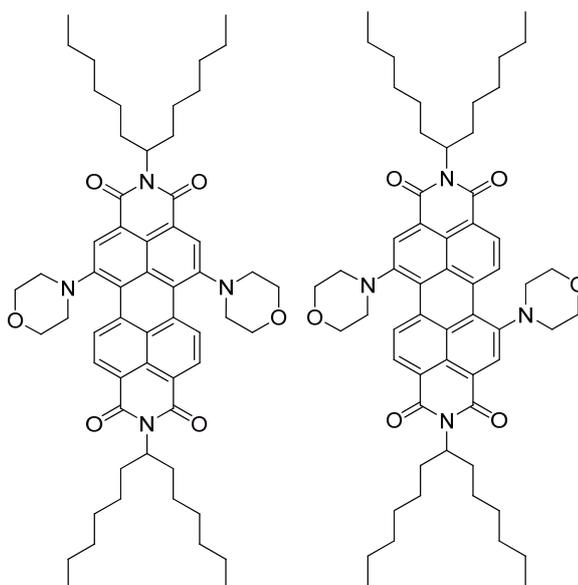


26

El compuesto **26** se obtiene según el método 2. Amina: piperidina. Rendimiento: 30% (67% isómero 1,6; 33% isómero 1,7 aprox.). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,83 (t, 12H, CH_3), 1,26 (s ancha, 36H, CH_2 y CH_2 piperidina), 1,80 (m, 12H, CH_2 y CH_2 piperidina), 2,25 (m, 4H, CH_2), 2,93 (m, 4H, CH_2 piperidina), 3,39 (m, 2H, CH_2 piperidina), 3,54 (m, 2H, CH_2 piperidina), 5,19 (m, 2H, N-CH), 8,58 (m, 4H, ArH), 9,68 (isómero 1,6) (d, 1H, ArH), 9,74 (isómero 1,7) (d, 1H, ArH). EM MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ teórico $\text{C}_{60}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_4$: 920,62, experimental: 920,39. IR (KBr) (cm^{-1}): 2.924, 2.853, 1.692, 1.653, 1.584, 1.451, 1.411, 1.338, 1.321, 1.249, 1.219, 809. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 400 (4,04), 435 (3,91), 659 (4,36).

10

Ejemplo 27: *N,N'*-bis(1'-hexilheptil)-1,6(7)-di(morfolin-*N*-il)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (**27**)

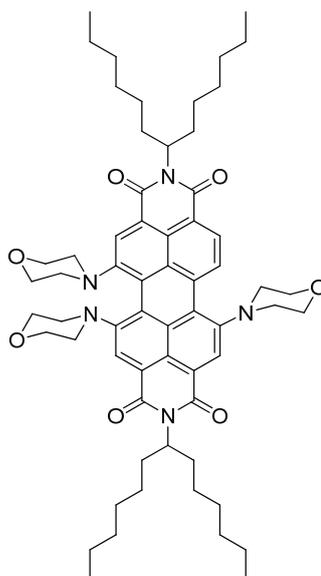


27

El compuesto **27** se obtiene siguiendo el método 3. Amina: Morfolina. Eluyente usado en la cromatografía en columna: diclorometano para obtener **27** seguido de diclorometano:acetato de etilo (9:1) para obtener **28**. Rendimiento: 22% (50% isómero 1,6; 50% isómero 1,7 aprox.). ¹H-RMN (CDCl₃) δ 0,84 (t, 12H, CH₃), 1,26 (s ancha, 32H, CH₂), 1,86 (m, 4H, CH₂), 2,26 (m, 4H, CH₂), 3,14 (m, 4H, CH₂ morfolina), 3,30 (d, 2H, CH₂ morfolina), 3,46 (d, 2H, CH₂ morfolina), 3,96 (m, 8H, CH₂ morfolina), 5,19 (m, 2H, N-CH), 8,47 (m, 4H, ArH), 9,84 (isómero 1,6) (d, 1H, ArH), 9,90 (isómero 1,7) (d, 1H, ArH). EM MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] teórico C₅₈H₇₆N₄O₆: 924,58, experimental: 924,12. IR (KBr) (cm⁻¹): 2.958, 2.923, 2.854, 1.693, 1.652, 1.594, 1.585, 1.413, 1.334, 1.322, 1.259, 1.118, 1.093, 1.024. UV-vis (CHCl₃) λ_{max}/nm (log ε): 400 (3,92), 426 (3,95), 640 (4,31).

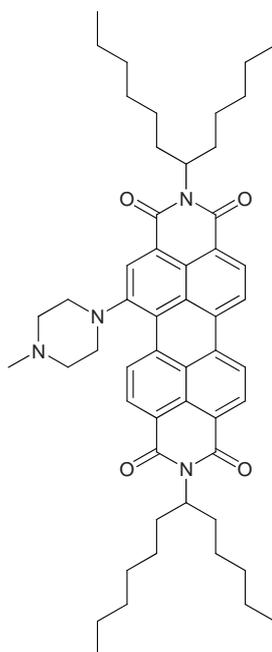
Ejemplo 28: N,N'-bis(1'-hexilheptil)-1,6,7-tri(morfolin-N-il)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (28)

15

**28**

El compuesto **28** se obtiene mediante el método 3. Amina: morfolina. Eluyente usado en la cromatografía en columna: diclorometano para obtener **27** seguido de diclorometano:acetato de etilo (9:1) para obtener **28**. Rendimiento: 40%. ¹H-RMN (CDCl₃) δ 0,84 (t, 12H, CH₃), 1,26 (s ancha, 32H, CH₂), 1,88 (m, 6H, CH₂ y CH₂ morfolina), 2,26 (m, 6H, CH₂ y CH₂ morfolina), 2,45 (m, 1H, CH₂ morfolina), 2,65 (m, 1H, CH₂ morfolina), 3,17 (m, 2H, CH₂ morfolina), 3,37 (m, 2H, CH₂ morfolina), 3,51 (m, 2H, CH₂ morfolina), 3,80 (m, 4H, CH₂ morfolina), 4,09 (m, 8H, CH₂ morfolina), 5,21 (m, 2H, N-CH), 8,48 (m, 4H, ArH), 9,82 (d, 1H, ArH). EM MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] teórico C₆₂H₈₃N₅O₇: 1.009,63, experimental: 1.009,09. IR (KBr) (cm⁻¹): 2.954, 2.923, 2.853, 1.689, 1.651, 1.585, 1.457, 1.415, 1.364, 1.332, 1.305, 1.254, 1.114. UV-vis (CHCl₃) λ_{max}/nm (log ε): 556 (4,23), 681 (4,53).

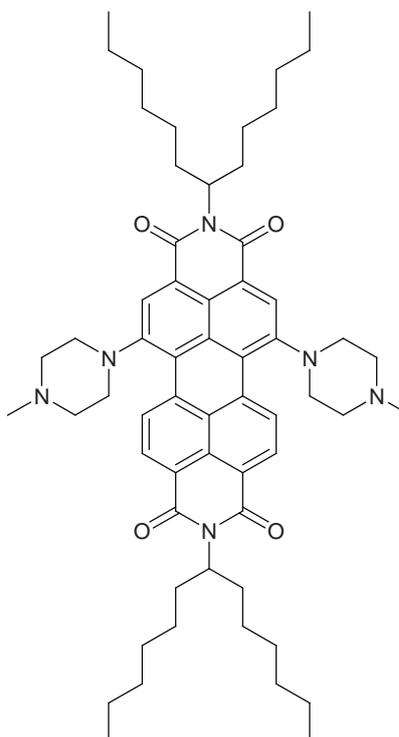
Ejemplo 29: N,N'-bis(1'-hexilheptil)-1-(4-metilpiperazin-1-il)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (29)



29

El compuesto **29** se obtiene siguiendo el método 3. Amina: 1-Metilpiperazina. Eluyente usado en la cromatografía en columna: diclorometano:acetato de etilo (1:2). Rendimiento: 43%. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,83 (t, 12H, CH_3), 1,28 (s ancha, 32H, CH_2), 1,85 (m, 4H, CH_2), 2,23 (m, 4H, CH_2), 2,53 (s, 3H, CH_3 piperazina), 2,69 (m, 2H, CH_2 piperazina), 3,00 (m, 2H, CH_2 piperazina), 3,27 (m, 2H, CH_2 piperazina), 3,52 (m, 2H, CH_2 piperazina), 5,18 (m, 2H, N-CH), 8,60 (m, 6H, ArH), 9,93 (d, 1H, ArH). EM MALDI-TOF m/z : [M^+] teórico $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{O}_4$: 852,56, experimental: 852,08. IR (KBr) (cm^{-1}): 2.952, 2.925, 2.854, 1.695, 1.654, 1.589, 1.459, 1.409, 1.332, 1.249, 809. UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 446 (3,16), 591 (3,34).

Ejemplo 30: *N,N'*-bis(1'-hexilheptil)-1,6-di(4-metilpiperazin-1-il)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (30)

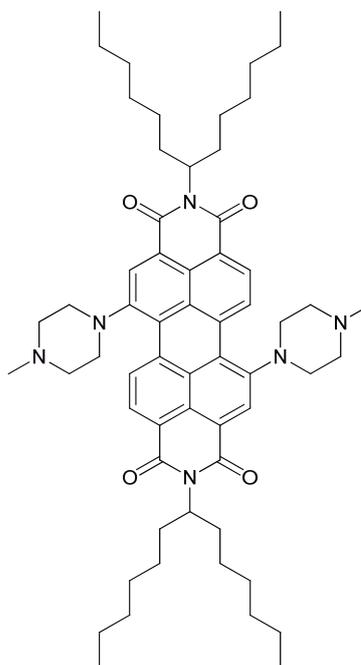


30

El compuesto **30** se obtiene siguiendo el método 3 Amina: 1-Metilpiperazina.
 Rendimiento: 19%. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,84 (t, 12H, CH_3), 1,26 (s ancha, 32H, CH_2),
 1,87 (m, 4H, CH_2), 2,25 (m, 4H, CH_2), 2,51 (s, 6H, CH_3 piperazina), 2,63 (m, 4H, CH_2
 5 piperazina), 2,96 (m, 4H, CH_2 piperazina), 3,18 (m, 4H, CH_2 piperazina), 3,42 (m, 4H, CH_2 piperazina),
 5,21 (m, 2H, N-CH), 8,40 (s, 2H, ArH), 8,62 (m, 2H, ArH), 9,77 (d, 2H, ArH). EM
 MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ teórico $\text{C}_{60}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{O}_4$: 950,64, experimental: 950,40. IR (KBr) (cm^{-1}): 2.924, 2.852, 1.693, 1.653, 1.585, 1.460, 1.426, 1.339, 1.319, 1.261, 1.246, 1.142.
 UV-vis (CHCl_3) λ_{max} /nm (log ϵ): 634 (4,30).

10

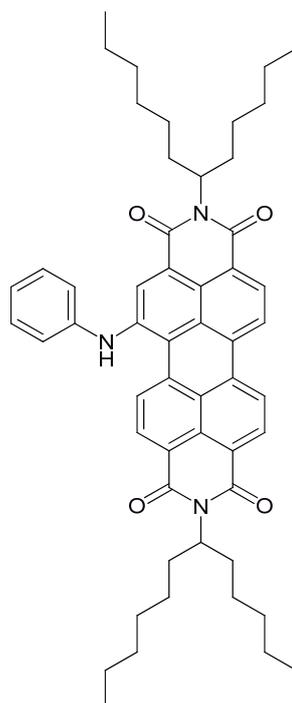
Ejemplo 31: *N,N'*-bis(1'-hexilheptil)-1,7-di(4-metilpiperazin-1-il)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida



31

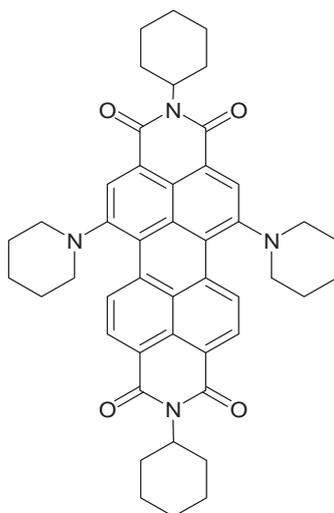
El compuesto 31 se obtiene siguiendo el método 3. Amina: 1-metilpiperazina.
 Rendimiento: 5%. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,83 (t, 12H, CH_3), 1,25 (s ancha, 32H, CH_2),
 5 1,83 (m, 4H, CH_2), 2,23 (m, 4H, CH_2), 2,56 (s, 6H, CH_3 piperazina), 2,70 (m, 4H, CH_2
 piperazina), 3,02 (m, 4H, CH_2 piperazina), 3,31 (m, 4H, CH_2 piperazina), 3,59 (m, 4H, CH_2 piperazina),
 5,18 (m, 2H, N-CH), 8,46 (m, 4H, ArH), 9,69 (d, 2H, ArH). EM MALDI-TOF m/z : [M^+]
 teórico $\text{C}_{60}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{O}_4$: 950,64, experimental: 950,89. IR (KBr) (cm^{-1}): 2.954, 2.925, 2.854,
 1.693, 1.652, 1.594, 1.583, 1.413, 1.340, 1.324, 1.255. UV-vis (CHCl_3) λ_{max} /nm (log ϵ):
 10 429 (3,82), 661 (3,96).

Ejemplo 32: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1-(fenilamino)-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (32)

**32**

El compuesto **32** se obtiene mediante el método 1. Amina: Anilina. Rendimiento: 72%.
 $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) δ 0,82 (t, 12H, CH_3), 1,25 (s ancha, 32H, CH_2), 1,85 (m, 4H, CH_2),
 2,20 (m, 4H, CH_2), 5,50 (m, 2H, N-CH), 6,94 (s ancha, 1H, NH) 7,17 (m, 3H, ArH), 7,41
 5 (m, 1H, ArH), 8,50 (m, 4H, ArH), 8,65 (m, 2H, ArH), 9,17 (d, 1H, ArH). EM MALDI-TOF
 m/z : $[\text{M}^+]$ teórico $\text{C}_{56}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{O}_4$: 845,51, experimental: 845,31. IR (KBr) (cm^{-1}): 3.319,
 2.954, 2.924, 2.854, 1.694, 1.654, 1.589, 1.418, 1.332, 1.270, 1.248. UV-vis (CHCl_3)
 $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 449 (3,81), 606 (3,93).

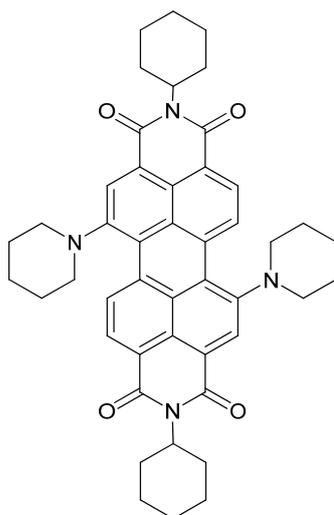
10 **Ejemplo 33: *N,N'*-bis(1'-ciclohexil)-1,6-di(piperidin-*N*-il)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (33)**



33

El compuesto **33** se obtiene siguiendo el método 1. Amina: Piperidina. Eluyente usado en la cromatografía en columna: diclorometano:hexano (9:1). Rendimiento: 19%. ¹H-RMN (CDCl₃) δ 1,45 (m, 10H, CH₂ y CH₂ piperidina), 1,77-1,89 (m, 18H, CH₂ y CH₂ piperidina), 2,58 (m, 4H, CH₂), 2,86 (m, 4H, CH₂ piperidina), 3,37 (m, 4H, CH₂ piperidina), 5,05 (m, 2H, N-CH), 8,37 (s, 2H, ArH), 8,58 (d, 2H, ArH), 9,73 (d, 2H, ArH). EM MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] teórico C₄₆H₄₈N₄O₄: 720,37, experimental: 719,83. L. Fan, Y. Xu and H. Tian; *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 4443–4447.

10 **Ejemplo 34: N,N'-bis(1'-ciclohexil)-1,7-di(piperidin-N-il)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (34)**



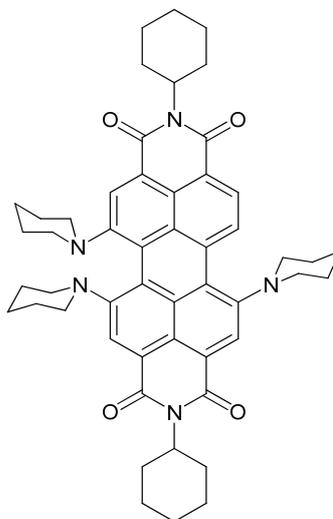
34

El compuesto **34** se obtiene siguiendo el método 1. Amina: Piperidina. Eluyente usado en la cromatografía en columna: diclorometano:hexano (9:1). Rendimiento: 9%. ¹H-

RMN (CDCl₃) δ 1,46 (m, 10H, CH₂ y CH₂ piperidina), 1,76-1,94 (m, 18H, CH₂ y CH₂ piperidina), 2,58 (m, 4H, CH₂), 2,91 (m, 4H, CH₂ piperidina), 3,48 (m, 4H, CH₂ piperidina), 5,05 (m, 2H, N-CH), 8,38 (d, 2H, ArH), 8,44 (d, 2H, ArH), 9,61 (d, 2H, ArH). EM MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] teórico C₄₆H₄₈N₄O₄: 720,37, experimental: 720,21. L. Fan, Y. Xu and H. Tian; *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 4443–4447.

5

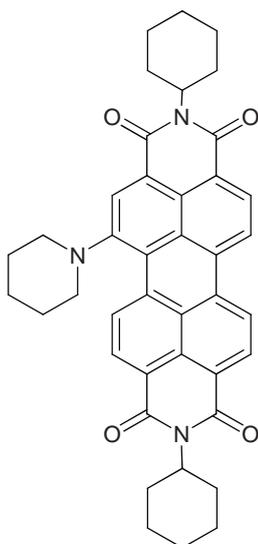
Ejemplo 35: *N,N'*-bis(1'-ciclohexil)-1,6,7-tri(piperidin-*N*-il)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (**35**)



35

10 El compuesto **35** se obtiene siguiendo el método 1. Amina: Piperidina. Eluyente usado en la cromatografía en columna: diclorometano:hexano (9:1). Rendimiento: 4%. ¹H-RMN (CDCl₃) δ 1,41 (m, 12H, CH₂ y CH₂ piperidina), 1,61-2,19 (m, 26H, CH₂ y CH₂ piperidina), 2,40 (m, 1H, CH₂ piperidina), 2,62 (m, 4H, CH₂), 3,20 (m, 2H, CH₂ piperidina), 3,46 (m, 2H, CH₂ piperidina), 3,64 (m, 1H, CH₂ piperidina), 4,19 (m, 2H, CH₂ piperidina), 5,10 (m, 2H, N-CH),
15 8,34 (s, 1H, ArH), 8,44 (d, 2H, ArH), 8,54 (s, 1H, ArH), 9,83 (d, 1H, ArH). EM MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] teórico C₅₁H₅₇N₅O₄: 803,44, experimental: 802,89. IR (KBr) (cm⁻¹): 2.927, 2.852, 1.687, 1.650, 1.581, 1.450, 1.440, 1.413, 1.334, 1.305, 1.259, 1.022, 804. UV-vis (CHCl₃) λ_{max}/nm (log ε): 577 (4,04), 706 (4,37).

20 **Ejemplo 36:** *N,N'*-bis(1'-ciclohexil)-1-(piperidin-*N*-il)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (**36**)

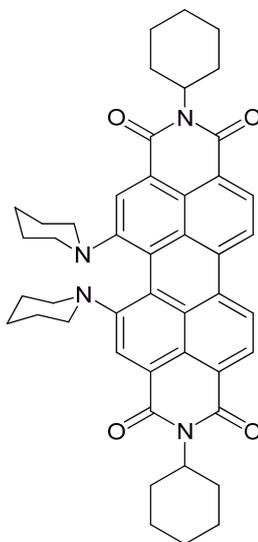


36

El compuesto **36** se obtiene siguiendo el método 1. Amina: Piperidina. Eluyente usado en la cromatografía en columna: diclorometano:hexano (9:1). Rendimiento: 5%. ^1H -RMN (CDCl_3) δ 1,46 (m, 8H, CH_2 y CH_2 piperidina), 1,76 (m, 8H, CH_2 y CH_2 piperidina), 1,85 (m, 6H, CH_2 y CH_2 piperidina), 2,58 (m, 4H, CH_2), 2,92 (m, 2H, CH_2 piperidina), 3,44 (m, 2H, CH_2 piperidina), 5,06 (m, 2H, N-CH), 8,48 (m, 3H, ArH), 8,54 (s, 1H, ArH), 8,59 (d, 1H, ArH), 8,62 (d, 1H, ArH), 9,82 (d, 1H, ArH). EM MALDI-TOF m/z : $[\text{M}^+]$ teórico $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_4$: 637,29, experimental: 636,96. K-Y. Chen, T-C. Fang and M-J. Chang; *Dyes Pigments*. **2011**, 92, 517-523.

10

Ejemplo 37: *N,N'*-bis(1'-ciclohexil)-1,12-di(piperidin-*N*-il)perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (**37**)



37

El compuesto **37** se obtiene siguiendo el método 1. Amina: Piperidina. Eluyente usado en la cromatografía en columna: diclorometano:hexano (9:1). Rendimiento: 8%. ¹H-RMN (CDCl₃) δ 1,45 (m, 12H, CH₂ y CH₂ piperidina), 1,65-2,02 (m, 18H, CH₂ y CH₂ piperidina), 2,11 (m, 2H, CH₂ piperidina), 2,62 (m, 4H, CH₂), 3,49 (m, 2H, CH₂ piperidina), 4,30 (m, 2H, CH₂ piperidina), 5,11 (m, 2H, N-CH), 8,54 (m, 4H, ArH), 8,64 (s, 2H, ArH). EM MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] teórico C₄₆H₄₈N₄O₄: 720,37, experimental: 719,86. IR (KBr) (cm⁻¹): 2.923, 2.852, 1.689, 1.650, 1.585, 1.438, 1.409, 1.375, 1.307, 1.259, 1.022, 804. UV-vis (CHCl₃) λ_{max}/nm (log ε): 417 (3,79), 437 (3,82), 558 (3,87), 674 (4,20).

10 ALQUILTIO-PDI

Método 1: Síntesis de 1-aquiltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida

En un matraz con forma de corazón se disuelven 0,1 mmol de perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida en 0,3 mL de THF seco. A continuación se añaden 0,4 mmol del tiol correspondiente, 0,24 mmol de fluoruro de potasio y 0,48 mmol de 18-corona-6. Se calienta a 70°C bajo atmósfera de argón durante 24 horas. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y tolueno como eluyente.

20

Método 2: Síntesis de 1,6(7)-dialquiltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida

En un matraz de fondo redondo se disuelven 0,1 mmol de perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida en 2 mL de THF seco. A continuación se añaden 1,4 mmol del tiol correspondiente, 0,36 mmol de fluoruro de potasio y 0,72 mmol de 18-corona-6. Se calienta a reflujo de THF bajo atmósfera de argón durante 24 horas. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y tolueno como eluyente.

30 Método 3: Síntesis de 2,5,8-trialquiltio-11-bromoperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida y 2,5-dialquiltio-8,11-dibromoperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida

En un matraz de fondo redondo se disuelven 0,05 mmol de 2,5,8,11-tetrabromoperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida en 2 mL de THF seco. A continuación se añaden 0,25 mmol del tiol correspondiente 0,25 mmol de fluoruro de potasio y 0,5 mmol de 18-corona-6. Se calienta a reflujo de THF bajo atmósfera de argón durante 24 horas. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca

35

con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y diclorometano:hexano 1:1 como eluyente.

5 **Método 4: Síntesis de 2,5,8,11-tetraalquiltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida**

En un matraz de fondo redondo se disuelven 0,03 mmol de 2,5,8,11-tetrabromoperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida en 2 mL de THF seco. A continuación se añaden 0,21 mmol del tiol correspondiente, 0,20 mmol de fluoruro de potasio y 0,40 mmol de 18-corona-6. Se calienta a reflujo de THF bajo atmósfera de argón durante 10 24 horas. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y cloroformo:hexano 1:1 como eluyente.

15 **Método 5: Síntesis de 1-alcoxi-6(7)-alquiltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida**

En un matraz de fondo redondo se disuelven 0,1 mmol de 1-alquiltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida en 2 mL de THF seco. A continuación se añaden 1,4 mmol del alcohol correspondiente y 0,36 mmol de TBAF (disolución 1M en THF). Se calienta a reflujo de THF bajo atmósfera de argón durante 24 horas. El crudo se disuelve en 20 CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y tolueno como eluyente.

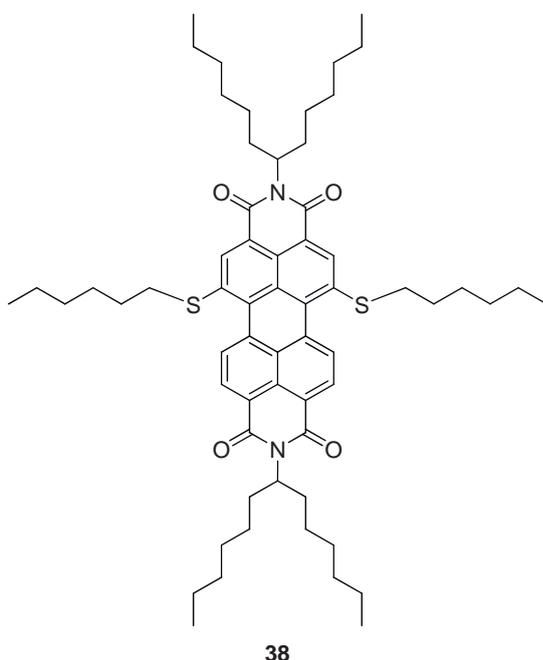
25 **Método 6: síntesis de 2-alcoxi-5,8,11-trialquiltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida**

En un matraz de fondo redondo se disuelven 0,025 mmol de 2-bromo-5,8,11-trialquiltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida en 0,5 mL de THF seco. A continuación se añaden 0,175 mmol del alcohol correspondiente, 0,12 mmol de TBAF (disolución 1M en THF). Se calienta a reflujo de THF bajo atmósfera de argón durante 24 horas. 30 El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y cloroformo:hexano 1:1 como eluyente.

35 **Método 7: Síntesis de 1-alquiltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida y de 1,6(7)-dialquiltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida**

En un matraz de fondo redondo se disuelven 0,1 mmol de perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida en 2 mL de THF seco. A continuación se añaden 1,2 mmol del tiol correspondiente, 0,36 mmol de fluoruro de cesio y 1,44 mmol de 18-corona-6. Se calienta a reflujo de THF bajo atmósfera de argón durante 24 horas. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y tolueno como eluyente.

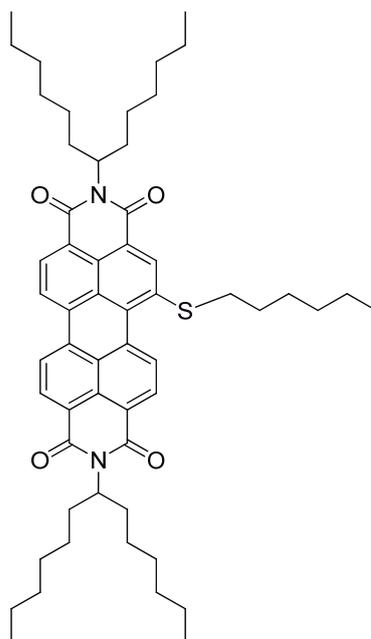
Ejemplo 38: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1,6(7)-dihexiltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (**38**)



El compuesto **38** se obtiene mediante el método 7. Rendimiento: 35%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 0,82 (m, 18H), 1,25 (s ancha, 40H), 1,44 (m, 4H), 1,68 (m, 4H), 1,87 (m, 4H), 2,28 (m, 4H), 3,22 (t, 4H), 5,20 (m, 2H), 8,68 (s, 2H), 8,76 (s, 2H), 8,85 (m, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 13,79, 13,90, 22,26, 22,45, 26,79, 28,27, 28,39, 29,09, 31,09, 31,63, 32,30, 35,83, 54,67, 121,89, 122,60, 125,54, 128,37, 128,81, 130,59, 131,30, 132,32, 132,58, 138,42, 163,57, 164,53. EM MALDI-TOF *m/z*. [M⁺] teórico C₆₂H₈₆N₂O₄S₂ 986,60, experimental 986,78. IR (KBr): 2949, 2926, 2856, 1695, 1660, 1584, 1461, 1409, 1321, 1240, 802, 750 cm⁻¹. UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 430(4,2), 565 (4,6).

Alternativamente, el compuesto **38** se obtiene siguiendo el método 2. Rendimiento: 82%.

Ejemplo 39: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1-hexiltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (39)

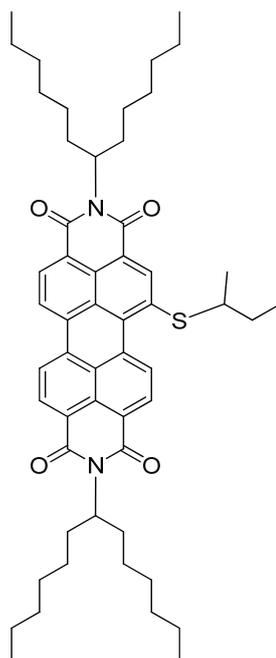


39

5 El compuesto **39** se obtiene mediante el método 7. Rendimiento: 32%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0,82 (m, 15H), 1,26 (s ancha, 36H), 1,46 (m, 2H), 1,72 (m, 2H), 1,86 (m, 4H), 2,25 (m, 4H), 3,25 (t, 2H), 5,20 (m, 2H), 8,62 (m, 6H), 8,94 (d, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13,90, 14,01, 22,38, 22,56, 26,91, 26,92, 28,36, 28,53, 29,19, 29,21, 31,22, 31,74, 32,37, 36,18, 54,66, 54,81, 122,34, 122,71, 123,06, 123,46, 126,50, 127,06, 10 127,77, 128,91, 129,17, 130,45, 131,22, 132,69, 133,34, 133,96, 139,82, 163,51, 164,52. EM MALDI-TOF m/z . $[\text{M}^+]$ teórico $\text{C}_{56}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ 870,54, experimental 870,59. IR (KBr): 2955, 2920, 2856, 1689, 1660, 1578, 1450, 1391, 1327, 8142, 738 cm^{-1} . UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 445(4,2), 543 (4,6).

15 Alternativamente, el compuesto **39** se obtiene siguiendo el método 1. Rendimiento: 41%.

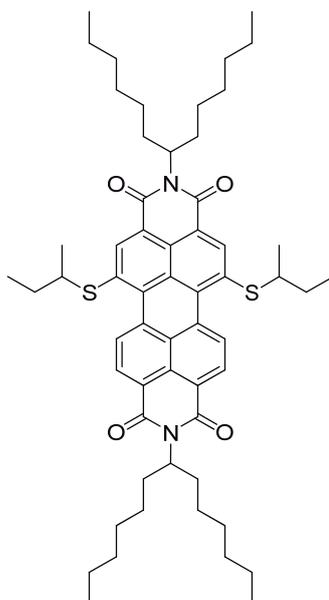
Ejemplo 40: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1-s-butiltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (40)



40

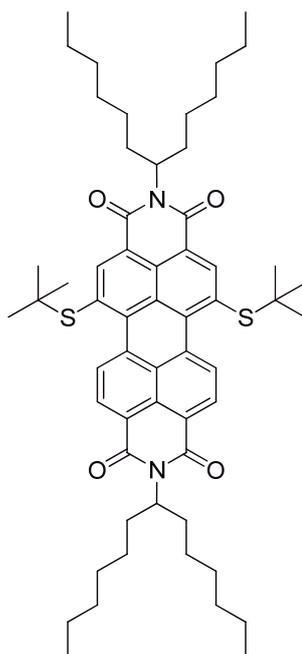
El compuesto **40** se obtiene siguiendo el método 1. Rendimiento: 33% (50% con el método 2 tras 3 días). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 0,82 (m, 12H), 1,04 (t, 3H), 1,27 (s ancha, 32H), 1,61 (m, 3H), 1,75 (m, 1H), 1,86 (m, 4H), 2,25 (m, 4H), 3,66 (m, 2H), 5,20 (m, 2H), 8,65-8,82 (m, 6H), 8,99 (d, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 11,4, 14,02, 20,47, 22,56, 22,57, 26,91, 29,18, 29,22, 29,41, 29,54, 29,60, 31,74, 31,75, 32,38, 47,04, 54,68, 63,10, 122,45, 123,48, 126,80, 127,11, 127,96, 128,89, 129,79, 130,39, 131,19, 133,52, 134,00, 138,67, 163,63, 164,56. EM MALDI-TOF m/z , $[\text{M} + \text{H}^+]$ teórico $\text{C}_{54}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ 842,51, experimental 842,51. IR (KBr): 2921, 2851, 1695, 1662, 1589, 1462, 1397, 1343, 1241, 1070, 808, 747 cm^{-1} . UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 450 (4,0), 535 (4,4).

Ejemplo 41: N,N'-di-(1'-hexilheptil)-1,6(7)-di-s-butiltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (41)

**41**

El compuesto **41** se obtiene mediante el método 2. Rendimiento: 20% (no se puede determinar la proporción de cada isómero). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0,82 (m, 12H), 1,04 (t, 6H), 1,29 (s ancha, 32H), 1,59 (m, 6H), 1,75 (m, 2H), 1,86 (m, 4H), 2,24 (m, 4H), 3,64 (m, 4H), 5,20 (m, 2H), 8,67-8,89 (m, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 11,43, 11,53, 14,03, 20,49, 22,57, 26,92, 29,21, 29,39, 29,69, 31,75, 32,43, 46,53, 46,58, 54,74, 122,06, 125,79, 125,81, 128,61, 129,40, 129,96, 132,26, 132,70, 133,37, 137,52, 138,73, 163,62, 164,75. EM MALDI-TOF m/z , $[\text{M}+\text{H}^+]$ teórico $\text{C}_{58}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ 930,54, experimental 930,58. IR (KBr): 2925, 2855, 1695, 1654, 1585, 1458, 1397, 1319, 1249, 1172, 808 cm^{-1} . UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 445 (4,0), 557 (4,4).

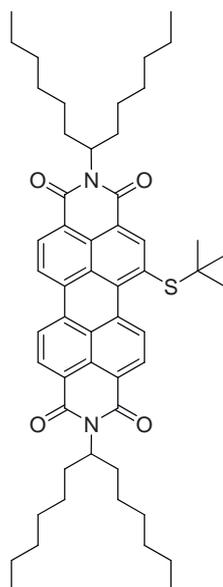
Ejemplo 42: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1,6(7)-di-*t*-butiltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (42)

**42**

El compuesto **42** se obtiene siguiendo el método 1. Rendimiento: 21% (81% isómero 1,6; 9% isómero 1,7 aprox.). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0,82 (m, 12H), 1,27 (s ancha, 50H), 1,88 (m, 4H), 2,24 (m, 4H), 5,18 (m, 2H), 8,64 (s, 2H), 8,96 (s, 2H), 9,33 (d, 1H), 9,43 (d, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 14,02, 22,57, 26,95, 29,20, 31,04, 31,74, 32,39, 50,88, 54,79, 122,38, 123,16, 127,15, 128,44, 129,41, 130,01, 131,61, 133,61, 133,67, 138,05, 139,75, 140,61, 163,46, 164,60. EM MALDI-TOF m/z , $[\text{M}+\text{H}^+]$ teórico $\text{C}_{58}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ 930,54, experimental 930,62. IR (KBr): 2926, 2850, 1706, 1660, 1584, 1450, 1403, 1316, 1246, 1176, 802 cm^{-1} . UV Vis (CH_2Cl_2), λ_{max} /nm (log ϵ): 545 (4,6).

10

Ejemplo 43: N,N'-di-(1'-hexilheptil)-1-t-butiltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (43)

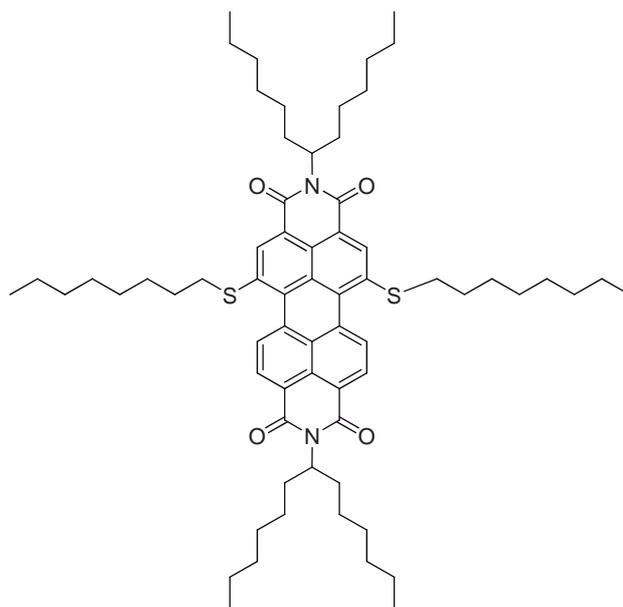


43

El compuesto **43** se obtiene siguiendo el método 1. Rendimiento: 12%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 0,82 (m, 12H), 1,27 (s ancha, 41H), 1,87 (m, 4H), 2,24 (m, 4H), 5,18 (m, 2H), 8,65 (m, 5H), 8,96 (s, 1H), 9,80 (d, 1H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 14,02, 22,55, 22,57, 26,93, 29,17, 29,21, 29,68, 31,14, 31,74, 32,40, 51,52, 54,74, 122,82, 123,37, 127,16, 128,05, 128,47, 128,78, 130,89, 131,20, 131,88, 133,85, 134,30, 163,66, 164,32. EM MALDI-TOF *m/z*, [M⁺] teórico C₅₄H₇₀N₂O₄S 842,51, experimental 842,53
 IR (KBr): 2926, 2862, 1701, 1660, 1578, 1461, 1397, 1333, 1251, 808, 750. UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 496 (4,4), 530 (4,6).

10

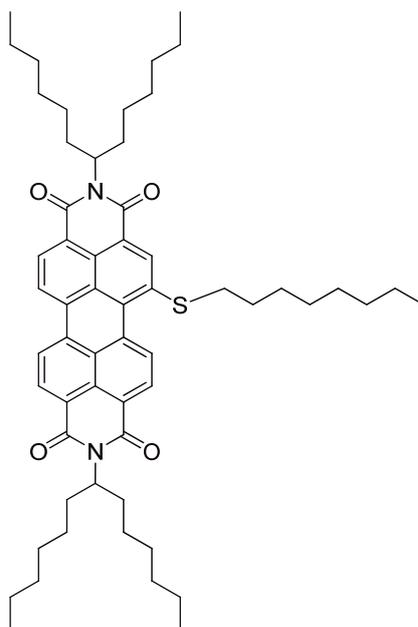
Ejemplo 44: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1,6(7)-diociltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (**44**)



44

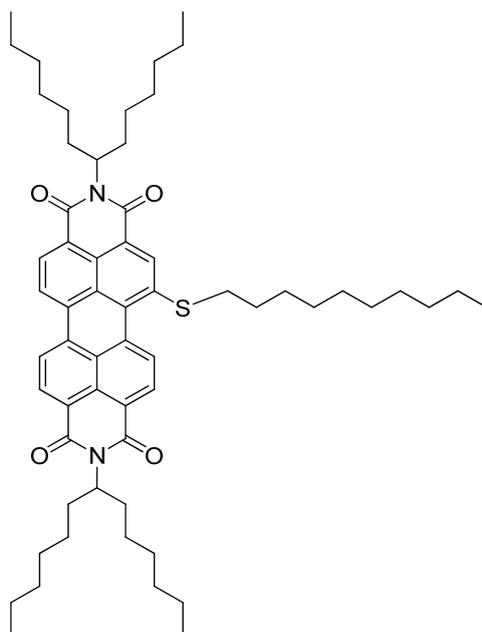
El compuesto **44** se obtiene siguiendo el método 2. Rendimiento: 71% (75% isómero 1,6; 25% isómero 1,7 aprox). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 0,83 (m, 18H), 1,24 (s ancha, 48H), 1,43 (m, 4H), 1,69 (m, 4H), 1,87 (m, 4H), 2,24 (m, 4H), 3,22 (t, 4H), 5,20 (m, 2H), 8,67 (m, 2H), 8,76 (m, 2H), 8,85 (m, 2H). ¹³C NMR (CDCl₃) δ 14,03, 22,57, 26,92, 28,42, 28,84, 28,87, 29,01, 29,02, 29,19, 29,22, 29,25, 31,69, 31,76, 32,43, 35,98, 54,78, 121,43, 122,00, 123,17, 125,65, 127,82, 128,05, 128,49, 128,93, 130,59, 131,48, 132,43, 132,68, 138,57, 163,59, 164,68. EM MALDI-TOF *m/z*, [M + H⁺] teórico C₆₆H₉₄N₂O₄S₂ 1042,67, experimental 1042,71. IR (KBr): 2920, 2838, 1701, 1654, 1592, 1461, 1397, 1321, 1240, 808 cm⁻¹. UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 430 (4,2), 564 (4,6).

Ejemplo 45: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1-octiltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (45)

**45**

El compuesto **45** se obtiene siguiendo el método 1. Rendimiento: 43%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0,82 (m, 15H), 1,25 (s ancha, 40H), 1,46 (m, 2H), 1,72 (m, 2H), 1,87 (m, 4H), 2,24 (m, 4H), 3,25 (t, 2H), 5,18 (m, 2H), 8,64 (m, 6H), 8,96 (d, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 14,02, 22,57, 26,91, 28,40, 28,85, 29,02, 29,03, 29,19, 29,22, 31,70, 31,74, 31,75, 32,39, 36,24, 54,68, 122,39, 123,52, 126,54, 127,11, 127,82, 128,94, 129,23, 130,55, 131,28, 132,79, 133,41, 134,03, 134,23, 139,87, 163,59, 164,58. EM MALDI-TOF m/z , $[\text{M}+\text{H}^+]$ teórico $\text{C}_{58}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ 898,57, experimental 898,54. IR (KBr): 2926, 2862, 1706, 1654, 1590, 1456, 1415, 1345, 1246, 802, 750 cm^{-1} . UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 445 (4,1), 543 (4,5).

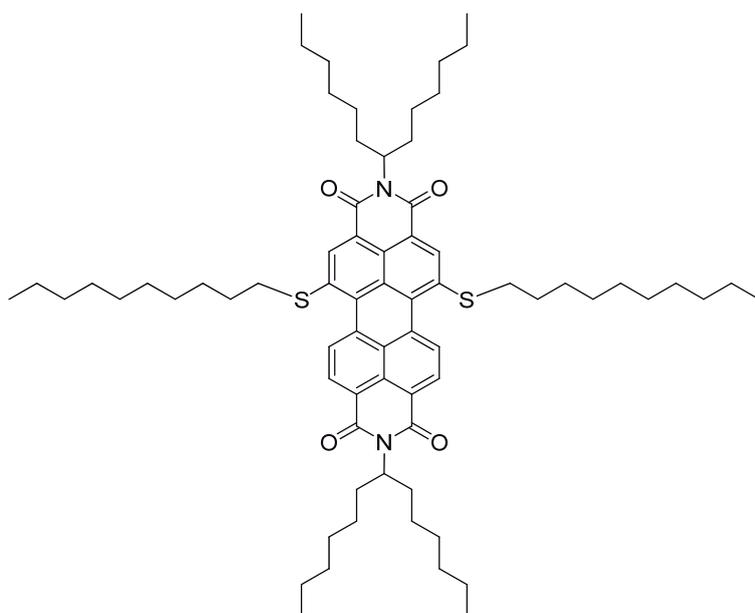
Ejemplo 46: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1-deciltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (46)



46

El compuesto **46** se obtiene siguiendo el método 1. Rendimiento: 40%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0,82 (m, 15H), 1,23 (s ancha, 44H), 1,43 (m, 2H), 1,73 (m, 2H), 1,87 (m, 4H), 2,25 (m, 4H), 3,25 (t, 2H), 5,20 (m, 2H), 8,61 (m, 6H), 8,95 (d, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 14,01, 14,05, 22,56, 22,61, 26,91, 26,92, 28,39, 28,85, 29,07, 29,19, 29,21, 29,22, 29,36, 29,44, 31,74, 31,81, 32,37, 36,20, 54,66, 122,32, 123,44, 126,48, 127,04, 127,75, 128,89, 129,16, 130,42, 131,28, 133,31, 133,94, 134,17, 139,86, 163,51, 164,61. EM MALDI-TOF m/z , $[\text{M}^+]$ teórico $\text{C}_{60}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ 926,59, experimental 926,76. IR (KBr): 2961, 2961, 2926, 2850, 1689, 1660, 1601, 1456, 1391, 1339, 1240, 802, 738 cm^{-1} . UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 446 (4,3), 542 (4,7).

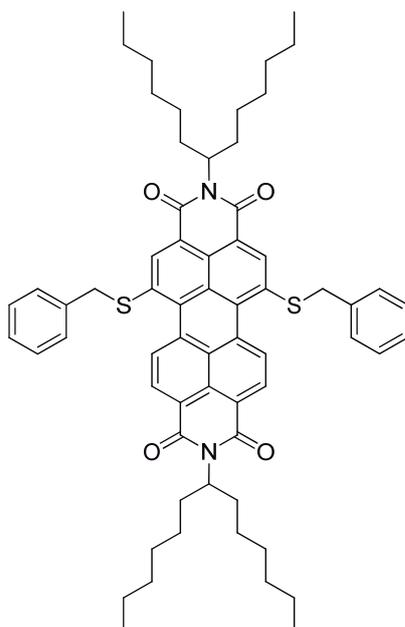
Ejemplo 47: ***N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1,6(7)-dideciltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (47)**



47

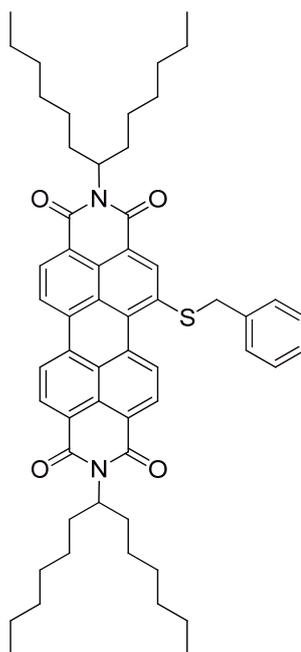
El compuesto **47** se obtiene siguiendo el método 2. Rendimiento: 62%. (No se puede determinar la proporción de cada isómero). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0,82 (m, 18H), 1,22 (s ancha, 56H), 1,4, (m, 4H), 1,69 (m, 4H), 1,87 (m, 4H), 2,25 (m, 4H), 3,22 (t, 4H), 5,20 (m, 2H), 8,66 (m, 2H), 8,75 (m, 2H), 8,84 (m, 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 14,02, 14,06, 22,57, 22,62, 26,92, 28,43, 28,85, 29,07, 29,22, 29,36, 29,45, 31,76, 31,82, 32,42, 35,96, 54,72, 121,41, 121,84, 122,17, 122,66, 123,15, 125,63, 127,87, 128,04, 128,48, 128,89, 128,95, 129,35, 130,58, 131,42, 132,36, 132,67, 138,58, 139,89, 163,66, 164,69. EM MALDI-TOF m/z , $[\text{M}^+]$ teórico $\text{C}_{70}\text{H}_{102}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ 1098,73, experimental 1098,54. IR (KBr): 2949, 2943, 2838, 1689, 1654, 1584, 1473, 1397, 1321, 1240, 1321, 802, 744 cm^{-1} . UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 429 (4,3), 566 (4,65).

Ejemplo 48: ***N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1,6(7)-dibenciltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (48)**

**48**

El compuesto **48** se obtiene mediante el método 2. Rendimiento: 20% (No se puede determinar la proporción de cada isómero). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ 0,83 (t, 12H), 1,26 (s ancha, 32H), 1,85 (m, 4H), 2,27 (m, 4H), 4,40 (s, 4H), 5,17 (m, 2H), 7,16 (m, 6H), 7,26 (m, 4H), 8,58 (s ancha, 2H), 8,85 (d, 4H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 14,23, 1,29, 23,02, 23,11, 27,29, 29,65, 29,65, 30,07, 30,11, 32,22, 32,35, 32,78, 41,27, 125,28, 126,42, 127,98, 128,78, 128,92, 129,59, 133,05, 135,83, 137,51, 163,56, 164,93. EM MALDI-TOF m/z , $[\text{M}+1^+]$ teórico $\text{C}_{64}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ 999,51, experimental 999,58. IR (KBr): 2938, 2850, 1689, 1654, 1590, 1397, 1321, 1246, 709 cm^{-1} . UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 455 (4,1), 531 (4,4), 555 (4,4).

Ejemplo 49: ***N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1-benciltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (49)**

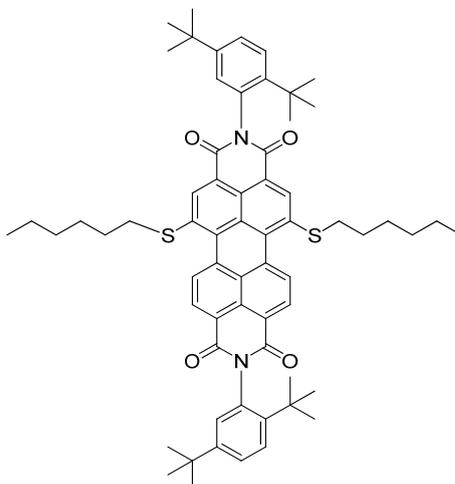


49

El compuesto **49** se obtiene mediante el método 1. Rendimiento: 30%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 0,83 (t, 12H), 1,24 (s ancha, 32H), 1,87 (m, 4H), 2,24 (m, 4H), 4,47 (s, 2H), 5,19 (m, 2H), 7,23 (m, 3H), 7,34 (d, 2H), 8,64 (m, 6H), 8,88 (m, 2H). ¹³C NMR (CD₂Cl₃) δ 14,23, 14,24, 23,02, 27,33, 29,66, 32,22, 32,78, 41,37, 122,89, 123,91, 127,16, 127,36, 128,15, 129,04, 129,26, 129,70, 129,76, 133,56, 133,76, 134,23, 34,37, 135,57, 138,81, 163,80, 164,82. EM MALDI-TOF *m/z*, [M+H⁺] teórico C₅₇H₆₈N₂O₄S 877,49, experimental 877,50. IR (KBr): 2920, 2850, 1712, 1642, 1596, 1450, 1327, 1240, 808, 744 cm⁻¹. UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 444 (4,3) 542 (4,7).

10

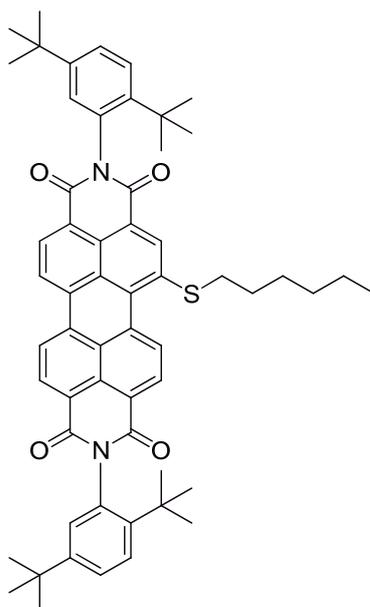
Ejemplo 50: *N,N'*-bis-(di-2',5'-*t*-butilfenil)-1,6(7)-dihexiltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (**50**)



50

El compuesto **50** se obtiene mediante el método 2. Rendimiento: 23% (No se puede determinar la proporción de cada isómero). El tiempo de reacción para este compuesto fue de 72 horas. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0,85 (m, 6H), 1,30 (d, 44H), 1,44 (m, 4H), 1,70 (m, 4H), 3,24 (m, 4H), 7,02 (s, 2H), 7,50 (d, 2H), 7,60 (d, 2H), 8,75 (d, 2H), 8,85 (s, 2H), 8,95 (d, 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 22,38, 22,62, 22,68, 25,43, 28,44, 28,53, 29,35, 29,56, 25,69, 31,22, 31,70, 31,79, 31,92, 34,25, 35,58, 35,95, 47,18, 63,03, 69,34, 70,54, 121,99, 122,06, 122,42, 125,87, 126,37, 127,63, 128,84, 129,10, 129,38, 129,82, 130,27, 130,89, 131,23, 132,63, 132,82, 133,15, 138,92, 143,86, 150,17, 164,46, 164,50. EM MALDI-TOF m/z , $[\text{M}^+]$ teórica $\text{C}_{64}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ 998,51, experimental 988,55. IR (KBr): 2920, 2868, 1706, 1671, 1596, 1450, 1246, 802 cm^{-1} . UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 434 (3,9), 567 (4,3).

Ejemplo 51: *N,N'*-bis-(di-2',5'-*t*-butilfenil)-1-hexiltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (51)



51

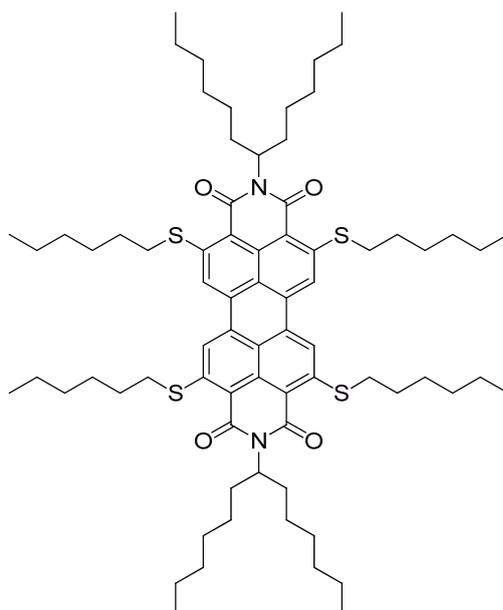
15

El compuesto **51** se obtiene siguiendo el método 1. Rendimiento: 25%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0,85 (m, 3H), 1,26 (s, 4H), 1,32-1,34 (d, 36H), 1,47 (m, 2H), 1,74 (m, 2H), 3,26 (m, 2H), 7,04 (s, 2H), 7,50 (d, 2H), 7,60 (d, 2H), 8,74 (s, 3H), 8,85 (m, 3H), 9,02 (d, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13,92, 22,38, 28,43, 28,54, 29,68, 31,21, 31,74, 34,24, 35,54, 36,18, 36,24, 122,25, 122,65, 122,84, 123,24, 123,84, 136,34, 126,40, 126,77, 127,47, 127,62, 127,72, 128,19, 128,80, 129,24, 129,40, 130,16, 131,26, 131,95, 132,46, 132,66, 133,26, 133,89, 134,53, 134,55, 134,75, 140,22, 143,78, 143,81, 150,16, 164,27, 164,40, 164,50, 164,70. EM MALDI-TOF m/z , $[\text{M}^+]$ teórico

20

$C_{58}H_{62}N_2O_4S$ 882,44, experimental 882,49. IR (KBr): 2967, 2926, 1706, 1677, 1584, 1403, 1339, 1257, 802, 750 cm^{-1} . UV Vis (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm ($\log \epsilon$): 447 (3,9), 546 (4,4).

5 **Ejemplo 52: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-2,5,8,11-tetrahexiltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (52)**

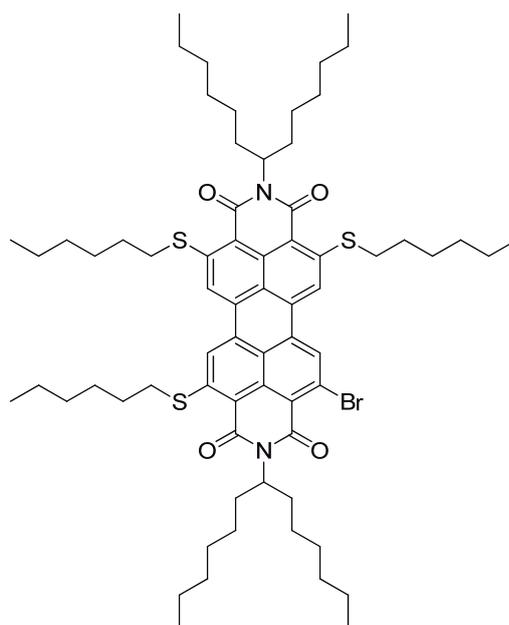


52

10 El compuesto **52** se obtiene siguiendo el método 4. Rendimiento: 90%. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 0,83 (t, 12H), 0,93 (t, 12H), 1,30 (s ancha, 52H), 1,65 (m, 4H), 1,94 (m, 12H), 2,25 (m, 4H), 3,20 (t, 8H), 5,23 (m, 2H), 8,37 (s, 4H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 13,83, 13,89, 13,90, 13,93, 22,34, 22,41, 22,46, 26,99, 27,79, 29,12, 31,42, 31,46, 31,59, 31,64, 32,11, 32,63, 54,81, 116,77, 117,93, 120,13, 124,01, 131,93, 150,47, 163,30, 164,04. EM MALDI-TOF m/z , $[M+H^+]$ teórico $C_{74}H_{110}N_2O_4S_4$ 1219,73, experimental 1219,77. IR (KBr): 2932, 2844, 1677, 1636, 1555, 1345, 1234, 849, 738 cm^{-1} . UV Vis (CH_2Cl_2), λ_{max}/nm ($\log \epsilon$): 489 (5,1), 543 (5,1).

15

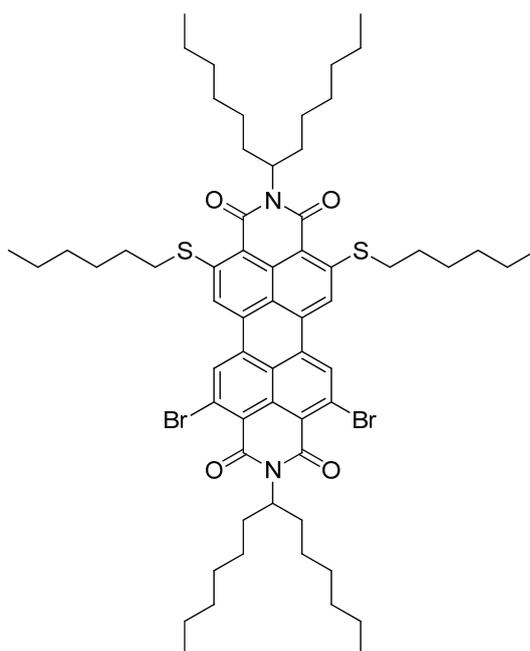
Ejemplo 53: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-2-bromo-5,8,11-trihexiltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (53)



53

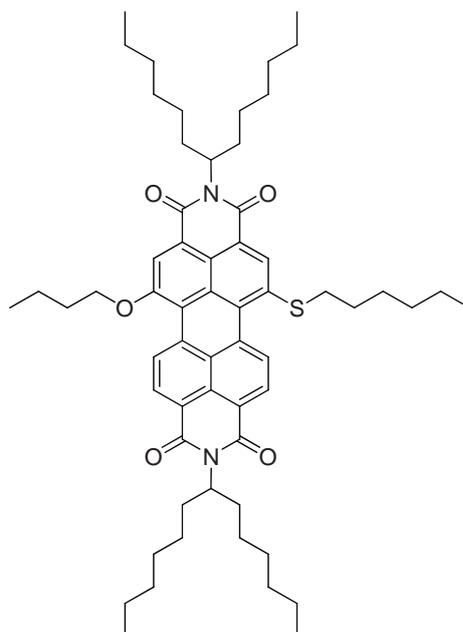
El compuesto **53** se obtiene siguiendo el método 3. Rendimiento: 66%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0,83 (t, 12H), 0,93 (t, 9H), 1,32 (s ancha, 46H), 1,65 (m, 4H), 1,93 (m, 10H), 2,22 (m, 4H), 3,17 (t, 6H), 5,20 (m, 2H), 8,13 (s, 1H), 8,22 (s, 1H), 8,30 (s, 1H), 8,41 (s, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 14,02, 22,51, 22,59, 27,13, 27,20, 27,82, 28,07, 29,14, 29,23, 29,25, 29,66, 31,57, 31,59, 31,60, 31,61, 31,64, 32,23, 32,54, 32,67, 32,77, 32,85, 55,00, 55,39, 117,96, 118,53, 119,36, 119,67, 120,08, 122,13, 122,43, 128,84, 128,95, 130,30, 131,30, 131,69, 132,09, 132,19, 132,30, 132,80, 133,29, 150,62, 151,15, 161,21, 163,29. EM MALDI-TOF m/z , $[\text{M}+\text{H}^+]$ teórico $\text{C}_{68}\text{H}_{97}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3\text{Br}$ 1181,58 experimental 1181,61. IR (KBr): 2926, 2862, 1683, 1636, 1555, 1456, 1345, 1240, 814, 744 cm^{-1} . UV Vis (CH_2Cl_2), λ_{max} /nm (log ϵ): 501 (4,7), 540 (4,8).

Ejemplo 54: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-2,5-dibromo-8,11-dihexiltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (54)

**54**

El compuesto **54** se obtiene siguiendo el método 3. Rendimiento: 25%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0,84 (t, 12H), 0,93 (t, 6H), 1,31 (s ancha, 44H), 1,64 (m, 4H), 1,93 (m, 4H), 2,21 (m, 4H), 3,19 (t, 4H), 5,19 (m, 2H), 8,43 (s, 2H), 8,54 (s, 2H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13,83, 13,90, 13,91, 13,93, 22,34, 22,37, 22,39, 22,46, 23,46, 26,79, 26,93, 27,73, 27,96, 28,16, 27,73, 27,96, 28,16, 28,74, 28,95, 29,08, 31,26, 31,43, 31,54, 31,58, 31,62, 31,62, 32,08, 32,76, 55,32, 119,71, 122,19, 126,10, 129,57, 129,86, 131,31, 131,62, 131,77, 131,95, 132,21, 133,00, 134,45, 151,28, 161,37, 163,29. EM MALDI-TOF m/z , $[\text{M}+\text{H}^+]$ teórico $\text{C}_{62}\text{H}_{84}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{Br}_2$ 1143,42, experimental 1143,52. IR (KBr): 2958, 2917, 2855, 1695, 1646, 1229, 1025 cm^{-1} . UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 487 (4,6), 540 (4,5).

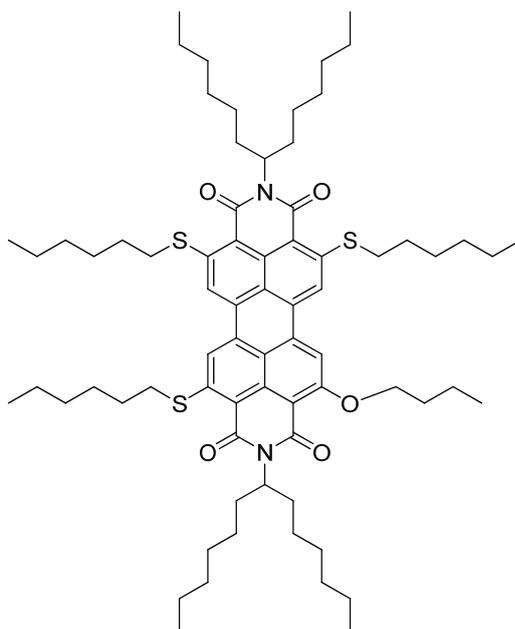
Ejemplo 55: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-1-butoxi-6(7)-hexiltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (**55**)



55

El compuesto **55** se obtiene siguiendo el método 5. Rendimiento: 25%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0,83 (t, 15H), 1,07 (t, 3H), 1,24 (s ancha, 38H), 1,66 (m, 4H), 1,87 (m, 4H), 2,07 (m, 2H), 2,28 (m, 4H), 3,22 (m, 2H), 4,52 (m, 2H), 5,21 (m, 2H), 8,51 (s ancho, 1H), 8,64 (s ancho, 2H), 8,79 (m, 2H), 9,52 (isómero 1,6) 9,65 (isómero 1,7) (d, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13,83, 13,91, 14,02, 19,53, 19,57, 22,38, 22,57, 26,92, 28,39, 28,51, 29,22, 31,22, 31,39, 31,76, 32,42, 35,96, 36,47, 54,67, 70,24, 120,67, 121,96, 123,47, 123,87, 125,65, 125,99, 128,21, 128,49, 128,57, 128,94, 129,22, 129,31, 129,50, 133,06, 133,30, 137,81, 138,53, 156,88, 157,24, 157,86, 163,79, 164,87. EM MALDI-TOF m/z , $[\text{M}^+]$ teórico $\text{C}_{60}\text{H}_{82}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ 942,59, experimental 942,64. IR (KBr): 2955, 2932, 2862, 1695, 1654, 1607, 1397, 1333, 1228, 808, 750 cm^{-1} . UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 566 (4,8).

Ejemplo 56: *N,N'*-di-(1'-hexilheptil)-2-butoxi-5,8,11-trihexiltioperileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimida (**56**)

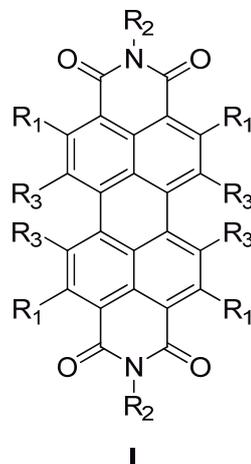


56

El compuesto **56** se obtiene siguiendo el método 6. Rendimiento: 28%. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 0,83 (t, 12H), 0,93 (t, 9H), 1,06 (t, 3H), 1,25 (s ancha, 32H), 1,39 (s ancha, 14H), 1,64 (m, 4H), 1,94 (s ancha, 12H), 2,04 (m, 2H), 2,24 (m, 4H), 3,20 (s ancha, 6H), 4,45 (t, 2H), 5,24 (m, 2H), 8,07 (s, 1H), 8,34 (s, 1H), 8,36 (s, 1H), 8,40 (s, 1H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13,86, 14,02, 14,05, 19,25, 22,53, 22,56, 22,58, 22,60, 27,07, 27,92, 27,96, 29,23, 29,29, 29,69, 31,30, 31,56, 31,57, 31,76, 31,79, 31,92, 32,23, 32,27, 32,58, 32,75, 54,91, 117,64, 118,11, 118,59, 120,21, 123,03, 123,22, 123,93, 125,25, 129,72, 131,99, 132,08, 133,15, 161,55, 162,72, 163,54, 164,28. EM MALDI-TOF m/z . $[\text{M}+\text{H}^+]$ teórico $\text{C}_{72}\text{H}_{106}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_3$ 1175,73, experimental 1175,75. IR (KBr): 2914, 2844, 1671, 1636, 1590, 1561, 1479, 1339, 1257, 802 cm^{-1} . UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ): 473 (4,4), 501 (4,5), 540 (4,5).

REIVINDICACIONES

1.- procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula I:



5 donde:

cada R_1 y R_3 independientemente representan hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, C_2 - C_{20} alquenilo, C_2 - C_{20} alquinilo, $-CN$, $-COR_4$, $-CO_2R_4$, $-CONR_4R_4$, $-OR_4$, $-OCOR_4$, $-OCONR_4R_4$, $-OCO_2R_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-NR_4COR_4$, $-NR_4CONR_4R_4$, $-NR_4CO_2R_4$, $-PR_4R_4$, $-SOR_4$, $-SO_2R_4$, $-SO_2NR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo, C_2 - C_{20} alquenilo y C_2 - C_{20} alquinilo están independientemente opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;

cada R_2 independientemente representa C_1 - C_{40} alquilo o Cy_2 ; donde C_1 - C_{40} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y donde Cy_2 está opcionalmente sustituido por uno ó más R_7 ;

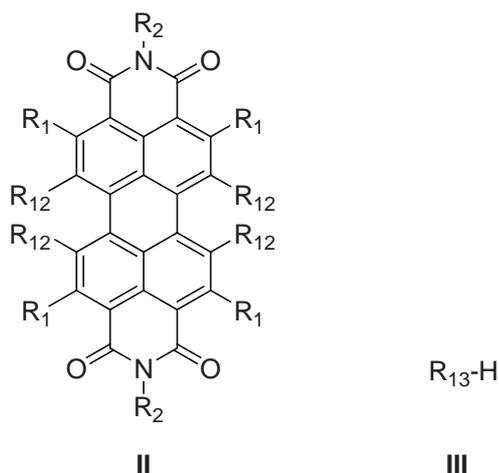
15 cada R_4 independientemente representa hidrógeno, C_1 - C_{20} alquilo o Cy_4 , donde C_1 - C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_{10} y donde Cy_4 está opcionalmente sustituido por uno ó más R_{11} ;

o dos grupos R_4 se pueden unir formando con el átomo de N un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado que adicionalmente puede contener un heteroátomo seleccionado de N, O y S, y que puede estar opcionalmente sustituido por uno o dos R_{11} ;

20 cada R_5 independientemente representa Cy_3 , $-OR_8$, $-SR_8$ o $-NR_8R_8$, donde Cy_3 está opcionalmente sustituido por uno ó más R_6 ;

25 cada R_7 independientemente representa C_1 - C_{40} alquilo, Cy_4 , $-OR_8$, $-SR_8$ o $-NR_8R_8$, donde C_1 - C_{40} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_9 y donde Cy_4 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 ;

- cada R_8 independientemente representa hidrógeno, C_1 - C_6 alquilo o Cy_3 , donde C_1 - C_6 alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más -OH, -OC $_1$ - C_4 alquilo, donde C_1 - C_4 alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más -OH y donde Cy_3 está opcionalmente sustituido por uno ó más C_1 - C_6 alquilo;
- 5 cada R_6 y R_{11} independientemente representan R_8 , -OR $_8$, -SR $_8$ o -NR $_8$ R $_8$;
 cada R_9 y R_{10} independientemente representan -OR $_8$, -SR $_8$, -NR $_8$ R $_8$ o Cy_3 , donde Cy_3 está opcionalmente sustituido por uno o más C_1 - C_6 alquilo;
 cada Cy_1 y Cy_3 independientemente representan fenilo o un heterociclo aromático de 5 ó 6 miembros que contiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de N, O, S y Se, y
- 10 donde cada Cy_1 y Cy_3 pueden estar independientemente unidos al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible;
 cada Cy_2 independientemente representa un anillo saturado, parcialmente insaturado o aromático, monocíclico de 3 a 7 miembros o bicíclico de 6 a 11 miembros que puede ser carbocíclico o heterocíclico, donde Cy_2 puede estar unido al resto de la molécula a
- 15 través de cualquier átomo de C o N disponible, donde Cy_2 contiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de N, O, S y Se, y donde uno o más átomos de C, S o Se de Cy_2 pueden estar opcionalmente oxidados formando grupos CO, SO, SO $_2$, SeO ó SeO $_2$; y
 cada Cy_4 independientemente representa un anillo carbocíclico o heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 3 a 7 miembros, que contiene
- 20 opcionalmente de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de N, O, S y Se, donde Cy_4 está unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible, y donde uno o más átomos de C, S o Se de Cy_4 pueden estar opcionalmente oxidados formando grupos CO, SO, SO $_2$, SeO ó SeO $_2$,
- 25 con la condición de que al menos un R_3 independientemente representa -OR $_4$, -SR $_4$, -SeR $_4$, -NR $_4$ R $_4$ o -PR $_4$ R $_4$,
 que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula II con un compuesto de fórmula III en presencia de una fuente de flúor:



donde:

cada R₁ y R₂ tienen independientemente el significado descrito para un compuesto de fórmula I;

- 5 cada R₁₂ independientemente representa hidrógeno, halógeno, -CN, -COR₄, -CO₂R₄, -CONR₄R₄, -OR₄, -OCOR₄, -OCONR₄R₄, -OCO₂R₄, -SR₄, -SeR₄, -NR₄R₄, -NR₄COR₄, -NR₄CONR₄R₄, -NR₄CO₂R₄, -PR₄R₄, -SOR₄, -SO₂R₄ o -SO₂NR₄R₄;

R₁₃ representa -OR₄, -SR₄, -SeR₄, -NR₄R₄ o -PR₄R₄; y

- 10 cada R₄ tiene independientemente el significado descrito para un compuesto de fórmula I,

con la condición de que al menos un R₁₂ independientemente representa hidrógeno o halógeno.

- 2.- El procedimiento según la reivindicación 1, donde la fuente de flúor se selecciona de fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF), fluoruro de tetrafenilfosfonio (TPPF), CsF, RbF, KF, NaF, LiF, BaF₂, SrF₂, CaF₂, y MgF₂.

- 3.- El procedimiento según la reivindicación 2, donde la fuente de flúor se selecciona de fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) y KF.

20

- 4.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde cada R₁ independientemente representa hidrógeno, halógeno, C₁-C₂₀ alquilo, -OR₄, -SR₄, -SeR₄, -NR₄R₄, -PR₄R₄ o Cy₁, donde C₁-C₂₀ alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R₅ y Cy₁ está opcionalmente sustituido por uno o más R₆.

25

- 5.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde cada R_2 independientemente representa C_1-C_{40} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_5 .
- 5 6.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde cada R_2 independientemente representa Cy_2 opcionalmente sustituido por uno ó más R_7 .
- 7.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde cada R_3 independientemente representa hidrógeno, halógeno, C_1-C_{20} alquilo, $-OR_4$, $-SR_4$,
 10 $-SeR_4$, $-NR_4R_4$, $-PR_4R_4$ o Cy_1 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_5 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_6 .
- 8.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde cada R_4 independientemente representa hidrógeno, C_1-C_{20} alquilo o Cy_4 , donde C_1-C_{20} alquilo
 15 está opcionalmente sustituido por uno o más R_{10} y donde Cy_4 está opcionalmente sustituido por uno o más R_{11} .
- 9.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde cada R_4 independientemente representa C_1-C_{20} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más
 20 R_{10} .
- 10.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde dos grupos R_4 se pueden unir formando con el átomo de N un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado que adicionalmente puede contener un heteroátomo seleccionado
 25 de N, O y S, y que puede estar opcionalmente sustituido por uno o dos R_{11} .
- 11.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde cada R_6 independientemente representa R_8 .
- 30 12.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde cada R_7 independientemente representa C_1-C_{40} alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_9 .
- 13.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde cada R_8
 35 independientemente representa C_1-C_6 alquilo opcionalmente sustituido por uno o más

-OH, -OC₁-C₄ alquilo y donde C₁-C₄ alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más -OH.

14.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde cada R₉ independientemente representa -OR₈ o Cy₃, donde Cy₃ está opcionalmente sustituido por uno o más C₁-C₆ alquilo.

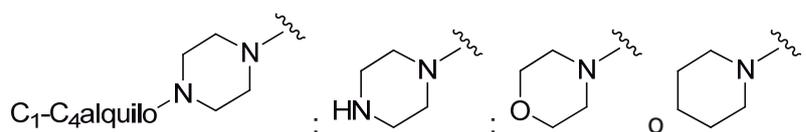
15.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde cada R₁₀ independientemente representa -OR₈ o Cy₃, donde Cy₃ está opcionalmente sustituido por uno o más C₁-C₆ alquilo.

16.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde cada R₁₁ independientemente representa R₈.

17.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, donde cada Cy₁ independientemente representa fenilo.

18.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, donde cada Cy₁ independientemente representa:

20



19.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, donde cada Cy₂ independientemente representa fenilo.

25

20.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, donde cada Cy₂ independientemente representa un anillo saturado, monocíclico de 3 a 7 miembros heterocíclico, donde Cy₂ puede estar unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible, y donde Cy₂ contiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de N, O y S.

30

21.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, donde cada Cy₃ independientemente representa fenilo.

22.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, donde cada Cy_3 independientemente representa un heterociclo aromático de 5 ó 6 miembros que contiene 1 ó 2 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y donde Cy_3 puede estar unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible.

5

23.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, donde cada Cy_4 independientemente representa un anillo heterocíclico saturado, de 3 a 7 miembros, que contiene opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y donde Cy_4 está unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible.

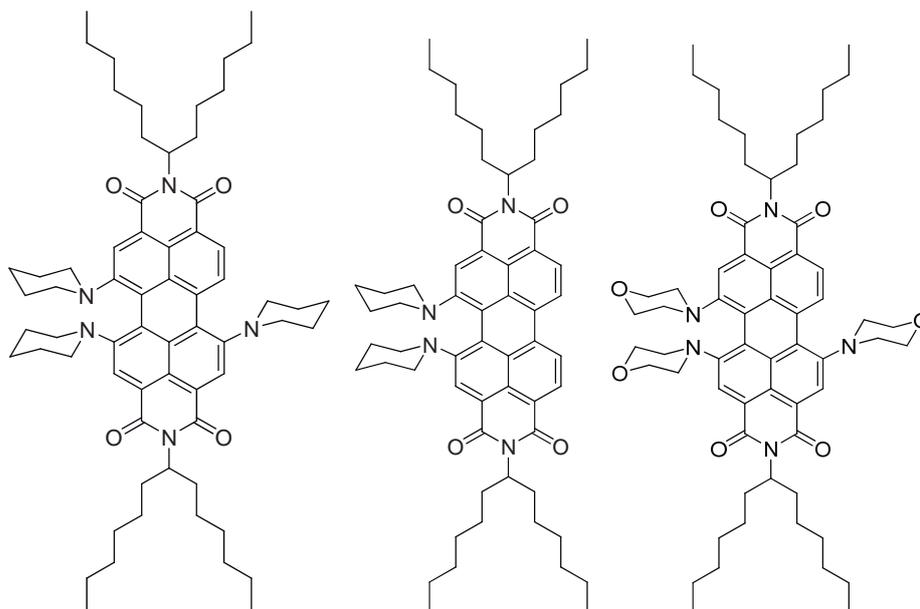
10

24.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, donde cada Cy_4 independientemente representa fenilo.

15

25.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, donde cada R_{12} independientemente representa hidrógeno, halógeno, $-OR_4$, $-SR_4$, $-SeR_4$, $-NR_4R_4$ o $-PR_4R_4$.

26.- Un compuesto seleccionado de:

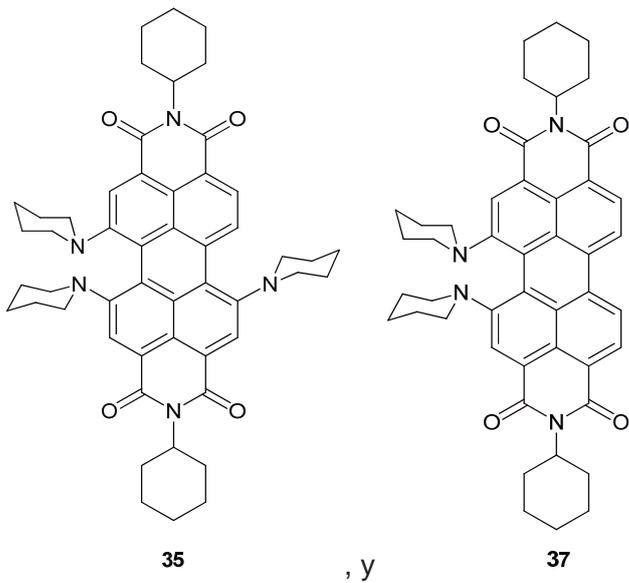


20

24

25

28



27.- Uso de un compuesto según la reivindicación 26, para la preparación de colorantes, pigmentos, pinturas, agentes fluorescentes, dispositivos ópticos, dispositivos electrónicos, dispositivos electroópticos, diodos emisores de luz y células fotovoltaicas orgánicas o híbridas.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201431181

②② Fecha de presentación de la solicitud: 01.08.2014

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤⑥ Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---|----------------------------|
| A | WO 2008139452 A2 (YEDA RESEARCH AND DEVELOPMENT) 20.11.2008, reivindicaciones 13-17,20,21; figura 1. | 1-27 |
| A | C HUANG et al., Journal Organic Chemistry 2011, vol 76, págs 2386-2407. "Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimides: Synthesis, physical properties and use in organic electronics", páginas 2386-2390, esquema 4. | 1-27 |
| A | US 4845223 A (BASF) 04.07.1989, ejemplos. | 1-27 |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
07.05.2015

Examinador
M. Fernández Fernández

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07D221/18 (2006.01)

C07D471/06 (2006.01)

C09B5/62 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07D, C09B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, ESPACENET, CAS, REGISTRY

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 07.05.2015

Declaración

| | | |
|---|-----------------------|-----------|
| Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones 1-27 | SI |
| | Reivindicaciones | NO |
| Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986) | Reivindicaciones 1-27 | SI |
| | Reivindicaciones | NO |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación | Fecha Publicación |
|-----------|---|-------------------|
| D01 | WO 2008139452 A2 (YEDA RESEARCH AND DEVELOPMENT) | 20.11.2008 |
| D02 | C HUANG et al., Journal Organic Chemistry 2011, vol 76, págs 2386-2407. "Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimides: Synthesis, physical properties and use in organic electronics", páginas 2386-2390, esquema 4. | 2011 |

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere al procedimiento de preparación (reivindicaciones 1-25) de los compuestos de fórmula (I) de la reivindicación 1, que son derivados de perilendiimidas, por reacción de los compuestos de fórmula (II) con los de fórmula (III) en presencia de una fuente de flúor. La reivindicaciones 26 y 27 se refieren a cinco de estos compuestos y a su uso (reivindicación 27) para la preparación de colorantes, pigmentos, agentes fluorescentes, dispositivos electroópticos□

El documento D1 divulga un procedimiento para la bromación de perilendiimidas en las reivindicaciones 1-12 y varios de estos compuestos en las reivindicaciones 13-27 y figura 1; el documento D2 divulga (páginas 2386-2390) procedimientos para la síntesis de estos compuestos, entre ellos, apartado 2.2 y esquema 4, sustitución en las posiciones bahía activadas. En D1 se divulgan algunas perilendiimidas, ver reivindicaciones y ejemplos, próximos a los citados en la reivindicación 26 de la solicitud, en concreto reivindicaciones 13-17, 20, 21, compuestos 4,5,6,9,10 de D1, pero la cadena alquílica de los sustituyentes en los N es distinta. En D2, ver figura del resumen, se divulga que los sustituyentes bahía en la estructura de perileno diimida afectan a las propiedades electrónicas del compuesto y los sustituyentes en los N afectan a la solubilidad y agregación de estos compuestos, además los compuestos de la reivindicación 26 no se han encontrado descritos con anterioridad, luego se considera que las reivindicaciones 26 y 27 de la solicitud cumplen la condición de novedad.

Respecto a las reivindicaciones de procedimiento (1-25) se consideran también nuevas puesto que el método divulgado en la técnica tiene lugar por bromación y posterior sustitución de los átomos de Br, en la solicitud el procedimiento utiliza un reactivo de F y en una sola etapa sin necesidad de aislar el intermedio fluorado. Además las reivindicaciones 1-27 se consideran inventivas pues el técnico en la materia no podría, atendiendo a lo divulgado con anterioridad, deducir la conveniencia de utilizar un reactivo de F en lugar de Br para conseguir mayor regioselectividad y simplificar el proceso, así como probar distintos sustituyentes con objeto de mejorar las propiedades de estos compuestos para su uso industrial.

En consecuencia se considera que las reivindicaciones 1-27 de la solicitud son nuevas e inventivas según los Art. 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes 11/1986.