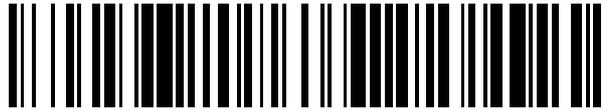


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 571 405**

51 Int. Cl.:

**G03C 1/73** (2006.01)

**C07D 311/94** (2006.01)

**C09K 9/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2011 E 11796874 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2652553**

54 Título: **Compuestos y composiciones fotocrómicos**

30 Prioridad:

**16.12.2010 US 928681**

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

**25.05.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HE, MENG;  
MONDAL, SUJIT;  
DABIDEEN, DARRIN R.;  
KUMAR, ANIL y  
DAI, XIAO-MAN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 571 405 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Compuestos y composiciones fotocromicos

### Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a compuestos fotocromicos, y a composiciones y artículos que incluyen los compuestos fotocromicos de la presente invención.

### Antecedentes de la invención

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

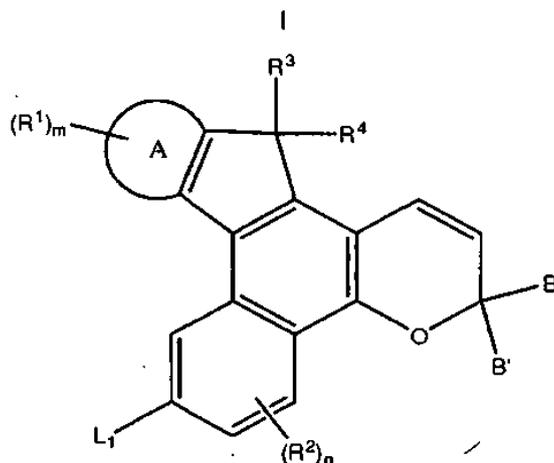
20 Los compuestos dicroicos son compuestos que son capaces de absorber uno de los dos componentes polarizados planos ortogonales de la radiación transmitida más fuertemente que el otro. De ese modo, los compuestos dicroicos son capaces de polarizar linealmente la radiación transmitida. Como se usa en el presente documento, "polarizar linealmente" significa confinar las vibraciones del vector eléctrico de las ondas de luz a una dirección o plano. Sin embargo, aunque los materiales dicroicos son capaces de absorber preferentemente uno de los dos componentes polarizados ortogonales planos de la radiación transmitida, si las moléculas del compuesto dicroico no se ubican o disponen adecuadamente, no se conseguirá ninguna polarización lineal neta de la radiación transmitida. Es decir, debido a la ubicación aleatoria de las moléculas del compuesto dicroico, la absorción selectiva por parte de las moléculas individuales se cancelará entre sí de modo que no se consiga ningún efecto de polarización lineal neto o global. De ese modo, generalmente es necesario ubicar o disponer adecuadamente las moléculas del compuesto dicroico con otro material con el fin de formar un elemento polarizante lineal convencional, tal como un filtro o lentes para gafas de sol linealmente polarizantes.

30 A diferencia de los compuestos dicroicos, generalmente no es necesario ubicar o disponer las moléculas de los compuestos fotocromicos convencionales para formar un elemento fotocromico convencional. De ese modo, por ejemplo, los elementos fotocromicos convencionales, tales como lentes para gafas fotocromicas, se pueden formar, por ejemplo, mediante revestimiento por rotación de una solución que contiene un compuesto fotocromico convencional y un material "hospedador" sobre la superficie de la lente, y curado adecuado del revestimiento o capa resultante sin disponer el compuesto fotocromico en ninguna orientación particular. Además, incluso si las moléculas del compuesto fotocromico convencional se ubicaran o dispusieran adecuadamente como se ha discutido anteriormente con respecto a los compuestos dicroicos, debido a que los compuestos fotocromicos convencionales no demuestran un fuerte dicroísmo, los elementos fabricados a partir de los mismos generalmente no son fuertemente linealmente polarizantes.

45 Sería ventajoso proporcionar compuestos fotocromicos, tales como, pero no limitados a, compuestos fotocromicos térmicamente reversibles, que puedan exhibir propiedades fotocromicas y/o dicroicas útiles en al menos un estado, y que se puedan usar en una diversidad de aplicaciones para impartir propiedades fotocromicas y/o dicroicas.

### Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención se proporciona un compuesto representado por la siguiente Fórmula I,



El anillo A de la Fórmula I, y otras fórmulas relacionadas desveladas además en el presente documento, se selecciona entre, además del grupo  $(R^1)_m$ , arilo sustituido, arilo de anillo condensado sin sustituir, arilo de anillo condensado sustituido, heteroarilo sin sustituir y heteroarilo sustituido. Con algunas realizaciones, el anillo A se selecciona entre arilo, arilo de anillo condensado, y heteroarilo.

Por referencia adicional a la Fórmula I, y otras fórmulas relacionadas desveladas además en el presente documento, m se selecciona entre 0 y el número total de posiciones en las que se puede unir  $R^1$  al anillo A, tal como de 0 a 4 cuando el anillo A es un anillo aromático de 6 miembros. Además,  $R^1$ , para cada m, se selecciona independientemente entre,  $L_2$  como se describe adicionalmente en el presente documento, y un grupo quiral o aquiral seleccionado entre formilo, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo, arilcarbonilo, ariloxicarbonilo, aminocarbonilo, aminocarbonilo, alcoxycarbonilamino, ariloxycarbonilamino, ácido borónico, ésteres de ácido borónico, cicloalcoxycarbonilamino, heterocicloalquilocarbonilamino, heteroariloxycarbonilamino, alquilo opcionalmente sustituido, alquenilo opcionalmente sustituido, alquinilo opcionalmente sustituido, halógeno, cicloalquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, y amino opcionalmente sustituido.

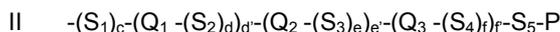
Por referencia adicional a la Fórmula I, y otras fórmulas relacionadas desveladas además en el presente documento, n se selecciona entre 0 y 3. Además,  $R^2$ , para cada n, es independientemente un grupo quiral o aquiral seleccionado entre, formilo, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo, arilcarbonilo, ariloxycarbonilo, aminocarbonilo, alcoxycarbonilamino, ariloxycarbonilamino, ácido borónico, ésteres de ácido borónico, cicloalcoxycarbonilamino, heterocicloalquilocarbonilamino, heteroariloxycarbonilamino, alquilo opcionalmente sustituido, alquenilo opcionalmente sustituido, alquinilo opcionalmente sustituido, halógeno, cicloalquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, y amino opcionalmente sustituido.

Los grupos  $R^3$  y  $R^4$  del compuesto representado por la Fórmula I y otras fórmulas relacionadas desveladas además en el presente documento, se seleccionan cada uno independientemente entre, hidrógeno, hidroxilo, y un grupo quiral o aquiral seleccionado entre heteroalquilo opcionalmente sustituido, alquilo opcionalmente sustituido, alquenilo opcionalmente sustituido, alquinilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, halógeno, amino opcionalmente sustituido, carboxi, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo y, si el compuesto está representado por la Fórmula Ib, además alcoxi opcionalmente sustituido. Alternativamente, uno de  $R^3$  y  $R^4$  es un enlace, uno de  $R^3$  y  $R^4$  es oxígeno, y  $R^3$  y  $R^4$  forman juntos oxo (=O). Además, alternativamente,  $R^3$  y  $R^4$  junto con cualquier átomo intermedio forman un grupo seleccionado entre cicloalquilo opcionalmente sustituido, y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido.

Los grupos B y B' del compuesto representado por la Fórmula I y otras fórmulas relacionadas desveladas además en el presente documento, se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno,  $L_3$  como se describe adicionalmente en el presente documento, halógeno, y un grupo quiral o aquiral seleccionado entre metaloceno, alquilo opcionalmente sustituido, alquenilo opcionalmente sustituido, alquinilo opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, y cicloalquilo opcionalmente sustituido. Alternativamente, B y B' tomados junto con cualquier átomo intermedio pueden formar un grupo seleccionado entre cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido.

Los grupos  $L_1$ ,  $L_2$  y  $L_3$  del compuesto representado por la Fórmula I y otras fórmulas relacionadas desveladas además en el presente documento, se seleccionan cada uno independientemente entre un grupo prolongador quiral

o aquiral representado por la siguiente Fórmula II,



Los grupos  $\text{Q}_1$ ,  $\text{Q}_2$ , y  $\text{Q}_3$  de la Fórmula II son cada uno independientemente en cada aparición un grupo divalente elegido entre, un grupo aromático sin sustituir o sustituido, un grupo alicíclico sin sustituir o sustituido, y un grupo heterocíclico sin sustituir o sustituido. Cada sustituyente de los grupos  $\text{Q}_1$ ,  $\text{Q}_2$ , y  $\text{Q}_3$  se puede elegir independientemente entre, un grupo representado por P, mesógenos de cristal líquido, halógeno, poli(alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ ), alcoxycarbonilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , alquilcarbonilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , alcoxycarbonilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , ariloxycarbonilo, perfluoroalcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , perfluoroalcoxycarbonilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , perfluoroalquilcarbonilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , perfluoroalquilamino  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , di(perfluoroalquil  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ )amino, perfluoroalquiltio  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , alquiltio  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , acetilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , cicloalquilo  $\text{C}_3-\text{C}_{10}$ , cicloalcoxi  $\text{C}_3-\text{C}_{10}$ , un grupo alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  de cadena lineal o ramificado que está monosustituido con ciano, halo, o alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , o polisustituido con halo, y un grupo que comprende una de las siguientes fórmulas:  $-\text{M}(\text{T})_{(t-1)}$  y  $-\text{M}(\text{OT})_{(t-1)}$ , en las que M se elige entre aluminio, antimonio, tantalio, titanio, circonio y silicio, T se elige entre radicales organofuncionales, radicales hidrocarburo organofuncionales, radicales hidrocarburo alifáticos y radicales hidrocarburo aromáticos, y t es la valencia de M.

Los subíndices c, d, e, y f de la Fórmula II son cada uno independientemente un número entero seleccionado entre 0 y 20, inclusive los valores indicados. Los grupos  $\text{S}_1$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_3$ ,  $\text{S}_4$ , y  $\text{S}_5$  de la Fórmula II son cada uno independientemente en cada aparición una unidad espaciadora elegida entre las siguientes categorías (1), (2) y (3). Las unidades espaciadoras de la categoría (1) incluyen,  $-(\text{CH}_2)_g-$ ,  $-(\text{CF}_2)_h-$ ,  $-\text{Si}(\text{Z})_2(\text{CH}_2)_g-$ ,  $-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_h-$ , en las que Z se elige independientemente en cada aparición entre hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , cicloalquilo  $\text{C}_3-\text{C}_{10}$  y arilo; g se elige independientemente en cada aparición de 1 a 20; h es un número natural de 1 a 16 inclusive. Las unidades espaciadoras de la categoría (2) incluyen,  $-\text{N}(\text{Z})-$ ,  $-\text{C}(\text{Z})=\text{C}(\text{Z})-$ ,  $-\text{C}(\text{Z})=\text{N}-$ ,  $-\text{C}(\text{Z}')-\text{C}(\text{Z}')-$  o un enlace sencillo, en las que Z se elige independientemente en cada aparición entre hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , cicloalquilo  $\text{C}_3-\text{C}_{10}$  y arilo, y Z' se elige independientemente en cada aparición entre alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , cicloalquilo  $\text{C}_3-\text{C}_{10}$  y arilo. Las unidades espaciadoras de la categoría (3) incluyen,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{S}(\text{O})-$ ,  $-\text{S}(\text{O})(\text{O})-$ ,  $-(\text{O})\text{S}(\text{O})-$ ,  $-(\text{O})\text{S}(\text{O})\text{O}-$ , o un resto de alquileo  $\text{C}_1-\text{C}_{24}$  de cadena lineal o ramificado, estando dicho resto de alquileo  $\text{C}_1-\text{C}_{24}$  sin sustituir, monosustituido con ciano o halo, o polisustituido con halo. Con respecto a las unidades espaciadoras entre las que se pueden elegir  $\text{S}_1$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_3$ ,  $\text{S}_4$ , y  $\text{S}_5$ , existe la condición de que cuando dos unidades espaciadoras que comprenden heteroátomos se unen conjuntamente, las unidades espaciadoras se unen de modo que los heteroátomos no estén unidos directamente entre sí. Con respecto a las unidades espaciadoras entre las que se pueden elegir  $\text{S}_1$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_3$ ,  $\text{S}_4$ , y  $\text{S}_5$ , existe la condición adicional de que cuando  $\text{S}_1$  está unido a un compuesto de la presente invención, tal como la Fórmula I, y  $\text{S}_5$  está unido a P,  $\text{S}_1$  y  $\text{S}_5$  se unen en cada caso de modo que dos heteroátomos no estén unidos directamente entre sí.

Por referencia adicional a la Fórmula II, P se elige entre: hidroxilo, amino, alqueno  $\text{C}_2-\text{C}_{18}$ , alqueno  $\text{C}_2-\text{C}_{18}$ , azido, sililo, siloxi, hidruro de sililo, (tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi, tio, isocianato, tioisocianato, acrililoxi, metacrililoxi, 2-(acrililoxi)etilcarbamil, 2-(metacrililoxi)etilcarbamil, aziridinilo, aliloxycarbonilo, epoxi, ácido carboxílico, éster carboxílico, acrililoamino, metacrililoamino, aminocarbonilo, alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  aminocarbonilo, aminocarbonilalquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , alquiloalcoxycarbonilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , halocarbonilo, hidrógeno, arilo, hidroxialquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , aminoalquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , alquilamino  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , dialquilamino  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , alquil  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , nitro, polialquil  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  éter, alquil  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , polietileno, polipropileno, etileno, acrililo, acrililoalquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , metacrililo, metacrililoalquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , 2-cloroacrililo, 2-fenilacrililo, acrililoifenilo, 2-cloroacrililoamino, 2-fenilacrililoaminocarbonilo, oxetano, glicidilo, ciano, isocianato de alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , éster de ácido itacónico, vinil éter, éster de vinilo, un derivado de estireno, polímeros de cristal líquido de cadena principal y cadena secundaria, derivados de siloxano, derivados de etilenoimina, derivados de ácido maleico, derivados de ácido fumárico, derivados de ácido cinámico sin sustituir, derivados de ácido cinámico que están sustituidos con al menos uno de metilo, metoxi, ciano y halógeno, o grupos monovalentes o divalentes quirales o no quirales sustituidos o sin sustituir elegidos entre radicales esteroides, radicales terpenoides, radicales alcaloides y las mezclas de los mismos, en la que los sustituyentes se eligen independientemente entre alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , amino, cicloalquilo  $\text{C}_3-\text{C}_{10}$ , alquil  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , fluoroalquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , ciano, cianoalquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , cianoalcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  o las mezclas de los mismos, o P es una estructura que tiene de 2 a 4 grupos reactivos, o P es un precursor de polimerización por metátesis de apertura de anillo sin sustituir o sustituido, o P es un compuesto fotocromático sustituido o sin sustituir.

Los subíndices d', e' y f' de la Fórmula II se pueden elegir independientemente cada uno entre 0, 1, 2, 3, y 4, con la condición de que la suma de d' + e' + f' sea al menos 2.

De acuerdo con la presente invención se proporcionan además composiciones fotocromáticas y artículos que incluyen uno o más de los compuestos de la presente invención.

## 55 Breve descripción de la figura

La Figura 1 es una representación gráfica de dos espectros de absorción de diferencia promedio obtenidos para un compuesto fotocromático de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes que se desvelan en el presente documento usando el PROCEDIMIENTO CELL.

**Descripción detallada de la invención**

Como se usa en el presente documento, incluyendo la memoria descriptiva y las reivindicaciones, las siguientes palabras, expresiones y símbolos pretenden tener en general los significados que se exponen a continuación, excepto en la medida en que el contexto en el que se usen indique otra cosa. Las siguientes abreviaturas y términos tienen los significados indicados en el presente documento.

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

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

Se pretende que el término "alquilo" incluya específicamente grupos que tengan cualquier grado o nivel de saturación, es decir, grupos que tengan exclusivamente enlaces carbono-carbono individuales, grupos que tengan uno o más enlaces carbono-carbono dobles, grupos que tengan uno o más enlaces carbono-carbono triples, y grupos que tengan mezclas de enlaces carbono-carbono individuales, dobles, y triples. Cuando se pretende un nivel específico de saturación, se usan los términos "alcanilo", "alqueno", y "alquino". En ciertas realizaciones, un grupo alquilo incluye de 1 a 20 átomos de carbono, en ciertas realizaciones, de 1 a 10 átomos de carbono, en ciertas realizaciones, de 1 a 8 o de 1 a 6 átomos de carbono, y en ciertas realizaciones de 1 a 3 átomos de carbono.

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

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

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

El término "amino" se refiere al radical  $-\text{NH}_2$ .

El término "aminocarbonilo" por sí mismo o como parte de otro sustituyente se refiere un radical de fórmula  $-\text{NC}(\text{O})\text{R}^{60}$  donde cada  $\text{R}^{60}$  se selecciona entre hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, alcoxi, alcoxi sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, arilalquilo, arilalquilo sustituido, heteroarilalquilo, y heteroarilalquilo sustituido.

El término "arilo" por sí mismo o como parte de otro sustituyente se refiere a un radical hidrocarburo aromático monovalente derivado de la retirada de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono individual de un sistema de anillos aromático precursor. Arilo incluye anillos aromáticos carbocíclicos de 5 y 6 miembros, por ejemplo, benceno; sistemas de anillos bicíclicos en los que al menos un anillo es carbocíclico y aromático, por ejemplo, naftaleno, indano, y tetralina; y sistemas de anillos tricíclicos en los que al menos un anillo es carbocíclico y aromático, por ejemplo, fluoreno. Arilo incluye sistemas de anillos múltiples que tienen al menos un anillo aromático carbocíclico condensado al menos a un anillo aromático carbocíclico, anillo de cicloalquilo, o anillo de heterocicloalquilo. Por ejemplo, arilo incluye anillos aromáticos carbocíclicos de 5 y 6 miembros condensados a un anillo de heterocicloalquilo de 5 a 7 miembros que contiene uno o más heteroátomos elegidos entre N, O, y S. Para tales sistemas de anillos bicíclicos condensados en los que solo uno de los anillos es un anillo aromático carbocíclico, el punto de unión puede estar en el anillo aromático carbocíclico o el anillo de heterocicloalquilo. Algunos ejemplos de grupos arilo incluyen, pero no se limitan a, grupos derivados de aceantrileno, acefantrileno, acefantrileno, antraceno, azuleno, benceno, criseno, coroneno, fluoranteno, fluoreno, hexaceno, hexafeno, hexaleno, as-indaceno, s-indaceno, indano, indeno, naftaleno, octaceno, octafeno, octaleno, ovaleno, penta-2,4-dieno, pentaceno, pentaleno, pentafeno, perileno, fenaleno, fenantreno, piceno, pleiadenno, pireno, pirantreno, rubiceno, trifenileno y trinaftaleno. En ciertas realizaciones, un grupo arilo puede incluir de 5 a 20 átomos de carbono, y en ciertas realizaciones, de 5 a 12 átomos de carbono. Sin embargo, arilo no incluye o se superpone de ningún modo con heteroarilo, definido por separado en el presente documento. Por lo tanto, un sistema de anillos múltiples en el que uno o más anillos aromáticos carbocíclicos están condensados a un anillo aromático de heterocicloalquilo, es heteroarilo, no arilo, como se define en el presente documento.

El término "arilalquilo" por sí mismo o como parte de otro sustituyente se refiere a un radical alquilo acíclico en el que uno de los átomos de hidrógeno unido a un átomo de carbono, por lo general un átomo de carbono terminal o  $sp^3$ , se reemplaza con un grupo arilo. Algunos ejemplos de grupos arilalquilo incluyen, pero no se limitan a, bencilo, 2-feniletan-1-ilo, 2-feniletan-1-ilo, naftilmetilo, 2-naftiletan-1-ilo, 2-naftiletan-1-ilo, naftobencilo y 2-naftofeniletan-1-ilo.

- 5 Cuando se pretenden restos alquilo específicos, se usa la nomenclatura arilalcanilo, arilalquenilo, o arilalquinilo. Con algunas realizaciones, un grupo arilalquilo es arilalquilo  $C_{7-30}$  ( $C_7-C_{30}$ ), por ejemplo, el resto alcanilo, alquenilo, o alquinilo del grupo arilalquilo es  $C_{1-10}$  y el resto arilo es  $C_{6-20}$ , y en ciertas realizaciones, un grupo arilalquilo es arilalquilo  $C_{7-20}$ , por ejemplo, el resto alcanilo, alquenilo, o alquinilo del grupo arilalquilo es  $C_{1-8}$  y el resto arilo es  $C_{6-12}$ .
- 10 El término "carboxamidilo" por sí mismo o como parte de otro sustituyente se refiere a un radical de fórmula -C(O)NR<sup>60</sup>R<sup>61</sup> donde cada R<sup>60</sup> y R<sup>61</sup> es independientemente hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, alcoxi, alcoxi sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, arilalquilo, arilalquilo sustituido, heteroarilalquilo, o heteroarilalquilo sustituido, o R<sup>60</sup> y R<sup>61</sup> junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo de heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, heteroarilo, o heteroarilo sustituido.

- El término "compuestos" se refiere a compuestos incluidos en las Fórmulas estructurales I y IA en el presente documento e incluyen cualquier compuesto específico dentro de estas fórmulas cuya estructura se desvele en el presente documento. Los compuestos se pueden identificar por su estructura química y/o su nombre químico. Cuando la estructura química y el nombre químico entran en conflicto, la estructura química es determinante de la identidad del compuesto. Los compuestos que se describen en el presente documento pueden contener uno o más centros quirales y/o dobles enlaces y por lo tanto pueden existir en forma de estereoisómeros tales como isómeros de doble enlace (es decir, isómeros geométricos), enantiómeros, o diastereómeros. Por lo tanto, cualquier estructura química dentro del ámbito de la memoria descriptiva representada, total o parcialmente, con una configuración relativa incluye todos los posibles enantiómeros y estereoisómeros de los compuestos ilustrados incluyendo la forma estereoisoméricamente pura (por ejemplo, geoméricamente pura, enantioméricamente pura, o diastereoméricamente pura) y las mezclas enantioméricas y estereoisoméricas. Las mezclas enantioméricas y estereoisoméricas se pueden resolver en sus enantiómeros o estereoisómeros componentes usando técnicas de separación o técnicas de síntesis quiral bien conocidas por los expertos en la materia.
- 20
- 25

- El término "precursor" y los términos relacionados, tales como "precursores" con respecto a los diversos grupos, por ejemplo, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, B y B', de los compuestos y los compuestos intermedios que se describen en el presente documento, por ejemplo, los compuestos representados por las Fórmulas I, Ia, y Ib, significan un grupo que se puede convertir en una o más etapas en el grupo final o deseado. Con fines de ilustración no limitantes: un precursor de un grupo hidroxilo (-OH) incluye, pero no se limita a, un grupo éster de ácido carboxílico (-OC(O)R donde R es hidrógeno o un hidrocarbilo opcionalmente sustituido); y un precursor de un grupo éster de ácido carboxílico (-OC(O)R) incluye, pero no se limita a, un grupo hidroxilo (-OH), que se puede hacer reaccionar, por ejemplo, con un haluro de ácido carboxílico, tal como cloruro de ácido acético (o cloruro de acetilo).
- 30
- 35

- Para los fines de la presente divulgación, la expresión "compuestos quirales" incluye compuestos que tienen al menos un centro de quiralidad (es decir, al menos un átomo asimétrico, en particular al menos un átomo de C asimétrico), que tienen un eje de quiralidad, un plano de quiralidad o una estructura helicoidal. El término "compuestos aquirales" se refiere a compuestos que no son quirales.
- 40

- Los compuestos representados por la Fórmula I, y las fórmulas relacionadas que se desvelan además en el presente documento, tales como las Fórmulas Ia y Ib, incluyen, pero no se limitan a, isómeros ópticos de los compuestos de las mismas, racematos de los mismos, y otras mezclas de los mismos. En tales realizaciones, los enantiómeros o diastereómeros individuales, es decir, las formas ópticamente activas, se pueden obtener mediante síntesis asimétrica o mediante resolución de los racematos. La resolución de los racematos se puede conseguir, por ejemplo, mediante procedimientos convencionales tales como cristalización en presencia de un agente de resolución, o cromatografía, usando, por ejemplo, una columna de cromatografía líquida de alta presión (HPLC) quiral. Sin embargo, a menos que se indique otra cosa, se debería suponer que los compuestos representados por la Fórmula I y las fórmulas relacionadas cubren todas las variantes asimétricas de los compuestos que se describen en el presente documento, incluyendo isómeros, racematos, enantiómeros, diastereómeros, y otras mezclas de los mismos. Además, los compuestos representados por la Fórmula I y las fórmulas relacionadas incluyen las formas Z y E (por ejemplo, las formas cis y trans) de los compuestos con dobles enlaces. En las realizaciones en las que los compuestos representados por la Fórmula I y las fórmulas relacionadas existen en diversas formas tautoméricas, los compuestos proporcionados por la presente divulgación incluyen todas las formas tautoméricas del compuesto.
- 45
- 50

- El compuesto representado por la Fórmula I, y las fórmulas relacionadas que se desvelan además en el presente documento, tales como las Fórmulas Ia y Ib, también pueden existir en varias formas tautoméricas que incluyen la forma enol, la forma ceto, y las mezclas de las mismas. Por lo tanto, las estructuras químicas que se representan en el presente documento incluyen todas las posibles formas tautoméricas de los compuestos ilustrados. Los compuestos pueden existir en formas sin solvatar así como en formas solvatadas, incluyendo formas hidratadas y en forma de N-óxidos. En general, los compuestos pueden estar hidratados, solvatados, o ser N-óxidos. Ciertos
- 55
- 60

compuestos pueden existir en formas cristalinas individuales o múltiples o amorfas. En general, todas las formas físicas son equivalentes para los usos que se contemplan en el presente documento y se pretende que estén dentro del ámbito proporcionado por la presente divulgación. Además, cuando se ilustran estructuras parciales de los compuestos, un asterisco (\*) indica el punto de unión de la estructura parcial al resto de la molécula.

5 El término "cicloalquilo" por sí mismo o como parte de otro sustituyente se refiere a un radical alquilo cíclico saturado o insaturado. Cuando se pretende un nivel específico de saturación, se usa la nomenclatura "cicloalcanilo" o "cicloalquenilo". Algunos ejemplos de grupos cicloalquilo incluyen, pero no se limitan a, grupos derivados de ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano y ciclohexano. En ciertas realizaciones, un grupo cicloalquilo es cicloalquilo C<sub>3-15</sub> (C<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>), y en ciertas realizaciones, cicloalquilo C<sub>3-12</sub> o cicloalquilo C<sub>5-12</sub>.

10 El término "cicloalquilalquilo" por sí mismo o como parte de otro sustituyente se refiere a un radical alquilo acíclico en el que uno de los átomos de hidrógeno unido a un átomo de carbono, por lo general un átomo de carbono terminal o  $sp^3$ , se reemplaza con un grupo cicloalquilo. Cuando se pretenden restos alquilo específicos, se usa la nomenclatura cicloalquilalcanilo, cicloalquilalquenilo o cicloalquilalquinilo. En ciertas realizaciones, un grupo cicloalquilalquilo es cicloalquilalquilo C<sub>7-30</sub> (C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>), por ejemplo, el resto alcanilo, alquenilo, o alquinilo del grupo cicloalquilalquilo es C<sub>1-10</sub> y el resto cicloalquilo es C<sub>6-20</sub>, y en ciertas realizaciones, un grupo cicloalquilalquilo es cicloalquilalquilo C<sub>7-20</sub>, por ejemplo, el resto alcanilo, alquenilo, o alquinilo del grupo cicloalquilalquilo es C<sub>1-8</sub> y el resto cicloalquilo es C<sub>4-20</sub> o C<sub>6-12</sub>.

El término "halógeno" se refiere a un grupo flúor, cloro, bromo, o yodo.

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

30 El término "heteroarilo" por sí mismo o como parte de otro sustituyente se refiere a un radical heteroaromático monovalente derivado de la retirada de un átomo de nitrógeno de un átomo individual de un sistema de anillos heteroaromático precursor. El término "heteroarilo" incluye sistemas de anillos múltiples que tienen al menos un anillo aromático condensado al menos a un anillo distinto, que puede ser aromático o no aromático en el que al menos un átomo del anillo es un heteroátomo. El término "heteroarilo" incluye anillos monocíclicos aromáticos de 5 a 35 12 miembros, tales como de 5 a 7 miembros, que contienen uno o más, por ejemplo, de 1 a 4, o en ciertas realizaciones, de 1 a 3, heteroátomos elegidos entre N, O, y S, siendo el resto de los átomos del anillo carbono; y anillos de heterocicloalquilo bicíclicos que contienen uno o más, por ejemplo, de 1 a 4, o en ciertas realizaciones, de 1 a 3, heteroátomos elegidos entre N, O, y S, siendo el resto de los átomos del anillo carbono y en los que al menos un heteroátomo está presente en un anillo aromático. Por ejemplo, heteroarilo incluye un anillo aromático de heterocicloalquilo de 5 a 7 miembros condensado a un anillo de cicloalquilo de 5 a 7 miembros. Para tal sistema de anillos de heteroarilo bicíclico condensado en el que solo uno de los anillos contiene uno o más heteroátomos, el punto de unión puede estar en el anillo heteroaromático o en el anillo de cicloalquilo. En ciertas realizaciones, cuando el número total de átomos de N, S, y O en el grupo heteroarilo excede de uno, los heteroátomos no son adyacentes entre sí. En ciertas realizaciones, el número total de átomos de N, S, y O en el grupo heteroarilo es no más de dos. En ciertas realizaciones, el número total de átomos de N, S, y O en el heterociclo aromático es no más de uno. El término heteroarilo no incluye o se superpone con arilo como se define en el presente documento.

Algunos ejemplos de grupos heteroarilo incluyen, pero no se limitan a, grupos derivados de acridina, arsindol, carbazol, β-carbolina, cromano, cromeno, cinolina, furano, imidazol, indazol, indol, indolina, indolizina, isobenzofurano, isocromeno, isoindol, isoindolina, isoquinolina, isotiazol, isoxazol, naftiridina, oxadiazol, oxazol, 50 perimidina, fenantridina, fenantrolina, fenazina, ftalazina, pteridina, purina, pirano, pirazina, pirazol, piridazina, piridina, pirimidina, pirrol, pirrolizina, quinazolina, quinolina, quinolizina, quinoxalina, tetrazol, tiadiazol, tiazol, tiofeno, triazol y xanteno. En ciertas realizaciones, un grupo heteroarilo es heteroarilo de 5 a 20 miembros, y en ciertas realizaciones heteroarilo de 5 a 12 miembros o heteroarilo de 5 a 10 miembros. En ciertas realizaciones los grupos heteroarilo son los obtenidos a partir de tiofeno, pirrol, benzotiofeno, benzofurano, indol, piridina, quinolina, imidazol, 55 oxazol, y pirazina.

El término "heteroarilalquilo" por sí mismo o como parte de otro sustituyente se refiere a un radical alquilo acíclico en el que uno de los átomos de hidrógeno unido a un átomo de carbono, por lo general un átomo de carbono terminal o  $sp^3$ , se reemplaza con un grupo heteroarilo. Cuando se pretenden restos alquilo específicos, se usa la nomenclatura heteroarilalcanilo, heteroarilalquenilo o heteroarilalquinilo. Con algunas realizaciones, un grupo heteroarilalquilo es un heteroarilalquilo de 6 a 30 miembros, por ejemplo, el resto alcanilo, alquenilo, o alquinilo del heteroarilalquilo es

de 1 a 10 miembros y el resto heteroarilo es un heteroarilo de 5 a 20 miembros, y con algunas realizaciones, heteroarilalquilo de 6 a 20 miembros, por ejemplo, el resto alcanilo, alquenilo, o alquinilo del heteroarilalquilo es de 1 a 8 miembros y el resto heteroarilo es un heteroarilo de 5 a 12 miembros.

5 El término "heterocicloalquilo" por sí mismo o como parte de otro sustituyente se refiere a un radical alquilo cíclico parcialmente saturado o insaturado en el que uno o más átomos de carbono (y cualquier átomo de hidrógeno asociado) se reemplazan independientemente con heteroátomos iguales o diferentes. Algunos ejemplos de los heteroátomos que reemplazan el átomo o átomos de carbono incluyen, pero no se limitan a, N, P, O, S, Si, etc. Cuando se pretende un nivel específico de saturación, se usa la nomenclatura "heterocicloalcanilo" o "heterocicloalquenilo". Algunos ejemplos de grupos heterocicloalquilo incluyen, pero no se limitan a, grupos  
10 derivados de epóxidos, azirinas, tiiranos, imidazolidina, morfolina, piperazina, piperidina, pirazolidina, pirrolidina y quinuclidina.

El término "heterocicloalquilalquilo" por sí mismo o como parte de otro sustituyente se refiere a un radical alquilo acíclico en el que uno de los átomos de hidrógeno unido a un átomo de carbono, por lo general un átomo de carbono terminal o  $sp^3$ , se reemplaza con un grupo heterocicloalquilo. Cuando se pretenden restos alquilo específicos, se  
15 usa la nomenclatura heterocicloalquilalcanilo, heterocicloalquilalquenilo o heterocicloalquilalquinilo. En ciertas realizaciones, un grupo heterocicloalquilalquilo es un heterocicloalquilalquilo de 6 a 30 miembros, por ejemplo, el resto alcanilo, alquenilo, o alquinilo del heterocicloalquilalquilo es de 1 a 10 miembros y el resto heterocicloalquilo es un heterocicloalquilo de 5 a 20 miembros, y en ciertas realizaciones, heterocicloalquilalquilo de 6 a 20 miembros, por  
20 ejemplo, el resto alcanilo, alquenilo, o alquinilo del heterocicloalquilalquilo es de 1 a 8 miembros y el resto heterocicloalquilo es un heterocicloalquilo de 5 a 12 miembros.

La expresión "grupo saliente" se refiere a un átomo o un grupo que se puede desplazar por un nucleófilo e incluye halógeno, tal como cloro, bromo, flúor, y yodo, alcocarbonilo (por ejemplo, acetoxi), ariloxicarbonilo, mesiloxi, tosiloxi, trifluorometanosulfonilo, ariloxi (por ejemplo, 2,4-dinitrofenoxi), metoxi y N,O-dimetilhidroxilamino.

La expresión "sistema de anillos aromático precursor" se refiere a un sistema de anillos cíclico o policíclico insaturado que tiene un sistema de electrones  $\pi$  (pi) conjugado. Se incluyen en la definición de "sistema de anillos  
25 aromático precursor" sistemas de anillos condensados en los que uno o más de los anillos son aromáticos y uno o más de los anillos están saturados o insaturados, tales como, por ejemplo, fluoreno, indano, indeno, fenaleno, etc. Algunos ejemplos de sistemas de anillos aromáticos precursores incluyen, pero no se limitan a, aceantrileno, acenaftileno, acefenaftileno, antraceno, azuleno, benceno, criseno, coroneno, fluoranteno, fluoreno, hexaceno,  
30 hexafeno, hexaleno, as-indaceno, s-indaceno, indano, indeno, naftaleno, octaceno, octafeno, octaleno, ovaleno, penta-2,4-dieno, pentaceno, pentaleno, pentafeno, perileno, fenaleno, fenantreno, piceno, pleiadeno, pireno, pirantreno, rubiceno, trifenileno y trinaftaleno.

La expresión "sistema de anillos heteroaromático precursor" se refiere a un sistema de anillos aromático precursor en el que uno o más átomos de carbono (y cualquier átomo de hidrógeno asociado) se reemplaza  
35 independientemente con un heteroátomo igual o diferente. Algunos ejemplos de heteroátomos que reemplazan los átomos de carbono incluyen, pero no se limitan a, N, P, O, S, Si, etc. Se incluyen específicamente en la definición de "sistemas de anillos heteroaromáticos precursores" sistemas de anillos condensados en los que uno o más de los anillos son aromáticos y uno o más de los anillos están saturados o insaturados, tal como, por ejemplo, arsindol, benzodioxano, benzofurano, cromano, cromeno, indol, indolina, xanteno, etc. Algunos ejemplos de sistemas de  
40 anillos heteroaromáticos precursores incluyen, pero no se limitan a, arsindol, carbazol,  $\beta$ -carbolina, cromano, cromeno, cinolina, furano, imidazol, indazol, indol, indolina, indolizina, isobenzofurano, isocromeno, isoindol, isoindolina, isoquinolina, isotiazol, isoxazol, naftiridina, oxadiazol, oxazol, perimidina, fenantridina, fenantrolina, fenazina, ftalazina, pteridina, purina, pirano, pirazina, pirazol, piridazina, piridina, pirimidina, pirrol, pirrolizina, quinazolina, quinolina, quinolizina, quinoxalina, tetrazol, tiadiazol, tiazol, tiofeno, triazol y xanteno.

45 El término "perhaloalquilo" es un subconjunto de alquilo sustituido en el que cada átomo de hidrógeno disponible se reemplaza con un átomo de halógeno igual o diferente. Algunos ejemplos de perhaloalquilo incluyen, pero no se limitan a,  $-CF_3$ ,  $-CF_2CF_3$ , y  $-C(CF_3)_3$ .

El término "perhaloalcoxi" es un subconjunto de alcoxi sustituido en el que cada átomo de hidrógeno de  $R^{31}$  se reemplaza con un átomo de halógeno igual o diferente. Algunos ejemplos de perhaloalcoxi incluyen, pero no se  
50 limitan a,  $-OCF_3$ ,  $-OCF_2CF_3$ , y  $-OC(CF_3)_3$ .

La expresión "grupo protector" se refiere a una agrupación de átomos, que cuando se une a un grupo reactivo en una molécula enmascara, reduce, o previene su reactividad. Algunos ejemplos de grupos protectores se pueden encontrar en Wuts y Greene, "Protective Groups in Organic Synthesis," John Wiley & Sons, 4ª ed. 2006; Harrison y col., "Compendium of Organic Synthetic Methods," Vols. 1-11, John Wiley & Sons 1971-2003; Larock  
55 "Comprehensive Organic Transformations," John Wiley & Sons, 2ª ed. 2000; y Paquette, "Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis," John Wiley & Sons, 11ª ed. 2003. Algunos ejemplos de grupos protectores de amino incluyen, pero no se limitan a, formilo, acetilo, trifluoroacetilo, bencilo, benciloxicarbonilo (CBZ), *tert*-butoxicarbonilo (Boc), trimetilsililo (TMS), 2-trimetilsilil-etanosulfonilo (SES), tritilo y grupos tritilo sustituidos, aliloxicarbonilo, 9-fluorenilmetiloxicarbonilo (Fmoc) y nitro-veratriloxicarbonilo (NVOC). Algunos ejemplos de grupos protectores de

hidroxi incluyen, pero no se limitan a, aquellos en los que el grupo hidroxi está acilado o alquilado tales como bencilo, y tritil éteres así como alquil éteres, tetrahidropiranyl éteres, trialquilsilil éteres, y alil éteres.

5 El término "sililo" por sí mismo o como parte de otro sustituyente se refiere a un radical de fórmula  $-\text{SiR}^{30}\text{R}^{31}\text{R}^{31}$  donde cada uno de  $\text{R}^{30}$ ,  $\text{R}^{31}$ , y  $\text{R}^{31}$  se selecciona independientemente entre alquilo, alcoxilo, y fenilo, cada uno de los cuales puede estar sustituido, como se define en el presente documento.

El término "siloxi" por sí mismo o como parte de otro sustituyente se refiere a un radical de fórmula  $-\text{OSiR}^{30}\text{R}^{31}\text{R}^{31}$  donde cada uno de  $\text{R}^{30}$ ,  $\text{R}^{31}$ , y  $\text{R}^{31}$  se selecciona independientemente entre alquilo, alcoxilo, y fenilo, cada uno de los cuales puede estar sustituido, como se define en el presente documento.

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

El término "sulfonato" por sí mismo o como parte de otro sustituyente se refiere a un radical de azufre de fórmula  $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}^-$ .

30 El término "sulfonilo" por sí mismo o como parte de otro sustituyente se refiere a un radical de azufre de fórmula  $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{60}$  donde  $\text{R}^{60}$  se puede seleccionar entre hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, alcoxi, alcoxi sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, arilalquilo, arilalquilo sustituido, heteroarilalquilo, y heteroarilalquilo sustituido.

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

40 Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, las alusiones a grupos "lineales o ramificados" o "lineales, ramificados o cíclicos", tales como alquilo lineal o ramificado, o alquilo lineal, ramificado o cíclico, se entiende que incluyen en el presente documento: un grupo metileno o un grupo metilo; grupos que son lineales, tales como grupos alquilo  $\text{C}_2\text{-C}_{25}$  lineales; grupos que están apropiadamente ramificados, tales como grupos alquilo  $\text{C}_3\text{-C}_{25}$  ramificados; y grupos que son apropiadamente cíclicos, tales como cicloalquilo  $\text{C}_3\text{-C}_{25}$  (o alquilo cíclico  $\text{C}_3\text{-C}_{25}$ ).

45 Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, a menos que se indique otra cosa, las representaciones de izquierda a derecha de grupos de unión, tales como grupos de unión divalentes, son inclusive de otras orientaciones apropiadas, tales como orientaciones de derecha a izquierda. Con fines de ilustración no limitantes, la representación de izquierda a derecha del grupo de unión divalente  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ , es inclusive de la representación de derecha a izquierda del mismo,  $-\text{O}(\text{O})\text{C}-$ .

50 Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones anexas, los artículos "un", "uno", "una", "el" y "la" incluyen las referencias en plural a menos que se limite de forma expresa e inequívoca a una referencia.

55 A menos que se indique otra cosa, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, y otras propiedades o parámetros usados en la memoria descriptiva se ha de entender que están modificados en todos los casos con el término "aproximadamente". Por lo tanto, a menos que se indique otra cosa, se debería entender que los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones anexas son aproximaciones. Cuando menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al ámbito de las reivindicaciones, los parámetros numéricos se deberían leer a la luz del número de cifras significativas informadas y la aplicación de técnicas de redondeo convencionales.

En el presente documento, todos los intervalos numéricos incluyen todos los valores numéricos dentro del intervalo de valores numéricos indicado. Además, aunque los intervalos numéricos y parámetros que se exponen en el ámbito amplio de la divulgación son aproximaciones como se ha discutido anteriormente, los valores numéricos expuestos en la sección de Ejemplos se indican de forma tan precisa como es posible. Sin embargo, se debería entender que tales valores numéricos contienen inherentemente ciertos errores que resultan del equipo de medida y/o la técnica de medida. Con fines de ilustración no limitantes, un intervalo o proporción indicado de "1 a 10" se debería considerar que incluye todos y cada uno de los subintervalos entre (e inclusive) el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10; es decir, todos los subintervalos o subproporciones que comienzan con un valor mínimo de 1 o más y que terminan con un valor máximo de 10 o menos, tales como, pero no limitados a, de 1 a 6,1, de 3,5 a 7,8, y de 5,5 a 10.

Como se usa en el presente documento, la expresión "celda de cristal líquido" se refiere a una estructura que contiene un material de cristal líquido que es capaz de ordenarse. Las celdas de cristal líquido activas son celdas en las que el material de cristal líquido es capaz de cambiar entre los estados ordenado y desordenado o entre dos estados ordenados mediante la aplicación de una fuerza externa, tal como campos eléctricos o magnéticos. Las celdas de cristal líquido pasivas son celdas en las que el material de cristal líquido mantiene un estado ordenado. Un ejemplo limitante de un elemento o dispositivo de celda de cristal líquido activa es un dispositivo de visualización de cristal líquido.

La expresión "un revestimiento al menos parcial" significa una cantidad de revestimiento que cubre desde una parte a la superficie completa del sustrato. La expresión "un revestimiento al menos parcialmente curado" se refiere a un revestimiento en el que los componentes curables o reticulables están al menos parcialmente curados, reticulados y/o han reaccionado al menos parcialmente. En realizaciones alternativas no limitantes, el grado de los componentes capaces de reaccionar puede variar ampliamente, por ejemplo, de un 5 % a un 100 % de todos los posibles componentes curables, reticulables y/o capaces de reaccionar.

La expresión "un revestimiento o película al menos parcialmente resistente a la abrasión" se refiere a un revestimiento o película que demuestra un Índice de Resistencia a la Abrasión de Bayer de al menos 1,3 a 10,0 en el Procedimiento de Ensayo para Resistencia a la Abrasión de la Norma ASTM F-735 de Plásticos y Revestimientos Transparentes que usa el Procedimiento de Arena Oscilante. La expresión "un revestimiento al menos parcialmente antirreflectante" es un revestimiento que mejora al menos parcialmente la naturaleza antirreflectante de la superficie a la que se aplica aumentando el porcentaje de transmitancia en comparación con una superficie sin revestir. La mejora en el porcentaje de transmitancia puede variar de un 1 a un 9 por ciento más que la superficie sin tratar. En otras palabras, el porcentaje de transmitancia de la superficie tratada puede variar desde un porcentaje mayor que la superficie sin tratar hasta un 99,9.

A continuación se describirán diversas realizaciones no limitantes de la divulgación. Una realización no limitante proporciona un compuesto fotocromático térmicamente reversible que comprende un grupo prolongador L<sub>1</sub>, y opcionalmente L<sub>2</sub> y/o L<sub>3</sub>, también descritos posteriormente en el presente documento. Otra realización no limitante proporciona un compuesto fotocromático adaptado para tener al menos un primer estado y un segundo estado, en la que el compuesto fotocromático térmicamente reversible tiene una relación media de absorción mayor de 1,5 en al menos un estado según se determina de acuerdo con el PROCEDIMIENTO CELL, que se describe con detalle posteriormente. Además, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el compuesto fotocromático térmicamente reversible tiene una relación media de absorción mayor de 1,5 en un estado activado según se determina de acuerdo con el PROCEDIMIENTO CELL. Como se usa en el presente documento con respecto a los compuestos fotocromáticos, la expresión "estado activado" se refiere al compuesto fotocromático cuando se expone a suficiente radiación actínica para hacer que al menos una parte del compuesto fotocromático intercambie estados.

En general, el PROCEDIMIENTO CELL de medida de la relación media de absorción de un compuesto fotocromático implica obtener un espectro de absorción del compuesto fotocromático, en un estado activado o un estado sin activar, en cada una de las dos direcciones de polarización ortogonales mientras que el compuesto fotocromático se alinea al menos parcialmente en un medio de cristal líquido alineado que está contenido dentro de un montaje de celda. Más específicamente, el montaje de celda incluye dos sustratos de vidrio opuestos que están separados por 20 micrómetros +/- 1 micrómetro. Los sustratos se sellan a lo largo de los dos bordes opuestos para formar la celda. La superficie interior de cada sustrato de vidrio se reviste con un revestimiento de poliimida, cuya superficie se ha ordenado al menos parcialmente por frotamiento. La alineación del compuesto fotocromático se consigue introduciendo el compuesto fotocromático y un medio de cristal líquido en el montaje de celda y permitiendo que el medio de cristal líquido se alinee con la superficie de poliimida frotada. A causa de que el compuesto fotocromático está contenido dentro del medio de cristal líquido, la alineación del medio de cristal líquido hace que el compuesto fotocromático se alinee. Los expertos en la materia entenderán que la selección del medio de cristal líquido y la temperatura usada durante el ensayo puede afectar a la relación de absorción medida. Por lo tanto, como se expone con mayor detalle en los Ejemplos, para los fines del PROCEDIMIENTO CELL, se toman medidas de la relación de absorción a temperatura ambiente (23 °C +/- 0,3 °C o mejor) y el medio de cristal líquido es Licristal<sup>®</sup> E7 (que se informa que es una mezcla de compuestos de cristal líquido de cianobifenilo y cianoterfenilo).

Una vez se alinean el medio de cristal líquido y el compuesto fotocromático, el montaje de celda se coloca en un banco óptico (que se describe con mayor detalle en los Ejemplos). Para obtener la relación media de absorción en el

estado activado, la activación del compuesto fotocromico se consigue por exposición del compuesto fotocromico a radiación UV durante un tiempo suficiente para alcanzar un estado saturado o casi saturado (es decir, un estado en el que las propiedades de absorción del compuesto fotocromico no cambian sustancialmente en el intervalo de tiempo durante el que se realizan las medidas). Las medidas de absorción se toman durante un período de tiempo (por lo general de 10 a 300 segundos) a intervalos de 3 segundos para la luz que se polariza linealmente en un plano perpendicular al banco óptico (denominado plano o dirección de polarización de 0°) y la luz que se polariza linealmente en un plano que es paralelo al banco óptico (denominado plano o dirección de polarización de 90°) en la siguiente secuencia: 0°, 90°, 90°, 0° etc. La absorbancia de la luz linealmente polarizada por la celda se mide en cada intervalo de tiempo para todas las longitudes de onda ensayadas y se resta la absorbancia sin activar (es decir, la absorbancia de la celda con el material de cristal líquido y el compuesto fotocromico sin activar) en el mismo intervalo de longitudes de onda para obtener el espectro de absorción del compuesto fotocromico en cada uno de los planos de polarización de 0° y 90° para obtener un espectro de absorción de diferencia media en cada plano de polarización para el compuesto fotocromico en el estado saturado o casi saturado.

Por ejemplo, por referencia a la Figura 1, se muestra el espectro de absorción de diferencia media (indicado generalmente por 10) en un plano de polarización que se obtuvo para un compuesto fotocromico de acuerdo con una realización no limitante desvelada en el presente documento. El espectro de absorción media (indicado generalmente por 11) es el espectro de absorción de diferencia media obtenido para el mismo compuesto fotocromico en el plano de polarización ortogonal. En base al espectro de absorción de diferencia media del compuesto fotocromico, la relación media de absorción para el compuesto fotocromico se obtiene como sigue continuación. La relación de absorción del compuesto fotocromico en cada longitud de onda en un intervalo predeterminado de longitudes de onda correspondiente a  $\lambda_{\text{max-vis}} \pm 5$  nanómetros (indicado generalmente como 14 en la Figura 1), en el que  $\lambda_{\text{max-vis}}$  es la longitud de onda en la que el compuesto fotocromico tenía la mayor absorbancia media en cualquier plano, se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

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

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

La relación media de absorción ("AR") para el compuesto fotocromico se calcula a continuación promediando las relaciones de absorción individuales obtenidas para las longitudes de onda en el intervalo predeterminado de longitudes de onda (es decir,  $\lambda_{\text{max-vis}} \pm 5$  nanómetros) de acuerdo con la siguiente ecuación:

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

en la que, AR es la relación media de absorción para el compuesto fotocromico,  $AR_{\lambda_i}$  son las relaciones de absorción individuales (que se han determinado anteriormente en la Ec. 1) para cada longitud de onda en el intervalo predeterminado de longitudes de onda (es decir,  $\lambda_{\text{max-vis}} \pm 5$  nanómetros), y  $n_i$  es el número de relaciones de absorción individuales promediado.

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

Como se ha discutido anteriormente, realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento proporcionan un compuesto fotocromico térmicamente reversible que tiene una relación media de absorción mayor de 1,5 en al menos un estado según se determina de acuerdo con el PROCEDIMIENTO CELL y/o un compuesto fotocromico térmicamente reversible que se puede usar como un compuesto intermedio en la preparación de un compuesto fotocromico que tiene una relación de absorción mayor de 1,5. De ese modo, el compuesto fotocromico térmicamente reversible de acuerdo con esta realización no limitante puede presentar propiedades fotocromicas útiles y/o propiedades fotocromicas y dicroicas útiles. Es decir, el compuesto fotocromico térmicamente reversible puede ser un compuesto fotocromico y/o fotocromico-dicroico térmicamente reversible. Como se usa en el presente documento con respecto a los compuestos fotocromicos descritos en el presente documento, el término "fotocromico-dicroico" significa que presenta propiedades tanto fotocromicas como dicroicas en ciertas condiciones,

propiedades que son al menos detectables mediante instrumentación.

De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles pueden ser compuestos fotocromico-dicroicos térmicamente reversibles que tienen una relación media de absorción que varía de 4 a 20, de 3 a 30, o de 2,0 a 50 en al menos un estado según se determina de acuerdo con el PROCEDIMIENTO CELL. Los expertos en la materia entenderán que cuanto mayor sea la relación media de absorción del compuesto fotocromico mayor será la polarización lineal del compuesto fotocromico. Por lo tanto, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles pueden tener cualquier relación media de absorción requerida para conseguir un nivel deseado de polarización lineal.

Con algunas realizaciones de la presente invención, el anillo A se selecciona entre arilo sustituido. Con realizaciones adicionales, el anillo A se selecciona entre, además del grupo  $(R^1)_m$ , arilo sustituido. De acuerdo con algunas realizaciones, el anillo A se selecciona entre arilo, tal como un anillo aromático de 6 miembros (por ejemplo, un anillo de benceno). Por lo general, el anillo A, además del grupo  $(R^1)_m$ , se selecciona entre arilo de anillo condensado sin sustituir, y heteroarilo sin sustituir (o arilo, arilo de anillo condensado, y heteroarilo). Un ejemplo de grupos arilo entre los que se puede seleccionar el anillo A incluye, pero no se limita a, bifenilo. Algunos ejemplos de grupos arilo de anillo condensado entre los que se puede seleccionar el anillo A incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos aromáticos policíclicos, tales como naftilo y antraceno. Algunos ejemplos de grupos heteroarilo entre los que se puede seleccionar el anillo A incluyen, pero no se limitan a, furanilo, piranilo y piridinilo.

De acuerdo con algunas realizaciones,  $R^1$ , para cada m, se selecciona independientemente entre,  $L_2$ , formilo, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo, arilcarbonilo, ariloxicarbonilo, alquilo opcionalmente sustituido, éster de ácido borónico, halógeno, cicloalquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido y amino opcionalmente sustituido. Además,  $R^2$ , para cada n, se selecciona independientemente entre, formilo, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo, arilcarbonilo, ariloxicarbonilo, alquilo opcionalmente sustituido, éster de ácido borónico, halógeno, cicloalquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido y amino opcionalmente sustituido.

Los grupos  $R^3$  y  $R^4$  del compuesto representado por la Fórmula I, en algunas realizaciones, se pueden seleccionar cada uno independientemente entre hidrógeno, hidroxilo, y grupos quirales y aquirales seleccionados entre heteroalquilo opcionalmente sustituido, alquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido, halógeno, amino opcionalmente sustituido, carboxi, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo y aminocarbonilo. Alternativamente, uno de  $R^3$  y  $R^4$  es un enlace, uno de  $R^3$  y  $R^4$  es oxígeno, y  $R^3$  y  $R^4$  forman juntos oxo (=O). Además, alternativamente,  $R^3$  y  $R^4$  junto con cualquier átomo intermedio forman un grupo seleccionado entre cicloalquilo opcionalmente sustituido, y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido.

Los grupos B y B' se pueden seleccionar cada uno independientemente, con algunas realizaciones adicionales, entre  $L_3$ , hidrógeno, halógeno, grupos quirales o aquirales seleccionados entre alquilo opcionalmente sustituido, alqueno opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, y cicloalquilo opcionalmente sustituido, o B y B' tomados junto con cualquier átomo intermedio forman un grupo seleccionado entre cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido.

Los grupos  $L_1$ ,  $L_2$  y  $L_3$  de los compuestos de acuerdo con la presente invención, en algunas realizaciones, se pueden seleccionar cada uno independientemente entre el grupo prolongador quiral o aquiral representado por la Fórmula II, en la que  $Q_1$ ,  $Q_2$ , y  $Q_3$  son cada uno independientemente en cada aparición un grupo divalente seleccionado entre arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido, y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido. Cada sustituyente de estos grupos entre los que se pueden seleccionar independientemente  $Q_1$ ,  $Q_2$ , y  $Q_3$ , se puede seleccionar entre P, mesógenos de cristal líquido, halógeno, poli(alcoxi  $C_1$ - $C_{12}$ ), alcoxicarbonilo  $C_1$ - $C_{12}$ , alquilcarbonilo  $C_1$ - $C_{12}$ , perfluoroalcoxi  $C_1$ - $C_{12}$ , perfluoroalcoxicarbonilo  $C_1$ - $C_{12}$ , perfluoroalquilcarbonilo  $C_1$ - $C_{12}$ , acetilo  $C_1$ - $C_{18}$ , cicloalquilo  $C_3$ - $C_7$ , cicloalcoxi  $C_3$ - $C_7$ , alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  de cadena lineal, y alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  ramificado. El alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  de cadena lineal y el alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  ramificado pueden estar monosustituidos con un grupo seleccionado entre, halógeno, y alcoxi  $C_1$ - $C_{12}$ . Alternativamente, el alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  de cadena lineal y el alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  ramificado están polisustituidos con al menos dos grupos seleccionados independientemente entre halógeno.

Los subíndices c, d, e, y f de la Fórmula II se pueden seleccionar cada uno independientemente, y más particularmente, entre un número entero elegido entre 1 y 10. Los grupos  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$ , y  $S_5$  de la Fórmula II pueden ser cada uno independientemente, y más particularmente, en cada aparición una unidad espaciadora elegida entre las siguientes categorías (1), (2) y (3). Las unidades espaciadoras de la categoría (1) incluyen, alqueno sustituido o sin sustituir, haloalqueno sustituido o sin sustituir,  $-Si(CH_2)_g-$  y  $-(Si[(CH_3)_2]O)_h-$ , en las que g en cada aparición se elige independientemente entre un número entero de 1 a 10; h en cada aparición se elige independientemente entre un número entero de 1 a 8; y dichos sustituyentes para el alqueno y el haloalqueno se seleccionan independientemente entre alquilo  $C_1$ - $C_{12}$ , cicloalquilo  $C_3$ - $C_7$  y fenilo. Las unidades espaciadoras de la categoría (2)

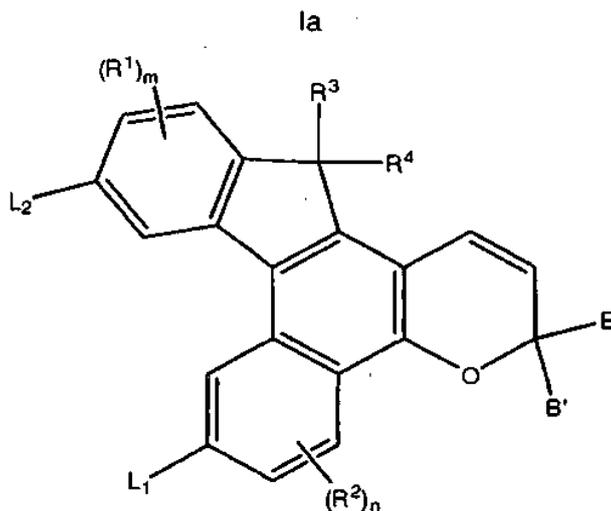
- incluyen, -N(Z)-, -C(Z)=C(Z)-, y un enlace sencillo, en las que Z en cada aparición se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> y fenilo. Las unidades espaciadoras de la categoría (3) incluyen, -O-, -C(=O)-, -C≡C-, -N=N-, -S- y -S(=O)-. Con respecto a las unidades espaciadoras entre las que se pueden elegir más particularmente S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>, y S<sub>5</sub>, existe la condición de que cuando dos unidades espaciadoras que comprenden heteroátomos se unen conjuntamente, las unidades espaciadoras se unen de modo que los heteroátomos de la primera unidad espaciadora no estén unidos directamente a los heteroátomos de la segunda unidad espaciadora. Con respecto a las unidades espaciadoras entre las que se pueden elegir más particularmente S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>, y S<sub>5</sub>, existe la condición adicional de que cuando S<sub>1</sub> se une a la Fórmula I y S<sub>5</sub> se une a P, S<sub>1</sub> y S<sub>5</sub> se unen cada una de modo que dos heteroátomos no estén unidos directamente entre sí.
- 10 El grupo P de la Fórmula II se puede seleccionar más particularmente con algunas realizaciones en cada aparición entre hidroxilo, amino, alquenoilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, alquenoilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, sililo, siloxi, (tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi, isocianato, acrililoilo, metacrililoilo, epoxi, ácido carboxílico, éster carboxílico, alquiloicarbonyloxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, halocarbonylo, hidrógeno, arilo, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, etileno, acrililoilo, acrililoiloxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, metacrililoilo, metacrililoiloxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, oxetanilo, glicidilo, vinil éter, derivados de siloxano, derivados de ácido cinámico sin sustituir, derivados de ácido cinámico que están sustituidos con al menos uno de metilo, metoxi, ciano y halógeno, y grupos monovalentes o divalentes quirales o no quirales sustituidos o sin sustituir elegidos entre radicales esteroides, en los que cada sustituyente se elige independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, amino, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, o fluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, o P es una estructura que tiene de 2 a 4 grupos reactivos.
- 20 Con otras realizaciones adicionales de la invención, R<sup>1</sup>, para cada m, se puede seleccionar independientemente y más particularmente entre, L<sub>2</sub>, alquilcarbonylo, alcoxycarbonylo, aminocarbonylo, alquilo opcionalmente sustituido, éster de ácido borónico, halógeno, cicloalquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido y amino opcionalmente sustituido. Además, R<sup>2</sup>, para cada n, se puede seleccionar independientemente y más particularmente entre, alquilcarbonylo, alcoxycarbonylo, aminocarbonylo, alquilo opcionalmente sustituido, éster de ácido borónico, halógeno, cicloalquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido y amino opcionalmente sustituido.
- 30 Con tales otras realizaciones adicionales de la invención, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se pueden seleccionar cada uno independientemente y más particularmente entre, hidrógeno, hidroxilo, y grupos quirales seleccionados entre heteroalquilo opcionalmente sustituido, alquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido, halógeno, carboxilo, alquilcarbonylo, alcoxycarbonylo y aminocarbonylo. Alternativamente, uno de R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> es un enlace, uno de R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> es oxígeno, y R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> forman juntos oxo (=O). Además, alternativamente, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> junto con cualquier átomo intermedio forman cicloalquilo opcionalmente sustituido.
- 35 Los grupos B y B' de los compuestos de la presente invención se pueden seleccionar cada uno independientemente y más particularmente entre L<sub>3</sub>, hidrógeno, grupos quirales seleccionados entre alquilo opcionalmente sustituido, alquenoilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, y cicloalquilo opcionalmente sustituido, o en la que B y B' se toman junto con cualquier átomo intermedio para formar un grupo seleccionado entre cicloalquilo opcionalmente sustituido.
- 40 Los grupos L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> y L<sub>3</sub> de los compuestos de acuerdo con la presente invención, en algunas realizaciones adicionales, se pueden seleccionar cada uno independientemente entre el grupo prolongador quiral o aquiral representado por la Fórmula II, en la que Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, y Q<sub>3</sub> son cada uno independientemente y más particularmente en cada aparición un grupo divalente seleccionado entre arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido, y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido. Cada sustituyente de los grupos Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, y Q<sub>3</sub> se puede seleccionar independientemente entre, P, alcoxycarbonylo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, perfluoroalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de cadena lineal, y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ramificado. El alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de cadena lineal y el alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ramificado están monosustituidos con un grupo seleccionado entre halógeno y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>. Alternativamente, el alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de cadena lineal y el alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ramificado están polisustituidos con al menos dos grupos seleccionados independientemente entre halógeno.
- 50 Los subíndices c, d, e, y f de la Fórmula II se pueden seleccionar cada uno independientemente entre un número entero elegido entre 1 y 10. Los grupos S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>, y S<sub>5</sub> de la Fórmula II pueden ser cada uno independientemente, y más particularmente, en cada aparición, una unidad espaciadora elegida entre las siguientes categorías (1), (2) y (3). Las unidades espaciadoras de la categoría (1) incluyen, alquenoilo sustituido o sin sustituir. Las unidades espaciadoras de la categoría (2) incluyen, -N(Z)-, -C(Z)=C(Z)-, y un enlace sencillo, en las que Z en cada aparición se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. Las unidades espaciadoras de la categoría (2) incluyen, -O-, -C(=O)-, -C=C-, -N=N-, -S-. Con respecto a las unidades espaciadoras entre las que se pueden elegir más particularmente S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>, y S<sub>5</sub>, existe la condición de que cuando dos unidades espaciadoras que comprenden heteroátomos se unen conjuntamente, las unidades espaciadoras se unen de modo que los heteroátomos de la primera unidad espaciadora no estén unidos directamente a los heteroátomos de la segunda unidad espaciadora. Con respecto a las unidades espaciadoras entre las que se pueden elegir más particularmente S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>, y S<sub>5</sub>, existe la condición adicional de que cuando S<sub>1</sub> se une a la Fórmula I y S<sub>5</sub> se une a P, S<sub>1</sub> y S<sub>5</sub> se unen cada uno de modo que dos heteroátomos no estén unidos directamente entre sí.

El grupo P de la Fórmula II se puede seleccionar más particularmente con algunas realizaciones en cada aparición entre hidroxilo, amino, alqueno  $C_2-C_6$ , alqueno  $C_2-C_6$ , siloxi, (tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi, isocianato, acrililoxi, metacrililoxi, epoxi, ácido carboxílico, éster carboxílico, alquiloxycarbonilo  $C_1-C_6$ , hidrógeno, arilo, hidroxialquilo  $C_1-C_6$ , alquilo  $C_1-C_6$ , etileno, acrililo, acrililoalquilo  $C_1-C_{12}$ , oxetanilo, glicidilo, vinil éter, derivados de siloxano, y grupos monovalentes o divalentes quirales o no quirales sustituidos o sin sustituir elegidos entre radicales esteroides. Cada sustituyente, de los grupos entre los que se puede seleccionar P, se eligen independientemente entre alquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , amino, cicloalquilo  $C_3-C_7$ .

Con algunas realizaciones de la presente invención,  $R^1$  no se selecciona entre  $L_2$ , y cada uno de B y B' no se seleccionan entre  $L_3$ . Como tal, con algunas realizaciones, el único grupo prolongador en el compuesto de la presente invención es  $L_1$ .

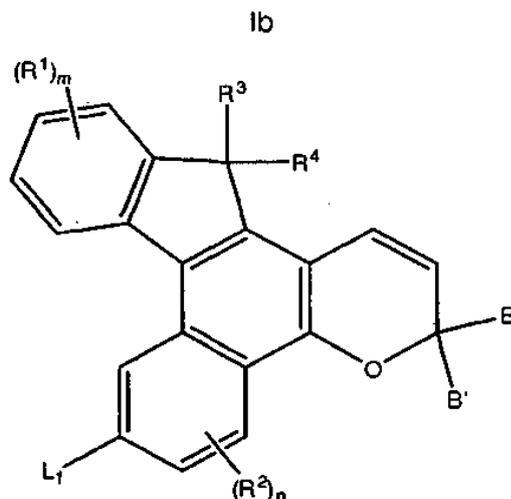
El grupo  $R^1$  de los compuestos de la presente invención, por ejemplo como se representa mediante la Fórmula I, se puede seleccionar independientemente para cada m, entre, metilo, etilo, bromo, cloro, flúor, metoxi, etoxi y  $CF_3$ . Además,  $R^2$ , para cada n, se selecciona independientemente entre, metilo, etilo, bromo, cloro, flúor, metoxi, etoxi y  $CF_3$ . Los grupos  $R^3$  y  $R^4$  se pueden seleccionar cada uno independientemente entre metilo, etilo, propilo y butilo. Los grupos B y B' se pueden seleccionar cada uno independientemente entre fenilo sustituido con uno o más grupos seleccionados independientemente entre arilo, heteroarilo, heterocicloalquilo, alquilo, alqueno, alquinilo, alcoxi, halógeno, amino, alquilcarbonilo, carboxi, y alcocarbonilo. Los grupos  $L_1$ ,  $L_2$  y  $L_3$  se pueden seleccionar más particularmente entre el grupo prolongador quiral o aquiral representado por la Fórmula II, en el que: (i)  $Q_1$ , es arilo sin sustituir,  $Q_2$  en cada aparición se eligen cada uno independientemente entre arilo opcionalmente sustituido, y  $Q_3$  es cicloalquilo opcionalmente sustituido; (ii) e en cada aparición es 1, f es 1,  $S_3$  en cada aparición es un enlace sencillo,  $S_4$  es un enlace sencillo, y  $S_5$  es  $-(CH_2)_g-$ , en la que g es de 1 a 20; (iii) P es hidrógeno; y (iv) e' es 1 o 2, y f es 1.

Los compuestos de la presente invención se pueden representar, en algunas realizaciones, mediante la siguiente Fórmula Ia,

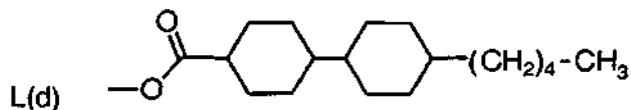
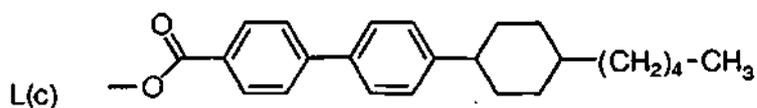
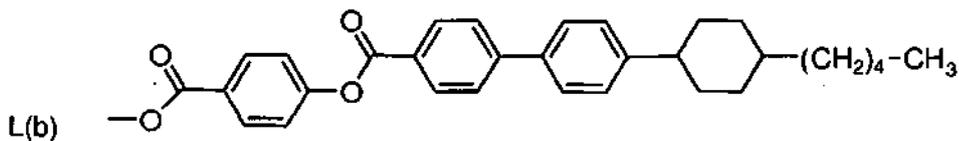


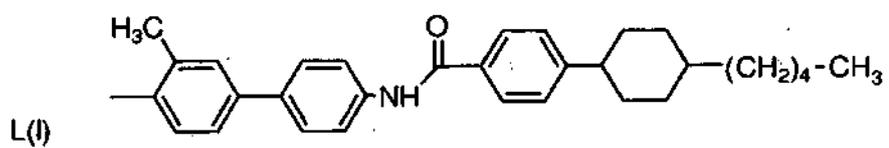
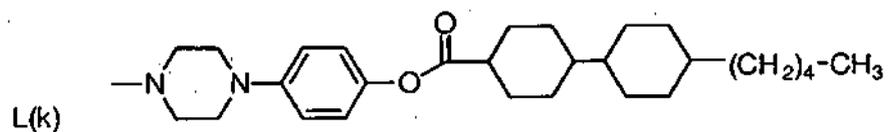
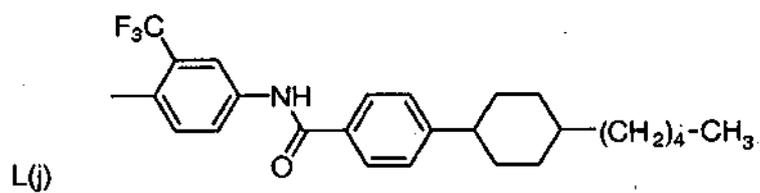
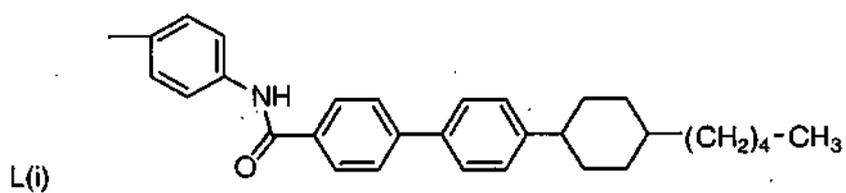
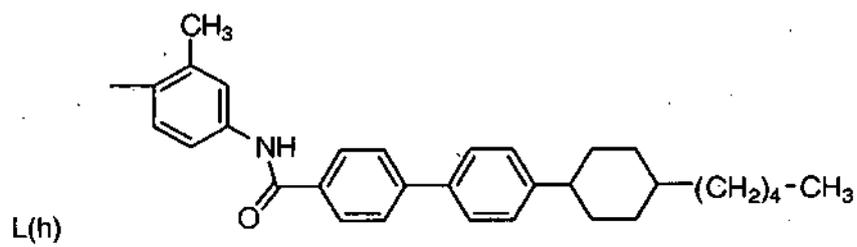
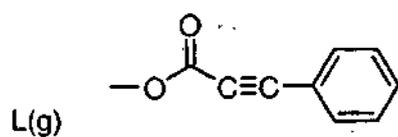
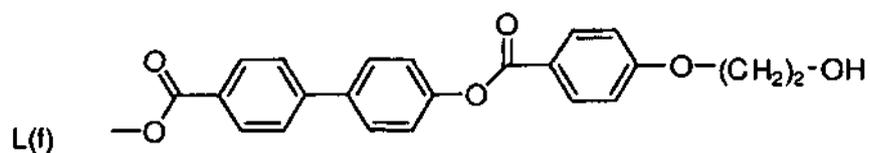
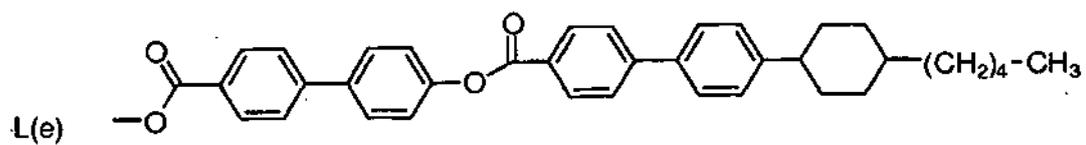
Los grupos y subíndices del compuesto representado por la Fórmula Ia son cada uno independientemente como se han descrito previamente en el presente documento con respecto a la Fórmula I. El subíndice m de la Fórmula Ia es más particularmente de 0 a 3 (por ejemplo, 0, 1, 2 o 3). Con algunas realizaciones,  $R^1$  de la Fórmula Ia, no se selecciona entre  $L_2$ . Por ejemplo, cada  $R^1$  del compuesto representado por la Fórmula Ia, se puede seleccionar independientemente para cada m, entre formilo, alquilcarbonilo, alcocarbonilo, aminocarbonilo, arilcarbonilo, ariloxycarbonilo, aminocarbonilo, alcocarbonilamino, ariloxycarbonilamino, ácido borónico, ésteres de ácido borónico, cicloalcoxycarbonilamino, heterocicloalquiloalcoxycarbonilamino, heteroariloxycarbonilamino, alquilo opcionalmente sustituido, alqueno opcionalmente sustituido, alquinilo opcionalmente sustituido, halógeno, cicloalquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, y amino opcionalmente sustituido.

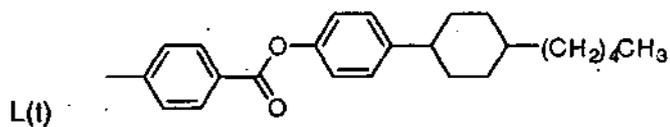
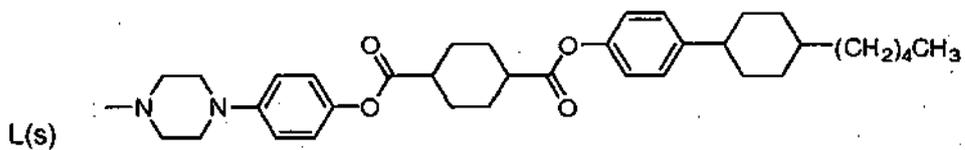
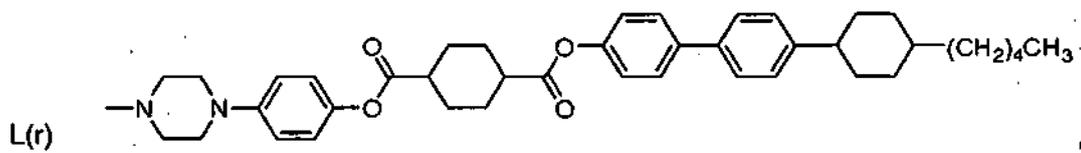
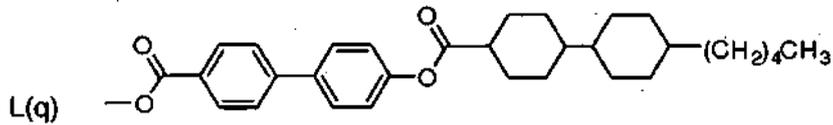
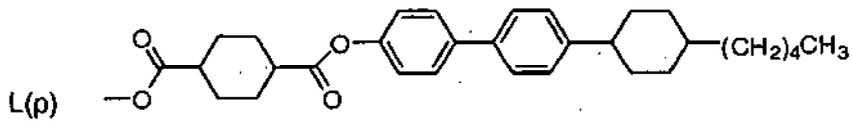
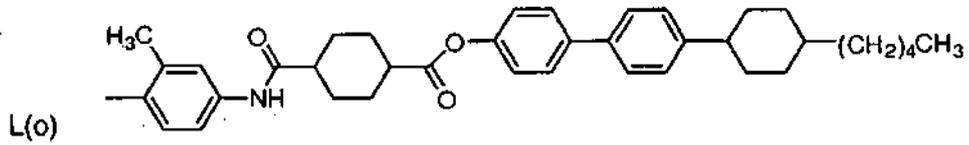
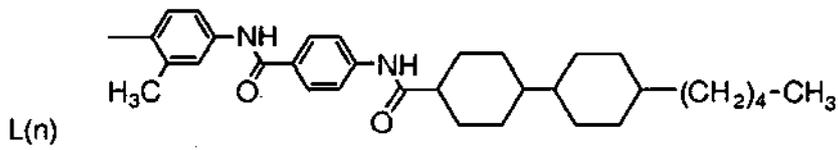
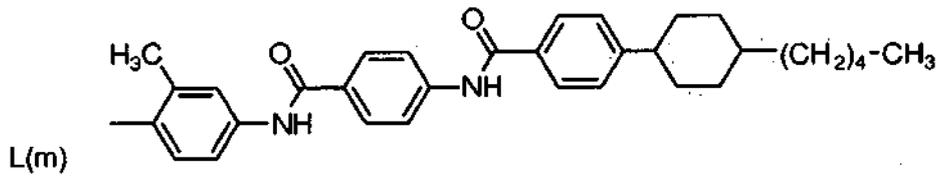
Los compuestos de la presente invención se pueden representar, con algunas realizaciones adicionales, mediante la siguiente Fórmula Ib,

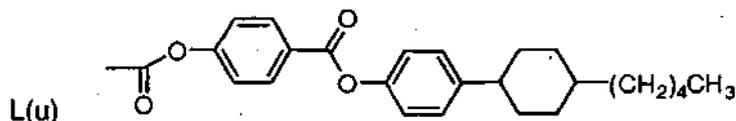


- Los grupos y subíndices del compuesto representado por la Fórmula 1b son cada uno independientemente como se han descrito previamente en el presente documento con respecto a la Fórmula I. El subíndice m de la Fórmula 1b es más particularmente de 0 a 3 (por ejemplo, 0, 1, 2 o 3). Con algunas realizaciones, R<sup>1</sup> de la Fórmula 1b, no se selecciona entre L<sub>2</sub>, y cada uno de B y B' no se selecciona entre L<sub>3</sub>, en cuyo caso L<sub>1</sub> es el único grupo prolongador presente en el compuesto de la presente invención representado por la Fórmula 1b. Por ejemplo, R<sup>1</sup> de la Fórmula 1b se puede seleccionar, independientemente para cada m, entre formilo, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo, arilcarbonilo, ariloxicarbonilo, aminocarbonilo, alcoxycarbonilamino, ariloxycarbonilamino, ácido borónico, ésteres de ácido borónico, cicloalcoxycarbonilamino, heterocicloalquilocarbonilamino, heteroariloxycarbonilamino, alquilo opcionalmente sustituido, alqueno opcionalmente sustituido, alquilo opcionalmente sustituido, halógeno, cicloalquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, y amino opcionalmente sustituido. Además, B y B' de la Fórmula 1b se pueden seleccionar cada uno independientemente entre hidrógeno, halógeno, y grupos quirales o aquirales seleccionados entre metaloceno, alquilo opcionalmente sustituido, alqueno opcionalmente sustituido, alquilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, y cicloalquilo opcionalmente sustituido, o en la que B y B' se toman junto con cualquier átomo intermedio para formar un grupo seleccionado entre cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido.
- Con algunas realizaciones, L<sub>2</sub> y L<sub>3</sub> se seleccionan cada uno independientemente, entre los grupos prolongadores representados por las siguientes Fórmulas L(a) a L(u).



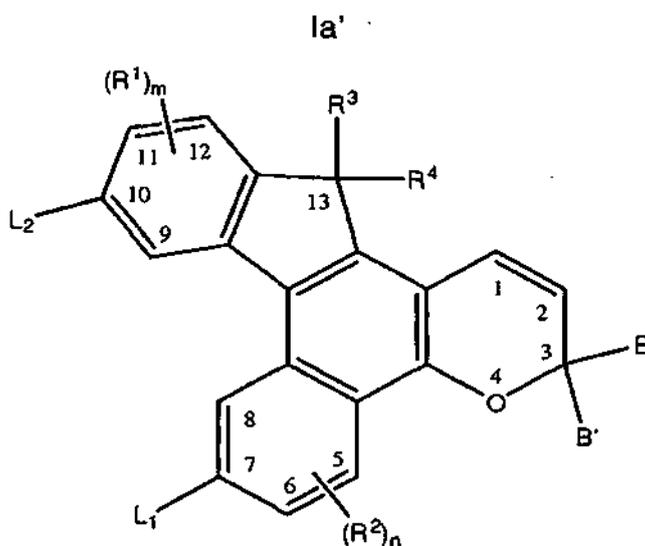






De acuerdo con realizaciones adicionales de la presente invención,  $L_1$  del compuesto representado por la Fórmula Ib se puede seleccionar entre grupos prolongadores representados por las Fórmulas L(b) a L(u). De acuerdo con realizaciones en las que  $L_1$  de la Fórmula Ib se selecciona entre grupos prolongadores representados por las Fórmulas L(b) a L(u):  $R^1$ , para cada m, se puede seleccionar independientemente entre metilo, etilo, bromo, cloro, flúor, metoxi, etoxi y  $CF_3$ ;  $R^2$ , para cada n, se puede seleccionar independientemente entre metilo, etilo, bromo, cloro, flúor, metoxi, etoxi y  $CF_3$ ; los grupos  $R^3$  y  $R^4$  se pueden seleccionar cada uno independientemente entre metilo, etilo, propilo y butilo; y los grupos B y B' se pueden seleccionar cada uno independientemente entre fenilo sustituido con uno o más grupos seleccionados independientemente entre arilo, heteroarilo, heterocicloalquilo, alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi, halógeno, amino, alquilcarbonilo, carboxi, y alcocarbonilo.

Los compuestos de la presente invención en los que el anillo A es un anillo de benceno, tales como los representados por las Fórmulas Ia y Ib, se pueden describir además con respecto a las diversas posiciones, o posiciones del anillo, del compuesto a las que se pueden unir grupos, tales como  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , B y B'. Con fines de demostración no limitantes, las posiciones del anillo del compuesto representado por la Fórmula Ia se pueden numerar como se ilustra en la siguiente Fórmula Ia'.



Los grupos de la Fórmula Ia' son cada uno independientemente como se han descrito previamente en el presente documento. Por referencia a la Figura Ia',  $L_1$  se une a la posición 7,  $L_2$  se une a la posición 10,  $R^3$  y  $R^4$  se unen cada uno a la posición 13, y B y B' se unen cada uno a la posición 3 del compuesto. Por referencia adicional a la Figura 1a',  $R^1$  se puede unir a las posiciones 9, 11 y/o 12, cuando m es mayor que cero, y  $R^2$  se puede unir a las posiciones 5, 6 y/o 8, cuando n es mayor que cero. Por referencia a la Figura 1b, en la que son aplicables de forma equivalente las mismas posiciones de numeración del anillo de la Figura 1a',  $R^1$  se puede unir a las posiciones 9, 10, 11 y/o 12 cuando m es mayor de cero.

Los compuestos de la presente invención se pueden usar solos, en forma de mezclas, o en combinación con otros compuestos, composiciones, y/o materiales.

Los compuestos de la presente invención se pueden preparar de acuerdo con procedimientos reconocidos en la técnica. Con fines de ilustración no limitantes, los compuestos de la presente invención se pueden preparar de acuerdo con los procedimientos que se describen por referencia a los esquemas, ejemplos y referencias citadas que se describen posteriormente con mayor detalle.

En todos los esquemas y ejemplos descritos adicionalmente en el presente documento, las siguientes abreviaturas tienen los siguientes significados. Si una abreviatura no se define, tiene su significado generalmente aceptado y reconocido en la técnica.

BINAP = 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo  
 Bi(OTf)<sub>3</sub> = triflato de bismuto  
 Cul = yoduro de cobre

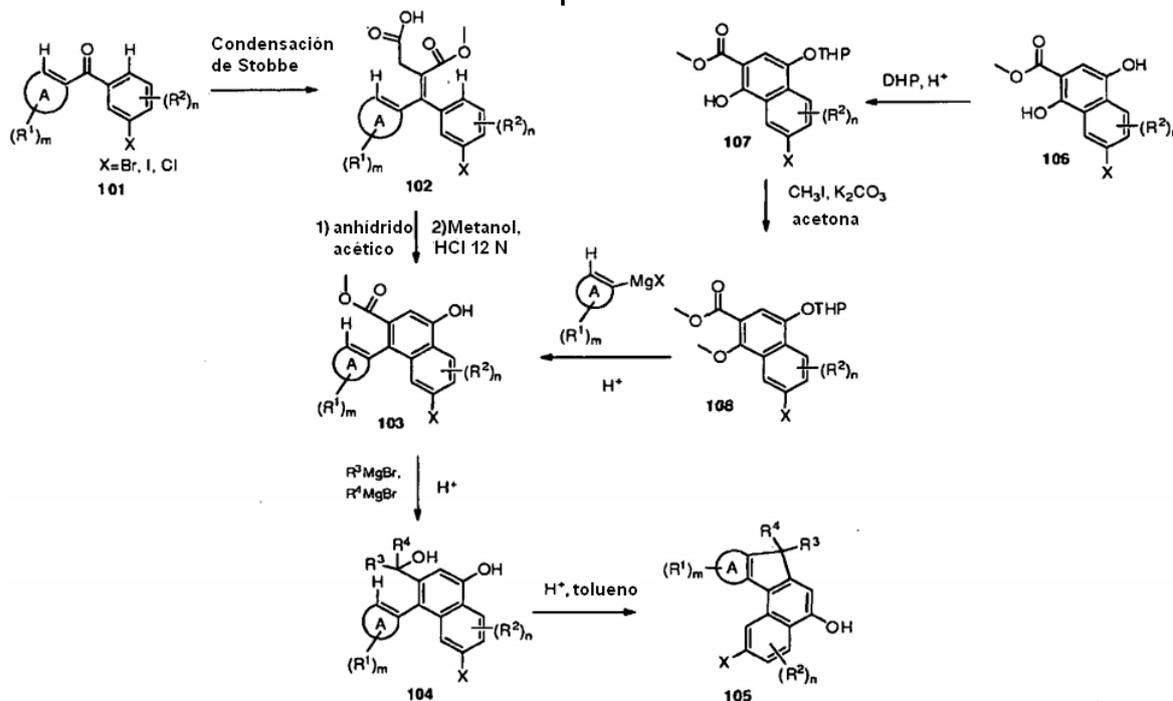
	DHP	= 3,4-dihidro-2H-pirano
	DCC	= dicitclohexilcarbodiimida
	DCM	= diclorometano
	DBSA	= ácido dodecilbencenosulfónico
5	DIBAL	= hidruro de diisobutilaluminio
	DMAP	= 4-dimetilaminopiridina
	DME	= dimetil éter
	DMF	= N,N-dimetilformamida
	DMSO	= dimetilsulfóxido
10	Dppf	= 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno
	EtMgBr	= bromuro de etil magnesio
	Et <sub>2</sub> O	= éter dietílico
	g	= gramo
	h	= hora
15	HPLC	= cromatografía líquida de alto rendimiento
	(iPr) <sub>2</sub> NH	= diisopropil amina
	HOAc	= ácido acético
	LDA	= diisopropilamida de litio
	KMnO <sub>4</sub>	= permanganato potásico
20	M	= molar (molaridad)
	mCPBA	= ácido meta-cloroperoxibenzoico
	MeLi	= metil litio
	mg	= miligramo
	min	= minutos
25	ml	= mililitro
	mmol	= milimoles
	mM	= milimolar
	NatOBu	= <i>tert</i> -butóxido sódico
	N	= normal (normalidad)
30	ng	= nanogramo
	nm	= nanómetro
	nM	= nanomolar
	NMP	= N-metil pirrolidona
	RMN	= resonancia magnética nuclear
35	Pd(OAc) <sub>2</sub>	= acetato de paladio
	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	= tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0)
	PPh <sub>3</sub>	= trifenil fosfina
	PPTS	= <i>p</i> -toluenosulfonato de piridina
	pTSA	= ácido p-toluenosulfónico
40	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	= cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II)
	PBS	= solución salina tamponada con fosfato
	TBAF	= fluoruro de tetra-n-butilamonio
	THF	= tetrahidrofurano
	TLC	= cromatografía en capa fina
45	t-BuOH	= t-butanol
	(Tf) <sub>2</sub> O	= anhídrido del ácido trifluorometanosulfónico
	μl	= microlitro
	μM	= micromolar
	Zn(OAc) <sub>2</sub>	= acetato de cinc
50	Zn(CN) <sub>2</sub>	= cianuro de cinc

Como se discute en los esquemas indicados adicionalmente a continuación, el compuesto **105** representa un compuesto intermedio que sirve como base para preparar las realizaciones de los colorantes dicróicos fotocromicos descritos en el presente documento. Por ejemplo, se puede preparar como se muestra en el Esquema **1**, **2**, **3**, **4** y **5**. Una vez preparado, la funcionalidad hidroxil del compuesto **105** se puede usar para la formación de pirano como se describe por referencia al Esquema **6**. El halógeno de **105** se puede convertir en un grupo prolongador mediante una Reacción de Suzuki o se puede convertir en otro grupo funcional **Q** como se ilustra por referencia al Esquema **6**. La química que se usa para la conversión de grupos funcionales se demuestra por referencia a los Esquemas **7**, **8** y **9**. El grupo funcional **Q** puede ser un grupo prolongador o se puede convertir en un grupo prolongador.

Con los esquemas que se describen en el presente documento, X se puede seleccionar entre halógeno, por ejemplo, F, Br, Cl y I. Cada m y n es un número entero elegido entre 0 y el número total de posiciones disponibles. Del Esquema **1** al Esquema **9**, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en cada aparición, se pueden seleccionar cada uno independientemente entre hidrógeno, halógeno y grupos quirales o aquirales opcionalmente sustituidos seleccionados entre alquilo, perfluoroalquilo, alquenoilo, alquinoilo, cicloalquilo, arilo, heteroarilo, alcoxi, perfluoroalcoxi, heteroalquilo, heterocicloalquilo, alquiltiol, ariltiol, amino aminocarbonilo, ariloxicarbonilo, alquiloxicarbonilo, aminocarboniloxi,

alcoxicarbonilamino, ariloxycarbonilamino, cicloalcoxicarbonilamino, heterocicloalquilocarbonilamino y heteroariloxycarbonilamino.

## Esquema 1



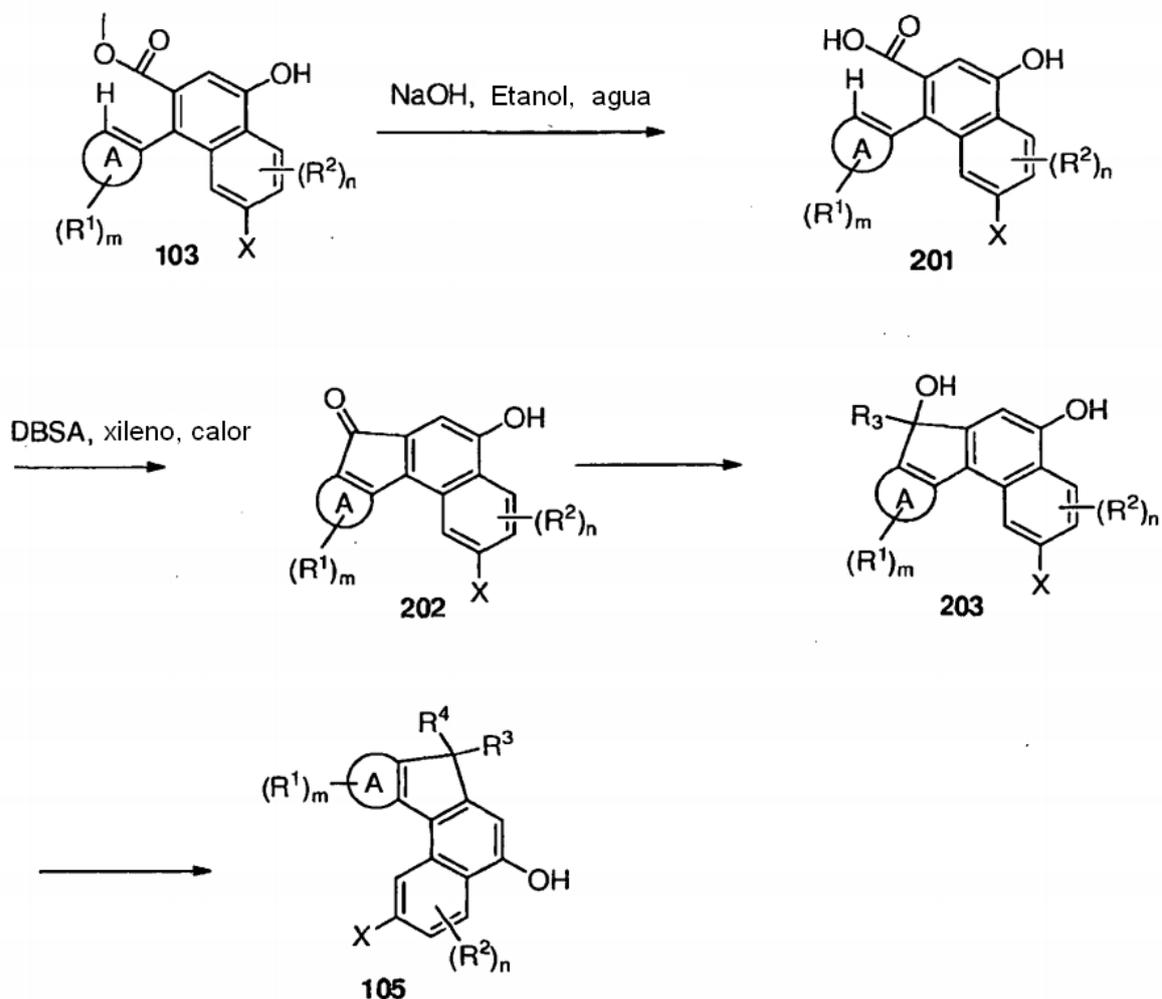
5 El Esquema 1 demuestra un procedimiento mediante el que se puede preparar el compuesto **105**. Los grupos R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> del Esquema 1 se pueden seleccionar entre grupos quirales o aquirales opcionalmente sustituidos tales como heteroalquilo, alquilo, perfluoroalquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo, y heterocicloalquilo.

10 La aril cetona **101** se puede adquirir comercialmente o preparar mediante procedimientos de Friedel-Crafts o procedimientos de Grignard o Cuprato conocidos en la técnica. Por ejemplo, véase la publicación Friedel-Crafts and Related Reactions, George A. Olah, Interscience Publishers, 1964, Vol. 3, capítulo XXXI (Aromatic Ketone Synthesis); "Regioselective Friedel-Crafts Acylation of 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline and Related Nitrogen Heterocycles: Effect on NH Protective Groups and Ring Size" de Ishihara, Yugi y col., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, páginas 3401 a 3406, 1992; "Addition of Grignard Reagents to Aryl Acid Chlorides: An efficient synthesis of aryl ketones" de Wang, Xiao-jun y col., Organic Letters, Vol. 7, n.º 25, 5593-5595, 2005, y las referencias citadas en los mismos. La reacción de Stobbe de la aril cetona **101** con succinato de dimetilo en presencia de t-butoxido potásico proporciona el producto condensado del compuesto **102**, que experimenta una reacción de cierre de anillo en anhídrido acético seguida de metanolisis para formar el producto del compuesto **103**.

15 El compuesto **103** también se puede preparar mediante una reacción de sustitución nucleofílica aromática mediada por éster partiendo del compuesto **106** mediante procedimientos conocidos por los expertos en la materia, por ejemplo, como se describe adicionalmente en Synthesis, enero de 1995, páginas 41-43; The Journal of Chemistry Society Perkin Transaction 1, 1995, páginas 235-241 y el documento de Patente de Estados Unidos n.º 7.557.208 B2.

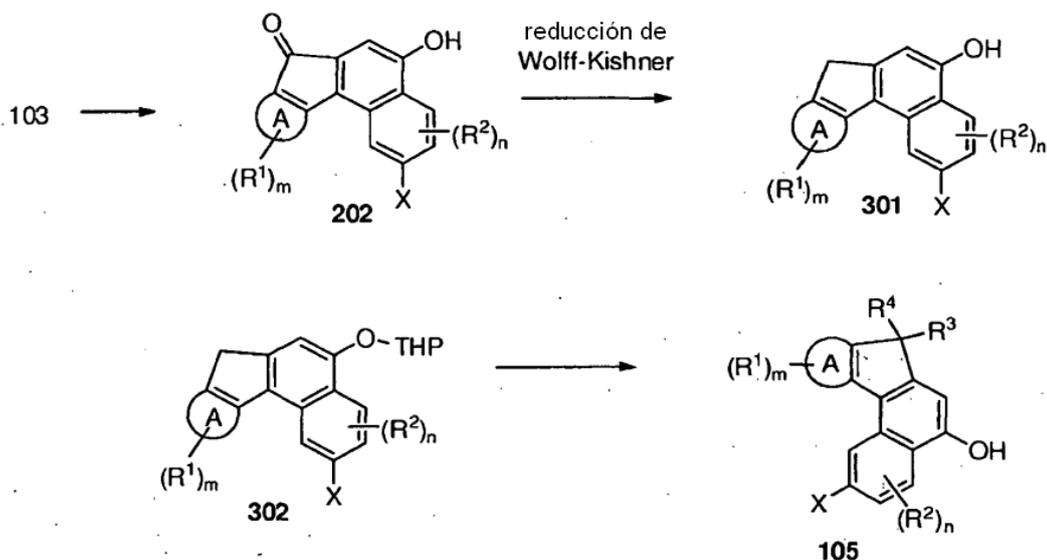
20 Una vez preparado, el compuesto **103** se puede convertir adicionalmente en el producto condensado con indeno del compuesto **105** con diversas sustituciones en el carbono puente a través de diversas reacciones de múltiples etapas que se pueden encontrar en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.645.767; 5.869.658; 5.698.141; 5.723.072; 5.961.892; 6.113.814; 5.955.520; 6.555.028; 6.296.785; 6.555.028; 6.683.709; 6.660.727; 6.736.998; 7.008.568; 7.166.357; 7.262.295; 7.320.826 y 7.557.208. Lo que se muestra en el Esquema 1 ilustra que el compuesto **103** reacciona con un reactivo de Grignard seguido de una reacción de cierre de anillo para proporcionar el compuesto **105**.

## Esquema 2



El Esquema 2 ilustra una segunda forma de convertir el compuesto **103** en el compuesto **105**. Después de hidrólisis del compuesto **103** seguida de una reacción de cierre de anillo, se obtuvo el compuesto **202**. El carbonilo del compuesto **202** puede reaccionar con un nucleófilo, como un reactivo de Grignard, un reactivo de organolitio, o perfluoroalquilo trimetilsilano para formar el compuesto **203**. El grupo  $\text{R}^3$  se puede seleccionar entre grupos quirales o aquirales opcionalmente sustituidos tales como heteroalquilo, alquilo, perfluoroalquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo y heterocicloalquilo. El grupo hidroxilo del compuesto **203** se puede convertir fácilmente en  $\text{R}^4$ , que se puede seleccionar entre halógeno y grupos quirales o aquirales opcionalmente sustituidos tales como alcoxi, silanoxi, heteroariloxi y ariloxi.

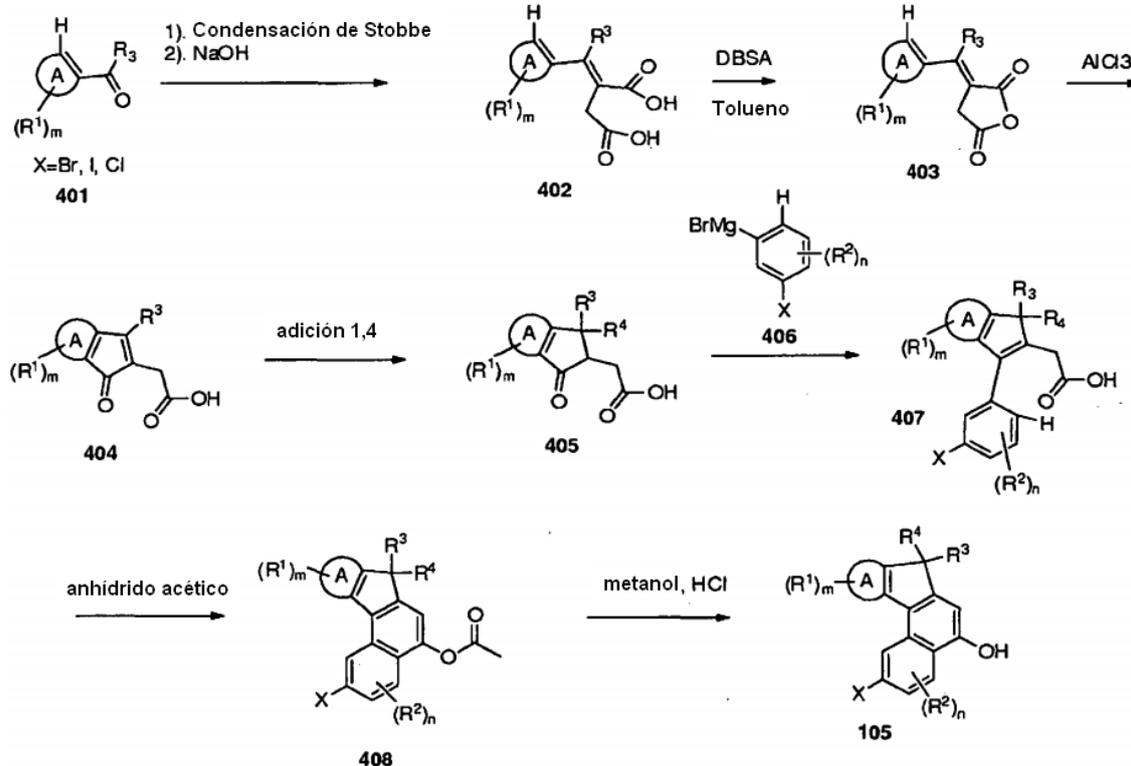
## Esquema 3



El Esquema 3 ilustra una tercera forma de convertir el compuesto **103** en el compuesto **105**. El compuesto **202** del Esquema 2 se puede reducir a **301** usando una reducción de Wolff-Kishner o su versión modificada. Se pueden encontrar algunos ejemplos en "Practical procedures for the preparation of N-tert-butyltrimethylsilylhydrozones and their use in modified Wolff-Kishner reductions and in the synthesis of vinyl halides and gem-dihalides" de Furrow, M.E., y col., J Am Chem Soc: 126(17): 5436-45, 5 de mayo de 2004, y las referencias en el mismo. Después de la protección de hidroxilo, el compuesto **302** tiene un carbono geminal muy nucleófilo una vez desprotonado mediante una base tal como LDA o reactivo de metilo de Grignard. Los expertos en la materia, pueden convertir el compuesto desprotonado **302** en **R<sup>3</sup>** y **R<sup>4</sup>** por reacción con electrófilos tales como haluros de alquilo, dióxido de carbono, cloruros de ácido, nitrilos y derivados de cloroformiato. Como resultado, el compuesto **105** se puede preparar con **R<sub>1</sub>** y **R<sub>2</sub>** seleccionados entre hidrógeno, grupos quirales o aquirales opcionalmente sustituidos seleccionados entre heteroalquilo, alquilo, cicloalquilo, carboxi, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo, arilcarbonilo, ariloxicarbonilo, o **R<sup>3</sup>** y **R<sup>4</sup>** se pueden tomar junto con cualquier átomo intermedio para formar un grupo seleccionado entre oxo, cicloalquilo opcionalmente sustituido, y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido.

Los Esquemas 4 y 5 representan resúmenes de dos nuevos procedimientos de preparación del compuesto **105**, que no se cree que se hayan descrito anteriormente.

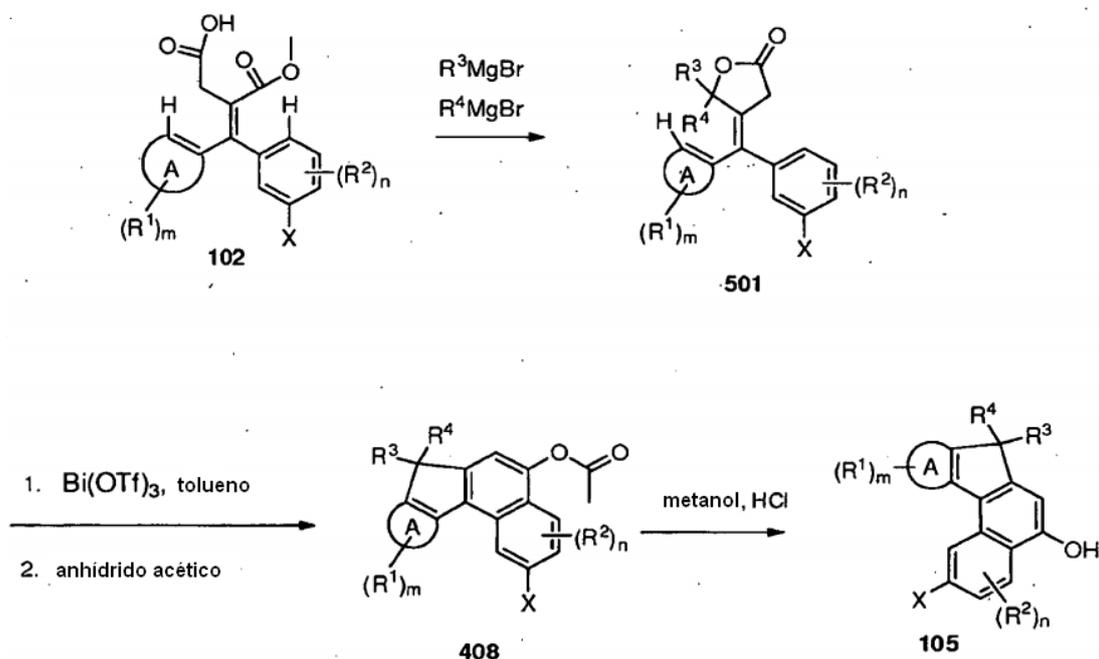
## Esquema 4



El Esquema 4 parte de la aril cetona **401**. R<sup>3</sup> se puede seleccionar entre hidrógeno, grupos quirales o aquirales opcionalmente sustituidos tales como heteroalquilo, alquilo, perfluoroalquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo y heterocicloalquilo.

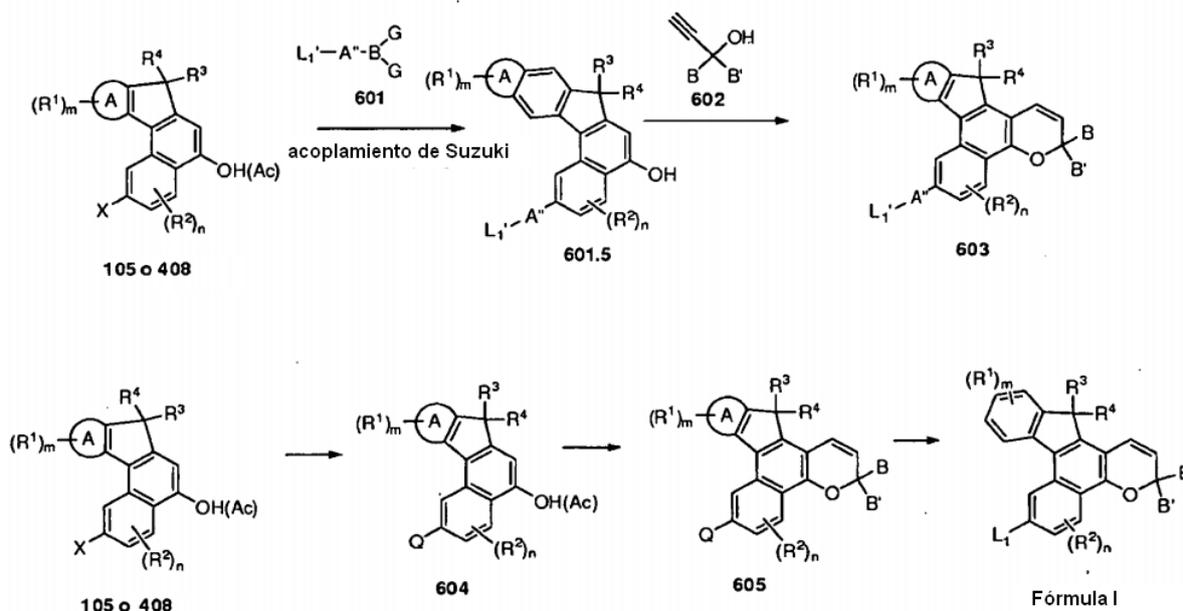
- 5 Después de una reacción de Stobbe con succinato de dimetilo, el compuesto **402** se convierte en un anhídrido **403**. Este anhídrido se puede transformar en un ácido de indenona **404** con el uso de cloruro de aluminio. Se puede realizar una reacción de adición 1,4 con el uso de nucleófilos tales como reactivo organometálico, amina, alcohol y tiol. La reacción proporciona ácido de indano **405**. R<sup>4</sup> se puede seleccionar entre hidrógeno, grupos quirales o aquirales opcionalmente sustituidos tales como heteroalquilo, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, amino, alcoxi, y tiol. El compuesto **405** puede reaccionar con un reactivo de Grignard **406** para formar el compuesto **407** después de procesamiento ácido. El compuesto **407** experimenta una reacción de cierre de anillo en anhídrido acético seguida de metanolisis para formar el producto **408**, que se puede usar directamente en el Esquema 6 o convertir en el compuesto **105** por hidrólisis.

Esquema 5



- El Esquema 5 parte del producto de Stobbe **102**, que reacciona con un reactivo de Grignard para proporcionar el compuesto **501**.  $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  se pueden seleccionar entre grupos quirales o aquirales opcionalmente sustituidos tales como heteroalquilo, alquilo, perfluoroalquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, cicloalquilo y heterocicloalquilo.
- 5 Después de tratamiento con triflato de bismuto en tolueno y a continuación anhídrido acético, se producen dos reacciones de cierre de anillo en el mismo paso secuencialmente. La reacción eficaz da como resultado el compuesto **408**, que se puede convertir en el compuesto **105**.

Esquema 6



- El Esquema 6 ilustra procedimientos de conversión de los compuestos **105** y **408** en colorantes fotocromicos dicroicos. Cuando se aplica la reacción de Suzuki, el grupo prolongador se añade con el uso de un derivado borónico **601**, cuya síntesis se puede encontrar en "Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkoxydiboron with Haloarenes: A Direct Procedure for Arylboronic Esters, J. Org. Chem. 60, páginas 7508-7519, 1995" de Miyaura, Norio y col., y las referencias en el mismo. El anillo de pirano del compuesto **603** se forma con el
- 10

acoplamiento de un alcohol propargílico **602**. El compuesto **603** también se puede obtener cuanto se cambia la secuencia de las dos reacciones. Como se describe en el presente documento, G puede ser -OH u -O-alquilo; A" se puede seleccionar entre arilo, alquenilo, alquinilo y heteroarilo; A' y L' forman juntos el grupo L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> o L<sub>3</sub>; y B y B' se pueden seleccionar cada uno independientemente entre L<sub>3</sub>, hidrógeno, halógeno, y grupos quirales o aquirales

5 opcionalmente sustituidos tales como metalocenilo, alquilo o perfluoroalquilo, alquenilo, alquinilo, heteroalquilo, alcoxi, perfluoroalcoxi, arilo, heteroarilo, heterocicloalquilo, y cicloalquilo, o en la que B y B' se toman junto con cualquier átomo intermedio para formar un grupo tal como cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido.

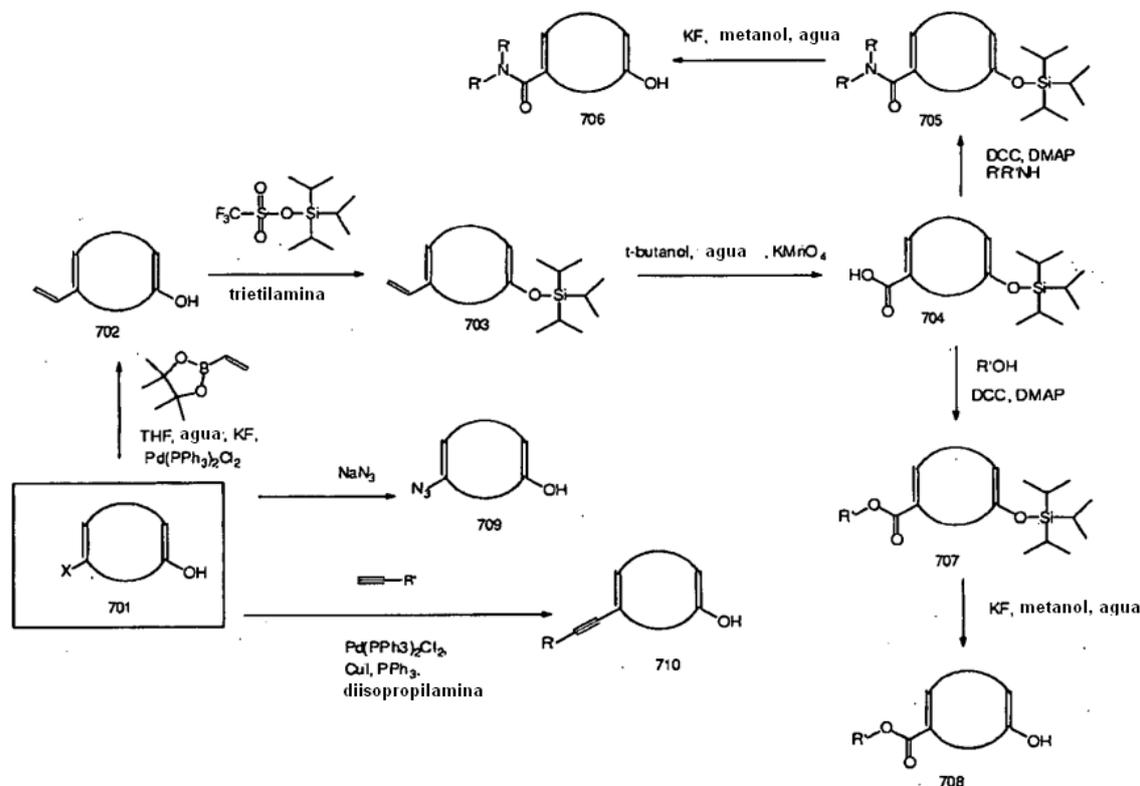
También se muestran en el Esquema **6** como formas alternativas de incorporar grupos prolongadores, el halógeno X se puede convertir en otro grupo funcional Q con la formación del compuesto **604**. El compuesto **604** puede reaccionar con un alcohol propargílico para formar un colorante de pirano **605**, que puede ser un colorante fotocromático dicroico por sí mismo o se fue de convertir en un colorante fotocromático dicroico de **Fórmula I**. Estos nuevos grupos funcionales Q pueden incluir: -N<sub>3</sub>, -CN, -COOR', -CCR', -CHCHR', -OCOR', -OCOOR', -SR', -OSO<sub>2</sub>R', -OR', -OTf, -CHO, -OCHO, -OCONR', -NR'R', -NR'CONR'R', -NR'COR', -NR'COOR', -CHNR', y -CONR'R',

15 en los que R' se puede elegir independientemente entre hidrógeno, L<sub>1</sub>, un grupo alquilo sustituido o sin sustituir que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo arilo sustituido o sin sustituir, un grupo alqueno o alquino sustituido o sin sustituir que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, -CF<sub>3</sub> y un grupo alquilo perfluorado que tiene de 2 a 18 átomos de carbono o dos R' se pueden tomar junto con -N y formar un heterocicloalquilo tal como piperazinilo.

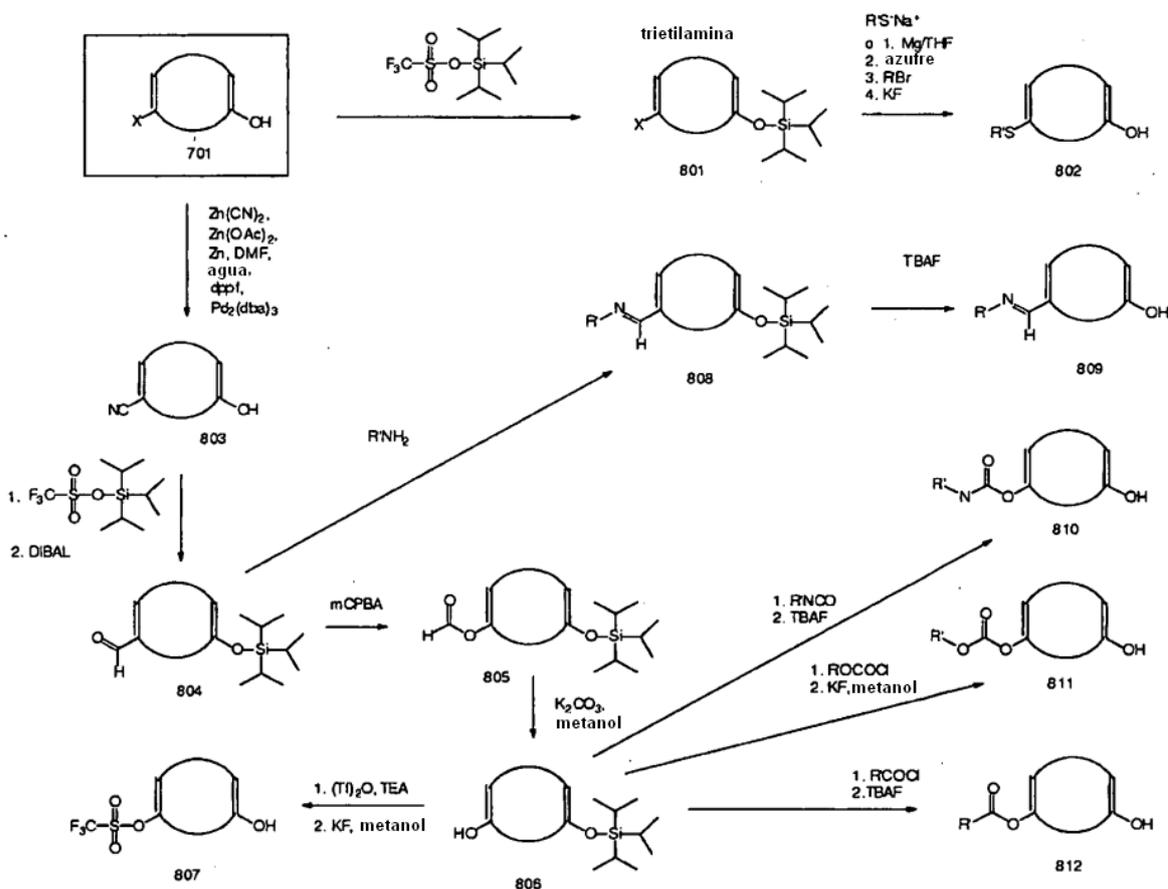
Los Esquemas **7**, **8** y **9** ilustran los detalles de la conversión del halógeno en otros grupos funcionales que se pueden convertir adicionalmente en grupos prolongadores o son grupos prolongadores por sí mismos. La química se realiza en la etapa de hidroxilando el compuesto **105**, que se simplifica como el compuesto **701** en los Esquemas **7** y **8**. Cada uno de los productos de hidroxilación de los compuestos **702**, **706**, **708**, **709**, **710**, **802**, **803**, **807**, **809**, **810**, **811**, **812**, **901**, **903**, **904** y **906** se puede convertir en compuestos fotocromáticos de pirano usando la química de alcohol propargílico mostrada en el Esquema **6**.

20

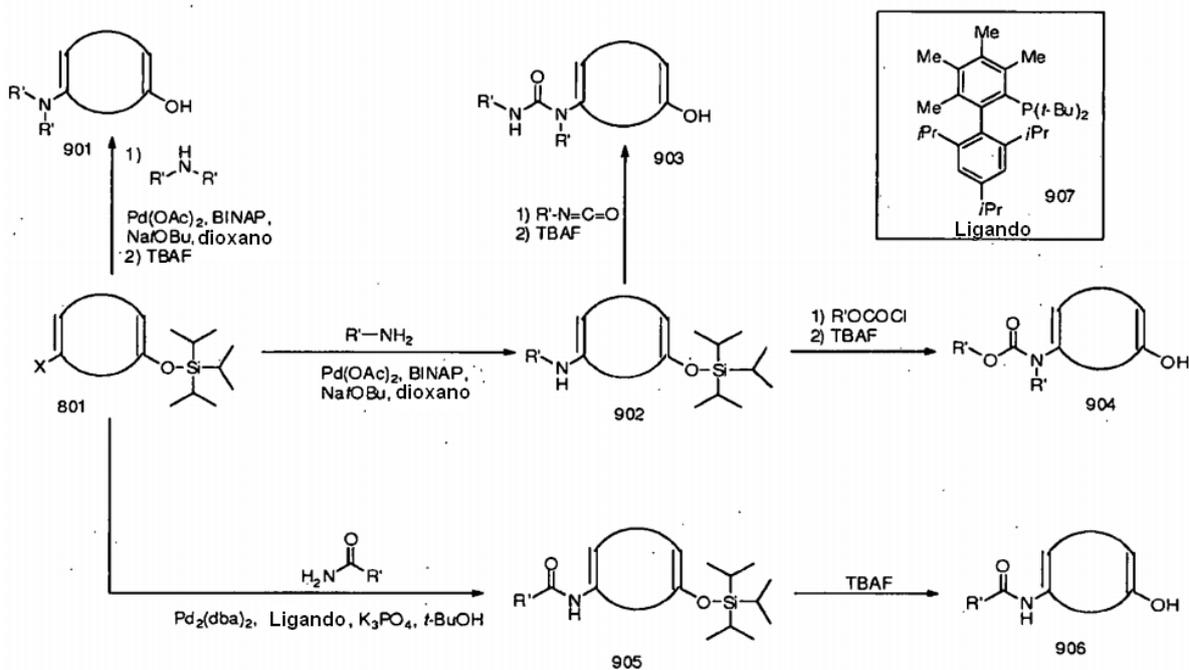
### Esquema 7



Esquema 8



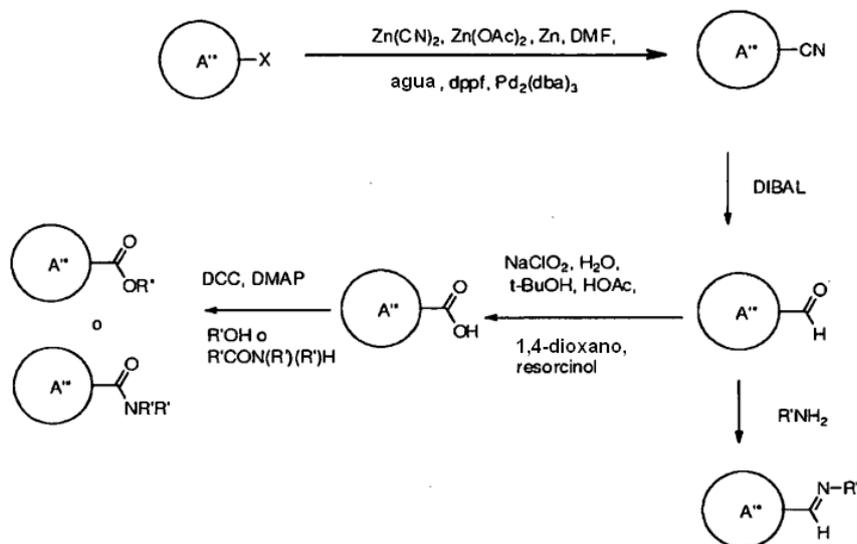
Esquema 9



El Esquema 10 muestra la química que se puede realizar en el colorante fotocromico dicróico. A''' es una versión simplificada de la Fórmula I con uno de R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> seleccionado entre halógeno X. X se ubica en una de las posiciones en las que se ubicarían R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>. Este Esquema complementa lo que se puede realizar a partir de los Esquemas 1 a

9 para R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> e instala grupos tales como ciano, aldehído, ácido carboxílico, y grupos quirales o aquirales opcionalmente sustituidos seleccionados entre imina, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo y ariloxicarbonilo como R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>. Los procedimientos de cianación y oxidación se han descrito en el documento de Publicación de Patente de Estados Unidos n.º 2009/0309076A1.

Esquema 10



5

Los compuestos de la presente invención se pueden usar como compuestos y/o composiciones fotocromicas térmicamente reversibles de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento. Tales compuestos se pueden usar en una diversidad de aplicaciones para proporcionar propiedades fotocromicas y/o fotocromico-dicroicas.

- 10 Las composiciones fotocromicas de la presente invención pueden incluir al menos uno de los compuestos que se describen en el presente documento, y opcionalmente al menos un compuesto fotocromico distinto. La composición fotocromica se puede elegir entre una diversidad de materiales. Algunos ejemplos de tales materiales incluyen, pero no se limitan a: (a) un compuesto fotocromico individual; (b) una mezcla de compuestos fotocromicos; (c) un material que comprende al menos un compuesto fotocromico tal como una resina polimérica o una solución de monómeros orgánicos; (d) un material tal como un monómero o polímero al que se une químicamente al menos un compuesto fotocromico; (e) el material (c) o (d) que comprende además un revestimiento para prevenir básicamente el contacto del al menos un compuesto fotocromico con materiales externos; (f) un polímero fotocromico; o (g) mezclas de los mismos.
- 15

- 20 La presente invención también proporciona un artículo fotocromico que incluye un material orgánico y un compuesto/composición fotocromico de la presente invención que está conectado al menos a una parte del material hospedador orgánico. Como se usa en el presente documento, la expresión "conectado a" significa en contacto directo con un objeto o en contacto indirecto con un objeto a través de una o más estructuras o materiales distintos, al menos una de las cuales está en contacto directo con el objeto. Además, el compuesto fotocromico se puede conectar al menos a una parte del hospedador por incorporación en el material hospedador o por aplicación sobre el material hospedador, por ejemplo, como parte de un revestimiento o capa. Además del compuesto fotocromico, la composición fotocromica puede incluir además al menos un aditivo elegido entre, por ejemplo, colorantes, promotores de alineación, antioxidantes, aditivos de mejora de la cinética, fotoiniciadores, iniciadores térmicos, inhibidores de polimerización, disolventes, estabilizadores de luz, por ejemplo, absorbentes de luz ultravioleta y estabilizadores de amina impedida, estabilizadores térmicos, agentes de liberación de molde, agentes de control de la reología, agentes de nivelación, secuestradores de radicales libres, gelificantes y promotores de adhesión.
- 25
- 30

Algunos ejemplos de colorantes que pueden estar presentes en el revestimiento al menos parcial de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen colorantes que son capaces de impartir un color u otra propiedad óptica deseados al revestimiento al menos parcial.

- 35 Como se usa en el presente documento, la expresión "promotor de alineación" significa un aditivo que puede facilitar al menos uno de la tasa y la uniformidad de la alineación de un material al que se añade. Algunos ejemplos de promotores de alineación que pueden estar presentes en los revestimientos al menos parciales de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos 6.338.808 y el documento de Publicación de Patente de Estados Unidos n.º 2002/0039627.

Los antioxidantes, por ejemplo, antioxidantes polifenólicos, son compuestos orgánicos que se usan para retrasar la oxidación. Algunos ejemplos de antioxidantes se describen en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.720.356, 5.391.327 y 5.770.115.

5 Algunos ejemplos de aditivos de mejora de la cinética que pueden estar presentes en el revestimiento al menos parcial de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen compuestos que contienen epoxi, polioles orgánicos, y/o plastificantes. Algunos ejemplos más específicos de tales aditivos de mejora de la cinética se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos 6.433.043 y el documento de Publicación de Patente de Estados Unidos n.º 2003/0045612.

10 Algunos ejemplos de fotoiniciadores que pueden estar presentes en el revestimiento al menos parcial de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen fotoiniciadores de tipo escindible y fotoiniciadores de tipo abstracción. Algunos ejemplos de fotoiniciadores de tipo escindible incluyen acetofenonas, - aminoalquilfenonas, éteres de benzoína, benzoil oximas, óxidos de acilfosfina y óxidos de bisacilfosfina o las mezclas de tales iniciadores. Un ejemplo comercial de tal fotoiniciador es DARO-CURE 4265, que está disponible en Ciba Chemicals, Inc. Algunos ejemplos de fotoiniciadores de tipo abstracción incluyen benzofenona, cetona de 15 Michler, tioxantona, antraquinona, alcanforquinona, fluorona, cetocumarina o las mezclas de tales iniciadores.

Otro ejemplo de un fotoiniciador que puede estar presente en el revestimiento al menos parcial de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento es un fotoiniciador de luz visible. Algunos ejemplos de fotoiniciadores de luz visible adecuados se exponen de la columna 12, línea 11 a la columna 13, línea 21 del documento de Patente de Estados Unidos 6.602.603.

20 Algunos ejemplos de iniciadores térmicos incluyen peroxi-compuestos orgánicos y compuestos de azobis(organonitrilo). Algunos ejemplos específicos de peroxi-compuestos orgánicos que son útiles como iniciadores térmicos incluyen ésteres de peroximonocarbonato, tales como carbonato de terc-butilperoxi isopropilo; ésteres de peroxidicarbonato, tales como peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo), peroxidicarbonato de di(sec-butilo) y peroxidicarbonato de diisopropilo; diacilperóxidos, tales como peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peróxido de isobutirilo, peróxido de decanoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de propionilo, peróxido de acetilo, peróxido de benzoilo y peróxido de p-clorobenzoilo; peroxiésteres tales como peroxipivalato de t-butilo, peroxioctilato de t-butilo y peroxiisobutirato de t-butilo; peróxido de metiletilcetona, y peróxido de acetilciclohexano sulfonilo. En una realización, los iniciadores térmicos que se usan son los que no decoloran el polimerizado resultante. Algunos ejemplos de 25 compuestos de azobis(organonitrilo) que se pueden usar como iniciadores térmicos incluyen azobis(isobutironitrilo); azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) o una mezcla de los mismos.

Algunos ejemplos de inhibidores de polimerización incluyen: nitrobenzono, 1,3,5-trinitrobenzono, p-benzoquinona, cloranilo, DPPH, FeCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, oxígeno, azufre, anilina, fenol, p-dihidroxibenzono, 1,2,3-trihidroxibenzono, y 2,4,6-trimetilfenol.

35 Algunos ejemplos de disolventes que pueden estar presentes en las composiciones LC de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen los que disuelven los componentes sólidos de las composiciones LC y los elementos y sustratos, y/o pueden asegurar un cubrimiento uniforme de una superficie o superficies a la que se aplica la composición LC. Algunos disolventes potenciales incluyen los siguientes: acetato de propilenglicol monometil éter y sus derivados (comercializados como disolventes industriales DOWANOL®), acetona, propionato de amilo, anisol, benzono, acetato de butilo, ciclohexano, dialquil éteres de etilenglicol, por ejemplo, dietilenglicol dimetil éter y sus derivados (comercializados como disolventes industriales CELLOSOLVE®), 40 dibenzoato de dietilenglicol, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetoxibenzono, acetato de etilo, alcohol isopropílico, metil ciclohexanona, ciclopentanona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, propionato de metilo, carbonato de propileno, tetrahidrofurano, tolueno, xileno, 2-metoxietil éter, 3-propilenglicol metil éter, y las mezclas de los mismos.

45 Algunos ejemplos de estabilizadores térmicos pueden incluir compuestos que contienen nitrógeno básico, por ejemplo, biurea, alantoína o una sal metálica de la misma, una hidrazida de ácido carboxílico, por ejemplo, una hidrazida de ácido carboxílico alifático o aromático, una sal metálica de un ácido carboxílico orgánico, un compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo, una hidrotalcita, una zeolita y un compuesto ácido (por ejemplo, un compuesto de ácido bórico, un compuesto cíclico que contiene nitrógeno que tiene un grupo hidroxilo, un compuesto que contiene 50 grupo carboxilo, un (poli)fenol, hidroxitolueno butilado, y un ácido aminocarboxílico) o las mezclas de los mismos.

Algunos ejemplos de agentes de liberación de molde incluyen ésteres de ácidos alifáticos de cadena larga y alcoholes tales como pentaeritritol, alcoholes guerbet, cetonas de cadena larga, siloxanos, polímeros de alfa-olefina, alcanos e hidrocarburos de cadena larga que tienen de 15 a 600 átomos de carbono.

55 Los agentes de control de la reología son espesantes que son por lo general polvos que pueden ser inorgánicos, tales como sílice, orgánicos tales como celulosa microcristalina o materiales poliméricos formados por partículas. Los gelificantes o agentes de gelificación son a menudo materiales orgánicos que también pueden afectar la tixotropía del material al que se añaden. Algunos ejemplos de gelificantes o agentes de gelificación adecuados incluyen gomas naturales, almidones, pectinas, agar-agar, y gelatinas. Los gelificantes o agentes de gelificación a

menudo se pueden basar en polisacáridos o proteínas.

En ciertas realizaciones, se pueden usar uno o más tensioactivos. Los tensioactivos incluyen materiales conocidos de otro modo como agentes humectantes, agentes antiespumantes, emulgentes, agentes de dispersión, agentes de nivelado, etc. Los tensioactivos pueden ser aniónicos, catiónicos y no iónicos, y están disponibles en el mercado numerosos tensioactivos de cada tipo. Algunos ejemplos de tensioactivos no iónicos que se pueden usar incluyen alquil fenoles etoxilados, tales como los tensioactivos IGEPAL® DM u octil-fenoxipolietoxietanol comercializados como TRITON® X-100, un diol acetilénico tal como 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol comercializado como SURFYNOL® 104, dioles acetilénicos etoxilados, tales como la serie de tensioactivos SURFYNOL® 400, fluoro-tensioactivos, tales como la serie de tensioactivos fluoroquímica FLUO-RAD®, y no iónicos protegidos tales como los etoxilatos de octil fenol protegidos con bencilo comercializados como TRITON® CF87, los etoxilatos de alquilo protegidos con óxido de propileno, que están disponibles como la serie de tensioactivos PLURAFAC® RA, octilfenoxihexadeciletoxi bencil éter, copolímero de dimetilpolisiloxano modificado con poliéter en disolvente comercializado como el aditivo BYK®-306 por Byk Chemie y las mezclas de tales tensioactivos indicados.

Los secuestradores de radicales libres incluyen pseudopéptidos sintéticos resistentes a la hidrólisis tales como clorhidrato de Carcinina; lipoaminoácidos tales como L-lisina lauroilmetionina; extractos de plantas que contienen enzimas múltiples; tocoferol natural y compuestos relacionados así como compuestos que contienen un hidrógeno activo tal como un grupo -OH, -SH, o -NRH. Algunos ejemplos de secuestradores de radicales libres se eligen entre el grupo de aminas impedidas estéricamente (HALS = estabilizador de luz de amina impedida) que, a diferencia de los agentes de protección de luz habituales, no se basan en la absorción de la luz irradiada o en la inactivación de la luz absorbida, sino básicamente en la capacidad de secuestrar o reemplazar los radicales libres e hidroperóxidos formados durante la fotodegradación de materiales poliméricos y antioxidantes.

Los promotores de adhesión incluyen materiales de organosilano promotores de adhesión, tales como materiales de aminoorganosilano, agentes de acoplamiento de silano, agentes de acoplamiento de titanato orgánico y agentes de acoplamiento de circonato orgánico que se describen en el documento de Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos 2004/0207809 en los párrafos [0033] a [0042]. Otros ejemplos de promotores de adhesión incluyen compuestos promotores de adhesión de circonio-aluminato que están disponibles en el mercado en Rhone-Poulenc. La preparación de complejos de aluminio-circonio se describe en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.539.048 y 4.539.049. Estas patentes describen los productos de reacción de complejo circonio-aluminato correspondientes a la fórmula empírica:  $(Al_2(OR_1O)_aAbBc)X(OC(R_2O)Y(ZrAdBe)Z)$  en la que X, Y, y Z son al menos 1, R<sub>2</sub> es un grupo alquilo, alquenoilo, aminoalquilo, carboxialquilo, mercaptoalquilo o epoxialquilo, que tiene de 2 a 17 átomos de carbono, y la relación de X:Z es de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 5:1. Se describen complejos de circonio-aluminato adicionales en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.650.526.

Con algunas realizaciones, se proporciona un artículo fotocromático que incluye: un sustrato; al menos un revestimiento parcial de un material de alineación; al menos un revestimiento adicional al menos parcial de un material de cristal líquido; y al menos un compuesto fotocromático de acuerdo con la presente invención.

Los materiales de alineación se pueden usar como un revestimiento, capa, o película que se ha orientado, por ejemplo mediante procedimientos de frotamiento, estriamiento, o fotoalineación, y se alinean posteriormente de modo que el eje mayor de cada molécula de cristal líquido tenga una orientación que sea generalmente paralela a la dirección general de orientación de la superficie. Algunos ejemplos de materiales de alineación fotoorientables incluyen derivados de ácido cinámico fotoactivo unido a polímero, derivados de cumarina, derivados azoicos isomerizables cis/trans, y derivados de poliimida descomponibles fotoquímicamente.

Con algunas realizaciones, el material de alineación del artículo fotocromático incluye una red de polímero que se puede obtener por exposición al menos a uno de, un campo magnético, un campo eléctrico, radiación infrarroja linealmente polarizada, radiación ultravioleta linealmente polarizada, radiación visible linealmente polarizada y una fuerza de cizalladura. El material de cristal líquido del artículo fotocromático puede ser, con algunas realizaciones, un polímero de cristal líquido.

Algunos ejemplos no limitantes de materiales hospedadores orgánicos que se pueden usar junto con diversas realizaciones no limitantes de la presente invención incluyen materiales de cristal líquido y materiales poliméricos. Los materiales de cristal líquido se pueden elegir entre polímeros de cristal líquido, prepolímeros de cristal líquido y monómeros de cristal líquido. Como se usa en el presente documento, el término "prepolímeros" significa materiales parcialmente polimerizados. Los polímeros de cristal líquido ("LCP") son polímeros capaces de formar regiones de estructura altamente ordenada mientras están en fase líquida. Como se usa en el presente documento, la expresión "monómero de cristal líquido" significa un compuesto monomérico que puede presentar propiedades de cristal líquido en el estado monomérico y/o en el estado polimérico. Es decir, el monómero de cristal líquido puede presentar propiedades de cristal líquido por sí mismo y/o después de que se haya incorporado a un polímero o copolímero para formar un polímero de cristal líquido (LCP). Los LCP pueden presentar al menos una de una fase nemática, una fase esméctica, una fase nemática quiral (es decir, una fase colestérica), una fase discótica (incluyendo discótica quiral), una fase cúbica discontinua, una fase hexagonal, una fase cúbica bicontinua, una fase laminar, una fase columnar hexagonal inversa, o una fase cúbica inversa. Además, en ciertos LCP de la presente divulgación, los monómeros de LC o los restos de los mismos pueden realizar una transición desde una fase a otra,

por ejemplo, en respuesta a energía térmica o radiación actínica.

Algunos ejemplos de materiales poliméricos incluyen, por ejemplo, homopolímeros y copolímeros, preparados a partir de monómeros y mezclas de monómeros, tales como los que se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos 5.962.617 y en el documento de Patente de Estados Unidos 5.658.501 de la columna 15, línea en 5 28 a la columna 16, línea 17, un material oligomérico, un material monomérico o una mezcla o combinación de los mismos. Los materiales poliméricos pueden ser materiales poliméricos termoplásticos o termoestables, pueden ser transparentes u ópticamente claros, y pueden tener cualquier índice de refracción requerido. Algunos ejemplos no limitantes de tales monómeros y polímeros desvelados incluyen: monómeros de poliol(carbonato de alilo), por ejemplo, carbonatos de alil diglicol tales como dietilenglicol bis(carbonato de alilo), monómero que se comercializa con el nombre comercial CR-39 por PPG Industries, Inc.; polímeros de poliurea-poliuretano (poliurea-uretano), que se preparan, por ejemplo, mediante la reacción de un prepolímero de poliuretano y un agente de curado de diamina, comercializándose una composición para un polímero tal con el nombre comercial TRIVEX por PPG Industries, Inc.; monómero de carbonato terminado en poliol(met)acrilóilo; monómeros de dimetacrilato de dietilenglicol; monómeros de metacrilato de fenol etoxilado; monómeros de diisopropenil benceno; monómeros de triacrilato de trimetilol propano etoxilado; monómeros de bismetacrilato de etilenglicol; monómeros de bismetacrilato de poli(etilenglicol); monómeros de acrilato de uretano; poli(dimetacrilato de bisfenol A etoxilado); poli(acetato de vinilo); poli(alcohol vinílico); poli(cloruro de vinilo); poli(cloruro de vinilideno); polietileno; polipropileno; poliuretanos; politiuretanos; policarbonatos termoplásticos, tales como la resina unida a carbonato derivada de bisfenol A y fosgeno, comercializándose un material tal con el nombre comercial LEXAN; poliésteres, tales como el material comercializado con el nombre comercial MYLAR; poli(tereftalato de etileno); polivinil butiral; poli(metacrilato de metilo), tal como el material comercializado con el nombre comercial PLEXIGLAS, y polímeros preparados por reacción de isocianatos polifuncionales con politioles o monómeros de poliepisulfuro, homopolimerizados o co y/o terpolimerizados con politioles, poliisocianatos, poliisotiocianatos y opcionalmente monómeros etilénicamente insaturados o monómeros de vinilo que contienen un compuesto aromático halogenado. También se contemplan copolímeros de tales monómeros y mezclas de los polímeros y copolímeros descritos con otros polímeros para formar, por ejemplo, copolímeros en bloque o productos de red de interpenetración. Los materiales poliméricos también pueden ser materiales de autoensamblado.

Con algunas realizaciones de la presente invención, el polímero puede ser un copolímero en bloque o no bloque. Con algunas realizaciones adicionales, el copolímero en bloque puede incluir bloques duros y bloques blandos. En 30 otras realizaciones, el copolímero puede ser un copolímero en no bloque (es decir, un copolímero que no tiene grandes bloques de restos de monómeros específicos), tal como un copolímero aleatorio, un copolímero alternante, copolímeros periódicos, copolímeros estadísticos, y copolímeros en gradiente. La presente invención también incluye copolímeros de más de dos tipos diferentes de restos de comonómero.

De acuerdo con realizaciones adicionales de la presente invención, el material hospedador orgánico se elige entre poliacrilatos, polimetacrilatos, metacrilatos de polialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, polioxi(metacrilatos de alquileo), poli(metacrilatos de fenol alcoxilado), acetato de celulosa, triacetato de celulosa, acetato propionato de celulosa, acetato butirato de celulosa, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(vinilpirrolidona), poli((met)acrilamida), poli(dimetilacrilamida), poli(metacrilato de hidroxietilo), poli(ácido (met)acrílico), policarbonatos termoplásticos, poliésteres, poliuretanos, politiuretanos, poli(tereftalato de etileno), poliestireno, poli(alfa metilestireno), copoli(estireno-metacrilato de metilo), copoli(estireno-acrilonitrilo), polivinilbutiral y polímeros de miembros del grupo que consiste en monómeros de poliol(carbonato de alilo), monómeros de acrilato monofuncionales, monómeros de metacrilato monofuncionales, monómeros de acrilato polifuncionales, monómeros de metacrilato polifuncionales, monómeros de dimetacrilato de dietilenglicol, monómeros de diisopropenil benceno, monómeros de alcohol polihídrico alcoxilado y monómeros de di-alilidenpentaeritritol.

De acuerdo con realizaciones adicionales de la presente invención, el material hospedador orgánico es un homopolímero o copolímero de un monómero o monómeros elegidos entre acrilatos, metacrilatos, metacrilato de metilo, bis metacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, acetato de vinilo, vinilbutiral, uretano, tiuretano, dietilenglicol bis(carbonato de alilo), dimetacrilato de dietilenglicol, diisopropenil benceno, y triacrilato de trimetilol propano etoxilado. La mayoría de los materiales poliméricos pueden incluir materiales de cristal líquido, materiales de autoensamblado, policarbonato, poliamida, poliimida, poli(met)acrilato, alqueno policíclico, poliuretano, poli(urea)uretano, politiuretano, politio(urea)uretano, poliol(carbonato de alilo), acetato de celulosa, diacetato de celulosa, triacetato de celulosa, acetato propionato de celulosa, acetato butirato de celulosa, polialqueno, polialquileo-acetato de vinilo, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli(cloruro de vinilo), poli(vinilformal), poli(vinilacetal), poli(cloruro de vinilideno), poli(tereftalato de etileno), poliéster, polisulfona, poliolefina, copolímeros de los mismos, y/o mezclas de los mismos.

Además, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes de acuerdo con la presente invención, el material hospedador orgánico puede formar un elemento óptico o una parte del mismo. Algunos ejemplos no limitantes de elementos ópticos incluyen elementos oftálmicos, elementos de dispositivos de visualización, ventanas, y espejos. Como se usa en el presente documento, el término "óptico" significa perteneciente o asociado a la luz y/o la vista. Por ejemplo, aunque no limitante en el presente documento, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el elemento o dispositivo óptico se puede elegir entre elementos y dispositivos oftálmicos, elementos y dispositivos de visualización, ventanas, espejos, material de embalaje tal como película transparente, y elementos y dispositivos de

celda de cristal líquido activa y pasiva.

Como se usa en el presente documento, el término "oftálmico" significa perteneciente o asociado al ojo y la visión. Algunos ejemplos no limitantes de elementos oftálmicos incluyen lentes correctoras y no correctoras, incluyendo lentes de visión individual o visión múltiple, que pueden ser lentes de visión múltiple segmentadas y no segmentadas (tales como, pero no limitadas a, lentes bifocales, lentes trifocales y lentes progresivas), así como otros elementos usados para corregir, proteger, o mejorar (cosméticamente o de otro modo) la vista, incluyendo, sin limitación, lentes de contacto, lentes intraoculares, lentes de aumento, y lentes o visores protectores. Como se usa en el presente documento, la expresión "dispositivo de visualización" significa la representación visible o legible por una máquina de información en palabras, números, símbolos, diseños o dibujos. Algunos ejemplos no limitantes de elementos y dispositivos de visualización incluyen pantallas, monitores, y elementos de seguridad, incluyendo, sin limitación, marcas de seguridad y marcas de autenticación. Como se usa en el presente documento, el término "ventana" significa una abertura adaptada para permitir la transmisión de radiación a través de la misma. Algunos ejemplos no limitantes de ventanas incluyen transparencias de automóviles y aeroplanos, filtros, obturadores, y conmutadores ópticos. Como se usa en el presente documento, el término "espejo" significa una superficie que refleja especularmente una gran fracción de luz incidente.

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

Además, se contempla que los compuestos fotocromáticos de la presente invención se puedan usar solos o junto con al menos un compuesto fotocromático orgánico complementario distinto que tenga al menos un máximo de absorción activado en el intervalo de 300 nm a 1000 nm, inclusive (o sustancias que contengan los mismos). Por ejemplo, los compuestos fotocromáticos de la presente invención se pueden combinar con al menos un compuesto fotocromático orgánico convencional distinto de modo que la combinación del compuesto fotocromático, cuando se activa, exhibe una tonalidad deseada. Algunos ejemplos no limitantes de compuestos fotocromáticos orgánicos convencionales incluyen los piranos, oxazinas, fulgidas y fulgimidas que se describen posteriormente en el presente documento.

Algunos ejemplos no limitantes de piranos fotocromáticos complementarios térmicamente reversibles incluyen benzopiranos, naftopiranos, por ejemplo, nafto[1,2-b]piranos, nafto[2,1-b]piranos, naftopiranos condensados con indeno, tales como los desvelados en el documento de Patente de Estados Unidos 5.645.767, y naftopiranos condensados con heterociclos, tales como los desvelados en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.723.072, 5.698.141, 6.153.126 y 6.022.497; fenantropiranos; quinopiranos; fluoroantenopiranos; espiropiranos, por ejemplo, espiro(benzindolina)naftopiranos, espiro(indolina)benzopiranos, espiro(indolina)naftopiranos, espiro(indolina)quinopiranos y espiro(indolina)piranos. Algunos ejemplos más específicos de naftopiranos y de sustancias fotocromáticas orgánicas complementarias se describen en el documento de Patente de Estados Unidos 5.658.501. Los espiro(indolina)piranos también se describen en el texto Techniques in Chemistry, volumen III, "Photochromism", Capítulo 3, Glenn H. Brown, Editor, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1971.

Algunos ejemplos no limitantes de oxazinas fotocromáticas complementarias térmicamente reversibles incluyen benzoxazinas, naftoxazinas, y espiro-oxazinas, por ejemplo, espiro(indolina)naftoxazinas, espiro(indolina)piridobenzoxazinas, espiro(benzindolina)piridobenzoxazinas, espiro(benzindolina)naftoxazinas, espiro(indolina)benzoxazinas, espiro(indolina)fluorantenoxazina, y espiro(indolina)quinoxazina.

Algunos ejemplos no limitantes adicionales de fulgidas fotocromáticas complementarias térmicamente reversibles incluyen: fulgimidas, y las 3-furil y 3-tienil fulgidas y fulgimidas, que se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos 4.931.220 y las mezclas de cualquiera de los materiales/compuestos fotocromáticos mencionados anteriormente.

Por ejemplo, se contempla que los compuestos fotocromáticos que se desvelan en el presente documento se pueden usar solos o junto con otro compuesto fotocromático orgánico convencional (como se ha discutido anteriormente), en cantidades o relaciones tales que el material hospedador orgánico en el que se incorporan los compuestos fotocromáticos, o sobre el que se aplican los materiales hospedadores orgánicos, puedan exhibir un color o colores deseados, en un estado activado o un estado "decolorado". De ese modo, la cantidad usada de los compuestos fotocromáticos no es crítica siempre que esté presente una cantidad suficiente para producir un efecto fotocromático deseado. Como se usa en el presente documento, la expresión "cantidad fotocromática" se refiere a una cantidad del compuesto fotocromático necesaria para producir el efecto fotocromático deseado.

La presente invención también proporciona un artículo fotocromático que incluye un sustrato, y un revestimiento al menos parcial de una composición de revestimiento que tiene una cantidad fotocromática de un compuesto fotocromático de la presente divulgación conectado al menos a una parte de al menos una superficie del mismo del sustrato. Además, aunque no limitante en el presente documento, al menos una parte del revestimiento al menos parcial se puede fijar al menos parcialmente. Como se usa en el presente documento, el término "fijar" significa fijar en una orientación deseada, e incluyen curar el revestimiento.

Por ejemplo, de acuerdo con la realización no limitante mencionada anteriormente, la composición de revestimiento

se puede elegir entre, sin limitación, composiciones de revestimiento polimérico, pinturas, y tintas. Adicionalmente, además de los compuestos fotocromáticos que se desvelan en el presente documento, las composiciones de revestimiento de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes pueden incluir además al menos un compuesto fotocromático orgánico convencional distinto que tenga al menos una absorción máxima activada en el intervalo de 5 300 nm a 1000 nm, inclusive. La composición de imprimación puede incluir, con algunas realizaciones, un poliuretano.

Algunos ejemplos no limitantes de sustratos adecuados a los que se puede aplicar la composición de revestimiento que incluye una cantidad fotocromática de los compuestos fotocromáticos incluyen materiales orgánicos, materiales inorgánicos, y las combinaciones de los mismos. Algunos ejemplos más particulares de materiales de sustrato 10 incluyen, pero no se limitan a, vidrio, mampostería, textiles, cerámica, metales, madera, papel y materiales orgánicos poliméricos. Anteriormente se han expuesto algunos ejemplos no limitantes de materiales orgánicos poliméricos adecuados.

Además, se proporcionan elementos ópticos de acuerdo con la presente invención que incluyen un sustrato y un revestimiento al menos parcial que incluye al menos un compuesto fotocromático de la presente divulgación conectado al menos a una parte del sustrato. Algunos ejemplos no limitantes de elementos ópticos incluyen elementos 15 oftálmicos, elementos de dispositivo de visualización, ventanas, y espejos. Por ejemplo, el elemento óptico puede ser un elemento oftálmico, y el sustrato puede ser un sustrato oftálmico elegido entre lentes correctoras y no correctoras, lentes parcialmente formadas, y blancos de lente.

Aunque no limitante en el presente documento, los elementos ópticos puede incluir cualquier cantidad del compuesto fotocromático necesaria para conseguir las propiedades ópticas deseadas, tales como, pero no limitadas a, 20 propiedades fotocromáticas y propiedades dicróicas.

Otros ejemplos no limitantes de sustratos que son adecuados para su uso junto con la realización no limitante anterior incluyen sustratos sin teñir (no teñidos), sustratos teñidos, sustratos fotocromáticos, sustratos fotocromáticos teñidos, sustratos linealmente polarizantes, sustratos circularmente polarizantes, sustratos elípticamente 25 polarizantes, sustratos reflectantes, y placas de ondas o sustratos retardadores, por ejemplo, una placa de cuarto de onda y una placa de mitad de onda. Como se usa en el presente documento por referencia a los sustratos, la expresión "sin teñir" significa sustratos que están básicamente exentos de adiciones de agentes colorantes (tales como, pero no limitados a, colorantes convencionales) y tienen un espectro de absorción para la radiación visible que no varía significativamente en respuesta a radiación actínica. Además, por referencia a los sustratos, el término 30 "teñido" significa sustratos que tienen una adición de agentes colorantes (tales como, pero no limitados a, colorantes convencionales) y un espectro de absorción para la radiación visible que no varía significativamente en respuesta a radiación actínica.

Como se usa en el presente documento, la expresión "linealmente polarizante", por referencia a los sustratos, se refiere a sustratos que se adaptan a radiación linealmente polarizada (es decir, confinan las vibraciones del vector 35 eléctrico de las ondas de luz a una dirección). Como se usa en el presente documento, la expresión "circularmente polarizante" por referencia a los sustratos, se refiere a sustratos que se adaptan a radiación circularmente polarizada. Como se usa en el presente documento, la expresión "elípticamente polarizante" por referencia a los sustratos, se refiere a sustratos que se adaptan a radiación elípticamente polarizada. Como se usa en el presente documento con el término "fotocromático" por referencia a los sustratos, se refiere a sustratos que tienen un espectro 40 de absorción para la radiación visible que varía en respuesta al menos a radiación actínica y es térmicamente reversible. Además, como se usa en el presente documento por referencia a los sustratos, la expresión "fotocromático teñido" significa sustratos que contienen adición de agentes colorantes así como un compuesto fotocromático, y que tienen un espectro de absorción para la radiación visible que varía en respuesta al menos a radiación actínica y es térmicamente reversible. De ese modo, por ejemplo, el sustrato fotocromático teñido puede tener un primer color 45 característico del agente colorante y un segundo color característico de la combinación del agente colorante y el compuesto fotocromático cuando se expone a radiación actínica.

La presente invención también se refiere a un elemento óptico que incluye un sustrato y un revestimiento al menos parcial que incluye al menos un compuesto fotocromático de la presente invención conectado al menos a una parte de 50 sustrato. Además, el al menos un compuesto fotocromático térmicamente reversible puede ser un compuesto fotocromático-dicróico que tiene una relación media de absorción mayor de 1,5 en un estado activado según se determina de acuerdo con el PROCEDIMIENTO CELL.

Como se ha discutido anteriormente, los elementos ópticos de acuerdo con la presente invención pueden ser elementos de dispositivo de visualización, tales como, pero no limitados a pantallas, monitores, y elementos de 55 seguridad. Por ejemplo, el elemento óptico puede ser un elemento de visualización que comprende un primer sustrato que tiene una primera superficie, un segundo sustrato que tiene una segunda superficie, en el que la segunda superficie del segundo sustrato está enfrente y separada de la primera superficie del primer sustrato de modo que define una separación; y un material fluido que comprende al menos un compuesto fotocromático de la presente divulgación ubicado en la separación definida por la primera superficie del primer sustrato y la segunda 60 superficie del segundo sustrato. Además, el al menos un compuesto fotocromático puede ser un compuesto fotocromático-dicróico que tiene una relación media de absorción mayor de 1,5 en un estado activado según se

determina de acuerdo con el PROCEDIMIENTO CELL.

Además, de acuerdo con esta realización no limitante, el primer y segundo sustratos se pueden elegir independientemente entre sustratos sin teñir, sustratos teñidos, sustratos fotocromicos, sustratos fotocromicos teñidos, sustratos linealmente polarizantes, sustratos circularmente polarizantes, sustratos elípticamente polarizantes y sustratos reflectantes y sustratos retardadores.

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

Aunque no limitante en el presente documento, el elemento de seguridad se puede conectar al menos a una parte de un sustrato elegido entre un sustrato transparente y un sustrato reflectante. Alternativamente, cuando se requiere un sustrato reflectante, si el sustrato no es reflectante o lo suficientemente reflectante para la aplicación destinada, se puede aplicar en primer lugar un material reflectante al menos a una parte del sustrato antes de que se aplique la marca de seguridad a este. Por ejemplo, se puede aplicar un revestimiento reflectante de aluminio a la al menos una parte del sustrato antes de formar el elemento de seguridad sobre el mismo. Aún más, el elemento de seguridad se puede conectar al menos a una parte de un sustrato elegido entre sustratos sin teñir, sustratos teñidos, sustratos fotocromicos, sustratos fotocromicos teñidos, sustratos linealmente polarizantes, sustratos circularmente polarizantes, y sustratos elípticamente polarizantes.

Además, el al menos un compuesto fotocromico puede ser un compuesto fotocromico-dicroico térmicamente reversible que tiene una relación media de absorción mayor de 1,5 en el estado activado según se determina de acuerdo con el PROCEDIMIENTO CELL.

Además, el elemento de seguridad mencionado anteriormente puede incluir además uno o más revestimientos o láminas distintos que formen un elemento de seguridad reflectante de múltiples capas con características dependientes del ángulo de visión como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6,641,87.

Los artículos y los elementos ópticos fotocromicos descritos anteriormente se pueden formar de acuerdo con metodologías y procedimientos reconocidos en la técnica. Aunque no limitante en el presente documento, se contempla que los compuestos fotocromicos de la presente invención se puedan conectar a un sustrato o a un hospedador por incorporación en el material hospedador o aplicación sobre el hospedador o sustrato, tal como en forma de un revestimiento.

Por ejemplo, el compuesto o compuestos fotocromico-dicroicos se pueden incorporar a un material hospedador orgánico por disolución o dispersión del compuesto fotocromico en el material hospedador, por ejemplo, fundiéndolo en su lugar por adición del compuesto fotocromico al material hospedador monomérico antes de la polimerización, embebido de compuesto fotocromico en el material hospedador por inmersión del material hospedador en una solución caliente del compuesto fotocromico o mediante transferencia térmica. Como se usa en el presente documento, el término "embebido" incluye permeación del compuesto fotocromico solo en el material hospedador, transferencia asistida por disolvente del compuesto fotocromico a un polímero poroso, transferencia en fase de vapor, y otros procedimientos de transferencia similares. El material fotocromico se puede mezclar con al menos una parte del material polimérico, unir al menos a una parte del material polimérico, y/o embeber en al menos una parte del material polimérico, con algunas realizaciones de la presente invención.

Además, el compuesto fotocromico de la presente invención se puede aplicar al material hospedador orgánico o a otro sustrato como parte de una composición de revestimiento (como se ha discutido anteriormente) o a una lámina que comprende el compuesto fotocromico. Como se usa en el presente documento, el término "revestimiento" significa una película soportada derivada de una composición fluida, que pueden tener o no tener un espesor uniforme. Como se usa en el presente documento, el término "lámina" significa una película preformada que tiene un espesor generalmente uniforme y es capaz de autosoportarse. En tales casos, se pueden mezclar absorbentes de luz ultravioleta con los materiales fotocromicos antes de su adición al revestimiento o lámina o se pueden superponer tales absorbentes, por ejemplo, sobreponer, en forma de un revestimiento o película entre el artículo fotocromico y la luz incidente.

Algunos procedimientos no limitantes de aplicación de composiciones de revestimiento que incluyen los compuestos fotocromicos de la presente invención incluyen los procedimientos conocidos en la técnica para aplicar revestimientos, tales como, revestimiento por rotación, revestimiento por pulverización, revestimiento por pulverización y rotación, revestimiento por cortina, revestimiento por flujo, revestimiento por inmersión, moldeado por

inyección, fundición, revestimiento con rodillos, revestimiento con alambre, y sobremoldeado. El revestimiento que incluye el compuesto fotocromico se puede aplicar a un molde y el sustrato se puede formar en la parte superior del revestimiento (sobremoldeado). Además o alternativamente, se puede aplicar en primer lugar una composición de revestimiento sin el compuesto fotocromico al sustrato o material hospedador orgánico usando cualquiera de las técnicas mencionadas anteriormente y después de esto embeber el compuesto fotocromico como se ha descrito anteriormente.

Algunos ejemplos no limitantes de composiciones de revestimiento de polimeros formadores de película que pueden incluir los materiales fotocromicos de la presente invención son los que siguen a continuación: revestimientos fotocromicos/dicroicos de cristal líquido, tales como los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 7.256.921 de la columna 2, línea 60 a la columna 94, línea 23; revestimientos fotocromicos de poliuretano, tales como los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.187.444 de la columna 3, línea 4 a la columna 12, línea 15; revestimientos fotocromicos de resinas de aminoplast, tales como los que se describen en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 6.432.544 de la columna 2, línea 52 a la columna 14, línea 5 y 6.506.488 de la columna 2, línea 43 a la columna 12, línea 23; revestimientos fotocromicos de polisiloxano, tales como los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.556.605 de la columna 2, línea 15 a la columna 7, línea 27; revestimientos fotocromicos de poli(met)acrilato, tales como los que se describen en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 6.602.603 de la columna 3, línea 15 a la columna 7, línea 50, 6.150.430 en la columna 8, líneas 15-38, y 6.025.026 de la columna 8, línea 66 a la columna 10, línea 32; revestimientos fotocromicos de polianhídrido, tales como los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.436.525 de la columna 2, línea 52 a la columna 11, línea 60; revestimientos fotocromicos de poli(acrilamida) tales como los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.060.001 de la columna 2, línea 6 a la columna 5, línea 40; revestimientos fotocromicos de resina epoxi, tales como los que se describen en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 6.268.055 de la columna 2, línea 63 a la columna 15, línea 12; y revestimientos fotocromicos de poli(urea-uretano), tales como los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.531.076 de la columna 2, línea 60 a la columna 10, línea 49.

Algunos procedimientos no limitantes de aplicación de láminas que incluyen los compuestos fotocromicos de la presente invención a un sustrato incluyen, por ejemplo, al menos uno de: laminación, fusión, fundición en molde, y unión adhesiva de la lámina polimérica a la al menos una parte del sustrato. Como se usa en el presente documento, la fundición en molde incluye una diversidad de técnicas de fundición, tales como, pero no limitadas a: sobremoldeado, en la que la lámina se coloca en un molde y se forma el sustrato (por ejemplo por fundición) sobre al menos una parte del sustrato; y moldeado por inyección, en la que el sustrato se forma alrededor de la lámina. Además, se contempla que el compuesto fotocromico se pueda aplicar a la lámina como un revestimiento, incorporar en la lámina por embebido o mediante otros procedimientos adecuados, ya sea antes de aplicar la lámina al sustrato o después.

La lámina polimérica puede incluir una composición polimérica de cualquiera de una gran diversidad de polimeros, incluyendo tanto polimeros termoestables como polimeros termoplásticos. Como se usa en el presente documento, el término "polímero" pretende incluir tanto polimeros como oligómeros, así como tanto homopolimeros como copolimeros. Tales polimeros pueden incluir, por ejemplo, polimeros acrílicos, polimeros de poliéster, polimeros de poliuretano, polimeros de poli(urea)uretano, polimeros de poliamina, polimeros de poliepóxido, polimeros de poliamida, polimeros de poliéter, polimeros de polisiloxano, polimeros de polisulfuro, copolimeros de los mismos, y mezclas de los mismos. Generalmente, estos polimeros pueden ser cualquier polímero de estos tipos fabricado mediante cualquier procedimiento conocido por los expertos en la materia.

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

Otros ejemplos no limitantes de polimeros adecuados para su uso en la formación de la lámina polimérica de la presente invención incluyen los copolimeros en bloque termoplásticos de polialquil(met)acrilato y poliamida descritos en el documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos Publicado 2004/0068071 A1 en los párrafos [0020] - [0042]; y en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.096.375 de la columna 18, línea 8 a la columna 19, línea 5.

En una realización particular de la presente invención, la lámina polimérica incluye un polímero elastomérico, por ejemplo polimeros elastoméricos termoplásticos. Como se usa en el presente documento, "polímero elastomérico"

significa un polímero que tiene un alto grado de resiliencia y elasticidad de modo que es capaz de deformación o elongación al menos parcialmente reversible. En algunos casos, cuando se estiran, las moléculas de un elastómero se alinean y pueden tener el aspecto de una disposición cristalina; y después de su liberación, el elastómero puede, hasta cierto punto, volver a su estado desordenado natural. Para los fines de la presente invención, los polímeros elastoméricos pueden incluir termoplásticos, polímeros elastoméricos termoplásticos, y polímeros termoestables con la condición de que tales polímeros entren dentro de la descripción proporcionada anteriormente para "polímero elastomérico".

El polímero elastomérico puede incluir cualquiera de una amplia diversidad de elastómeros reconocidos en la técnica que incluyen, pero no se limitan a, copolímeros de cualquiera de los polímeros mencionados previamente. En una realización de la presente invención, el polímero elastomérico puede incluir un copolímero en bloque que tiene uniones éter y/o éster en la cadena principal de polímero. Algunos ejemplos de copolímeros en bloque adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, copolímeros en bloque de poli(amida-éter), copolímeros en bloque de poli(éster-éter), copolímeros en bloque de poli(éter-uretano), copolímeros en bloque de poli(ésteruretano), y/o copolímeros en bloque de poli(éter-urea). Algunos ejemplos específicos adecuados de tales polímeros elastoméricos pueden incluir, pero no se limitan a, los disponibles en el mercado con los nombres comerciales DESMOPAN<sup>®</sup> y TEXIN<sup>®</sup> de Bayer Material Science; ARNITEL<sup>®</sup> de Royal DSM; y PEBAX<sup>®</sup> de Atofina Chemicals o Cordis Corporation.

Además, como se ha discutido anteriormente, los compuestos fotocromicos de la presente invención se pueden incorporar (por ejemplo, mezclar) o aplicar solos, o en combinación con al menos un compuesto fotocromico orgánico convencional distinto, que también se puede aplicar o incorporar a los materiales hospedadores y sustratos como se ha descrito anteriormente. Se pueden aplicar revestimientos adicionales al artículo fotocromico incluyendo otros revestimientos fotocromicos, revestimientos antirreflectantes, revestimientos linealmente polarizantes, revestimientos de transición, revestimientos de imprimación, revestimientos adhesivos, revestimientos de espejo y revestimientos protectores incluyendo revestimientos antivaho, revestimientos de barrera de oxígeno y revestimientos absorbentes de luz ultravioleta. Con algunas realizaciones, el revestimiento de transición puede incluir un polímero de acrilato y/o metacrilato. Con realizaciones adicionales, el revestimiento protector puede incluir al menos un organosilano.

La presente invención se describe más particularmente en los siguientes ejemplos, que se pretende que sean únicamente ilustrativos, dado que serán evidentes numerosas modificaciones y variaciones en los mismos para los expertos en la materia. A menos que se especifique otra cosa, todas las partes y todos los porcentajes son en peso.

### 30 Ejemplos

La Parte 1 describe la preparación de los Ejemplos 1-56. La Parte 2 describe el ensayo de las propiedades fotocromicas de los Ejemplos. La Parte 3 describe el ensayo de las propiedades dicroicas de los Ejemplos. La expresión "matraz de reacción" se define en el presente documento para que incluya cualquier matraz de reacción adecuado tal como un matraz de 3 o 4 bocas de un tamaño apropiado que se trató previamente tal como mediante secado al horno y se equipó con las competencias necesarias tales como un condensador de reflujo, agitador mecánico o magnético, termómetro, embudo de adición de sólidos, embudo de goteo u otro equipo para realizar el procedimiento descrito como conoce el experto en la materia.

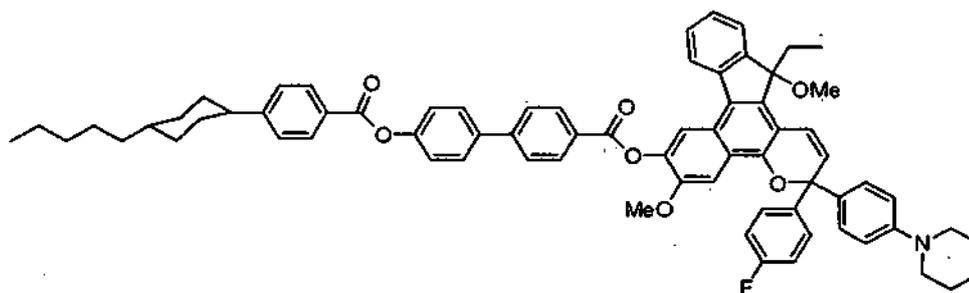
En los siguientes ejemplos, las siguientes abreviaturas tienen los siguientes significados. Sino se define una abreviatura, tiene su significado aceptado generalmente.

40	BINAP	= 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo
	Bi(OTf) <sub>3</sub>	= triflato de bismuto
	CuI	= yoduro de cobre
	DHP	= 3,4-dihidro-2H-pirano
	DCC	= dicitclohexilcarbodiimida
45	DCM	= diclorometano
	DBSA	= ácido dodecilbencenosulfónico
	DIBAL	= hidruro de diisobutilaluminio
	DMAP	= 4-dimetilaminopiridina
	DME	= dimetil éter
50	DMF	= N,N-dimetilformamida
	DMSO	= dimetilsulfóxido
	Dppf	= 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno
	EtMgBr	= bromuro de etil magnesio
	Et <sub>2</sub> O	= éter dietílico
55	g	= gramo
	h	= hora
	HPLC	= cromatografía líquida de alto rendimiento
	(iPr) <sub>2</sub> NH	= diisopropil amina
	HOAc	= ácido acético
60	LDA	= diisopropilamida de litio

	KMnO <sub>4</sub>	= permanganato potásico
	M	= molar (molaridad)
	mCPBA	= ácido meta-Cloroperoxibenzoico
	MeLi	= metil litio
5	mg	= miligramo
	min	= minutos
	ml	= mililitro
	mmol	= milimoles
	mM	= milimolar
10	NatOBu	= <i>terc</i> -butóxido sódico
	N	= normal (normalidad)
	ng	= nanogramo
	nm	= nanómetro
	nM	= nanomolar
15	NMP	= <i>N</i> -metil pirrolidona
	RMN	= resonancia magnética nuclear
	Pd(OAc) <sub>2</sub>	= acetato de paladio
	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	= tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0)
	PPh <sub>3</sub>	= trifenil fosfina
20	PPTS	= <i>p</i> -toluenosulfonato de piridina
	pTSA	= ácido <i>p</i> -toluenosulfónico
	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	= cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II)
	PBS	= solución salina tamponada con fosfato
	TBAF	= fluoruro de tetra- <i>n</i> -butilamonio
25	THF	= tetrahidrofurano
	TLC	= cromatografía en capa fina
	<i>t</i> -BuOH	= <i>t</i> -butanol
	(Tf) <sub>2</sub> O	= anhídrido del ácido trifluorometanosulfónico
	μl	= microlitro
30	μM	= micromolar
	Zn(OAc) <sub>2</sub>	= acetato de cinc
	Zn(CN) <sub>2</sub>	= cianuro de cinc

Parte 1 - Preparación de los Ejemplos 1-56

### Ejemplo 1



35

#### Etapa 1

Se añadieron 7-etil-2,3-dimetoxi-7*H*-benzo[*c*]fluoreno-5,7-diol (20,0 g) y metanol (0,4 l) a un matraz de reacción. Se añadieron ortoformiato de trimetilo (32,6 ml) y *p*-toluenosulfonato de piridinio (3,0 gl) y la mezcla se calentó a reflujo durante 3 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se formó un precipitado. El precipitado se recogió por filtración al vacío, se lavó con una cantidad mínima de metanol frío y se secó al vacío para proporcionar el producto (20,0 g). RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 7-etil-2,3,7-trimetoxi-7*H*-benzo[*c*]fluoreno-5-ol.

40

#### Etapa 2

A un matraz de reacción se añadió bromuro de metil magnesio (102,0 ml, 1,4 M en tolueno:THF 75:25) en atmósfera de nitrógeno. Se añadió gota a gota *cis*-2,6-dimetilpiperidina (11,8 ml) a temperatura ambiente con agitación vigorosa. La mezcla de reacción se diluyó con tetrahidrofurano (51,0 ml) para hacer la relación de disolvente 1:1 con respecto al tolueno. El producto (10,0 g) de la Etapa 1 se añadió en varias porciones a la mezcla de reacción. La solución se calentó a reflujo durante 5 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se vertió

45

cuidadosamente en solución acuosa al 10 por ciento de HCl (200 ml) a 0 °C. La mezcla se agitó durante 15 minutos, se diluyó con acetato de etilo (100 ml) y se repartió. La fase orgánica se lavó con bicarbonato sódico acuoso saturado (200 ml), se secó con sulfato sódico y se concentró al vacío para proporcionar un residuo aceitoso. Se añadió diclorometano (500 ml) al residuo y se agitó para proporcionar un precipitado. El precipitado se recogió por filtración al vacío y se secó (8,6 g). RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 7-etil-3,7-dimetoxi-7H-benzo[c]fluoren-2,5-diol. Este procedimiento se repitió para producir suficiente producto para la siguiente etapa así como otros ejemplos.

#### Etapa 3

A un matraz de reacción que contenía una solución en cloroformo (600 ml) del producto de la Etapa 2, (77,7 g) y ácido *p*-tolueno sulfónico (8,8 g) se añadió 1-(4-fluorofenil)-1-(4-piperidin-1-il-fenil)-prop-2-in-1-ol (35,7 g). La solución se calentó a reflujo durante 4 h. Se añadió una cantidad adicional de 1-(4-fluorofenil)-1-(4-piperidin-1-il-fenil)-prop-2-in-1-ol (35,7 g) después de 4 h y la mezcla se calentó a reflujo durante un período adicional de 4 h. La mezcla de reacción se hizo pasar a través de un lecho de gel de sílice (calidad 60, 230-400 de malla) y se eluyó con CHCl<sub>3</sub>. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron para proporcionar un residuo aceitoso (101,3 g,) que se usó directamente en la siguiente etapa. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(piperidin-1-il)fenil)-13-metoxi-13-etil-6-metoxi-7-hidroxi-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

#### Etapa 4

A un matraz de reacción que contenía una mezcla en agitación de THF (500 ml), ácido 4'-hidroxi-(1,1'-bifenil)-4-carboxílico (50 g) y dihidropirano (21,6 g), se añadió ácido *p*-toluenosulfónico (1 g). Después de agitar durante una noche, se formó un precipitado y se recogió por filtración, se lavó con diisopropil éter (200 ml) y se secó al vacío. Se obtuvo un polvo de color blanco (59 g) como producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con ácido 4'-((tetrahidro-2*H*-piran-2-il)oxi)-(1,1'-bifenil)-4-carboxílico.

#### Etapa 5

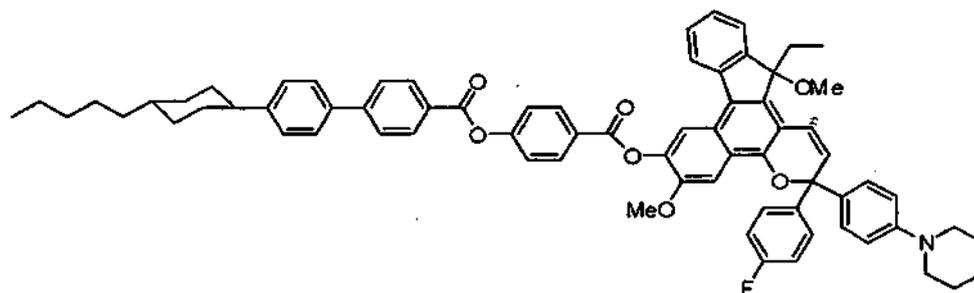
A un matraz de reacción que contenía una solución en diclorometano (500 ml) del producto de la Etapa 3 (50,8 g), y el producto de la Etapa 4 (24,1 g) se añadieron N,N'-diciclohexilcarbodiimida (18,3 g) y DMAP (0,5 g) a temperatura ambiente. La mezcla resultante se agitó durante 8 h, se diluyó con diclorometano (200 ml) y se filtró. El filtrado se concentró al vacío para proporcionar un residuo aceitoso que se usó directamente en la siguiente etapa. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(piperidin-1-il)fenil)-13-metoxi-13-etil-6-metoxi-7-(4'-((tetrahidro-2*H*-piran-2-il)oxi)-[1,1'-bifenil]-4-carboniloxi)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

#### Etapa 6

El producto de la Etapa 5 se añadió a un matraz de reacción y que se disolvió en una mezcla de 1,2-dicloroetano (400 ml) y etanol (200 ml). Se añadió ácido *p*-tolueno sulfónico (7,0 g) y la mezcla se calentó a reflujo durante 12 h. El disolvente se retiró al vacío para proporcionar un residuo aceitoso. El residuo se purificó haciéndolo pasar a través de un lecho de gel de sílice. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron. El material se usó directamente para la siguiente etapa.

#### Etapa 7

A un matraz de reacción que contenía una solución en diclorometano (300 ml) del producto de la Etapa 6 (21,7 g) y ácido 4-(4-pentilciclohexil)benzoico (8,0 g) se añadieron N,N'-diciclohexilcarbodiimida (6,4 g) y DMAP (1,0 g) a temperatura ambiente. La mezcla resultante se agitó durante 12 h, se diluyó con diclorometano (200 ml) y se filtró. El filtrado se concentró al vacío para proporcionar un residuo aceitoso. El residuo se purificó haciéndolo pasar a través de un lecho de gel de sílice y se eluyó con una mezcla de hexano y diclorometano con una relación de gradiente de 9/1 a 1/9. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron para proporcionar un aceite de color azul. El producto se purificó adicionalmente por disolución en diclorometano seguido de precipitación en metanol. Se obtuvo un sólido de color azul (22,7 g). RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(piperidin-1-il)fenil)-13-metoxi-13-etil-6-metoxi-7-(4'-((4-(trans-4-pentilciclohexil)benzoil)oxi)-[1,1'-bifenil]-4-carboniloxi)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 2****Etapas 1**

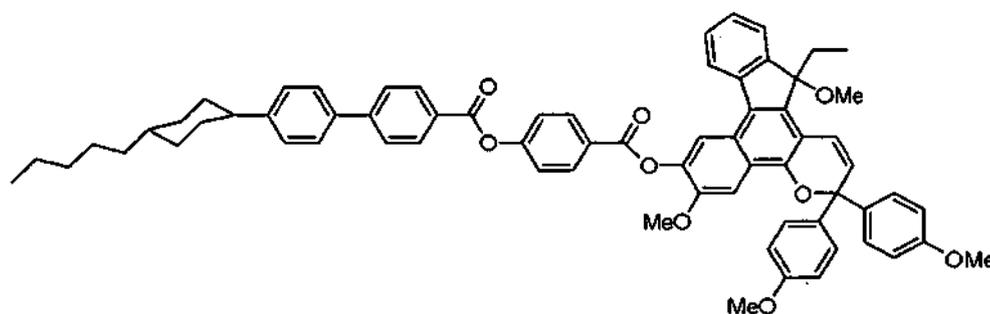
Una suspensión de 1-bromo-4-(trans-4-pentilciclohexil)benceno (96 g), ácido 4-(metoxicarbonil)fenilborónico (56 g),  
 5  $K_2CO_3$  (17 g),  $Pd(PPh_3)_4$  (1,5 g), 1,4-dioxano (400 ml) y agua (12 ml) se puso en un matraz de reacción y se agitó a 105 durante 10 horas. La mezcla resultante se vertió en agua (1 l) con agitación. La solución se filtró y se recuperó un sólido de color gris, se lavó con agua, se disolvió en  $CH_2Cl_2$  (400 ml), se secó sobre  $MgSO_4$  y se filtró a través de medio filtrante de CELITE®. El filtrado se concentró y se vertió en metanol (600 ml) con agitación. El precipitado se  
 10 recogió por filtración, se lavó con metanol y se secó. Se obtuvo un sólido de color blanco (80,4 g) como producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 4'-(4-pentilciclohexil)bifenil-4-carboxilato de metilo.

**Etapas 2**

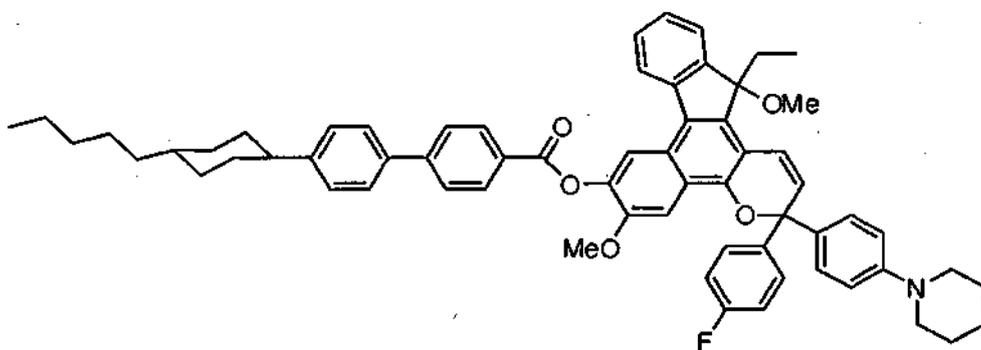
El producto de la Etapa 1 (20 g) se mezcló con hidróxido sódico (6,57 g) y etanol (500 ml) en un matraz de reacción. La mezcla se calentó a reflujo durante 4 horas, se enfrió a temperatura ambiente y se acidificó usando HCl conc. El  
 15 precipitado que se formó se recogió por filtración, se lavó con agua y se secó. Se obtuvo un sólido de color blanco (18,2 g) como producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con ácido 4'-(4-pentilciclohexil)bifenil-4-carboxílico.

**Etapas 3**

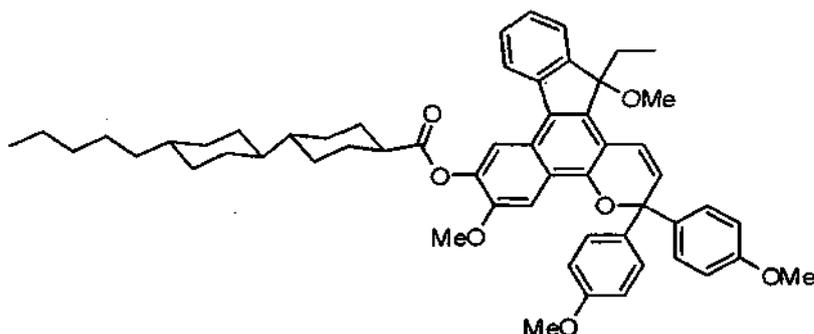
Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 7 del Ejemplo 1 excepto en que en la Etapa 4, se usaron ácido 4-hidroxibenzoico y cloruro de metileno en lugar de ácido 4'-hidroxi-(1,1'-bifenil)-4-carboxílico y THF y en la Etapa 7, se  
 20 usó el ácido 4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxílico de la Etapa 2 (anterior) en lugar de ácido 4-(4-pentilciclohexil)benzoico. Se obtuvo un sólido de color azul como producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(piperidin-1-il)fenil)-13-metoxi-13-etil-6-metoxi-7-(4-(4'-(4-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboniloxi)benzoiloxi))-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 4**

Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 3 del Ejemplo 2 excepto en que en la Etapa 3, basándose en los  
 25 procedimientos de las Etapas 1 a 7 del Ejemplo 1, se usó 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol en lugar del 1-(4-fluorofenil)-1-(4-piperidin-1-il-fenil)-prop-2-in-1-ol que se usó en la Etapa 3 del Ejemplo 1. Se obtuvo un sólido de color gris como producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-13-metoxi-13-etil-6-metoxi-7-(4-(4'-(4-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboniloxi)benzoiloxi))-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.  
 30

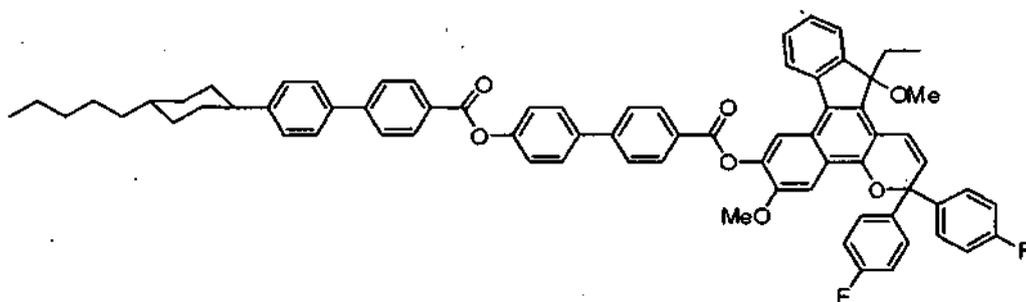
**Ejemplo 5**

5 Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1, 2, 3 y 5 del Ejemplo 1 excepto en que en la Etapa 5, se usó ácido 4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxílico en lugar de ácido 4'-((tetrahidro-2*H*-piran-2-il)oxi)-[1,1'-bifenil]-4-carboxílico. Se obtuvo un sólido de color azul como producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(piperidin-1-il)fenil)-13-metoxi-13-etil-6-metoxi-7-(4'-(4-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboniloxi))-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

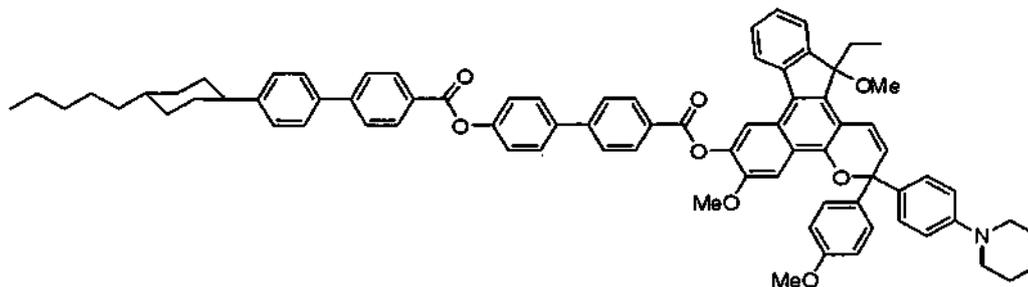
**Ejemplo 6**

10 Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1, 2, 3 y 5 del Ejemplo 1 excepto en que en la Etapa 3, se usó 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-fluorofenil)-1-(4-piperidin-1-il-fenil)-prop-2-in-1-ol y en la Etapa 5, se usó ácido (trans,trans)-4'-(4-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)])-4-carboxílico en lugar de ácido 4'-((tetrahidro-2*H*-piran-2-il)oxi)-[1,1'-bifenil]-4-carboxílico. Se obtuvo un sólido de color gris como producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-13-metoxi-13-etil-6-metoxi-7-((trans,trans)-4'-(4-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)])-4-carboniloxi))-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

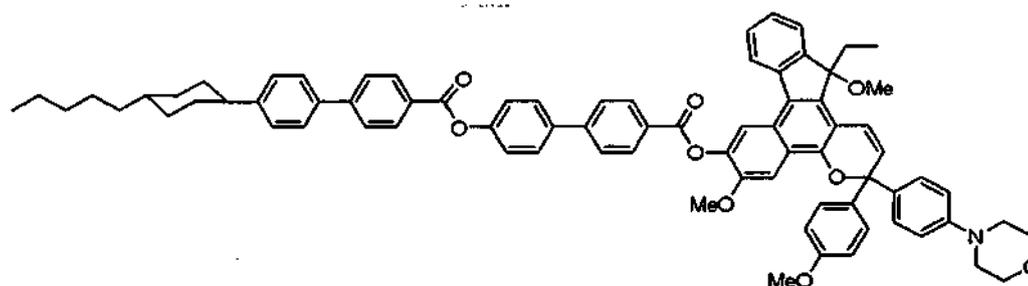
15

**Ejemplo 7**

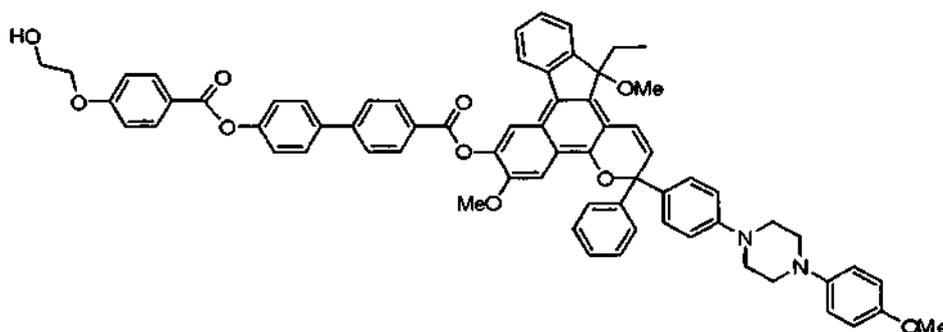
20 Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 7 del Ejemplo 1 excepto en que en la Etapa 3, se usó 1,1-bis(4-fluorofenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-fluorofenil)-1-(4-piperidin-1-il-fenil)-prop-2-in-1-ol y en la Etapa 7, se usó ácido 4'-(4-pentil-ciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxílico en lugar de ácido 4-(4-pentilciclohexil)benzoico. Se obtuvo un sólido de color amarillo como producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-fluorofenil)-13-metoxi-13-etil-6-metoxi-7-(4'-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboniloxi)-[1,1'-bifenil]-4-carboniloxi))-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 8**

5 Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 7 del Ejemplo 1 excepto en que en la Etapa 3, se usó 1-(4-metoxifenil)-1-(4-piperidin-1-il)fenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-fluorofenil)-1-(4-piperidin-1-il)fenil)-prop-2-in-1-ol y en la Etapa 7, se usó ácido 4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxílico en lugar de ácido 4-(4-pentilciclohexil)benzoico. Se obtuvo un sólido de color azul como producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-metoxifenil)-3-(4-(piperidin-1-il)fenil)-13-metoxi-13-etil-6-metoxi-7-(4'-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboniloxy)-[1,1'-bifenil]-4-carboniloxy)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

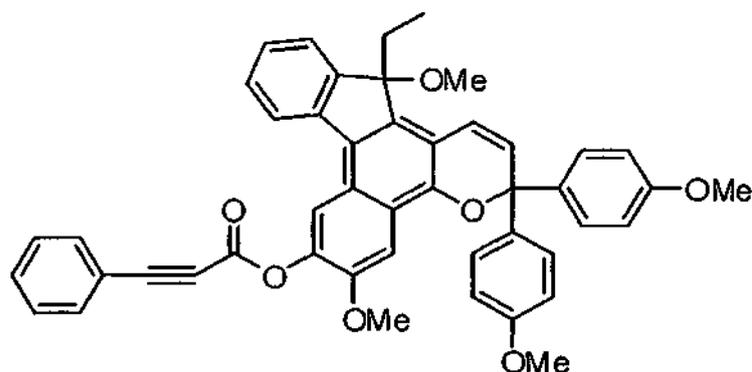
**Ejemplo 9**

10 Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 7 del Ejemplo 1 excepto en que en la Etapa 3, se usó 1-(4-metoxifenil)-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-fluorofenil)-1-(4-piperidin-1-il)fenil)-prop-2-in-1-ol y en la Etapa 7, se usó ácido 4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxílico en lugar de 4-(4-pentilciclohexil)benzoico ácido. Se obtuvo un sólido de color azul como producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-13-metoxi-13-etil-6-metoxi-7-(4'-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboniloxy)-[1,1'-bifenil]-4-carboniloxy)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

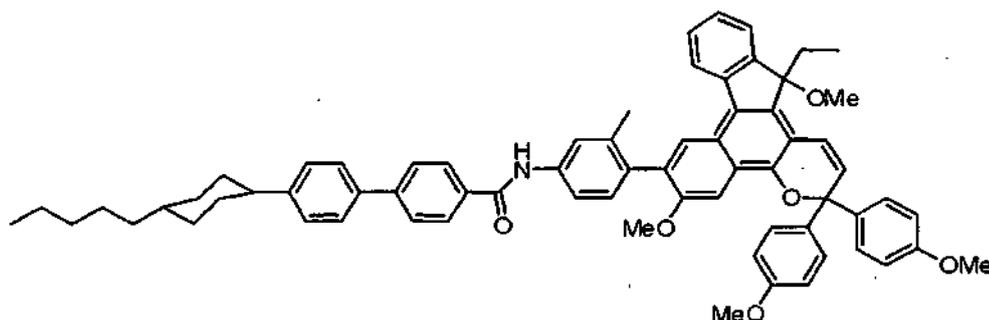
**Ejemplo 10**

20 Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 7 del Ejemplo 1 excepto en que en la Etapa 3, se usó 1-(4-(4-(4-metoxifenil)piperazin-1-il)fenil)-1-fenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-fluorofenil)-1-(4-piperidin-1-il)fenil)-prop-2-in-1-ol y en la Etapa 7, se usó ácido 4-(2-hidroxi-etoxi)benzoico en lugar de ácido 4-(4-pentilciclohexil)benzoico. Se obtuvo un sólido de color azul como producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-(4-metoxifenil)piperazin-1-il)-3-fenil-13-metoxi-13-etil-6-metoxi-7-(4'-(4-(2-hidroxi-etoxi)benzoiloxy)-[1,1'-bifenil]-4-carboniloxy)-[1,1'-bifenil]-4-carboniloxy)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

25

**Ejemplo 11**

5 Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1, 2, 3 y 5 del Ejemplo 1 excepto en que en la Etapa 3, se usó 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-fluorofenil)-1-(4-piperidin-1-il-fenil)-prop-2-in-1-ol y en la Etapa 5, se usó ácido 3-fenilpropiónico en lugar de ácido 4'-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)-[1,1'-bifenil]-4-carboxílico. Se obtuvo un sólido de color gris como producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-13-metoxi-13-etil-6-metoxi-7-(3-fenilpropioloiloxi)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 12**10 **Etapa 1**

Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 3 del Ejemplo 1 excepto en que en la Etapa 3, se usó 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-fluorofenil)-1-(4-piperidin-1-il-fenil)-prop-2-in-1-ol. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-13-metoxi-13-etil-6-metoxi-7-hidroxi-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

15 **Etapa 2**

A un matraz de reacción que contenía una solución en diclorometano (40 ml) del producto de la Etapa 1 (6,1 g) se añadió trietilamina (3 ml). La mezcla resultante se agitó durante 5 min. Se añadió gota a gota anhídrido trifluorometanosulfónico (2,1 ml) a la solución y la mezcla se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. Se añadió bicarbonato sódico acuoso saturado (200 ml) a la mezcla de reacción y se agitó durante 10 min. Se añadió diclorometano (100 ml), la solución se repartió y se recogió la fase de diclorometano. El extracto orgánico se secó con sulfato sódico y se concentró al vacío para proporcionar un residuo aceitoso. El residuo se purificó haciéndolo pasar a través de un lecho de gel de sílice y eluyendo con una mezcla de hexano: acetato de etilo (9:1 basado en volumen). Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron para proporcionar el producto en forma de un aceite incoloro (7,1 g). RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-13-metoxi-13-etil-6-metoxi-7-trifluorometanosulfoniloxi-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Etapa 3**

A un matraz de reacción que contenía Et<sub>3</sub>N (1,5 l) se añadieron 4-bromo-3-metilnilina (144 g), 4,4,4',4',5,5,5',5'-octametil-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolano) (206 g) y CH<sub>3</sub>COOK (302,3 g). Se hizo pasar nitrógeno a través de la mezcla de reacción durante ~20 min y se añadió PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (27 g). La mezcla de reacción resultante se calentó a reflujo con agitación. Después de ~4 h de reflujo, se añadió agua (1 l). La fase orgánica se extrajo usando EtOAc (1 l). La

fase orgánica recuperada se evaporó hasta sequedad. La mezcla de reacción remanente se añadió a un matraz de reacción que contenía 0,5 l de una mezcla de hexanos:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1 basado en volumen) y se hizo pasar a través de un lecho de gel de sílice seguido de una mezcla de EtOAc:hexanos (1:3 basado en volumen) usada como disolvente de elución. Se recogieron conjuntamente todas las fracciones orgánicas y los disolventes se evaporaron. El producto recuperado se aisló en forma de un líquido muy espeso de color amarillo claro (152 g). RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)anilina.

#### Etapa 4

Se añadió cloruro de tionilo [107 g (66 ml)] a un matraz de reacción que contenía el producto sólido de la Etapa 2 del Ejemplo 2 (ácido 4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxílico (60 g)). Se añadió tolueno (0,75 l) y también se añadieron unas pocas gotas de DMF. La mezcla resultante se calentó a ~80 °C durante 3 y 1/2 h y se enfrió a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó usando un rotavapor equipado con una trampa de NaOH sólido. El sólido recuperado se lavó con hexanos fríos, se aisló y se secó al vacío para producir el producto (55 g). RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con cloruro de 4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carbonilo.

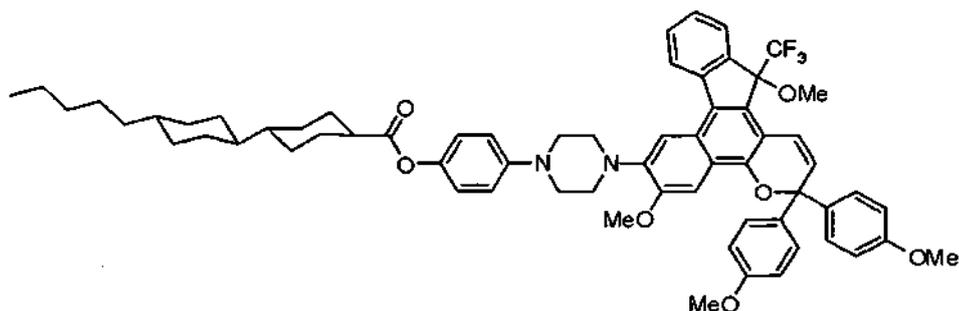
#### Etapa 5

A un matraz de reacción que contenía 0,25 l de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se añadió 3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)anilina (25 g). La mezcla de reacción se agitó en una atmósfera de N<sub>2</sub> y se añadió Et<sub>3</sub>N [30,36 g (42 ml)]. El producto de la Etapa 4 (40 g) se añadió a un matraz de reacción que contenía CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0,5 l) y la solución resultante se añadió gota a gota a la mezcla de reacción con agitación. Después de ~1 h de agitación, el disolvente se evaporó y el sólido recuperado se lavó con agua y a continuación con acetona. El producto se aisló y se secó al vacío (57 g). RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con N-(3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-4'-(4-pentil-ciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida.

#### Etapa 6

A un matraz de reacción que contenía tetrahidrofurano (100 ml) se añadieron el producto de la Etapa 2 (7,1 g) y el producto de la Etapa 5 (8,3 g). Se añadió una solución acuosa de fluoruro potásico (6,0 g) en agua (100 ml) al matraz de reacción y la mezcla de reacción se desgasificó mediante burbujeo con nitrógeno durante 15 min. Se añadió diclorobis(trifenilfosfina)paladio(II) (0,7 g) y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 18 h, se enfrió a temperatura ambiente, se diluyó con acetato de etilo (100 ml) y se filtró a través de un lecho de medio filtrante de CELITE®. El filtrado se repartió y se recogió la fase orgánica, se secó con sulfato sódico y se concentró al vacío para proporcionar un residuo aceitoso. El residuo se purificó haciéndolo pasar a través de un lecho de gel de sílice y eluyendo con mezclas de hexano y acetato de etilo. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron para proporcionar un aceite de color púrpura. El producto se disolvió en diclorometano seguido de precipitación en metanol. Se obtuvo un sólido de color gris (6,2 g) como producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-13-metoxi-13-etil-6-metoxi-7-(2-metil-4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

#### Ejemplo 13



#### Etapa 1

A un matraz de reacción se añadieron acetato de 2,3-dimetoxi-7-oxo-7H-benzo[c]fluoren-5-ilo (20,7 g), trimetil(trifluorometil)silano (42,2 ml), fluoruro potásico (0,8 g) y tetrahidrofurano anhidro (100 ml). Se añadió *terc*-butóxido potásico saturado en tetrahidrofurano (10 gramos) en porciones hasta que la solución comenzó a bullir. La mezcla de reacción se agitó durante 1 h, se vertió en una solución al 10 por ciento en peso de ácido clorhídrico acuoso (500 ml) y se agitó durante 20 min. La solución acuosa se extrajo con acetato de etilo (200 ml) tres veces. Los extractos se combinaron, se secaron con sulfato sódico, se filtraron y se concentraron para proporcionar un residuo aceitoso. Se añadió diclorometano (750 ml) al residuo para producir un precipitado. El precipitado se recogió por filtración al vacío y se secó. Se obtuvo un sólido de color amarillo (13,0 g) como producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 2,3-dimetoxi-7-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5,7-diol.

## Etapa 2

- 5 A un matraz de reacción que contenía una solución en cloroformo (300 ml) del producto de la Etapa 1, (10,1 g) se añadieron 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol (11,0 g), ortoformiato de triisopropilo (12,0 ml) y p-toluenosulfonato de piridinio (0,7 g). La solución se calentó a reflujo durante 4 h. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida para proporcionar un residuo aceitoso. El residuo se disolvió en una cantidad mínima de diclorometano y precipitó en hexanos. El precipitado se recogió por filtración al vacío y se secó. Se obtuvo un sólido de color rojo (13,4 g) como producto. El análisis por RMN del sólido de color rojo indicó una estructura que era consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-13-hidroxi-13-trifluorometil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

## Etapa 3

- 10 A un matraz de reacción que contenía una solución en tetrahidrofurano del producto de la Etapa 2, (3,9 g) se añadieron yodometano (2,0 ml) y *tert*-butóxido potásico (2,1 g). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 2 h. La mezcla de reacción se vertió en una solución acuosa de ácido clorhídrico al 10 por ciento en peso (200 ml) y se agitó durante 10 min. La solución acuosa se repartió tres veces con acetato de etilo usando (100 ml) cada vez. Los extractos de acetato de etilo combinados se secaron con sulfato sódico y se concentraron al vacío para proporcionar un residuo aceitoso. El residuo se hizo pasar a través de un lecho de gel de sílice y se eluyó con una mezcla 4:1 (v:v) de hexano y acetato de etilo. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron para proporcionar un sólido. Se obtuvo un sólido de color blanco (3,5 g) como producto. El análisis por RMN del sólido de color blanco indicó una estructura que era consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-6,7,13-trimetoxi-13-trifluorometil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

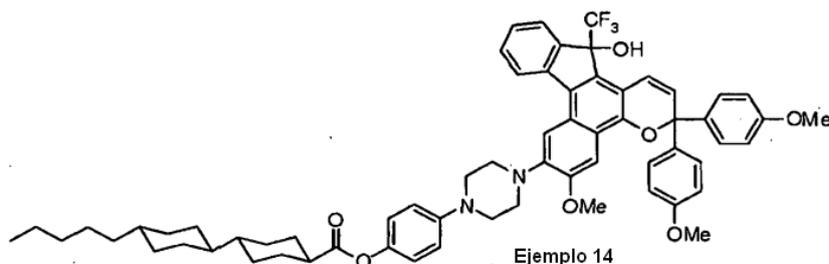
## 20 Etapa 4

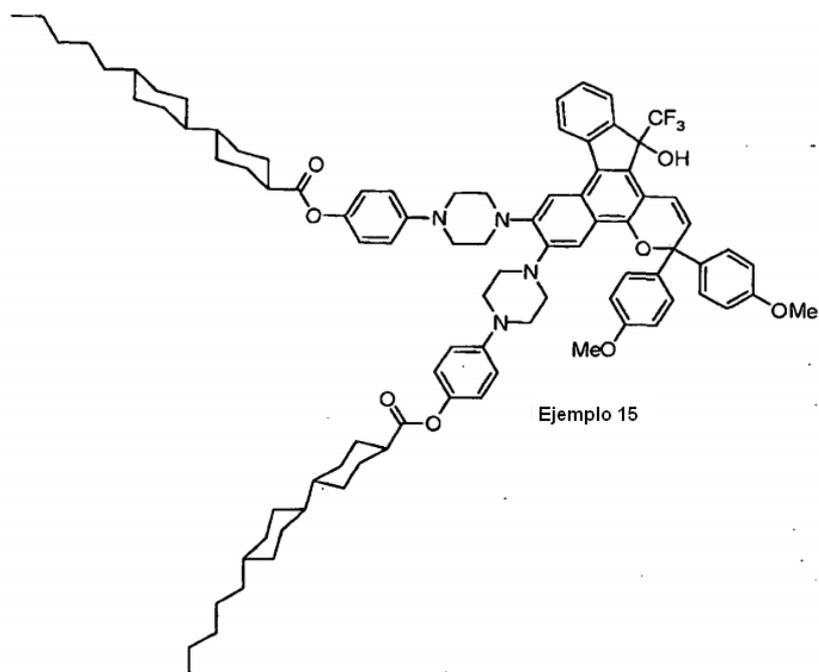
- A un matraz de reacción que contenía una solución en tetrahidrofurano del producto de la Etapa 3, (0,7 g) se añadió 4-(piperazin-1-il)fenol (0,6 g). La mezcla de reacción se enfrió a 0 °C y se añadió gota a gota una solución 2 molar de butil litio en hexanos (2,0 ml). La solución se agitó a 0 °C durante 10 min y se calentó a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vertió a continuación en una solución acuosa de ácido clorhídrico al 10 por ciento en peso y se agitó durante 10 min. La solución acuosa se repartió tres veces con acetato de etilo usando (100 ml) cada vez. Los extractos de acetato de etilo se combinaron, se secaron con sulfato sódico y se concentraron al vacío para proporcionar un residuo aceitoso. El residuo se hizo pasar a través de un lecho de gel de sílice y se eluyó con una mezcla 4:1 (v:v) de hexano y acetato de etilo. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron para proporcionar un aceite. Se obtuvo un aceite de color amarillo (1,0 g) como producto. El análisis por RMN del aceite de color amarillo indicó una estructura que era consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-6,13-dimetoxi-7-(4-(4-hidroxifenil)piperazin-1-il)-13-trifluorometil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

## Etapa 5

- A un matraz de reacción que contenía una solución en diclorometano (20 ml) del producto de la Etapa 4 (1,4 g) y ácido (trans,trans)-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboxílico (0,8 g) se añadieron N,N'-diciclohexilcarbodiimida (0,6 g) y DMAP (22,0 mg) a temperatura ambiente y se agitó durante 18 h. La mezcla resultante se diluyó con diclorometano (200 ml) y se filtró. El filtrado se concentró al vacío para proporcionar un residuo aceitoso. El residuo se hizo pasar a través de un lecho de gel de sílice y se eluyó con una mezcla 4:1 (v:v) de hexano: acetato de etilo. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron para proporcionar un aceite de color púrpura. El producto se purificó adicionalmente por disolución en diclorometano seguido de precipitación en metanol. Se obtuvo un sólido de color gris (0,9 g) como producto. El análisis por RMN del sólido de color gris indicó una estructura que era consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-6,13-dimetoxi-7-(4-(4-(trans,trans-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboniloxi)fenil)piperazin-1-il)-13-trifluorometil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

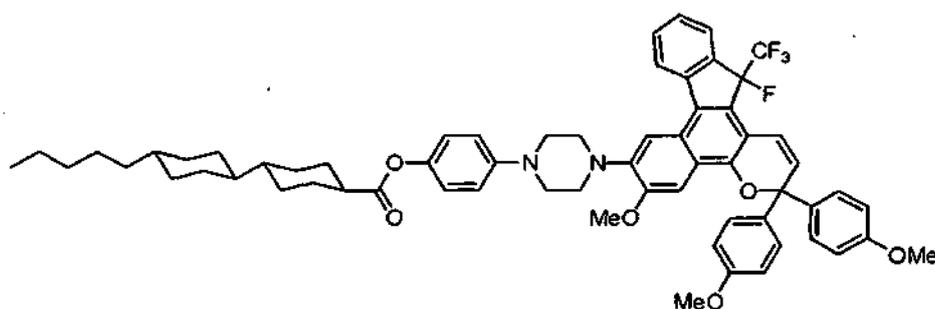
## Ejemplo 14 y Ejemplo 15





Se siguieron los procedimientos de las Etapas 4 y 5 del Ejemplo 13 excepto en que en la Etapa 4, se usó el producto de la Etapa 2 en lugar del producto de la Etapa 3 para producir dos compuestos fotocromicos que se aislaron mediante CombiFlash® Rf de Teledyne ISCO. RMN mostró que el producto menos polar tenía una estructura consistente con el Ejemplo 14, 3,3-bis(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(4-(4-(trans,trans-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboniloxi)fenil)piperazin-1-il)-13-hidroxi-13-trifluorometil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano. RMN también sugirió que el otro tenía una estructura consistente con el Ejemplo 15, 3,3-bis(4-metoxifenil)-6,7-di(4-(4-(trans,trans-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboniloxi)fenil)piperazin-1-il)-13-hidroxi-13-trifluorometil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

#### 10 Ejemplo 16



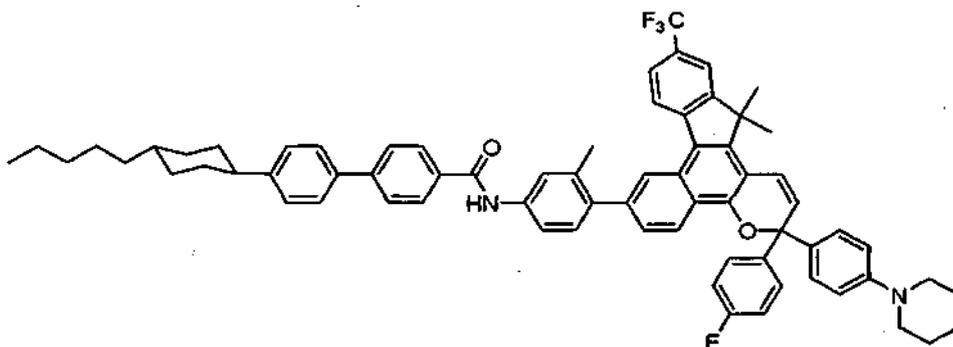
#### Etapa 1

El producto de la Etapa 2 del Ejemplo 13, 3,3-bis(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-13-hidroxi-13-trifluorometil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano (2,1 g) se disolvió en diclorometano (20 ml) en un matraz de reacción y se enfrió a 0 °C. Se añadió gota a gota trifluoruro de dimetilaminoazufre (0,6 ml) mediante una jeringa. La mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante 1 h. La mezcla de reacción se inactivó con bicarbonato sódico acuoso saturado (100 ml) y se diluyó con diclorometano. Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo además dos veces con diclorometano usando (25 ml) cada vez. Los extractos de diclorometano se combinaron, se secaron con sulfato sódico, se filtraron y se concentraron al vacío para proporcionar un residuo. El residuo se hizo pasar a través de un lecho de gel de sílice (calidad 60, 230-400 de malla) y se eluyó con una mezcla 4:1 (v:v) de hexano: acetato de etilo. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron para proporcionar un sólido de color amarillo (0,8 g). El análisis por RMN del sólido de color amarillo indicó una estructura que era consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-13-fluoro-13-trifluorometil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

## Etapa 2

- Se siguieron los procedimientos de las Etapas 4 y 5 del Ejemplo 13 excepto en que en la Etapa 4, se usó el producto de la Etapa 1 (anterior) en lugar del producto de la Etapa 3 del Ejemplo 13. Se obtuvo un sólido de color amarillo como producto. El análisis por RMN del sólido de color amarillo indicó una estructura que era consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(4-(4-((trans,trans)-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboniloxi)fenil)piperazin-1-il)-13-fluoro-13-trifluorometil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

## Ejemplo 17



## Etapa 1

- 10 Se añadieron tribromobenceno (500,0 g) y tetrahidrofurano (2,0 l) a un matraz de reacción y la mezcla se agitó. La solución se enfrió a -10 °C por inmersión del matraz en un baño de sal-hielo y se añadió gota a gota (1 h) cloruro de *i*-propilmagnesio en tetrahidrofurano (800,0 ml) para mantener la temperatura de la solución por debajo de 0 °C. La mezcla se agitó a esta temperatura durante 40 min. Se añadió bis[2-(*N,N*-dimetilamino)-etil] éter (364,0 ml) a la mezcla de reacción a -10 °C y se agitó durante 15 min. Se añadió cloruro de 4-trifluorometilbenzoilo (261,0 ml) a la mezcla de reacción a -10 °C y se agitó durante 20 min. La mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante 20 h. La mezcla de reacción se vertió en ácido clorhídrico acuoso al 10 % (4,0 l) y se agitó durante 15 min. La solución acuosa se repartió tres veces con acetato de etilo (1,0 l) cada vez. Los extractos de acetato de etilo se combinaron y se lavaron tres veces en primer lugar con solución salina saturada (1,0 l), hidróxido sódico acuoso al 10 % (1,0 l) y a continuación solución salina saturada (1,0 l) de nuevo. El extracto de acetato de etilo recuperado se secó con sulfato sódico, se filtró y se concentró para proporcionar un residuo de aceite. Se añadió metanol (1,0 l) al residuo y el matraz se raspó para proporcionar cristales incoloros. Los cristales (347,0 g) se recogieron por filtración al vacío. El análisis por RMN de los cristales incoloros indicó una estructura que era consistente con (3,5-dibromofenil)(4-(trifluorometil)fenil)metanona.

## Etapa 2

- 25 Se añadieron el producto de la Etapa 1, (264,4 g), succinato de dimetilo (102,0 ml) y tolueno (2 l) a un matraz de reacción. La mezcla se agitó hasta que en los sólidos se disolvieron a temperatura ambiente con protección de nitrógeno. Se añadió terc-butóxido potásico (110,0 g) seguido de tolueno (2,0 l) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. Se añadió cuidadosamente agua (2,0 l) a la mezcla con agitación seguido de ácido clorhídrico concentrado (120,0 ml) y la mezcla se agitó durante 10 min. La solución acuosa se repartió a continuación tres veces con acetato de etilo (1,0 l) cada vez. Los extractos de acetato de etilo se combinaron, se secaron con sulfato sódico, se filtraron y se concentraron al vacío para proporcionar un residuo aceitoso. Se añadieron hexanos (1,0 l) al residuo para producir un precipitado de color crema. El precipitado (237,9 g) se recogió por filtración al vacío. El análisis por RMN del sólido de color crema indicó una estructura consistente con ácido (E)-4-(3,5-dibromofenil)-3-(metoxicarbonil)-4-(4-(trifluorometil)fenil)but-3-enoico.

## 35 Etapa 3

- El producto de la Etapa 2, (7,8 g) se añadió a un matraz de reacción y se disolvió en tolueno (200 ml). Se añadió anhídrido acético (2,1 ml) y la mezcla se calentó a reflujo durante 3 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se retiró al vacío para proporcionar un residuo aceitoso. El residuo se disolvió en metanol (200 ml) y se añadió ácido clorhídrico concentrado (1 ml). La solución metanólica se calentó a reflujo durante 6 h. La solución se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se retiró al vacío para proporcionar un aceite de color oscuro. El aceite se hizo pasar a través de un lecho de gel de sílice (calidad 60, 230-400 de malla) y se eluyó con una mezcla 4:1 (v:v) de hexano: acetato de etilo. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron para proporcionar un aceite de color amarillo. El aceite se usó directamente en la siguiente etapa.

## Etapa 4

El aceite (5,3 g) de la Etapa 3 se añadió a un matraz de reacción y se disolvió en tetrahidrofurano anhidro (50 ml) y se enfrió a 0 °C. Se añadió gota a gota cloruro de metilmagnesio (14,1 ml) y la mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante 2 h. La mezcla de reacción se vertió en ácido clorhídrico acuoso al 10 por ciento en peso (100,0 ml) y se agitó durante 30 min. La solución acuosa se repartió tres veces con acetato de etilo (50 ml) cada vez. Los extractos de acetato de etilo se combinaron, se secaron con sulfato sódico, se filtraron y se concentraron para proporcionar un residuo aceitoso. El residuo se hizo pasar a través de un lecho de gel de sílice (calidad 60, 230-400 de malla) y se eluyó con una mezcla 9:1 (v:v) de hexano y acetato de etilo. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron al vacío para proporcionar un residuo aceitoso (0,7 g) que se usó directamente en la siguiente etapa.

## Etapa 5

El aceite (0,7 g) de la Etapa 4 se añadió a un matraz de reacción y se disolvió en tolueno (20,0 ml). Se añadió triflato de bismuto (10,0 mg) y la mezcla se calentó a reflujo durante 2 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se retiró al vacío. El residuo recuperado se hizo pasar a través de un lecho de gel de sílice (calidad 60, 230-400 de malla) y se eluyó con una mezcla 4:1 (v:v) de hexano y acetato de etilo. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron para proporcionar un residuo aceitoso. Se añadieron hexanos para producir un precipitado. El precipitado (0,5 g) se recogió por filtración al vacío. Se obtuvo un sólido de color crema como producto. El análisis por RMN del sólido de color crema indicó una estructura consistente con 2-bromo-7,7-dimetil-9-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol.

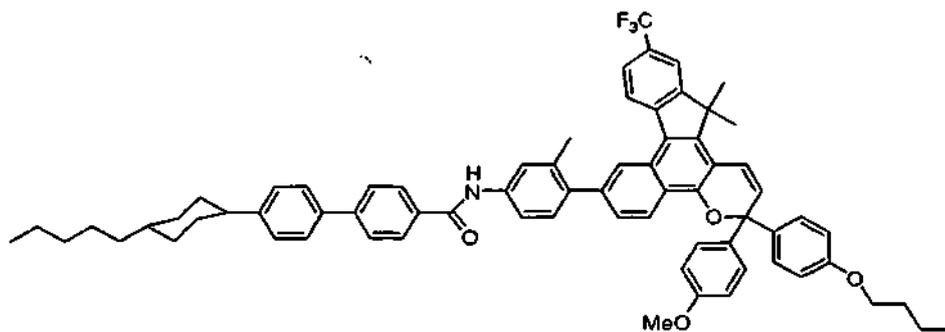
## Etapa 6

A un matraz de reacción que contenía una solución en cloroformo (600 ml) del producto de la Etapa 5, (0,5 g) y ácido *p*-tolueno sulfónico (20,0 mg) se añadió 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(piperidin-1-il)fenil)-prop-2-in-1-ol (0,5 g). La solución se calentó a reflujo durante 4 h. La mezcla de reacción se hizo pasar a través de un lecho de gel de sílice (calidad 60, 230-400 de malla) y se eluyó con CHCl<sub>3</sub>. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron para proporcionar un sólido de color gris (0,4 g) que se usó directamente en la siguiente etapa. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(piperidin-1-il)fenil)-7-bromo-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

## Etapa 7

El producto de la Etapa 6, (0,3 g) y N-(3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida (0,2 g; producto de la Etapa 5 del Ejemplo 12) se añadieron a un matraz de reacción y se disolvieron en tetrahidrofurano (20,0 ml). Se añadió una solución de fluoruro potásico (0,2 g) en agua (20,0 ml) y la solución resultante se desgasificó por burbujea de nitrógeno durante 10 min. Se añadió diclorobis(trifenilfosfina)paladio(II) (0,03 g) y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante 18 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con acetato de etilo (100,0 ml). La mezcla se filtró a través de un lecho de Celite y el filtrado se recogió y se concentró al vacío para proporcionar un residuo aceitoso. El residuo se purificó por gel de sílice y se eluyó con una mezcla 9:1 (v:v) de hexano y acetona. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron. El residuo se disolvió en una cantidad mínima de diclorometano y se añadió gota a gota a metanol (25 ml) para producir un precipitado. El precipitado (0,2 g) se recogió por filtración al vacío. El análisis por RMN del precipitado indicó una estructura que era consistente con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(piperidin-1-il)fenil)-7-(2-metil-4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

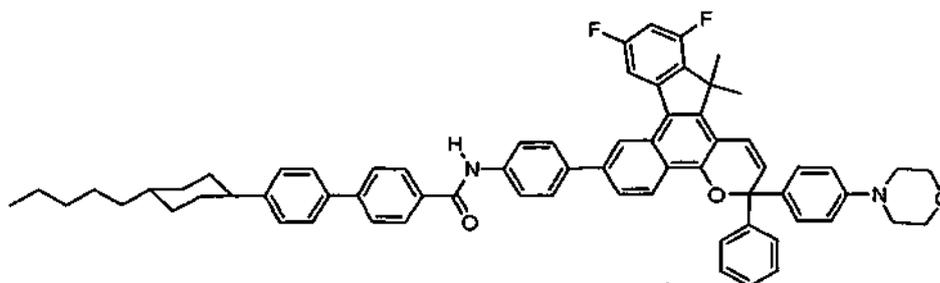
## Ejemplo 18



Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 7 del Ejemplo 17 excepto en que en la Etapa 6, se usó 1-(4-butoxifenil)-1-(4-metoxifenil)-prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-fluorofenil)-1-(4-piperidin-1-il-fenil)-prop-2-in-1-ol. Se

obtuvo un sólido como producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-butoxifenil)-3-(4-metoxifenil)-7-(2-metil-4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

#### Ejemplo 19



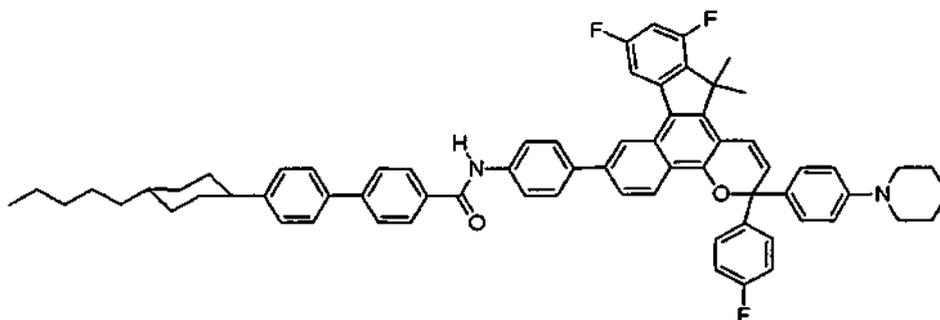
5

Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 7 del Ejemplo 17 excepto en que en la Etapa 1, se usó cloruro de 3,5-difluorobenzoylo en lugar de cloruro de 4-trifluorometilbenzoylo, en la Etapa 6, se usó 1-fenil-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(piperidin-1-il)fenil)-prop-2-in-1-ol y en la Etapa 7, se usó N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida en lugar de N-(3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida.

10

Después de la Etapa 7, se aisló un colorante fotocromico de color azul usando CombiFlash<sup>®</sup> Rf de Teledyne ISCO. Se obtuvo un sólido de color azulado como producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-(N-morfolinil)fenil)-3-fenil-7-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-10,12-difluoro-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

#### 15 Ejemplo 20

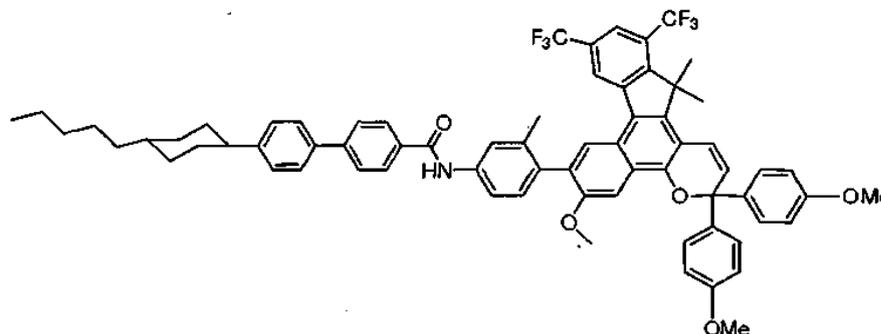


20

Se siguieron los procedimientos del Ejemplo 17 excepto en que en la Etapa 1, se usó cloruro de 3,5-difluorobenzoylo en lugar de 4-trifluorometilbenzoylo cloruro y en la Etapa 7, se usó N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida en lugar de N-(3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida. Después de la Etapa 7, se aisló un colorante fotocromico de color azul usando CombiFlash<sup>®</sup> Rf de Teledyne ISCO. Se obtuvo un sólido de color azulado como producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(piperidin-1-il)fenil)-7-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-10,12-difluoro-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

25

## Ejemplo 21



## Etapa 1

Se añadieron limaduras de magnesio (Mg) (13,5 g) a un matraz de reacción en atmósfera de N<sub>2</sub>. Una parte (30 ml) de una solución de 4-bromo-1,2-dimetoxibenceno [100 g (66,3 ml)] disuelta en tetrahidrofurano anhidro (THF, 200 ml) se añadió al matraz de reacción con agitación. Se añadió dibromoetano (DBE, 1 ml) y la mezcla resultante comenzó a bullir. El matraz se puso en un baño de hielo y el resto de la solución restante de 4-bromo-1,2-dimetoxibenceno se añadió gota a gota a la mezcla de reacción. Se añadió THF (100 ml). Se añadió gota a gota 2,2'-oxibis(N,N-dimetiletanamina) [82 g (98 ml)] y la mezcla se agitó durante ~10 minutos. A continuación, se añadió gota a gota una solución de cloruro de 3,5-bis(trifluorometil)benzoílo [141 g (92,4 ml)] en THF (200 ml) con agitación y se formó un sólido de color blanco. Después de agitar durante una noche, la mezcla de reacción se añadió a hielo-agua (1,5 l) con NaCl al 10 % en peso, se agitó durante 15-20 min y a continuación se acidificó a pH ~4 usando HCl. La mezcla resultante se extrajo con EtOAc (1 l) y la fase orgánica recuperada se hizo pasar a través de MgSO<sub>4</sub> anhidro. El disolvente se evaporó y el material gomoso espeso de color oscuro resultante se usó para la siguiente etapa.

## Etapa 2

Se añadieron 3,4-dimetoxi-3',5'-bistrifluorometilbenzofenona (157 g) y succinato de dimetilo [80 g (73 ml)] a un matraz de reacción (3 l) en atmósfera de N<sub>2</sub> y se añadió THF (1 l). Se añadió t-butoxido potásico (52 g) durante 0,5-1 h para controlar la temperatura de la mezcla de reacción, que se mantuvo a 15-20 °C en un baño de hielo-agua. La mezcla de reacción se añadió a hielo-agua (1,5 l) con NaCl al 10 %. La mezcla resultante se agitó durante 15-20 min, se acidificó a pH ~4 usando HCl y a continuación se extrajo con EtOAc (1 l). La fase orgánica recuperada se hizo pasar a través de MgSO<sub>4</sub> anhidro. El disolvente se evaporó y el material gomoso espeso de color oscuro resultante se usó para la siguiente etapa. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con una mezcla de isómeros E y Z de ácido 4-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-4-(3,4-dimetoxifenil)-3-(metoxicarbonil)but-3-enoico.

## Etapa 3

Se añadieron el producto de la Etapa 2, (197 g) y anhídrido acético [270 g (250 ml)] a un matraz de reacción que contenía CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 l). Se añadió triflato de bismuto (18,2 g) y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1/2 h. La solución se filtró y el disolvente se evaporó para proporcionar un producto de color oscuro. El lavado con isopropanol (0,5 l) del material gomoso voluminoso generó un compuesto cristalizado de color blanquecino que se aisló y se secó al vacío (135 g). RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 4-acetoxi-1-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-6,7-dimetoxi-2-naftoato de metilo.

## Etapa 4

El producto de la Etapa 3 (135 g) se añadió a un matraz de reacción y se disolvió en THF (1 l) y a continuación se añadió gota a gota MeMgCl [525 ml (22 % en peso en THF)] con agitación en atmósfera de N<sub>2</sub>. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante ~3 h. La mezcla de reacción se añadió a hielo-agua (1,5 l) con NaCl al 10 % en peso, se agitó durante ~15 min y a continuación se acidificó a pH ~4 usando HCl. La mezcla resultante se extrajo con EtOAc (1 l). La fase orgánica recuperada se lavó con solución acuosa al 10 % en peso de NaHCO<sub>3</sub> (0,5 l) y se hizo pasar a través de MgSO<sub>4</sub> anhidro. El disolvente se evaporó y el material gomoso espeso de color oscuro resultante se solidificó usando un lavado de 0,5 l de MeOH. El producto se aisló y se secó al vacío (101 g). RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 4-(3,5-bis(trifluorometil)fenil)-6,7-dimetoxi-3-(prop-1-en-2-il)naftalen-1-ol.

## Etapa 5

Se añadieron conjuntamente el producto de la Etapa 4, (180 g) y triflato de bismuto (13,12 g) a un matraz de reacción que contenía xileno (1,8 l). La mezcla de reacción se calentó a reflujo con agitación en atmósfera de N<sub>2</sub> durante una noche. La solución resultante se filtró y la solución y el disolvente se evaporaron para obtener un

producto de color oscuro. El producto se hizo pasar a través de una columna con lecho de gel de sílice usando una mezcla de EtOAc:Hexanos, 1:3 (v:v). El producto se aisló después de un lavado con hexano (0,5 l) y se secó al vacío (105 g). RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-8,10-bis(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol.

#### 5 Etapa 6

Se añadieron MeMgBr 1,4 (M) en una mezcla de Tolueno/THF (75/25) (860 ml) y 2,6-dimetilpiperidina [40,8 g (50 ml)] a un matraz de reacción en atmósfera de N<sub>2</sub> y se añadió THF (559 ml). El producto de la Etapa 5 (108 g) se añadió en varias porciones con agitación. La mezcla de reacción resultante se calentó a reflujo durante una noche.

10 La mezcla de reacción resultante se añadió a hielo-agua (2 l) con NaCl al 10 % en peso y se formó un precipitado. La mezcla se acidificó con HCl 1 (N) y se formó un aceite de color pardo claro. La mezcla se extrajo con EtOAc (1 l). La fase orgánica se recuperó y se lavó con solución acuosa al 10 % de NaHCO<sub>3</sub> (0,5 l) y se hizo pasar a través de MgSO<sub>4</sub> anhidro. El disolvente se evaporó y el material gomoso espeso de color oscuro resultante se solidificó usando un lavado con hexanos. El producto se aisló y se secó al vacío (64 g). RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-metoxi-7,7-dimetil-8,10-bis(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoreno-2,5-diol.

#### 15 Etapa 7

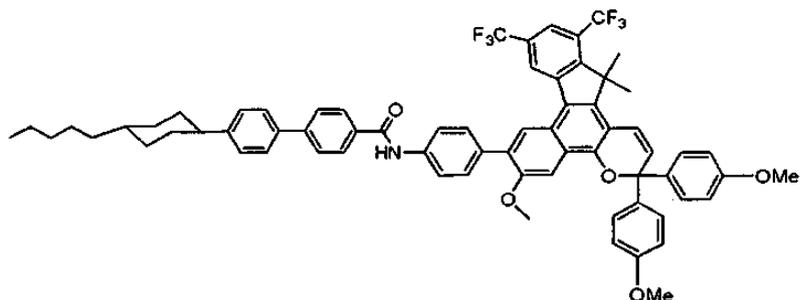
El producto de la Etapa 6 (10 g) se añadió a un matraz de reacción que contenía (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0,2 l) en atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó a reflujo y se añadió ácido *p*-toluenosulfónico (0,044 g) a la mezcla de reacción con agitación. Se añadió lentamente una solución de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol (6,2 g) en (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (60 ml) a la mezcla de reacción con agitación. La mezcla de reacción resultante se calentó a reflujo durante una noche, se lavó con una solución acuosa de NaHCO<sub>3</sub> y se secó sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro. El disolvente se evaporó y el producto se disolvió en un volumen mínimo de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se hizo pasar a través de una columna con lecho de gel de sílice usando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como disolvente de elución. El disolvente se evaporó y el producto se retiró por cristalización usando éter dietílico como disolvente. El producto se aisló y se secó al vacío (12 g). RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-hidroxi-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

#### 20 Etapa 8

Se añadió el producto de la Etapa 7 (10 g) a un matraz de reacción y se disolvió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 ml) y a continuación se añadió Et<sub>3</sub>N [4,3 g (6 ml)] con agitación. Se añadió gota a gota anhídrido trifluorometanosulfónico [4,9 g (3,0 ml)] con agitación en una atmósfera de N<sub>2</sub> a 0 °C. Cuando se realizó la adición, la temperatura de la mezcla de reacción aumentó hasta aproximadamente 23 °C y la mezcla se agitó durante una hora. La mezcla de reacción se evaporó y el residuo resultante se disolvió en a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se hizo pasar a través de una columna con lecho de gel de sílice. El disolvente se evaporó y el precipitado recuperado se lavó con hexanos. El producto se aisló y se secó al vacío (10 g). RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(trifluorometanosulfonilo)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

#### 35 Etapa 9

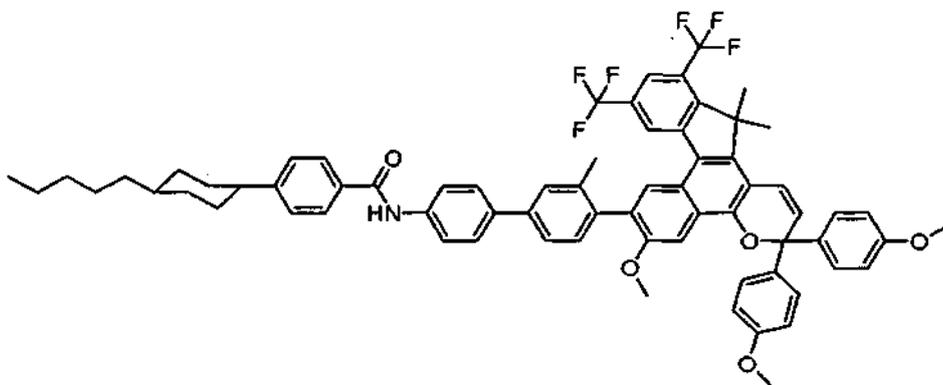
Se añadieron el producto de la Etapa 8 (5 g) y N-(3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida (3,8 g; de la Etapa 5 del Ejemplo 12) a un matraz de reacción y se disolvieron en THF (0,15 l). Se añadió agua (0,15 l) y la mezcla de reacción se volvió turbia. Se añadió fluoruro potásico (1,8 g) con agitación y se hizo pasar nitrógeno a través de la solución durante ~15 min, se añadió PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,3 g) y la reacción se calentó a reflujo con agitación durante ~2 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se añadieron ~100 ml de acetato de etilo. La fase orgánica recuperada se filtró a través de medio filtrante de CELITE® y se secó con MgSO<sub>4</sub> anhidro. El disolvente se evaporó y el material gomoso de color oscuro resultante se disolvió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La solución se hizo pasar a través de una columna usando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como primer disolvente de elución y a continuación EtOAc:Hexanos (2:8) (v:v). El producto se aisló y se secó al vacío (4,7 g). RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(2-metil-4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 22 -****Etapas 1**

5 Se siguieron los procedimientos de la Etapa 3 a la Etapa 5 del Ejemplo 12 excepto en que en la Etapa 5, se usa 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)anilina en lugar de 3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)anilina. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 4'-(4-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida.

**Etapas 2**

10 Se siguieron los procedimientos de la Etapa 9 del Ejemplo 21 excepto en que se usó 4'-(4-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida en lugar de N-(3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(4'-(4-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 23**

15

**Etapas 1**

20 Se siguieron los procedimientos de las Etapas 4 y 5 del Ejemplo 12 excepto en que en la Etapa 4, se usó ácido 4-(trans-4-pentilciclohexil)benzoico en lugar de ácido 4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxílico y en la Etapa 5, se usó 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)anilina en lugar de 3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)anilina. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 4-(trans-4-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)benzamida.

**Etapas 2**

25 Se añadieron el producto de la Etapa 1 (37 g) y 1,4-dibromo-2-metilbenceno (23,34 g) a un matraz de reacción y se disolvieron en THF (0,37 l) y se añadió agua (0,29 l). Se añadió acetato potásico (KOAc) (76,37 g) a la mezcla de reacción con agitación. Se hizo pasar nitrógeno a través de la solución durante ~20 min. A la mezcla de reacción se añadió PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2,73 g) y la reacción se calentó a reflujo con agitación durante ~2 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y a continuación se añadieron ~200 ml de acetato de etilo. La fase orgánica recuperada se filtró a través de medio filtrante de CELITE<sup>®</sup>, se secó con MgSO<sub>4</sub> anhidro y el disolvente se evaporó al vacío. El residuo recuperado se recristalizó usando THF y Etanol. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con N-(4'-bromo-3'-metil-[1,1'-bifenil]-4-il)-4-(trans-4-pentilciclohexil)benzamida.

30

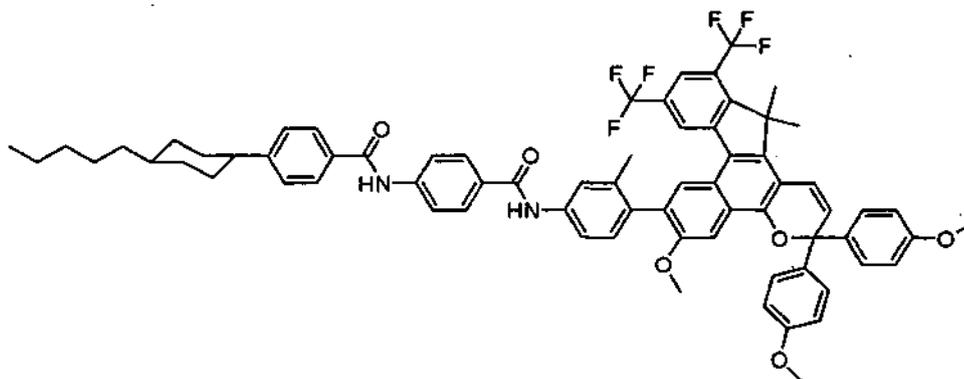
## Etapa 3

Se añadieron el producto de la Etapa 2 (20 g) y 4,4,4',4',5,5,5',5'-octametil-2,2'-bi(1,3,2-dioxaborolano) (19,59 g) a un matraz de reacción que contenía 2-metiltetrahidrofurano (0,5 l). Se añadió acetato potásico (KOAc) (9,46 g) con agitación. Se hizo pasar nitrógeno a través de la solución durante ~20 min. A la mezcla de reacción se añadió PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (5,41 g) y la reacción se calentó a reflujo con agitación durante ~16 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se lavó con 0,5 l de solución acuosa al 10 % de NaCl. La fase orgánica recuperada se secó sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro, se filtró y el disolvente se retiró por evaporación. El residuo recuperado se disolvió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se hizo pasar a través de una columna con lecho de gel de sílice usando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como disolvente de elución. El producto se recristalizó en una mezcla de THF y metanol. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con N-(3'-metil-4'-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-[1,1'-bifenil]-4-il)-4-(trans-4-pentilciclohexil)benzamida.

## Etapa 4

Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 9 del Ejemplo 21 excepto en que en la Etapa 9, se usó el producto de la Etapa 3 (anterior) en lugar de N-(3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(2-metil-4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)benzamido)fenil)fenil)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

## Ejemplo 24



## 20 Etapa 1

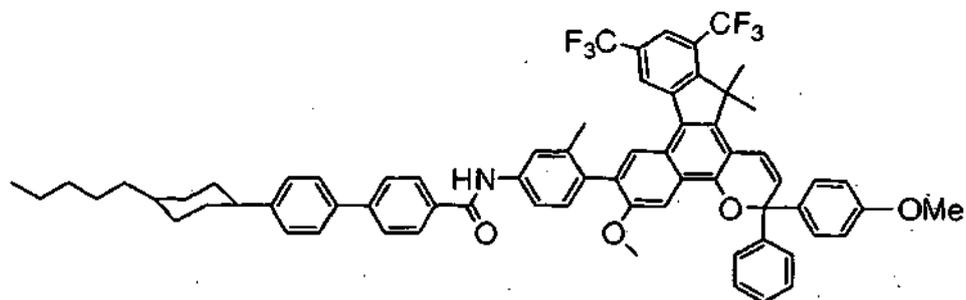
Se siguieron los procedimientos de las Etapas 4 y 5 del Ejemplo 12 excepto en que en la Etapa 4, se usó ácido 4-(trans-4-pentilciclohexil)benzoico en lugar de ácido 4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxílico y en la Etapa 5, se usó ácido 4-aminobenzoico en lugar de 3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)anilina. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con ácido 4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)benzamido)benzoico.

## 25 Etapa 2

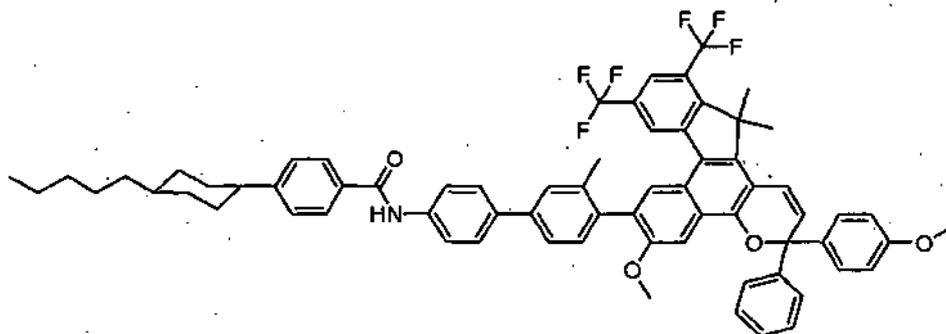
Se siguió el procedimiento de la Etapa 3 del Ejemplo 27 excepto en que se usó ácido 4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)benzamido)benzoico en lugar de ácido 4-((trans,trans)-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboxamido)benzoico. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con N-(3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)benzamido)benzamida.

## 30 Etapa 3

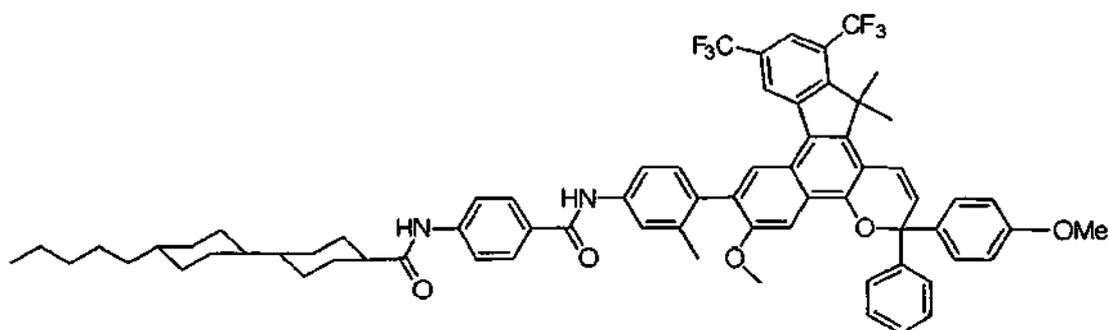
Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 9 del Ejemplo 21 excepto en que en la Etapa 9, se usó el producto de la Etapa 2 (anterior) en lugar de N-(3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(2-metil-4-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)benzamido)benzamido)fenil)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 25**

Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 9 del Ejemplo 21 excepto en que en la Etapa 7, se usó 1-(4-metoxifenil)-1-fenil-prop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-metoxifenil)-3-fenil-6-metoxi-7-(2-metil-4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 26**

Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 9 del Ejemplo 21 excepto en que en la Etapa 7, se usó 1-(4-metoxifenil)-1-fenil-prop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol y en la Etapa 9, se usó N-(3'-metil-4'-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-[1,1'-bifenil]-4-il)-4-(trans-4-pentilciclohexil)benzamida (de la Etapa 3 del Ejemplo 23) en lugar de N-(3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-4'-(4-pentil-ciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-metoxifenil)-3-fenil-6-metoxi-7-(2-metil-4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)benzamido)fenil)fenil)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 27****Etapas 1**

A un matraz de reacción que contenía  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  (100 ml) se añadieron ácido (trans,trans)-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboxílico (10 g) y 4-aminobenzoato de metilo (6,7 g). Se añadieron N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC)(10,3 g), 4-(dimetil-amino)piridina (DMAP)(2,9 g) y ácido dodecibencenosulfónico (DBSA)(6,5 g) con agitación en una atmósfera de  $\text{N}_2$ . Después de agitar durante aproximadamente 20 min, se formó un precipitado de color

blanco. El sólido de color blanco se filtró y se lavó con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tres veces y el sólido se usó para la siguiente etapa sin purificación adicional.

#### Etapa 2

5 Se añadió 4-((trans,trans)-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboxamido)benzoato de metilo (16,8 g) a un matraz de reacción que contenía MeOH (500 ml). Se añadió una solución acusa al 50 % de NaOH (32,8 g) a la mezcla de reacción con agitación y la mezcla se calentó a reflujo durante ~5 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en agua enfriada en hielo (1 l) y a continuación se acidificó a pH ~3 con HCl conc. Se formó un sólido de color blanco y se filtró, se lavó con agua seguido de un lavado con MeOH. Se aisló un producto sólido y se secó en un horno de vacío (15,4 g). RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con ácido 4-  
10 ((trans,trans)-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboxamido)benzoico.

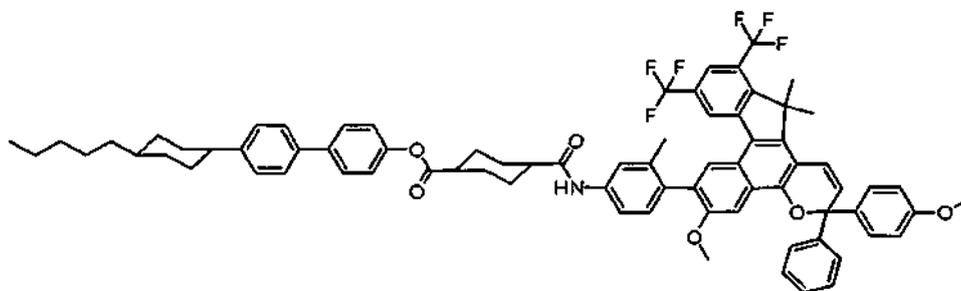
#### Etapa 3

15 Se siguió el procedimiento de la Etapa 1 de este ejemplo excepto en que: se usaron el producto de la Etapa 2 y 3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)anilina en lugar de ácido (trans,trans)-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboxílico y 4-aminobenzoato de metilo, respectivamente; no se usó ácido dodecylbencenosulfónico; la reacción se agitó durante 100 h, en lugar de 20 min el precipitado; y se recuperó un material ceroso de color amarillo claro y se lavó con hexanos para obtener el producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con (trans,trans)-N-(4-((3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)carbamoil)fenil)-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboxamida.

#### Etapa 4

20 Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 9 del Ejemplo 21 excepto en que en la Etapa 7, se usó 1-(4-metoxifenil)-1-fenil-prop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol y en la Etapa 9, se usó el producto de la Etapa 3 (anterior) en lugar de N-(3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-metoxi-fenil)-3-fenil-6-metoxi-7-(2-metil-4-(4-((trans,trans)-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboxamido)benzamido)fenil)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.  
25

### Ejemplo 28



#### Etapa 1

30 A un matraz de reacción que contenía 1,4-dioxano (12,5 l) y agua (372 ml) se añadieron 1-bromo-4-(4-pentilciclohexil)benzoceno (3000 g), ácido 4-hidroxifenilborónico (1350 g),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (5500 g) y  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (44,84 g) y la mezcla resultante se agitó a 110 °C durante 12 horas. Después de que se enfriara la solución a temperatura ambiente, se vertió en agua (65 l) con agitación. Se obtuvo un sólido de color gris después de filtración. El sólido se lavó con agua, se disolvió en THF (12,5 l), se hizo pasar a través de carbono activo (350 g) y se filtró a través de medio filtrante de CELITE®. El filtrado se concentró y el residuo resultante se vertió en 4 l de metanol con agitación.  
35 Se obtuvo un sólido de color blanco después de filtración y se lavó con metanol y se secó para dar 1840 g de producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ol. Este procedimiento se repitió para producir suficiente producto para la siguiente etapa.

#### Etapa 2

40 A un matraz de reacción que contenía DMF (25,00 l) se añadieron el producto de la Etapa 1 (2,6 kg), ácido trans-ciclohexano-1,4-dicarboxílico (2,78 kg), DBSA (1,31 kg) y DMAP (0,59 kg). La mezcla resultante se agitó durante 3 h. Se añadió DCC (1,75 kg) en porciones y la mezcla resultante se agitó durante 30 h a temperatura ambiente. Se formó un sólido y se filtró y se lavó con DMF. El producto recuperado se procesó en tres lotes por disolución de cada lote en THF (30 l) con agitación y a continuación se filtraron a través de medio filtrante de CELITE®. El filtrado se concentró y el residuo resultante se vertió en 4 l de etanol con agitación. Se formó un sólido de color blanco que se recuperó por filtración, se lavó con etanol y se secó para proporcionar 588 g de producto. RMN mostró que el  
45

producto tenía una estructura consistente con ácido trans-4-(((4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-il)oxi)carbonil)ciclohexanocarboxílico.

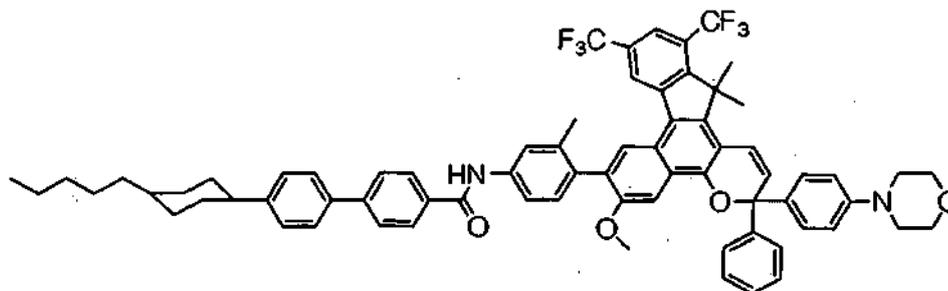
**Etapas 3**

5 Se siguieron los procedimientos de las Etapas 4 y 5 del Ejemplo 12 excepto en que en la Etapa 4, se usó el producto de la Etapa 2 (anterior) en lugar de ácido 4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxílico. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 4-((3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)carbamoil)ciclohexanocarboxilato de trans-4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilo.

**Etapas 4**

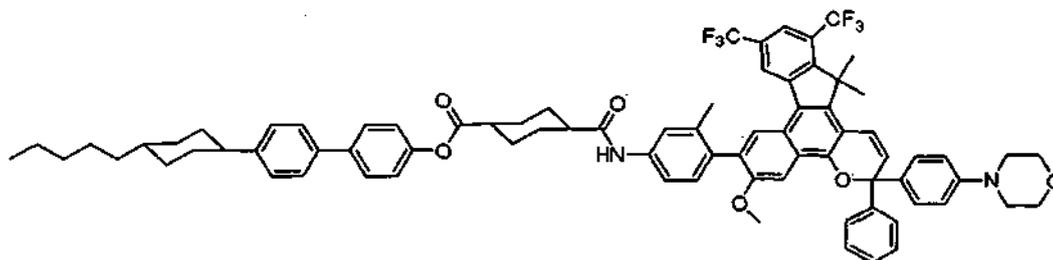
10 Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 9 del Ejemplo 21 excepto en que en la Etapa 7, se usó 1-(4-metoxifenil)-1-fenil-prop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol y en la Etapa 9, se usó el producto de la Etapa 3 (anterior) en lugar de N-(3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-metoxifenil)-3-fenil-6-metoxi-7-(2-metil-4-(trans-4-(((4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-il)oxi)carbonil)ciclohexanocarboxamido)fenil)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 29**

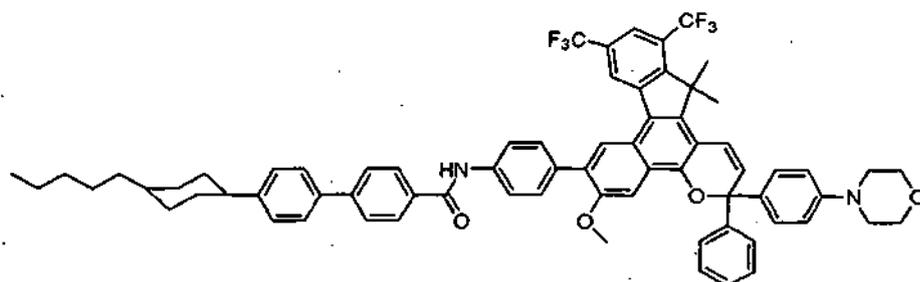


20 Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 9 del Ejemplo 21 excepto en que en la Etapa 7, se usó 1-(4-morfolinofenil)-1-fenilprop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-N-morfolinilfenil)-3-fenil-6-metoxi-7-(2-metil-4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-il)carboxamido)fenil)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

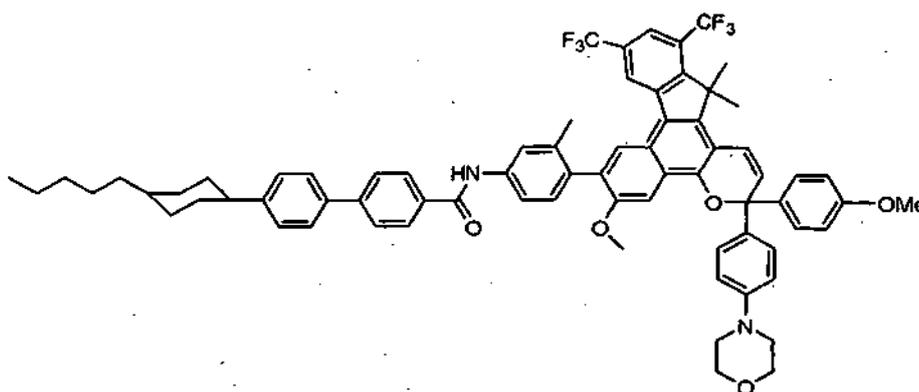
**Ejemplo 30**



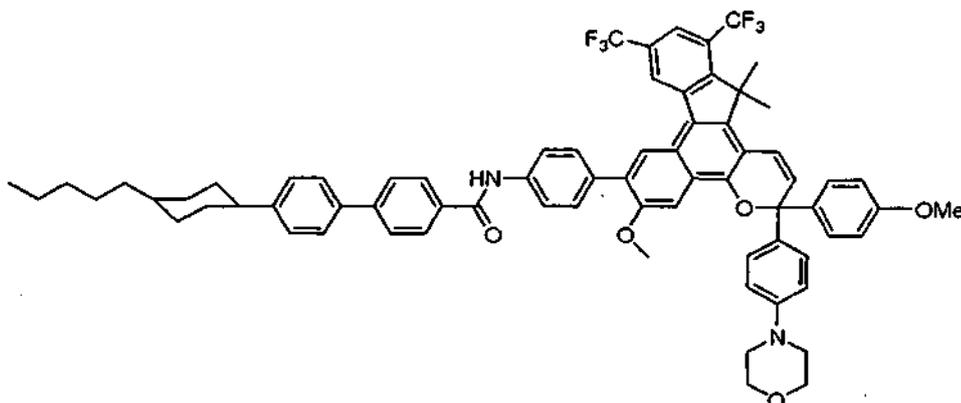
25 Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 9 del Ejemplo 21 excepto en que en la Etapa 7, se usó 1-(4-morfolinofenil)-1-fenilprop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol y en la Etapa 9, se usó 4-((3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)carbamoil)ciclohexanocarboxilato de trans-4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilo (de la Etapa 3 del Ejemplo 28) en lugar de N-(3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-N-morfolinofenil)-3-fenil-6-metoxi-7-(2-metil-4-(trans-4-(((4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-il)oxi)carbonil)ciclohexanocarboxamido)fenil)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 31**

Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 9 del Ejemplo 21 excepto en que en la Etapa 7, se usó 1-(4-morfolinofenil)-1-fenilprop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol en la Etapa 7 y en la Etapa 9, se usó N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida (de la Etapa 1 del Ejemplo 22) en lugar de N-(3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-N-morfolinofenil)-3-fenil-6-metoxi-7-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

10 **Ejemplo 32**

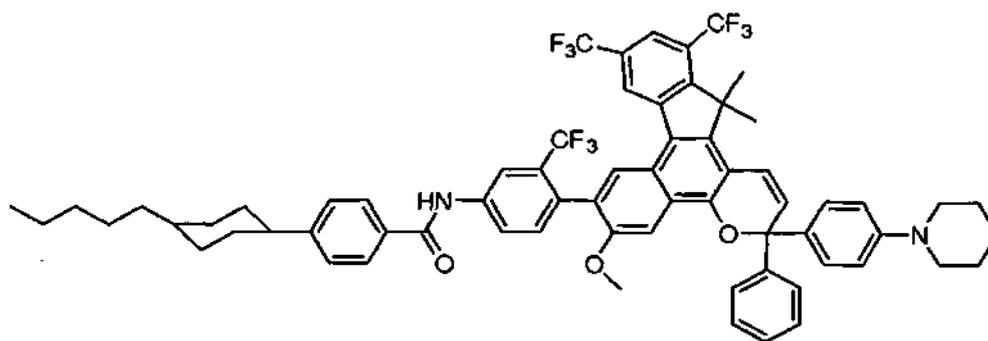
Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 9 del Ejemplo 21 excepto en que en la Etapa 7, se usó 1-(4-metoxifenil)-1-(4-morfolinofenil)-prop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-N-morfolinofenil)-3-(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(2-metil-4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 33**

Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 9 del Ejemplo 21 excepto en que en la Etapa 7, se usó 1-(4-

- metoxifenil)-1-(4-morfolinofenil)-prop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol y en la Etapa 9, se usó 4'-(4-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida (de la Etapa 1 del Ejemplo 22) en lugar de N-(3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-N-morfolinofenil)-3-(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

### Ejemplo 34



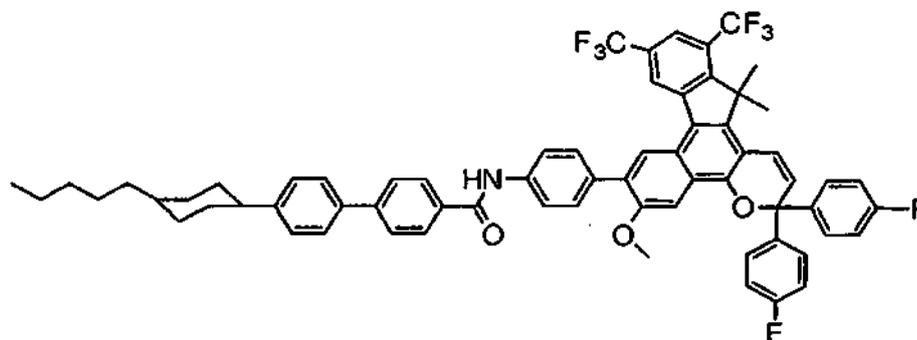
#### Etapa 1

- 10 Se siguieron los procedimientos de las Etapas 3 a 5 del Ejemplo 12 excepto en que en la Etapa 3, se usó 4-bromo-3-(trifluorometil)anilina en lugar de 4-bromo-3-metilanilina y en la Etapa 4, se usó ácido 4-(4-pentilciclohexil)benzoico en lugar de ácido 4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxílico. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 4-(4-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-3-(trifluorometil)fenil)benzamida.

#### 15 Etapa 2

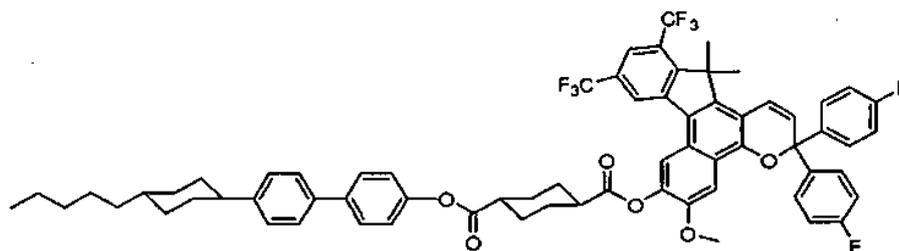
- Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 9 del Ejemplo 21 excepto en que en la Etapa 7, se usó 1-(4-morfolinofenil)-1-(4-fenil)-prop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol y en la Etapa 9, se usó 4-(4-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-3-(trifluorometil)fenil)benzamida en lugar de N-(3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-fenil-3-(4-(piperidin-1-il)fenil)-6-metoxi-7-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)benzamido)-2-(trifluorometil)fenil)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

### Ejemplo 35



- 25 Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 9 del Ejemplo 21 excepto en que en la Etapa 7, se usó 1,1-bis(4-fluorofenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol y en la Etapa 9, se usó 4'-(4-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida en lugar de N-(3-metil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-fluorofenil)-6-metoxi-7-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

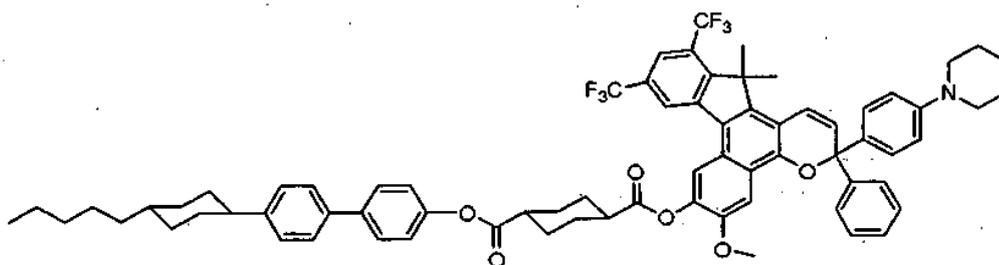
30

**Ejemplo 36****Etapas 1**

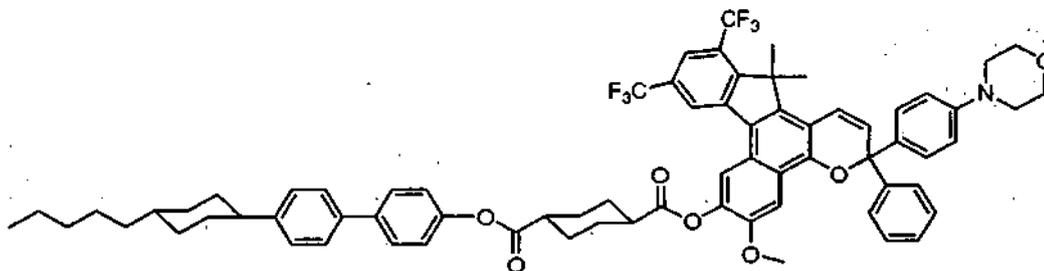
5 Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 7 del Ejemplo 21 excepto en que en la Etapa 7, se usó 1,1-bis(4-fluorofenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-fluorofenil)-6-metoxi-7-hidroxi-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Etapas 2**

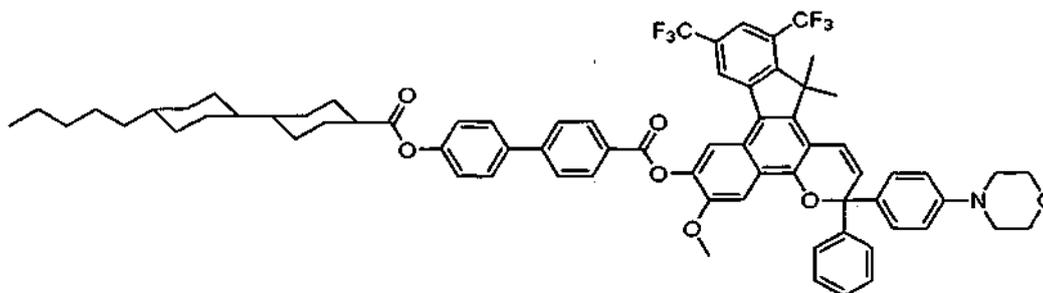
10 El producto de la Etapa 1 (4,0 g) se disolvió en un volumen mínimo de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en un matraz de reacción y se añadió lo siguiente: 1,3-diciclohexilcarbodiimida (DCC) (1,46 g), 4-(dimetilamino)piridina (DMAP) (0,43 g) y ácido dodecibencenosulfónico (DBSA) (0,96 g). La mezcla resultante se agitó durante un par de minutos y se añadió ácido trans-4-(((4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-il)oxi)carbonil)ciclohexanocarboxílico (3,7 g) (de la Etapa 2 del Ejemplo 28). Se añadió suficiente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se añadió para hacer la mezcla menos viscosa y agitable. La mezcla de  
15 filtrado se evaporó y el residuo se recogió como el producto en bruto. El producto recuperado se disolvió en tolueno y el precipitado de color blanco se retiró por filtración. La solución de tolueno se hizo pasar a través de una columna con lecho de gel de sílice usando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como disolvente de elución. El disolvente se evaporó para concentrar la solución que se añadió a MeOH con agitación vigorosa para precipitar el producto sólido. El producto (5 g) se  
20 recristalizó en éter dietílico. El análisis por RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-fluorofenil)-6-metoxi-7-(trans-4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-iloxi)carbonil)ciclohexanocarboxiloxi)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 37**

25 Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 7 del Ejemplo 21 excepto en que en la Etapa 7, se usó 1-(4-fenil)-1-(4-N-piperidinilfenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-fluorofenil)prop-2-in-1-ol. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-(piperidin-1-il)fenil)-3-fenil-6-metoxi-7-(trans-4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-iloxi)carbonil)ciclohexanocarboxiloxi)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 38**

5 Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 7 del Ejemplo 21 excepto en que en la Etapa 7, se usó (4-morfolinofenil)-1-(4-fenil)-1-prop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-fluorofenil)prop-2-in-1-ol. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-(N-morfolino)fenil)-3-fenil-6-metoxi-7-(trans-4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-iloxicarbonil)ciclohexanocarbonilo)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

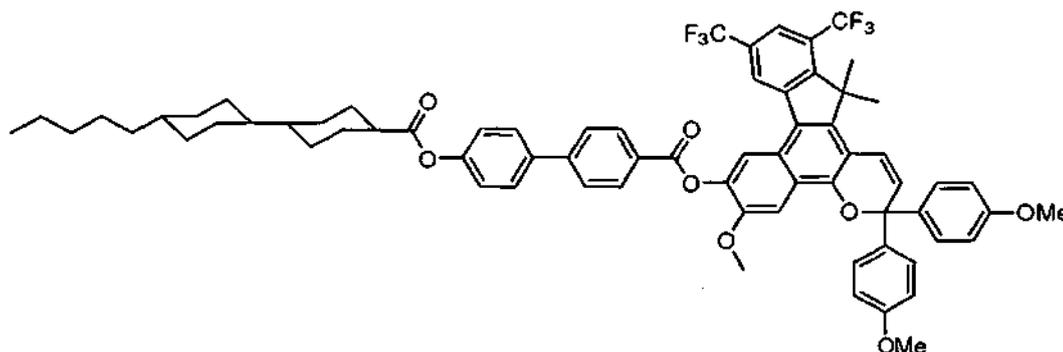
**Ejemplo 39**

## 10 Etapa 1

Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 7 del Ejemplo 21 excepto en que en la Etapa 7, se usó (4-N-morfolinofenil)-1-(4-fenil)-1-prop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-(N-morfolino)fenil)-3-fenil-6-metoxi-7-hidroxi-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

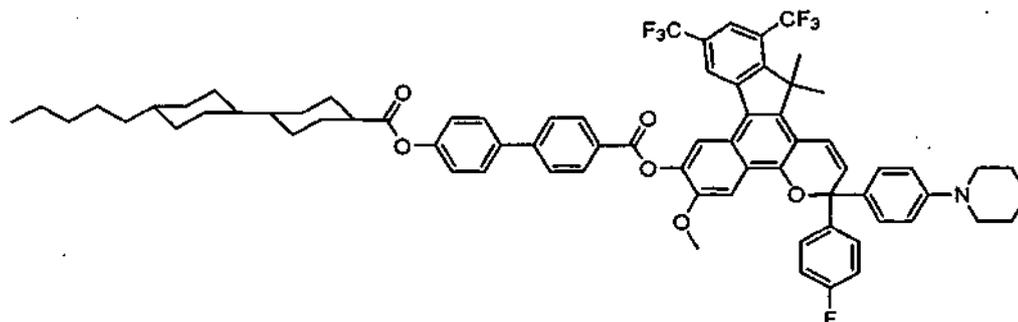
## 15 Etapa 2

20 Se siguieron los procedimientos de las Etapas 4, 5, 6 y 7 del Ejemplo 1 excepto en que en la Etapa 5, se usó el producto de la Etapa 1 (anterior) en lugar de 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(piperidin-1-il)fenil)-13-metoxi-13-etil-6-metoxi-7-hidroxi-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano y en la Etapa 7, se usó ácido (trans, trans)-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboxílico en lugar de ácido 4-(4-(trans)-pentilciclohexil)benzoico. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-(N-morfolino)fenil)-3-fenil-6-metoxi-7-(4-(4'-(trans,trans)-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carbonilo)fenil)benzoilo)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 40**

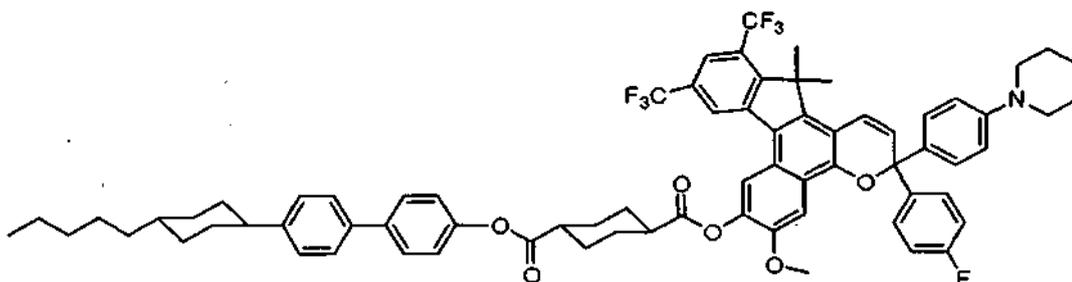
Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 y 2 del Ejemplo 39 excepto en que en la Etapa 1, se usó 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol en lugar de (4-morfolinofenil)-1-(4-fenil)-1-prop-2-in-1-ol. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(4-(4-((trans,trans)-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboniloxi)fenil)benzoiloxi)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

#### 5 Ejemplo 41



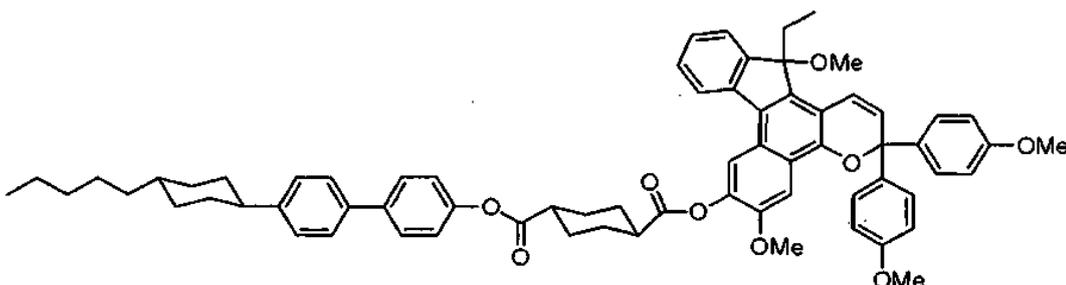
Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 y 2 del Ejemplo 39 excepto en que en la Etapa 1, se usó 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(piperidin-1-il)fenil)prop-2-in-1-ol en lugar de (4-morfolinofenil)-1-(4-fenil)-1-prop-2-in-1-ol. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(piperidin-1-il)fenil)-6-metoxi-7-(4-(4-((trans,trans)-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboniloxi)fenil)benzoiloxi)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

#### Ejemplo 42



Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 y 2 del Ejemplo 36 excepto en que en la Etapa 1, se usó 1-(4-fluorofenil)-1-(4-N-piperidinilfenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-fluorofenil)prop-2-in-1-ol. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(piperidin-1-il)fenil)-6-metoxi-7-(trans-4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-iloxicarbonil)ciclohexanocarboniloxi)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

#### Ejemplo 43



20

#### Etapa 1

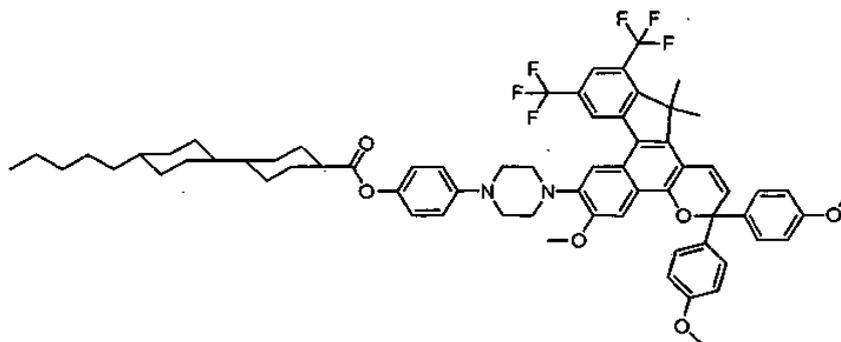
Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 3 del Ejemplo 1 excepto en que en la Etapa 3, se usó 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-fluorofenil)-1-(4-piperidin-1-il-fenil)-prop-2-in-1-ol en la Etapa 3. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-13-metoxi-13-etil-6-metoxi-7-

hidroxi-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

#### Etapa 2

Se siguió el procedimiento de la Etapa 2 del Ejemplo 36 excepto en que se usó el producto de la Etapa 1 (anterior) en lugar de 3,3-bis(4-fluorofenil)-6-metoxi-7-hidroxi-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-6,13-dimetoxi-7-(trans-4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-iloxicarbonil)ciclohexanocarboniloxi)-13-etil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

#### Ejemplo 44



#### 10 Etapa 1

A un matraz de reacción que contenía cloruro de metileno (350 ml) se añadieron 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-8,10-bis(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol (13,0 g) (producto de la Etapa 5 del Ejemplo 21), 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol (7,6 g) y *p*TSA (0,05 g) y se agitaron durante 1 hora. La mezcla de reacción se lavó con una solución acuosa de NaHCO<sub>3</sub>, se secó sobre sulfato de magnesio, se concentró y se usó directamente en la siguiente etapa.

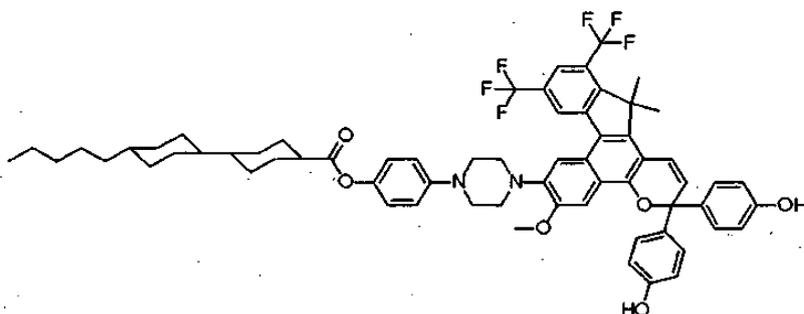
#### 15 Etapa 2

Se añadieron el producto de la Etapa 1 (10,0 g) y 4-(piperazin-1-il)fenol (3,02 g) a un matraz de reacción y se secaron en un horno de vacío a 110 °C. Se añadió THF (250 ml) con protección de nitrógeno. Se añadió lentamente una solución de MeLi / etil éter (1,6 M, 21 ml) en 60 ml de THF durante 35 minutos a 0 °C. Después de que TLC mostrara que la reacción se había completado, se añadieron 100 ml de agua. Se usó HCl 2 N para ajustar el pH a 5. La extracción se realizó usando acetato de etilo. La fase orgánica recuperada se secó sobre MgSO<sub>4</sub>, se filtró sobre gel de sílice y se concentró. El producto se usó en la siguiente etapa sin purificación adicional.

#### 20 Etapa 3

Una mezcla de ácido (trans, trans)-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboxílico (2 g), el producto de la Etapa 2 (3 g), *N,N*-diciclohexilcarbodiimida (0,9 g), 4-dimetilaminopiridina (0,3 g) y cloruro de metileno (30 ml) se agitó en un matraz de reacción a temperatura ambiente durante una noche. Los sólidos en la mezcla de reacción se retiraron por filtración. El filtrado se lavó con agua varias veces, se secó y a continuación se concentró. El residuo recuperado se recristalizó en una mezcla de cloruro de metileno/metanol. El producto cristalino se recogió por filtración al vacío (3,01 g). RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(4-(4-(trans,trans-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboniloxi)fenil)piperazin-1-il)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

#### Ejemplo 45



## Etapa 1

Se siguió el procedimiento de la Etapa 1 del Ejemplo 44 excepto en que se usó 1,1-bis(4-((tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi)fenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol. El producto resultante no se purificó y se usó en la siguiente etapa.

## 5 Etapa 2

El producto de la Etapa 1 se mezcló con etanol (140 ml) y PTSA (0,14 g) en un matraz de reacción. Después de calentar a reflujo durante 4 horas, la mezcla de reacción se extrajo usando acetato de etilo y agua. La fase orgánica se recogió, se secó y se concentró para proporcionar un sólido (11,9 g). El sólido recuperado se disolvió en THF (60 ml) en un matraz de reacción. Se añadió triflato de triisopropilsililo (14 g). Se añadió lentamente piridina (12 g).  
10 La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 16 horas. Se retiró todo el disolvente y el residuo resultante se disolvió en diclorometano (100 ml), se lavó con ácido clorhídrico 0,1 M (2 x 30 ml) y solución salina saturada (3 x 50 ml), se secó y se concentró. El producto se recrystalizó en metanol para proporcionar cristales como producto (14,8 g.). RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-triisopropilsiloxifenil)-6,7-dimetoxi-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

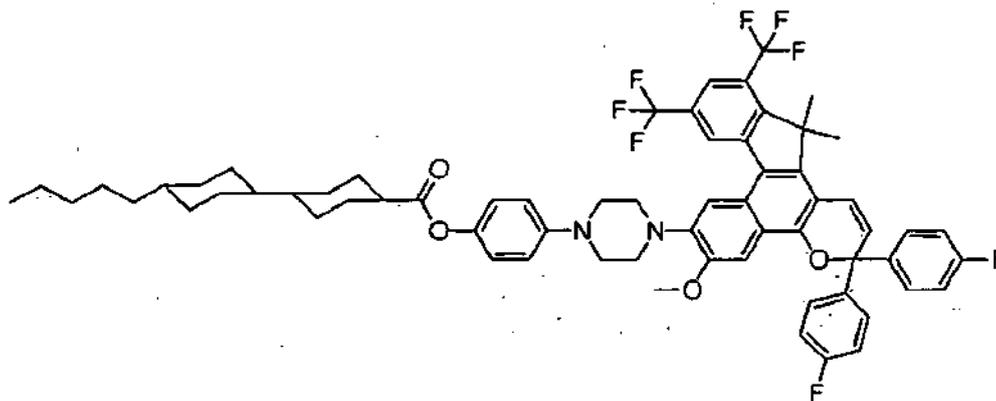
## 15 Etapa 3

Se siguieron los procedimientos de las Etapas 2 y 3 del Ejemplo 44 excepto en que se usó el producto de la Etapa 2 (anterior) en lugar del producto de la Etapa 1 del Ejemplo 44. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-triisopropilsiloxifenil)-6-metoxi-7-(4-(4-(trans,trans-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboniloxi)fenil)piperazin-1-il)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

## 20 Etapa 4

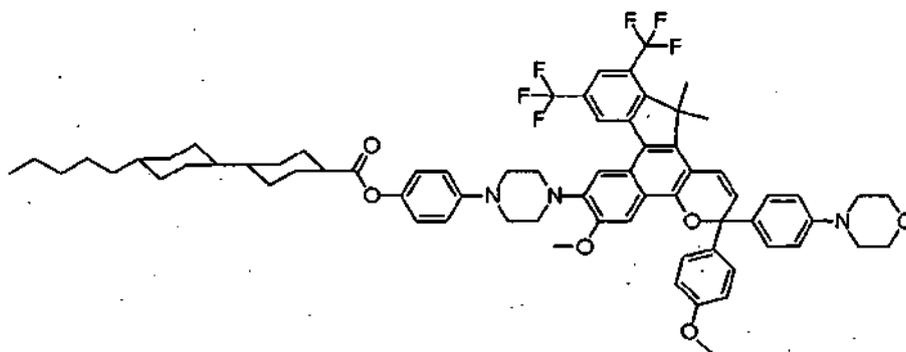
A un matraz de reacción se añadieron el producto de la Etapa 3 (1,10 g), trihidrato de fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) (0,30 g), THF (11 ml) y agua (5,5 ml). La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 3 h. Se añadió acetato de etilo (5 ml) y la fase orgánica resultante se recogió y se concentró. El residuo se purificó por Combi-Flash® Rf de Teledyne ISCO seguido de recrystalización en cloruro de metileno y hexanos. Se obtuvo un  
25 sólido (0,44 g) como producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-hidroxifenil)-6-metoxi-7-(4-(4-(trans,trans-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboniloxi)fenil)piperazin-1-il)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

## Ejemplo 46

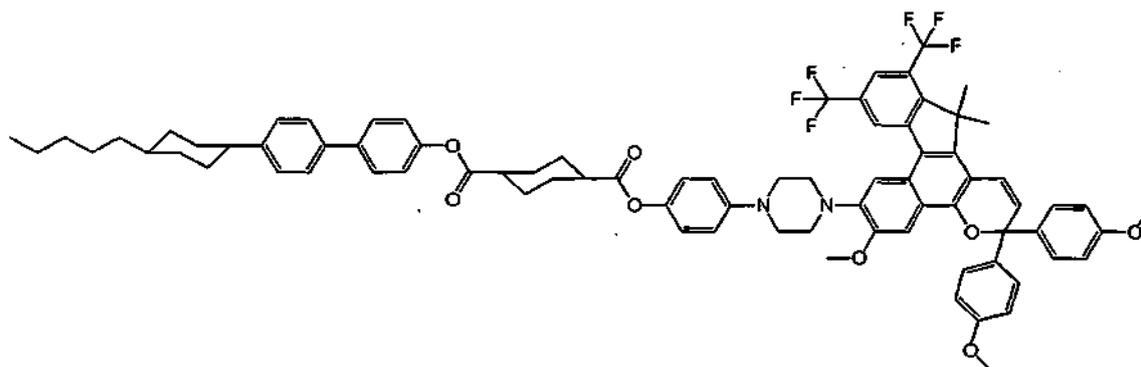


30 Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 3 del Ejemplo 1 excepto en que en la Etapa 3, se usó 1,1-bis(4-fluorofenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-fluorofenil)-1-(4-piperidin-1-il-fenil)-prop-2-in-1-ol. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-fluorofenil)-6-metoxi-7-(4-(4-(trans,trans-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboniloxi)fenil)piperazin-1-il)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

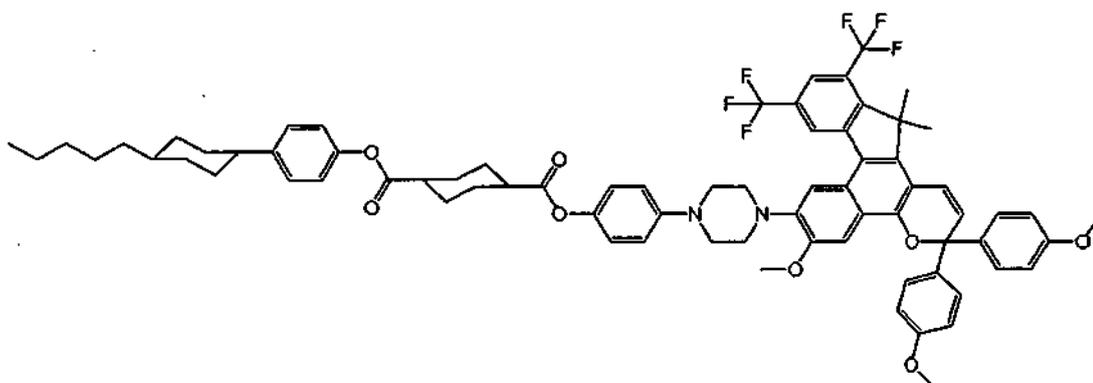
35

**Ejemplo 47**

- 5 Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 3 del Ejemplo 1 excepto en que se usó 1-(4-metoxifenil)-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-(4-fluorofenil)-1-(4-piperidin-1-il-fenil)-prop-2-in-1-ol. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-metoxifenil)-3-(4-N-morfolinofenil)-6-metoxi-7-(4-(4-(trans,trans-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboniloxi)fenil)piperazin-1-il)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 48**

- 10 Se siguió el procedimiento de la Etapa 3 del Ejemplo 44 excepto en que se usaron ácido trans-4-(((4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-il)oxi)carbonil)ciclohexanocarboxílico, el producto de la Etapa 2 del Ejemplo 28 en lugar de ácido (trans, trans)-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboxílico. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(4-(4-(trans-4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-il)oxi)carbonil)ciclohexanocarboxiloxi)fenil)piperazin-1-il)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.
- 15

**Ejemplo 49**

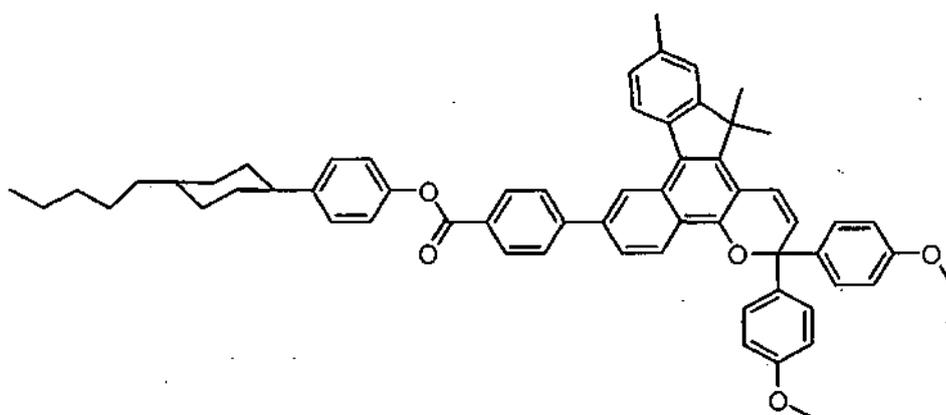
## Etapa 1

Se siguieron los procedimientos de la Etapa 1 y la Etapa 2 del Ejemplo 28 excepto en que se usó 4-(trans-4-pentilciclohexil)fenol en lugar de 4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ol. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con ácido trans-4-((4-(trans-4-pentilciclohexil)fenoxi)carbonil)ciclohexanocarboxílico.

## 5 Etapa 2

Se siguió el procedimiento de la Etapa 3 del Ejemplo 44 excepto en que se usó el producto de la Etapa 1 (anterior) en lugar de ácido (trans, trans)-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboxílico. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)-feniloxicarbonil)-ciclohexanocarboniloxi)fenil)piperazin-1-il)-10,12-di(trifluorometil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

10

**Ejemplo 50**

## Etapa 1

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

15

20

## Etapa 2

El producto de la Etapa 1 (55 g) y anhídrido acético (300 ml) se mezclaron y se calentaron a reflujo en un matraz de reacción durante 1 hora. Se retiró el anhídrido acético de la mezcla de reacción mediante evaporación al vacío y se obtuvieron 55 gramos de aceite como producto. Se usó directamente en la siguiente etapa.

25

## Etapa 3

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

30

## Etapa 4

El producto (51 g) de la Etapa 3 se disolvió en 500 ml de THF anhidro en un matraz de reacción secado al horno. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente y se añadió gota a gota una solución 1,6 M en tolueno/THF (1:1) de bromuro de metil magnesio (265 ml). Después de la adición, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 16 horas. La mezcla de reacción se vertió en 2 l de agua en hielo. El valor del pH de la mezcla se ajustó a ~2 usando HCl (12 N). Se añadió acetato de etilo (500 ml) y la fase orgánica resultante se separó, se secó sobre sulfato de magnesio, se concentró y se secó al vacío. El producto recuperado (50 g de aceite) se usó directamente en la siguiente etapa.

35

## Etapa 5

Se añadieron producto de la Etapa 4 (50 g) y xileno (300 ml) a un matraz de reacción. Se añadió ácido p-toluenosulfónico (1 g) y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante ocho horas. Se retiró el xileno mediante evaporación al vacío y el producto aceitoso resultante se disolvió en acetato de etilo, se lavó con agua, se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró. Una pequeña porción del producto (50 g de aceite) contenía cuatro isómeros de naftol según se observó mediante HPLC. El producto (1,8 g) se purificó usando CombiFlash® Rf de Teledyne ISCO. Después de la separación, se obtuvieron tres componentes. El análisis por RMN mostró que los productos tenían estructuras consistentes con: 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol (0,32 g); 4-bromo-7,7,9-trimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol (0,08 g); y una mezcla de isómeros (0,36 g) de 10-bromo-3,7,7-trimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol y 2-bromo-7,7,9-trimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol.

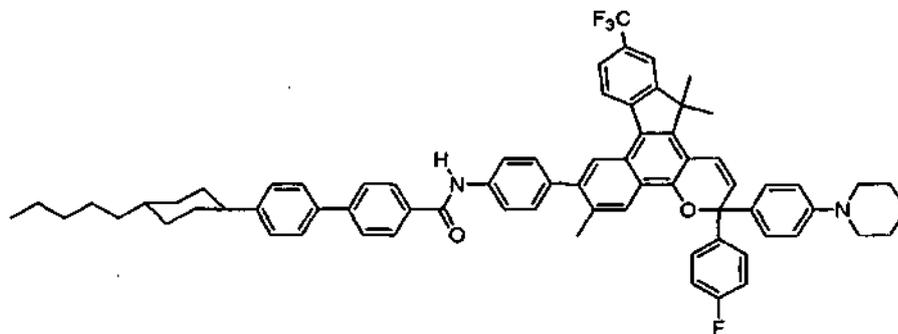
## Etapa 6

A un matraz de reacción que contenía la mezcla de isómeros de la Etapa 5, (0,36 g) se añadieron 0,27 gramos de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol, unos pocos cristales de ácido p-toluenosulfónico y cloruro de metileno (10 ml). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. Se observó la formación de un colorante azul y un colorante púrpura mediante TLC. El producto se purificó usando CombiFlash® Rf de Teledyne ISCO. Se obtuvo un producto (0,5 g) con dos isómeros según se observó mediante HPLC. Se usó directamente en la siguiente etapa.

## Etapa 7

A un matraz de reacción que contenía el producto de la Etapa 6 (0,5 g) se añadieron: 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzoato de 4-(4-trans-pentilciclohexil)fenilo (0,39 g); fluoruro potásico (0,19 g); diclorobis(trifenilfosfina)paladio(II) (0,012 g); THF (20 ml) y agua (20 ml). La mezcla se desgasificó, se protegió con nitrógeno y se calentó a reflujo durante 18 horas. TLC mostró la formación de un colorante gris y un colorante púrpura. La mezcla se extrajo usando cloruro de metileno y agua. La fase orgánica se recuperó, se aisló, se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró. El producto resultante se purificó usando CombiFlash® Rf de Teledyne ISCO. El colorante gris se obtuvo en forma de un sólido de color verde (0,25 g, menos polar). El colorante púrpura se obtuvo en forma de un sólido de color blanquecino (0,18 g, más polar). El análisis por RMN mostró que el colorante gris menos polar tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-7-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenoxicarbonil)fenil)-11-metil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

## Ejemplo 51



## 30 Etapa 1

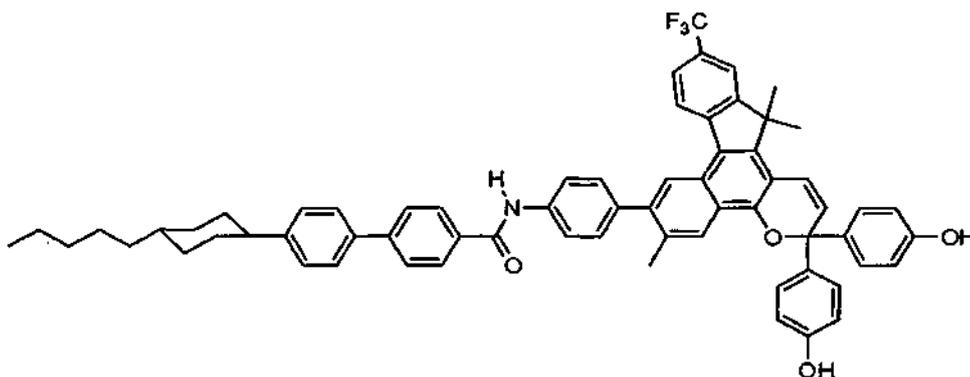
Se añadieron magnesio (3,2 g) y THF (50 ml) a un matraz de reacción. Se añadió una parte (20 ml) de una mezcla de 1-bromo-4-(trifluorometil)benceno (30 g) y THF (200 ml) al matraz de reacción. También se añadieron al matraz unas pocas gotas de dibromoetano. Después de que el disolvente en el matraz de reacción comenzara a bullir, se añadió gota a gota el resto de la mezcla de 1-bromo-4-(trifluorometil)benceno y THF. Se usó agua en hielo ocasionalmente para ayudar a que la mezcla de reacción se mantuviera aproximadamente a temperatura ambiente. Después de la adición, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante dos horas. A continuación se añadió 3-bromo-4-metilbenzonitrilo (26 g) a la mezcla de reacción. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante una noche. Se añadió HCl 3 N (200 ml) y la mezcla resultante se agitó durante 4 horas. La fase orgánica resultante se recogió, se concentró y se hizo pasar a través de una columna con lecho usando una mezcla 90/10 (v:v) de hexanos/acetato de etilo. Se tuvieron cristales de color blanco (19 g) como producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-bromo-4-metil-4'-trifluorometilbenzofenona.

## Etapa 2

Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 7 del Ejemplo 50 excepto en que en la Etapa 1, se usó 3-bromo-4-metil-4'-trifluorometilbenzofenona en lugar de 3-bromo-4'-metilbenzofenona y en la Etapa 6, se usó 1-(4-fluorofenil)-

1-(4-(piperidin-1-il)fenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol y en la Etapa 7, se usó 4'-(4-trans-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida en lugar de 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzoato de 4-(4-trans-pentilciclohexil)fenilo. Se obtuvieron dos productos fotocromicos. El producto deseado fue el producto menos polar según se observó mediante TLC usando acetato de etilo/hexano 20/80. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(piperidin-1-il)fenil)-6-metil-7-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

### Ejemplo 52



#### 10 Etapa 1

Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 3 del Ejemplo 50 excepto en que en la Etapa 1, se usó 3-bromo-4-metil-4'-trifluorometilbenzofenona en lugar de 3-bromo-4'-metilbenzofenona y el producto de aceite se disolvió en acetato de etilo en una placa de evaporación sin cubrir y se mantuvo con la campana en funcionamiento durante el fin de semana. Los cristales que se formaron se recogieron y se lavaron con pequeñas cantidades de acetato de etilo y a continuación diisopropil éter. El análisis por RMN mostró que el producto cristalino tenía una estructura consistente con 7-bromo-4-hidroxi-6-metil-1-(4-(trifluorometil)fenil)-2-naftoato de metilo.

#### Etapa 2

Se siguieron los procedimientos de las Etapas 4 a 5 del Ejemplo 50 excepto en que en la Etapa 4, se usó el producto de la Etapa 1 (anterior) se usó en lugar de la mezcla aceitosa. El producto resultante se usó directamente en la siguiente etapa.

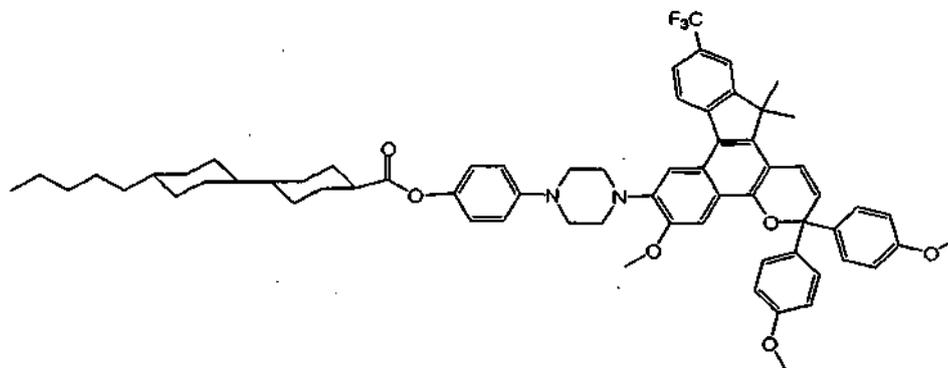
#### Etapa 3

El producto de la Etapa 2 (anterior) (1 g) se añadió a un matraz de reacción. Se añadieron al matraz 1,1-bis(4-((tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi)fenil)prop-2-in-1-ol (1 g), ácido p-toluenosulfónico (unos pocos cristales) y cloruro de metileno (10 ml). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 17 horas. Se añadió metanol (20 ml) y la mezcla resultante se calentó a reflujo durante una hora. Se añadieron acetato de etilo (200 ml) y agua (100 ml) y la fase orgánica recuperada se recogió, se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró. El producto se hizo pasar a través de una columna con lecho de gel de sílice usando acetato de etilo/hexanos con una relación de gradiente de 2/8 a 5/5. Se obtuvo un sólido de color gris (0,93 g) como producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-hidroxifenil)-6-metil-7-bromo-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

#### Etapa 4

Se siguió el procedimiento de la Etapa 7 del Ejemplo 50 excepto en que se usó 3,3-bis(4-hidroxifenil)-6-metil-7-bromo-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano de la Etapa 3 (anterior) en lugar de la mezcla de colorantes y se usó 4'-(4-trans-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida en lugar de 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzoato de 4-(4-trans-pentilciclohexil)fenilo. Se obtuvo un producto fotocromico y se recogió mediante CombiFlash<sup>®</sup> Rf de Teledyne ISCO en forma de un sólido de color gris. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-hidroxifenil)-6-metil-7-(4-(4'-(trans-4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

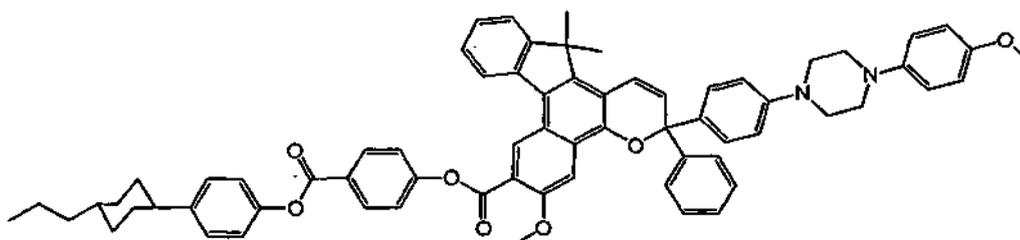
40

**Ejemplo 53****Etapas 1**

- 5 Se usaron los procedimientos de las Etapas 1 a 5 del Ejemplo 21 excepto en que se usó cloruro de 4-trifluorometilbenzoílo en lugar de cloruro de 3,5-bis(trifluorometil)benzoílo. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-9-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol.

**Etapas 2**

- 10 Se usaron los procedimientos del Ejemplo 44 excepto en que se usó 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-9-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol en lugar de 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-8,10-bis(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol en la Etapa 1. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(4-(4-(trans,trans-4'-pentil-[1,1'-bi(ciclohexano)]-4-carboniloxi)fenil)piperazin-1-il)-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**Ejemplo 54****15 Etapas 1**

Se siguieron los procedimientos de las Etapas 2 a 8 del Ejemplo 21 excepto en que en la Etapa 2, se usó 3,4-dimetoxibenzofenona en lugar de 3,4-dimetoxi-3',5'-bistrifluorometilbenzofenona. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-fenil-3-(4-(4-metoxifenil)piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-trifluorometanosulfoniloxi-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**20 Etapas 2**

- 25 Se añadieron el producto de la Etapa 1, cianuro de cinc (1,71 g), acetato de cinc (0,1 g), cinc (0,036 g), dimetilformamida (DMF) (40 ml), agua (0,4 ml), 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (0,02 g) y tris(dibencilidenacetona)dipaladio (0,013 g) a un matraz de reacción desgasificado y se agitaron con protección de nitrógeno. El matraz de reacción se mantuvo en un baño de aceite mantenido a una temperatura de 90-100 °C. Después de 12 horas se añadieron 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (0,05 g) y tris(dibencilidenacetona)dipaladio (0,032 g). Después de 24 horas más, la mezcla de reacción se diluyó con acetato de etilo (300 ml), se filtró sobre una capa delgada de gel de sílice y se concentró. El producto resultante se purificó por CombiFlash® Rf de Teledyne ISCO usando acetato de etilo/hexanos 2/8 (v/v). Se recuperó un sólido de color verde (5,6 g) como producto. El espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-fenil-3-(4-(4-metoxifenil)piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-ciano-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.
- 30

## Etapa 3

El producto de la Etapa 2 se añadió a un matraz de reacción que contenía cloruro de metileno (50 ml) y se agitó a -78 °C con protección de nitrógeno seco. Se añadió hidruro de diisobutilaluminio (8,2 ml) al matraz de reacción en una porción. La reacción se agitó de -78 °C a -10 °C durante 2 horas y a continuación se interrumpió con HCl 1 M (10 ml). La mezcla resultante se lavó a continuación con agua, se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró. El producto resultante se purificó por CombiFlash® Rf de Teledyne ISCO usando acetato de etilo/hexanos 3/7 (v/v). Se recuperó un sólido de color verde (3,5 g) como producto. El espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-fenil-3-(4-(4-metoxifenilpiperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-formal-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

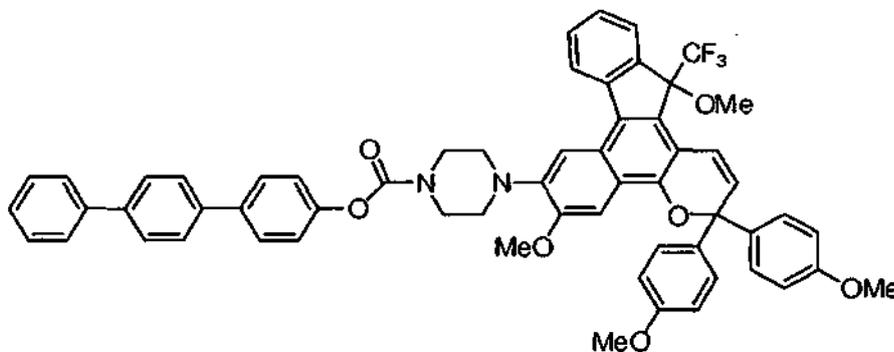
## 10 Etapa 4

Se añadieron el producto de la Etapa 3 (2,86 g), resorcinol (0,54 g), t-butanol (5 g), ácido acético (7 gotas) y 1,4-dioxano (10 ml) a un matraz de reacción y se mantuvieron a 80 °C. Se añadió clorito sódico (0,69 g) en agua (2 ml) en una porción. La mezcla de reacción se agitó durante 10 minutos, se vertió en 500 ml agua fría a temperatura ambiente y el sólido precipitado se recogió por filtración al vacío. El producto resultante se purificó por CombiFlash® Rf de Teledyne ISCO usando una mezcla 40/1-40/4 (v/v) de cloruro de metileno/acetona. El espectro de RMN mostró que el sólido de color amarillo recuperado (1,3 g) tenía una estructura consistente con ácido 3-fenil-3-(4-(4-metoxifenilpiperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]piran-7-carboxílico.

## Etapa 5

El producto de la Etapa 4 (0,51 g), éster de 4-(4-pentil-trans-ciclohexil)fenilo del ácido 4-hidroxibenzoico (0,3 g), dicitclohexil carbodiimida (0,15 g), 4-(dimetilamino)-piridina (10 mg) y diclorometano (5 ml) se añadieron a un matraz de reacción y se agitaron a temperatura ambiente durante 2 horas. Se formó un precipitado y se retiró por filtración y la solución filtrada se concentró y se purificó por CombiFlash® Rf de Teledyne ISCO usando hexanos/acetato de etilo 8/2 (v/v). El espectro de RMN mostró que el producto final, un sólido de color verde (0,30 g), tenía una estructura consistente con 3-(4-(4-metoxifenil)piperazin-1-il)-3-fenil-6-metoxi-7-(4-((4-(trans-4-propilciclohexil)fenoxi)carbonil)feniloxicarbonil)-13,13-dimetil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

## Ejemplo 55



## Etapa 1

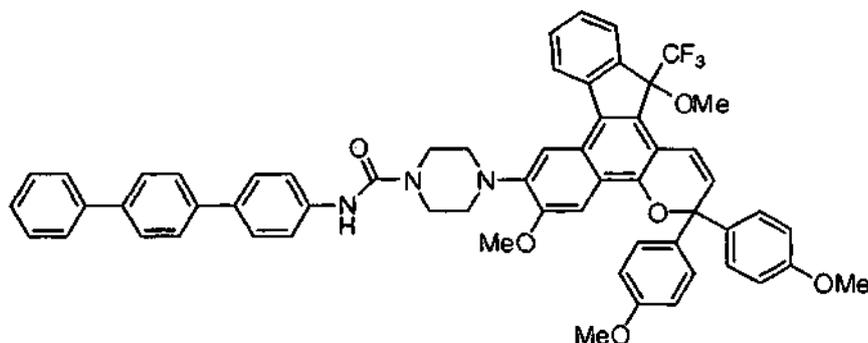
Se siguieron los procedimientos de las Etapas 3 y 4 del Ejemplo 13 excepto en que en la Etapa 4, se usó piperazina en lugar de 4-(piperazin-1-il)fenol. El análisis por RMN del producto indicó una estructura que era consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-7-piperazina-6,13-trimetoxi-13-trifluorometil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

## Etapa 2

El producto de la Etapa 1 del Ejemplo 55, 3,3-bis(4-metoxifenil)-7-piperazina-6,13-trimetoxi-13-trifluorometil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano (3,08 g) se disolvió en diclorometano (40 ml) en un matraz de reacción. Se añadió piridina (0,5 ml) seguido de cloroformiato de 4-bromofenilo (0,75 ml) y la mezcla resultante se agitó durante 4 h a temperatura ambiente, se vertió en bicarbonato sódico saturado y se agitó durante 10 min. La solución acuosa se repartió tres veces con acetato de etilo (100 ml) cada vez. Los extractos de acetato de etilo se combinaron, se secaron con sulfato sódico y se concentraron al vacío para proporcionar un residuo aceitoso. El residuo se hizo pasar a través de un lecho de gel de sílice y se eluyó con una mezcla 4:1 (v:v) de hexano y acetato de etilo. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron para proporcionar un sólido (0,8 g). El análisis por RMN del sólido indicó una estructura que era consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-7-((4-bromofeniloxicarbonil))piperazina-6,13-trimetoxi-13-trifluorometil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

## Etapa 3

El producto de la Etapa 2 3,3-bis(4-metoxifenil)-7-((4-bromofeniloxicarbonil)piperazina-6,13-trimetoxi-13-trifluorometil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano (0,80 g) y ácido 4-bifenilborónico (0,25 g) se disolvieron en 1,2-dimetoxietano (20 ml) en un matraz de reacción. Se añadió una solución de bicarbonato sódico (0,25 g) en agua (3,5 ml) y la solución se desgasificó por burbujeo de nitrógeno durante 10 min. Se añadió tetraquis(trifenilfosfina)paladio(0) (0,03 g) y la solución se calentó a reflujo durante 18 h, se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de un lecho de medio filtrante de CELITE®. El filtrado se recogió y se concentró para proporcionar un residuo aceitoso. El residuo se purificó por cromatografía en columna usando una mezcla 4:1 (v:v) de hexano: acetato de etilo como eluyente. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron para proporcionar un aceite. El aceite se disolvió en una cantidad mínima de diclorometano y se añadió a metanol con agitación vigorosa. El precipitado resultante se recogió por filtración al vacío y se secó para proporcionar un sólido de color gris (0,45 g). El análisis por RMN del sólido de color gris indicó una estructura que era consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-7-(4-([1,1':4',1"-terfenil]-4-iloxicarbonil)piperazin-1-il)-6,13-dimetoxi-13-trifluorometil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

15 **Ejemplo 56**

Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 3 del Ejemplo 55 excepto en que en la Etapa 2, se usó isocianato de 4-bromofenilo en lugar de cloroformiato de 4-bromofenilo. El análisis por RMN del sólido de color púrpura indicó una estructura que era consistente con 3,3-bis(4-metoxifenil)-7-(4-([1,1':4',1"-terfenil]-4-ilcarbamoil)piperazin-1-il)-6,13-dimetoxi-13-trifluorometil-3,13-dihidro-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

## Parte 2 - Ensayo de las propiedades fotocromáticas

## Parte 2A Preparación del cuadrado de muestra

El ensayo se realizó con los compuestos descritos en los Ejemplos 1-56, excepto en que no se sometieron a ensayo los Ejemplos 10, 20, 23, 38 y 48. El ensayo se realizó de la siguiente forma: se añadió una cantidad de compuesto calculada para producir una solución  $1,5 \times 10^{-3}$  molal a un matraz que contenía 50 gramos de una mezcla de monómeros de 4 partes de dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (BPA 2EO DMA), 1 parte de dimetacrilato de poli(etilenglicol) 600, y un 0,033 por ciento en peso de 2,2'-azobis(2-metil propionitrilo) (AIBN). Cada compuesto se disolvió en la mezcla de monómeros con agitación y calentamiento suave, si fuera necesario. Después de que se obtuviera una solución transparente, la muestra se desgasificó en un horno de vacío durante 5-10 minutos a 3,3 kPa. Usando una jeringa, la muestra se vertió en un molde de lámina plano que tenía unas dimensiones interiores de 2,2 mm +/- 0,3 mm x 6 pulgadas (15,24 cm) x 6 pulgadas (15,24 cm). El molde se cerró herméticamente y se colocó en un horno de flujo de aire horizontal programable para aumentar la temperatura en rampa desde 40 °C a 95 °C durante un intervalo de 5 horas, mantener la temperatura a 95 °C durante 3 horas, disminuir en rampa a 60 °C durante un intervalo de 2 horas y a continuación mantener a 60 °C durante 16 horas. Después del curado, el molde se abrió, y la lámina de polímero se cortó en cuadrados de ensayo de 2 pulgadas (5,1 cm) usando una sierra con hoja de diamante.

## Parte 2B - Ensayo de respuesta

Antes del ensayo de respuesta en un banco óptico, los cuadrados de ensayo de la Parte 2A se acondicionaron exponiéndolos a luz ultravioleta de 365 nm durante 10 minutos a una distancia de aproximadamente 14 cm desde la fuente con el fin de preactivar los compuestos fotocromáticos de las muestras. La irradiación UVA en la superficie de la muestra se midió con un espectrorradiómetro Licor modelo Li-1800 y se descubrió que era 22,2 W por metro cuadrado. A continuación, las muestras se colocaron bajo una lámpara halógena (500 W, 120 V) durante aproximadamente 10 minutos a una distancia de aproximadamente 36 cm desde la lámpara con el fin de decolorar, o inactivar, los compuestos fotocromáticos de las muestras. La iluminancia de la muestra se midió con el espectrorradiómetro Licor y se descubrió que era 21,9 Klux. A continuación, las muestras se mantuvieron en un

entorno oscuro durante al menos 1 hora antes del ensayo con el fin de enfriar y continuar perdiendo el color de vuelta al estado fundamental.

5 El banco óptico se equipó con una lámpara de arco de xenón de 300 W Newport modelo n.º 67005 y una fuente de alimentación modelo 69911, un obturador controlado por computadora de alta velocidad Vincent Associates (modelo VS25S2ZMOR3 con un controlador VMM-D4), un filtro paso banda KG-2 de 3 mm de Schott, que retiró la radiación de longitud de onda corta, un filtro o filtros de densidad neutra para atenuar la luz de la lámpara de xenón, una lente de condensación de sílice fundida para la colimación de haces y una celda de agua/portamuestras de sílice fundida para mantener la temperatura de la muestra, en la que se insertó la muestra de ensayo que se somete a ensayo. La temperatura de la celda de agua se controló con un sistema de circulación de agua bombeada en el que el agua se hizo pasar a través de bobinas de cobre que se colocaron en el depósito en una unidad refrigerante. La celda de agua usada para contener las muestras de ensayo contenía láminas de sílice fundida en las orientaciones delantera y trasera con el fin de eliminar el cambio espectral de la activación o monitorizar los haces de luz. El agua filtrada que pasaba a través de la celda de agua se mantuvo a  $22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1,1^{\circ}$  para el ensayo de respuesta fotocromica. Se usó un temporizador de exposición digital Newport modelo 689456 para controlar la intensidad de la lámpara de arco de xenón durante la activación de la muestra.

15 Se ubicó una fuente de luz de banda ancha para monitorizar las medidas de respuesta de forma perpendicular a una superficie del montaje de celda. Se obtuvo una señal aumentada de las longitudes de onda visibles más cortas por recogida y combinación de la luz filtrada por separado de una lámpara halógena de tungsteno de 100 W (controlada por una fuente de alimentación de tensión constante Lambda UP60-14) con un cable de fibra óptica bifurcado de extremo dividido. Se filtró luz de un lado de la lámpara halógena de tungsteno con un filtro Schott KG1 para absorber calor y un filtro Hoya B-440 para permitir el paso de las longitudes de onda más cortas. El otro lado de la luz se filtró con un filtro Schott KG1 o no se filtró. La luz se recogió por enfoque de la luz de cada lado de la lámpara en un extremo separado del cable de fibra óptica bifurcado de extremo dividido, y posteriormente se combinó en una fuente de luz que surgía del extremo individual del cable. Se unió un tubo de luz de 10,16 cm (4") al extremo individual del cable para asegurar una mezcla apropiada. Después de pasar a través de la muestra, la luz volvió a enfocarse en una esfera de integración de 5,08 cm (2 pulgadas) y se alimentó a un espectrofotómetro Ocean Optics S2000 mediante cables de fibra óptica. Se usaron el software patentado Ocean Optics SpectraSuite y PPG para medir la respuesta y controlar la operación del banco óptico.

20 La irradiancia para el ensayo de respuesta de las muestras en el banco óptico se estableció en la superficie de la muestra usando un radiómetro International Light Research, modelo IL-1700 con un sistema detector que comprendía un detector modelo SED033, filtró B y difusor. La presentación de rendimiento del radiómetro se corrigió (ajuste de valores de factor) frente a un calibrador de calibración óptica Licor 1800-02 con el fin de presentar valores que representan vatios por metro cuadrado de UVA. La irradiancia en el punto de la muestra para el ensayo de respuesta inicial se estableció en 3,0 W por metro cuadrado de UVA y aproximadamente 8,6 Klux de iluminancia. Durante el ensayo de respuesta de la muestra, si una muestra se oscureció más allá de un límite de capacidad de detección aceptable, la irradiancia se disminuyó a 1,0 W por metro cuadrado de UVA o la muestra se preparó nuevamente con la mitad de concentración del copolímero. El ajuste del rendimiento de la lámpara de arco de xenón filtrada se consiguió por aumento o disminución de la corriente en la lámpara a través del controlador y/o por adición o retirada de filtros de densidad neutra en la ruta de la luz. Las muestras de ensayo se expusieron a la luz de activación a  $31^{\circ}$  normal a su superficie mientras eran perpendiculares a la luz de monitorización.

30 Las muestras se activaron en la celda de agua controlada a  $73\text{ }^{\circ}\text{F}$  ( $22,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) durante 30 minutos, y a continuación se dejó que perdieran color en condiciones de iluminación ambiente hasta que el cambio en la densidad óptica de la muestra activada perdió color hasta 1/4 de su estado de mayor oscuridad (saturado) o durante un máximo de 30 minutos de pérdida de color.

45 El cambio la densidad óptica ( $\Delta\text{DO}$ ) desde el estado decolorado hasta el estado oscurecido se determinó estableciendo la transmitancia inicial, abriendo el obturador de la lámpara de xenón para proporcionar radiación ultravioleta que cambiara la lente de ensayo desde el estado decolorado hasta un estado activado (es decir, oscurecido). Se recogieron datos a intervalos de tiempo seleccionados, midiendo la transmitancia en el estado activado, y calculando el cambio en la densidad óptica de acuerdo con la fórmula:  $\Delta\text{DO} = \log(\% \text{Tb}/\% \text{Ta})$ , donde % Tb es el porcentaje de transmitancia en el estado decolorado, % Ta es el porcentaje de transmitancia en el estado activado y el logaritmo es en base 10.

50 La  $\lambda_{\text{max-vis}}$  en el intervalo de luz visible es la longitud de onda del espectro visible en la que se produce la absorción máxima de la forma activada del compuesto fotocromico. La  $\lambda_{\text{max-vis}}$  se determinó sometiendo a ensayo el cuadrado de ensayo fotocromico en un espectrofotómetro de UV-Visible Varian Cary 4000 o un equipo comparable.

55 El  $\Delta\text{DO}/\text{Min}$ , que representa la sensibilidad de la respuesta del compuesto fotocromico a la luz UV, se midió durante los primeros cinco (5) segundos de exposición UV, y a continuación se expresó en una base por minuto. La densidad de óptica de saturación ( $\Delta\text{DO}$  en la saturación) se tomó en condiciones idénticas excepto en que la exposición UV se continuó durante un total de 30 minutos. La semivida de decoloración es el intervalo de tiempo en segundos para que el  $\Delta\text{DO}$  de la forma activada del compuesto fotocromico en los cuadrados de ensayo alcance la mitad del  $\Delta\text{DO}$  medido después de treinta minutos, o después de que se consiguiera la saturación o casi la saturación, a

## ES 2 571 405 T3

temperatura ambiente después de la retirada de la fuente de la luz de activación, por ejemplo, por cierre del obturador. Los resultados se listan en la Tabla I.

TABLA 1 - Resultados del ensayo de rendimiento fotocromico

Ejemplo n.º	$\lambda$ max-vis (nm)	Sensibilidad ( $\Delta$ DO/Min)	$\Delta$ DO en saturación	T 1/2 (sec)
1	618	0,29	0,34	88
2	616	0,28	0,34	90
4	583	0,28	0,32	90
5	625	0,33	0,35	67
6	581	0,33	0,33	65
7	558	0,12	0,19	185
8	615	0,14	0,17	87
9	607	0,22	0,26	87
11	583	0,28	0,27	61
12	452	0,378	0,425	79
13	487	0,41	0,42	63
14	482	0,44	0,39	57
15	486	0,39	0,41	70
16	479	0,04	0,05	---
17	613	0,41	0,42	63
18	556	0,46	0,43	65
19	580	0,654	0,818	113
21	453	0,378	0,241	35
22	460	0,58	0,36	38
24	453	0,37	0,24	36
25	448	0,59	0,52	76
26	448	0,564	0,496	71
27	448	0,55	0,50	78
28	448	0,55	0,52	80
29	602	0,41	0,37	62
30	603	0,37	0,36	66
31	603	0,51	0,44	64
32	607	0,27	0,16	30
33	596	0,35	0,20	33
34	634	0,40	0,32	44
35	439	0,88	0,72	98
36	426	0,47	0,35	53
37	616	0,36	0,23	30
39	605	0,37	0,29	44
40	561	0,28	0,17	31
41	614	0,28	0,15	25
42	612	0,25	0,14	27

(continuación)

Ejemplo n.º	$\lambda$ max-vis (nm)	Sensibilidad ( $\Delta$ DO/Min)	$\Delta$ DO en saturación	T 1/2 (sec)
43	580	0,32	0,32	68
44	482	0,70	0,61	55
45	482	0,86	0,46	24
46	455	0,99	1,21	134
47	513	0,35	0,31	51
49	485	0,63	0,59	59
50	574	0,86	0,91	125
51	610	0,50	0,55	78
52	572	0,49	0,43	54
53	477	0,65	1,09	140
54	623	0,53	0,78	173
55	479	0,32	0,32	61
56	483	0,37	0,36	61

Parte 3 - Ensayo de las propiedades dicroicas

Parte 3A - Preparación de la celda de cristal líquido

- 5 Se determinó la relación media de absorción de cada uno de los compuestos de los Ejemplos 1-56 excepto los ejemplos 10, 12 y 27 de acuerdo con el PROCEDIMIENTO CELL que se describe como sigue a continuación.

Se obtuvo en Design Concepts, Inc. un montaje de celda que tenía la siguiente configuración. Cada uno de los montajes de celda se formó a partir de dos sustratos de vidrio opuestos que se separaron con un espaciador de perla de vidrio que tenía un diámetro de 20 micrómetros +/- 1 micrómetro. Las superficies interiores de cada uno de los sustratos de vidrio tenían un revestimiento de poliimida orientada sobre las mismas para proporcionar la alineación de un material de cristal líquido como se discute posteriormente. Los dos bordes opuestos de los sustratos de vidrio se cerraron herméticamente con un sellador epoxi, dejando el resto de los dos bordes abierto para el llenado.

- 10

- 15 La separación entre los dos sustratos de vidrio del montaje de celda se llenó con una solución de cristal líquido que contenía uno de los compuestos de los Ejemplos anteriores. La solución de cristal líquido se formó por mezcla de los siguientes componentes en los porcentajes en peso listados a continuación con calentamiento, si fuera necesario, para disolver el material de ensayo.

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

Parte 3B - Ensayo de la celda de cristal líquido

- 20 Se usó un banco óptico para medir las propiedades ópticas de la celda y obtener las relaciones de absorción para cada uno de los materiales de ensayo. El montaje de celda lleno se puso en el banco óptico con una fuente de luz de activación (una lámpara de arco de xenón de 300 W Oriel modelo 66011 equipada con un obturador de alta velocidad controlado por computadora Vincent Associates (modelo VS25S2ZM0R3 con una controladora VMM-D4) que se cerraba momentáneamente durante la recogida de datos de modo que la luz parásita no interfiriera con el procedimiento de recogida de datos, un filtro de paso banda KG-1 de 3 mm de Schott, que retiraba la radiación de longitud de onda corta, un filtro o filtros de densidad neutra para la atenuación de intensidad y una lente condensadora para la colimación del haz) ubicada en un ángulo de incidencia de 30° a 35° con respecto a la superficie del montaje de celda.

- 25

- 30 Se ubicó una fuente de luz de banda ancha para la monitorizar las medidas de respuesta de forma perpendicular a la superficie del montaje de celda. Se obtuvo una señal aumentada de las longitudes de onda visibles más cortas por recogida y combinación de luz filtrada por separado de un lámpara halógena de tungsteno de 100 W (controlada por

una fuente de alimentación de tensión constante Lambda UP60-14) con un cable de fibra óptica bifurcado de extremo dividido. Se filtró luz de un lado de la lámpara halógena de tungsteno con un filtro Schott KG1 para absorber calor y un filtro Hoya B-440 para permitir el paso de las longitudes de onda más cortas. El otro lado de la luz se filtró con un filtro Schott KG1 o no se filtró. La luz se recogió por enfoque de la luz de cada lado de la lámpara en un extremo separado del cable de fibra óptica bifurcado de extremo dividido, y posteriormente se combinó en una fuente de luz que surgía del extremo individual del cable. Se unió un tubo de luz de 10,16 cm (4") al extremo individual del cable para asegurar una mezcla apropiada.

La polarización de la fuente de luz se consiguió haciendo pasar la luz desde el extremo individual del cable a través de un polarizador Moxtek, Proflux mantenido en una etapa de rotación motorizada accionada por computadora (modelo M-061-PD de Polytech, PI). El haz de monitorización se ajustó de modo que un plano de polarización (0°) fuera perpendicular al plano de la mesa del banco óptico y el segundo plano de polarización (90°) fuera paralelo al plano de la mesa del banco óptico. Las muestras se procesaron en aire, a temperatura ambiente (73 °F ± 0,2 °F o mejor (22,8 °C ± 0,1 °C)) mantenida por el sistema de acondicionamiento de aire del laboratorio o una celda de aire de temperatura controlada.

Para realizar las medidas, el montaje de celda y la pila de revestimiento se expusieron a 6,7 W/m<sup>2</sup> de UVA de la fuente de luz de activación durante 5 a 15 minutos para activar el material de ensayo. Se usó un radiómetro International Light Research (modelo IL-1700) con un sistema detector (detector modelo SED033, filtro B, y difusor) para verificar la exposición antes de cada ensayo. La luz de la fuente de monitorización que se polarizó en el plano de polarización de 0° se hizo pasar a continuación a través de la muestra revestida y se enfocó en una esfera de integración de 2,54 cm (1"), que se conectó a un espectrofotómetro Ocean Optics S2000 usando un cable de fibra óptica de función individual. La información espectral, después de pasar a través de la muestra, se recogió usando el software patentado Ocean Optics SpectraSuite y PPG. Mientras se activaba el material fotocromático-dicroico, la posición del polarizador se giró adelante y atrás para polarizar la luz de la fuente de luz de monitorización en el plano de polarización de 90° y de vuelta. Se recogieron datos durante aproximadamente 10 a 300 segundos a intervalos de 5 segundos durante la activación. Para cada ensayo, la rotación de los polarizadores se ajustó para recoger datos con la siguiente secuencia de planos de polarización: 0°, 90°, 90°, 0°, etc.

Se obtuvieron los espectros de absorción y se analizaron para cada montaje de celda usando el software Igor Pro (disponible en WaveMetrics). El cambio de la absorbancia en cada dirección de polarización para cada montaje de celda se calculó restando la medida de absorción a tiempo 0 (es decir, sin activar) para cada montaje de celda a cada longitud de onda sometida a ensayo. Se obtuvieron valores medios de absorbancia en la región del perfil de activación donde la respuesta de los Ejemplos anteriores se saturó o casi se saturó (es decir, las regiones donde la absorbancia medida no aumentó o no aumentó significativamente con el tiempo) para cada montaje de celda promediando la absorbancia en cada intervalo de tiempo en esta región. Se extrajeron los valores medios de absorbancia en un intervalo predeterminado de longitudes de onda correspondiente a  $\lambda_{\text{max-vis}} \pm 5$  nm para las polarizaciones de 0° y 90°, y la relación de absorción para cada longitud de onda en este intervalo se calculó dividiendo la absorbancia media mayor por la absorbancia media menor. Para cada longitud de onda extraída, se promediaron de 5 a 100 puntos de datos. A continuación, se calculó la relación media de absorción para el material de ensayo promediando estas relaciones de absorción individuales.

Para los Ejemplos listados en la Tabla 2, el procedimiento descrito anteriormente se procesó al menos dos veces. El valor de la tabla de la Relación Media de Absorción representa un promedio de los resultados obtenidos en los procesos medidos en la longitud de onda indicada. Los resultados de estos ensayos se presentan en la siguiente Tabla 2.

TABLA 2 - Datos del ensayo de relación de absorción (AR)

Ejemplo n.º	Longitud de onda (nm)	Relación de absorción
1	625	6,35
2	625	6,17
4	580	6,78
5	620	5,89
6	580	4,56
7	564	6,83
8	624	5,85
9	610	6,20
11	581	2,65
13	480	7,6

## ES 2 571 405 T3

(continuación)

Ejemplo n.º	Longitud de onda (nm)	Relación de absorción
14	480	6,0
15	484	1,48
16	489	7,04
17	611	6,33
18	556	7,13
19	590	6,04
20	608	5,78
21	453	7,01
22	461	6,75
23	453	6,42
24	452	6,51
25	446	7,02
26	446	6,57
28	448	6,58
29	601	6,75
30	602	6,29
31	600	6,46
32	603	6,4
33	604	6,07
34	625	6,05
35	442	6,45
36	541	4,36
37	622	4,42
38	603	3,93
39	600	5,41
40	565	6,23
41	619	5,52
42	619	4,09
43	581	5,56
44	481	5,88
45	485	6,74
46	462	5,21
47	510	4,83
48	481	6,00
49	485	5,98
50	576	7,19
51	475	5,63
52	565	8,50

(continuación)

Ejemplo n.º	Longitud de onda (nm)	Relación de absorción
53	611	6,95
54	625	6,01
55	479	5,6
56	482	6,1

Parte 3C - Preparación de revestimientos para sustratos revestidos de cristal líquido alineadoParte 3C-1- Preparación de imprimación

5 En una botella de vidrio de color ámbar de 250 ml equipada con un agitador magnético se añadieron los siguientes materiales en el orden y cantidades indicados:

poliacrilato polioli (15,2334 g) (Composición D del Ejemplo 1 del documento de Patente de Estados Unidos 6.187.444);

polialquilencarbonato diol (40,0000 g) T-5652 de Asahi Kasei Chemicals;

DESMODUR® PL 340 (33,7615 g) de Bayer Material Science;

10 TRIXENE® BI 7960 (24,0734 g) de Baxenden;

polidimetilsiloxano modificado con poliéter (0,0658 g) BYK®-333 de BYK-Chemie GmbH;

catalizador de uretano (0,8777 g) KKAT® 348 de King Industries;

γ-glicidoxipropiltrimetoxisilano (3,5109 g) A-187 de Momentive Performance Materials;

estabilizador de luz (7,8994 g) TINUVIN® 928 de Ciba Specialty Chemicals; y

15 1-metil-2-pirrolidinona (74,8250 g) de Sigma-Aldrich.

La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 h para producir una solución que tenía un 50 % en peso de sólidos finales en base al peso total de la solución.

Parte 3C-2 - Preparación de componentes de revestimiento de alineación

20 El componente de revestimiento de fotoalineación, Staralign 2200CP 10 se adquirió en Ventico y se diluyó hasta una solución al 2 % con ciclopentanona como disolvente. El componente de revestimiento de alineación por frotamiento fue una solución al 10 por ciento en peso de alcohol polivinílico (PVA) que tenía un peso molecular de aproximadamente 61,000 g/mol en agua.

Parte 3C-3 - Componentes y permutaciones de revestimiento de cristal líquido

Los monómeros de cristal líquido (LCM) usados para la solución de monómero incluyen los siguientes:

25 LCM-1 es 1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(8-(4-(4-(4-(8-acriloiloxihexiloxi)benzoiloxi)feniloxicarbonil)fenoxi)octiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-1-ol que se preparó de acuerdo con los procedimientos descritos en el Ejemplo 17 del documento de Publicación de Patente de Estados Unidos 2009/0323011.

30 LCM-2 está disponible en el mercado como RM257 que se informa que es éster de 2-metil-1,4-fenileno del ácido 4-(3-acriloiloxipropiloxi)-benzoico, disponible en EMD Chemicals, Inc., que tiene una fórmula molecular de C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>O<sub>10</sub>.

LCM-3 está disponible en el mercado como RM105 que se informa que es 4-(6-(acriloiloxi)hexiloxi)benzoato de 4-metoxi-3-metilfenilo, disponible en EMD Chemicals, Inc., que tiene una fórmula molecular de C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>.

35 LCM-4 está disponible en el mercado como RM82 que se informa que es bis(4-(6-(acriloiloxi)hexiloxi)benzoato) de 2-metil-1,4-fenileno, disponible en EMD Chemicals, Inc., que tiene una fórmula molecular de C<sub>39</sub>H<sub>44</sub>O<sub>10</sub>.

La formulación de revestimiento de cristal líquido (LCCF) se preparó como sigue a continuación: a un matraz adecuado que contenía una mezcla de anisol (3,4667 g) y aditivo BYK®-346 (0,0347 g, que se informa que es un polidimetilsiloxano modificado con poliéter disponible en BYK Chemie, USA), se añadieron LCM-1 (1,3 g), LCM-2

(1,3 g), LCM-3 (1,3 g), LCM-4 (1,3 g), 4-metoxifenol (0,0078 g), e IRGACURE® 819 (0,078 g, un fotoiniciador disponible en Ciba-Geigy Corporation) y los compuestos de Ejemplo listados en la Tabla 3 con una concentración total de 6,3 mmol por 100 g de LCCF. Cuando se sometió a ensayo conjuntamente la combinación del Ejemplo 1 y el Ejemplo 25, cada uno se usó con una concentración de 3,15 mmol por 100 g de LCCF. La mezcla resultante se agitó durante 2 horas a 80 °C y se enfrió a aproximadamente 26 °C.

Parte 3C-4: Formulación de revestimiento de capa de transición (TLCF)

La TLCF se preparó como sigue a continuación:

en una botella de vidrio de color ámbar de 50 ml equipada con un agitador magnético se añadieron los siguientes materiales: hidroximetacrilato (1,242 g) de Sigma-Aldrich;

10 diacrilato de neopentil glicol (13,7175 g) SR247 de Sartomer;

trimetacrilato de trimetilolpropano (2,5825 g) SR350 de Sartomer;

DESMODUR® PL 340 (5,02 g) de Bayer Material Science;

IRGACURE®-819 (0,0628 g) de Ciba Speciality Chemicals;

DAROCUR® TPO (0,0628 g) de Ciba Speciality Chemicals,

15 poliacrilato de butilo (0,125 g),

3-aminopropilpropiltrimetoxisilano (1,4570 g) A-1100 de Momentive Performance Materials; y

etanol absoluto anhidro prueba 200 (1,4570 g) de Pharmaco-Aaper.

La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 h.

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

20 La PCF (revestimiento duro) se preparó como sigue continuación: se añadió la Carga 1 a un vaso de precipitados seco y limpio y se colocó en un baño de hielo a 5 °C con agitación. Se añadió la Carga 2 y la reacción exotérmica aumentó la temperatura de la mezcla de reacción hasta 50 °C. La temperatura de la mezcla de reacción resultante se enfrió a 20-25 °C y se añadió la Carga 3 con agitación. Se añadió la Carga 4 para ajustar el pH de aproximadamente 3 a aproximadamente 5,5. Se añadió la Carga 5 y la solución se mezcló durante media hora. La solución resultante se filtró a través de un filtro de cápsula de 0,45 micrómetros nominal y se almacenó a 4 °C hasta su uso.

Carga 1

glicidoxipropiltrimetoxisilano 32,4 gramos

metiltrimetoxisilano 345,5 gramos

Carga 2

Solución de agua desionizada (DI) con ácido nítrico (ácido nítrico 1 g/7000 g) 292 gramos

Carga 3

Disolvente DOWANOL® PM 228 gramos

Carga 4

TMAOH (hidróxido de tetrametilamonio al 25 % en metanol) 0,45 gramos

Carga 5

Tensioactivo BYK®-306 2,0 gramos

Parte 3C-6 - Procedimientos usados para preparar las pilas de revestimiento informadas en la Tabla 3

Parte 3C-6A - Preparación de sustrato

30 Se obtuvieron en Hemalite, Inc. sustratos que medían 5,08 cm por 5,08 cm por 0,318 cm (2 pulgadas (in) por 2 in por 0,125 in) preparados a partir de monómero CR-39®. Cada sustrato preparado a partir de monómero CR-39® se limpió pasando una toallita empapada con acetona y se secó con una corriente de aire.

Se realizó tratamiento corona en cada uno de los sustratos mencionados anteriormente haciéndolo pasar por una

cinta transportadora de un equipo de tratamiento corona Tantec EST Systems con número de serie 020270 y Generador de Energía de la serie HV 2000 con un transformador de alta tensión. Los sustratos se expusieron a una corona generada por 53,99 kV, 500 W mientras avanzaban por una cinta transportadora a una velocidad de cinta de  $1,52 \cdot 10^{-2}$  m/s (3 ft/min).

#### 5 Parte 3C-6B - Procedimiento de revestimiento para la imprimación

La solución de imprimación se aplicó a los sustratos de ensayo mediante revestimiento por rotación a una parte de la superficie del sustrato de ensayo por dispensación de aproximadamente 1,5 ml de la solución y rotación de los sustratos a 500 revoluciones por minuto (rpm) durante 3 segundos, seguido de 1500 rpm durante 7 segundos, seguido de 2500 rpm durante 4 segundos. Se usó un procesador de rotación de Laurell Technologies Corp. (WS-400B-6NPP/LITE) para el revestimiento por rotación. Después de esto, los sustratos revestidos se colocaron en un horno mantenido a 125 °C durante 60 minutos. Los sustratos revestidos se enfriaron a aproximadamente 26 °C. Se realizó tratamiento corona en los sustratos haciéndolos pasar por una cinta transportadora de un equipo de tratamiento corona Tantec EST Systems con número de serie 020270 y Generador de Energía de la serie HV 2000 con un transformador de alta tensión. La capa de imprimación seca se expuso a una corona generada por 53,00 kV, 500 W mientras avanzaba por una cinta transportadora a una velocidad de cinta de  $1,52 \cdot 10^{-2}$  m/s (3 ft/min).

#### 15 Parte 3C-6C - Procedimiento de revestimiento para los materiales de alineación

La solución de Staralign 2200 al 2 % en peso y la solución de PVA al 10 % en peso preparadas en la Parte 3C-2 se aplicaron individualmente a los sustratos de ensayo mediante revestimiento por rotación a una parte de la superficie del sustrato de ensayo por dispensación de aproximadamente 1,0 ml de la solución y rotación de los sustratos a 800 revoluciones por minuto (rpm) durante 3 segundos, seguido de 1000 rpm durante 7 segundos, seguido de 4000 rpm durante 4 segundos. Se usó un procesador de rotación de Laurell Technologies Corp. (WS-400B-6NPP/LITE) para el revestimiento por rotación. Después de esto, los sustratos revestidos se colocaron en un horno mantenido 120 °C durante 30 minutos. Los sustratos revestidos se enfriaron a aproximadamente 26 °C.

La capa de fotoalineación seca (PAL) de cada uno de los sustratos se ordenó al menos parcialmente por exposición a radiación ultravioleta linealmente polarizada usando un sistema UV/transportador DYMAX® UVC-6 de DYMAX® Corp. que tenía una fuente de alimentación de 400 W. La fuente de luz se orientó de modo que la radiación se polarizara linealmente en un plano perpendicular a la superficie del sustrato. La cantidad de radiación ultravioleta a la que se expuso cada capa de fotoalineación se midió usando un radiómetro de alta energía UV Power Puck™ de EIT Inc. (número de serie 2066) y fue como sigue a continuación: UVA 0,121 W/cm<sup>2</sup> y 5,857 J/cm<sup>2</sup>; UVB 0,013 W/cm<sup>2</sup> y 0,072 J/cm<sup>2</sup>; UVC 0 W/cm<sup>2</sup> y 0 J/cm<sup>2</sup>; y UVV 0,041 W/cm<sup>2</sup> y 1,978 J/cm<sup>2</sup>. Después de ordenar al menos una parte de la red de polímero fotoorientable, los sustratos se enfriaron a aproximadamente 26 °C y se mantuvieron cubiertos.

La capa de alineación por frotamiento seca (R-AL) de cada uno de los sustratos se ordenó al menos parcialmente por frotamiento de la superficie del revestimiento con material de terciopelo unido a un asa en una dirección al menos una vez. Se aplicó una corriente de aire a la superficie tratada para retirar cualquier resto de polvo o residuo del procedimiento.

#### 35 Parte 3C-6D - Procedimiento de revestimiento para las formulaciones de revestimiento de cristal líquido

Las formulaciones de revestimiento de cristal líquido ("LCCF") descritas en la Parte 3C-3 se revistieron por rotación cada una a una velocidad de 300 revoluciones por minuto (rpm) durante 6 segundos, seguido de 800 rpm durante 6 segundos sobre los materiales de alineación al menos parcialmente ordenados de la Parte 3C-6C de los sustratos de ensayo. Cada sustrato cuadrado revestido se puso en un horno a 50 °C durante 20 minutos y cada lente revestida se puso en un horno a 50 °C durante 30 minutos. A continuación, los sustratos se curaron bajo una lámpara ultravioleta en la cámara de irradiación BS-03 de Dr. Gröbel UV-Elektronik GmbH en atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos con una intensidad pico de 11-16 W/m<sup>2</sup> de UVA. El curado posterior de los sustratos revestidos se completó a 105 °C durante 3 horas.

#### 45 Parte 3C-6E - Procedimiento de revestimiento para la capa de transición

La solución de capa de transición preparada en la Parte 3C-4 se revistió por rotación con una velocidad de 1400 revoluciones por minuto (rpm) durante 7 segundos sobre los sustratos revestidos con LCCF curados. A continuación, las lentes se curaron bajo una lámpara ultravioleta en la cámara de irradiación BS-03 de Dr. Gröbel UV-Elektronik GmbH en atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos con una intensidad pico de 11-16 W/m<sup>2</sup> de UVA. El curado posterior de los sustratos revestidos se completó a 105 °C durante 3 horas.

#### 50 Parte 3C-6F - Procedimiento de revestimiento para el revestimiento protector (revestimiento duro)

La solución de revestimiento duro preparada en la Parte 3C-5 se revistió por rotación con una velocidad de 2000 revoluciones por minuto (rpm) durante 10 segundos sobre los sustratos revestidos con la capa de fijación curada. El curado posterior de los sustratos revestidos se completó a 105 °C durante 3 horas.

55 Las relaciones de absorción (AR) para las diferentes pilas de revestimiento preparadas con los Ejemplos de la

5 presente invención en la formulación de revestimiento de cristal líquido (LCCF) se informan en la Tabla 3. Los Ejemplos se formularon en la LCCF y se aplicaron a las capas de alineación que fueron capas fotoalineadas (PAL) o capas alineadas por frotamiento (R-AL). Se aplicaron otros revestimientos al sustrato y/o la capa de LCCF. Una "x" en la Tabla 3 indica que el revestimiento estaba presente en la pila de revestimientos sobre los sustratos. Se determinaron las relaciones de absorción para cada pila de revestimiento. La baja AR informada para el Ejemplo 30 que tiene una R-AL, capa de transición y capa dura se puede deber a una mala alineación del ejemplo sobre el revestimiento de PVA frotado.

Tabla 3 - Resultados de la relación de absorción para diferentes pilas de revestimiento

Ejemplo n.º en LCCF	Imprimación	Capa de alineación	Capa de transición	Revestimiento duro	AR
1		PAL			4,21
4		PAL			4,65
4		PAL	x		4,64
4	x	PAL			5,17
4	x	PAL	x		4,99
4		R-AL			4,8
4		R-AL	x		4,89
5		PAL			3,22
5	x	PAL			3,46
5	x	PAL	x		3,30
13		PAL			4,9
20		PAL			5,45
22		PAL			5,07
22		PAL	x		4,90
22		R-AL			4,59
22		R-AL	x		4,57
23		PAL			4,04
24		PAL			3,07
24	x	PAL			3,05
26		PAL			4,13
29		PAL			4,21
29		PAL	x		4,03
29		R-AL			4,08
29		R-AL	x		4,00
30		PAL			5,01
30		PAL	x		4,90
30		PAL	x	x	4,85
30		R-AL			4,80
30		R-AL	x	x	0,56
32		PAL			3,54
32	x	PAL			3,88
33		PAL			4,45
33		PAL	x	x	4,33
33	x	PAL			4,74

(continuación)

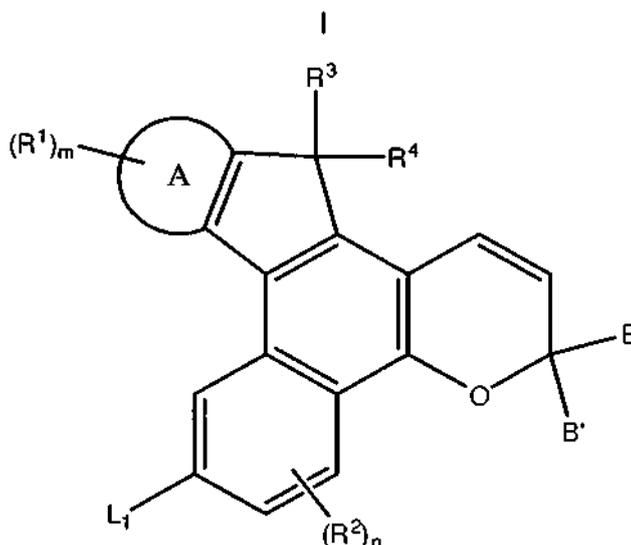
Ejemplo n.º en LCCF	Imprimación	Capa de alineación	Capa de transición	Revestimiento duro	AR
35		PAL			4,98
35		PAL	x		5,05
35		R-AL			4,78
35		R-AL	x	x	4,73
40		PAL			3,37
40	x	PAL			3,73
40	x	PAL		x	3,76
42		PAL			3,4
43		PAL			4,1
46		PAL			4,01
46	x	PAL			4,00
46	x	PAL		x	3,80
47		PAL			3,66
53		PAL			3,48
1 y 25	x	PAL			3,89

La presente invención se ha descrito por referencia a detalles específicos de realizaciones particulares de la misma. No se pretende que tales detalles se consideren limitaciones del ámbito de la invención excepto en la medida en que se incluyan en las reivindicaciones acompañantes.

5

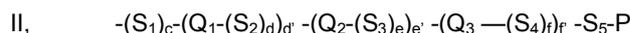
## REIVINDICACIONES

1. Un compuesto representado por la siguiente Fórmula I,



en la que,

- 5 (A) el anillo A se selecciona entre arilo sustituido, arilo de anillo condensado sin sustituir, arilo de anillo condensado sustituido, heteroarilo sin sustituir y heteroarilo sustituido;
- (B)
- (i) m se selecciona entre 0 y un número total de posiciones en las que  $R^1$  puede estar unido al anillo A, y  $R^1$ , para cada m, se selecciona independientemente entre,  $L_2$  como se describe más adelante en el presente documento, y un grupo quiral o aquiral seleccionado entre formilo, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo, arilcarbonilo, ariloxicarbonilo, aminocarboniloxi, alcoxicarbonilamino, ariloxicarbonilamino, ácido borónico, ésteres de ácido borónico, cicloalcoxicarbonilamino, heterocicloalquilocarbonilamino, heteroariloxicarbonilamino, alquilo opcionalmente sustituido, alquenilo opcionalmente sustituido, alquinilo opcionalmente sustituido, halógeno, cicloalquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, y amino opcionalmente sustituido, y
- 10 (ii) n se selecciona entre 0 y 3, y  $R^2$ , para cada n, es independientemente un grupo quiral o aquiral seleccionado entre formilo, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo, arilcarbonilo, ariloxicarbonilo, aminocarboniloxi, alcoxicarbonilamino, ariloxicarbonilamino, ácido borónico, ésteres de ácido borónico, cicloalcoxicarbonilamino, heterocicloalquilocarbonilamino, heteroariloxicarbonilamino, alquilo opcionalmente sustituido, alquenilo opcionalmente sustituido, alquinilo opcionalmente sustituido, halógeno, cicloalquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, y amino opcionalmente sustituido;
- 20 (C)  $R^3$  y  $R^4$  se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, hidroxilo y un grupo quiral o aquiral seleccionado entre heteroalquilo opcionalmente sustituido, alquilo opcionalmente sustituido, alquenilo opcionalmente sustituido, alquinilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, halógeno, amino opcionalmente sustituido, carboxi, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo y aminocarbonilo, o uno de  $R^3$  y  $R^4$  es un enlace, uno de  $R^3$  y  $R^4$  es oxígeno, y  $R^3$  y  $R^4$  forman juntos oxo, o  $R^3$  y  $R^4$  junto con cualquier átomo intermedio forman un grupo seleccionado entre cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido;
- 25 (D) B y B' se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno,  $L_3$  como se describe más adelante en el presente documento, halógeno y un grupo quiral o aquiral seleccionado entre metalocenoilo, alquilo opcionalmente sustituido, alquenilo opcionalmente sustituido, alquinilo opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido y cicloalquilo opcionalmente sustituido, o B y B' tomados junto con cualquier átomo intermedio forman un grupo seleccionado entre cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido; y
- 30 (E)  $L_1$ ,  $L_2$  y  $L_3$  se seleccionan cada uno independientemente entre un grupo prolongador quiral o aquiral representado por la siguiente Fórmula
- 35
- 40



en la que,

- (i)  $\text{Q}_1$ ,  $\text{Q}_2$  y  $\text{Q}_3$  son cada uno independientemente en cada aparición un grupo divalente elegido entre, un grupo aromático sin sustituir o sustituido, un grupo alicíclico sin sustituir o sustituido, y un grupo heterocíclico sin sustituir o sustituido, en los que cada sustituyente se elige independientemente entre, un grupo representado por P, mesógenos de cristal líquido, halógeno, poli(alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ ), alcoxycarbonilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , alquilcarbonilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , alcoxycarbonilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , ariloxycarbonilo, perfluoroalcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , perfluoroalcoxycarbonilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , perfluoroalquilcarbonilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , perfluoroalquilamino  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , di(perfluoroalquil  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ )amino, perfluoroalquiltio  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , alquiltio  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , acetilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , cicloalquilo  $\text{C}_3-\text{C}_{10}$ , cicloalcoxi  $\text{C}_3-\text{C}_{10}$ , un grupo alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  de cadena lineal o ramificado que está monosustituido con ciano, halo o alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , o polisustituido con halo y un grupo que comprende una de las siguientes fórmulas:  $-\text{M}(\text{T})_{(t-1)}$  y  $-\text{M}(\text{OT})_{(t-1)}$ , en las que M se elige entre aluminio, antimonio, tantalio, titanio, circonio y silicio, T se elige entre radicales organofuncionales, radicales hidrocarburo organofuncionales, radicales hidrocarburo alifáticos y radicales hidrocarburo aromáticos, y t es la valencia de M,
- (ii) c, d, e y f son cada uno independientemente un número entero seleccionado entre 0 y 20, inclusive; y  $\text{S}_1$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_3$ ,  $\text{S}_4$  y  $\text{S}_5$  son cada uno independientemente en cada aparición una unidad espaciadora elegida entre:

- (1)  $-(\text{CH}_2)_g-$ ,  $-(\text{CF}_2)_h-$ ,  $-\text{Si}(\text{Z})_2(\text{CH}_2)_g-$ ,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{O})_h-$ , en las que Z se elige independientemente en cada aparición entre hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , cicloalquilo  $\text{C}_3-\text{C}_{10}$  y arilo; g se elige independientemente en cada aparición de 1 a 20; h es un número natural de 1 a 16 inclusive;
- (2)  $-\text{N}(\text{Z})-$ ,  $-\text{C}(\text{Z})=\text{C}(\text{Z})-$ ,  $-\text{C}(\text{Z})=\text{N}-$ ,  $-\text{C}(\text{Z}')-\text{C}(\text{Z}')-$  o un enlace sencillo, en las que Z se elige independientemente en cada aparición entre hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , cicloalquilo  $\text{C}_3-\text{C}_{10}$  y arilo, y Z' se elige independientemente en cada aparición entre alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , cicloalquilo  $\text{C}_3-\text{C}_{10}$  y arilo; y
- (3)  $-\text{O}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{S}(\text{O})-$ ,  $-\text{S}(\text{O})(\text{O})-$ ,  $-(\text{O})\text{S}(\text{O})-$ ,  $-(\text{O})\text{S}(\text{O})\text{O}-$ ,  $-\text{O}(\text{O})\text{S}(\text{O})\text{O}-$ , o un resto de alquileo  $\text{C}_1-\text{C}_{24}$  de cadena lineal o ramificado, estando dicho resto de alquileo  $\text{C}_1-\text{C}_{24}$  sin sustituir, monosustituido con ciano o halo, o polisustituido con halo,

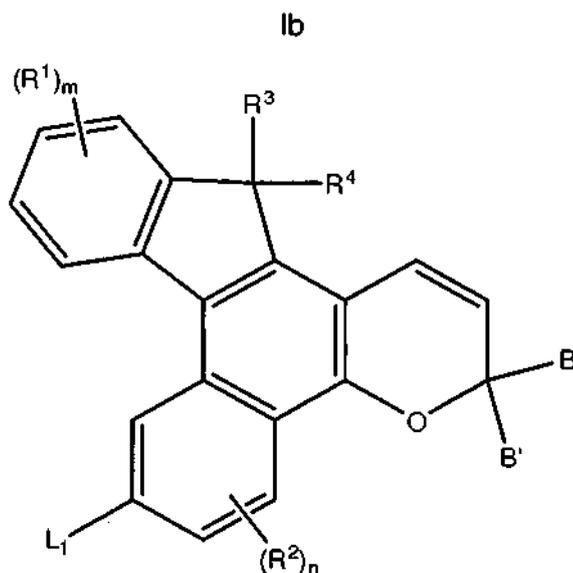
con la condición de que cuando dos unidades espaciadoras que comprenden heteroátomos se unen conjuntamente, las unidades espaciadoras se unen de modo que los heteroátomos no estén unidos directamente entre sí, y

con la condición de que cuando  $\text{S}_1$  se une a la Fórmula I y  $\text{S}_5$  se une a P,  $\text{S}_1$  y  $\text{S}_5$  se unen cada uno de modo que dos heteroátomos no estén unidos directamente entre sí;

- (iii) P se elige entre: hidroxilo, amino, alqueno  $\text{C}_2-\text{C}_{18}$ , alquino  $\text{C}_2-\text{C}_{18}$ , azido, sililo, siloxi, hidruro de sililo, (tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi, tio, isocianato, tioisocianato, acrililoxi, metacrililoxi, 2-(acrililoxi)etilcarbamilo, 2-(metacrililoxi)etilcarbamilo, aziridinilo, aliloxycarbonilo, epoxi, ácido carboxílico, éster carboxílico, acrililoilamino, metacrililoilamino, aminocarbonilo, alquil  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  aminocarbonilo, aminocarbonilalquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , alquiloalcoxycarbonilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , halocarbonilo, hidrógeno, arilo, hidroxialquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , aminoalquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , alquilamino  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , di-alquilamino  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , alquil  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ -alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , nitro, polialquil  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  éter, alquil  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , polietileno, polipropileno, etileno, acrililo, acrililoalquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , metacrililo, metacrililoalquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , 2-cloroacrililo, 2-fenilacrililo, acrililoiloxifenilo, 2-cloroacrililoilamino, 2-fenilacrililoilaminocarbonilo, oxetanilo, glicidilo, ciano, isocianatoalquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , éster de ácido itacónico, vinil éter, éster de vinilo, un derivado de estireno, polímeros de cristal líquido de cadena principal y cadena secundaria, derivados de siloxano, derivados de etilenimina, derivados de ácido maleico, derivados de ácido fumárico, derivados de ácido cinámico sin sustituir, derivados de ácido cinámico que están sustituidos con al menos uno de metilo, metoxi, ciano y halógeno, o grupos monovalentes o divalentes quirales o no quirales sustituidos o sin sustituir elegidos entre radicales esteroides, radicales terpenoides, radicales alcaloides y mezclas de los mismos, en los que los sustituyentes se eligen independientemente entre alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , amino, cicloalquilo  $\text{C}_3-\text{C}_{10}$ , alquil  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , fluoroalquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , ciano, cianoalquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ , cianoalcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$  o mezclas de los mismos, o P es una estructura que tiene de 2 a 4 grupos reactivos o P es un precursor de polimerización por metátesis de apertura de anillo sin sustituir o sustituido, o P es un compuesto fotocromático sustituido o sin sustituir; y

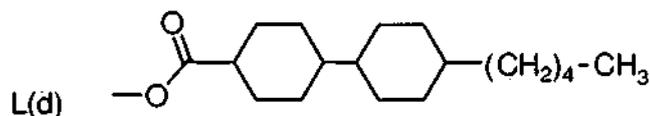
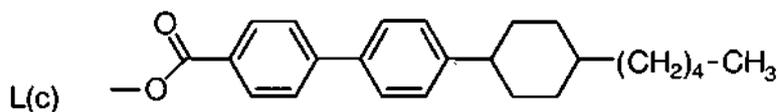
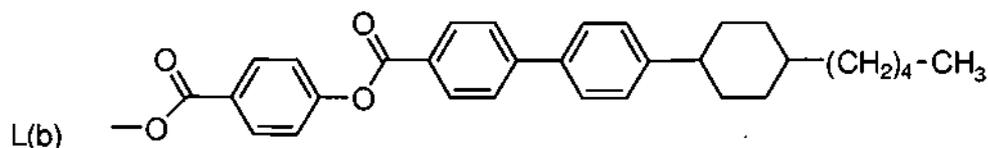
(iv) d', e' y f' se eligen cada uno independientemente entre 0, 1, 2, 3 y 4, con la condición de que la suma de d' + e' + f' sea al menos 2,

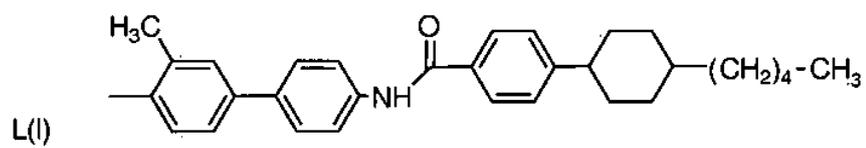
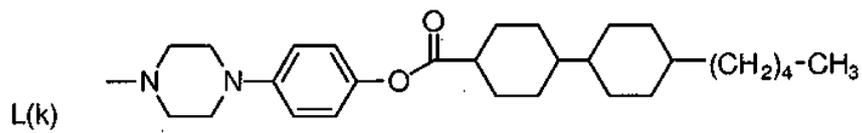
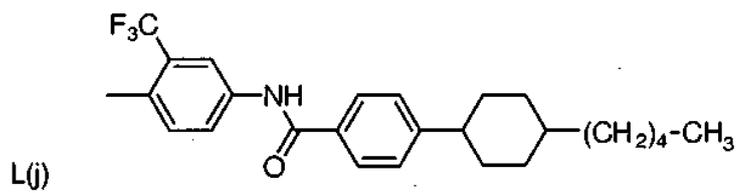
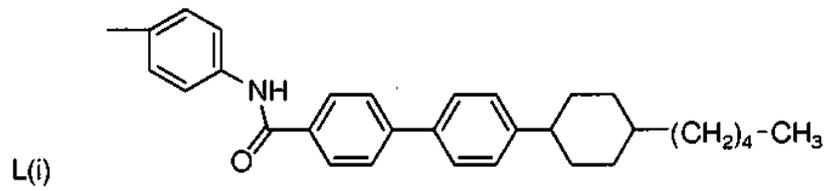
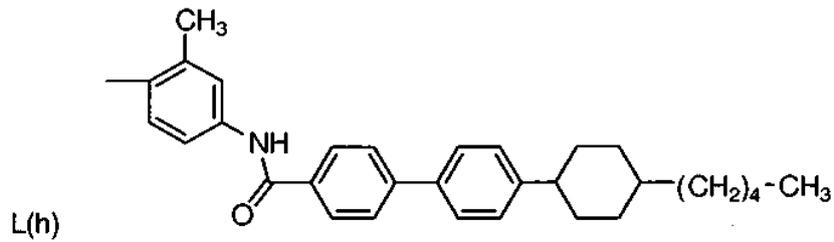
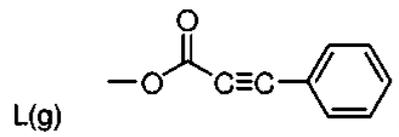
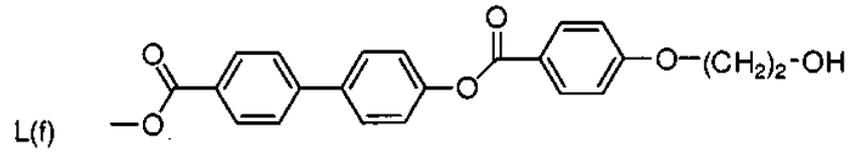
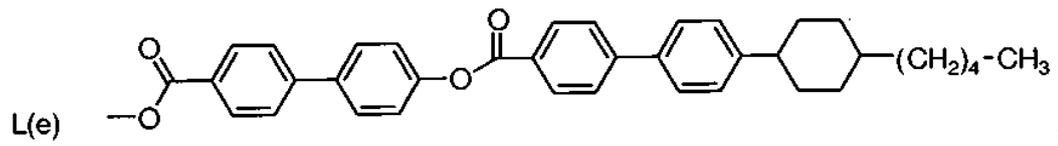
o en el que dicho compuesto está representado por la siguiente Fórmula Ib,

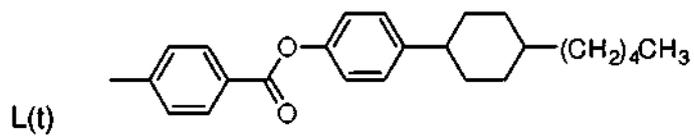
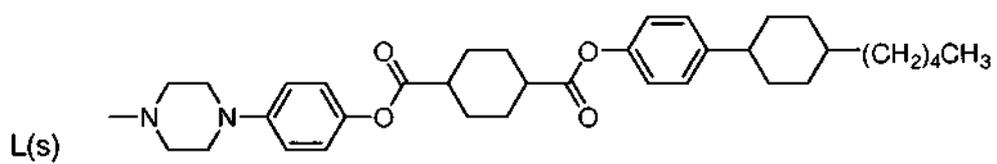
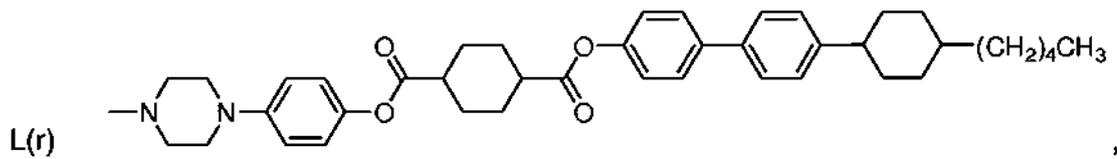
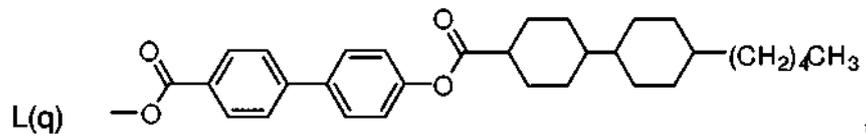
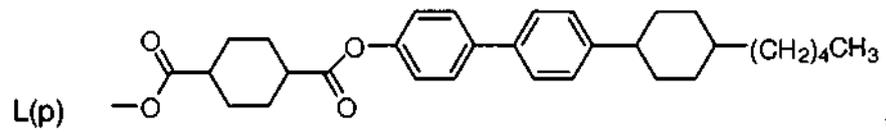
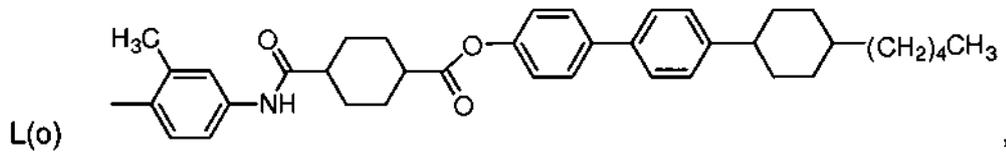
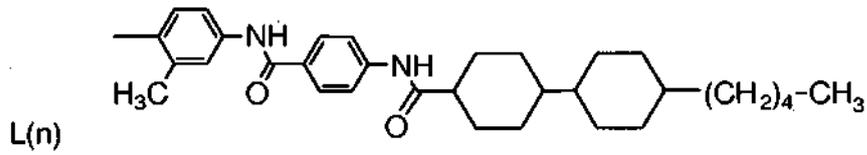
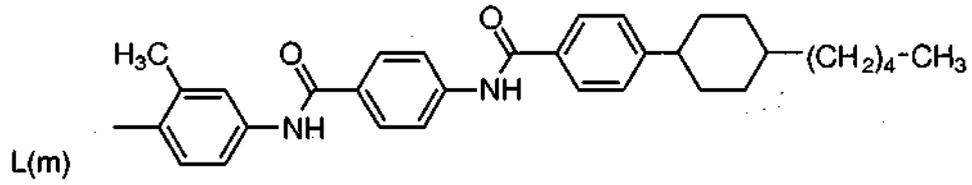


en la que,

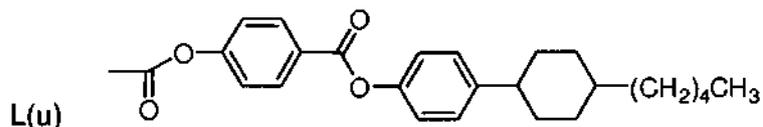
- (B) (i) m es de 0 a 3, y R<sup>1</sup> se selecciona, independientemente para cada m, entre formilo, alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo, aminocarbonilo, arilcarbonilo, ariloxycarbonilo, aminocarbonilo, alcoxycarbonilamino, ariloxycarbonilamino, ácido borónico, ésteres de ácido borónico, cicloalcoxycarbonilamino, heterocicloalcoxycarbonilamino, heteroariloxycarbonilamino, alquilo opcionalmente sustituido, alqueno opcionalmente sustituido, alquino opcionalmente sustituido, halógeno, cicloalquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, y amino opcionalmente sustituido; y
- (C) B y B' se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, halógeno y grupos quirales o aquirales seleccionados entre metaloceno, alquilo opcionalmente sustituido, alqueno opcionalmente sustituido, alquino opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, y cicloalquilo opcionalmente sustituido, o en la que B y B' se toman junto con cualquier átomo intermedio para formar un grupo seleccionado entre cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, y en la que L<sub>1</sub> se selecciona entre las siguientes fórmulas,







y



2. El compuesto de fórmula I de la reivindicación 1, en el que,

(A) el anillo A es arilo sustituido;

(B)

5 (i)  $R^1$ , para cada m, se selecciona independientemente entre  $L_2$ , formilo, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo, arilcarbonilo, ariloxicarbonilo, alquilo opcionalmente sustituido, éster de ácido borónico, halógeno, cicloalquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente

10 (ii)  $R^2$ , para cada n, se selecciona independientemente entre formilo, alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo, aminocarbonilo, arilcarbonilo, ariloxicarbonilo, alquilo opcionalmente sustituido, éster de ácido borónico, halógeno, cicloalquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido y amino opcionalmente sustituido;

15 (C)  $R^3$  y  $R^4$  se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, hidroxilo, y grupos quirales y aquirales seleccionados entre heteroalquilo opcionalmente sustituido, alquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido, halógeno, amino

20  $R^3$  y  $R^4$  junto con cualquier átomo intermedio forman un grupo seleccionado entre cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido;

25 (D) B y B' se seleccionan cada uno independientemente entre  $L_3$ , hidrógeno, halógeno, grupos quirales o aquirales seleccionados entre alquilo opcionalmente sustituido, alqueno opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo

opcionalmente sustituido y cicloalquilo opcionalmente sustituido, o B y B' tomados junto con cualquier átomo intermedio forman un grupo seleccionado entre cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo

30 (i)  $Q_1$ ,  $Q_2$ , y  $Q_3$  son cada uno independientemente en cada aparición un grupo divalente seleccionado entre arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido, y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, en los que cada sustituyente se selecciona independientemente

35 P, mesógenos de cristal líquido, halógeno, poli(alcoxi  $C_1-C_{12}$ ), alcoxicarbonilo  $C_1-C_{12}$ , alquilcarbonilo  $C_1-C_{12}$ , perfluoroalcoxi  $C_1-C_{12}$ , perfluoroalcoxicarbonilo  $C_1-C_{12}$ , perfluoroalquilcarbonilo  $C_1-C_{12}$ , acetilo  $C_1-C_{18}$ , cicloalquilo  $C_3-C_7$ , cicloalcoxi  $C_3-C_7$ , alquilo  $C_1-C_{12}$  de cadena lineal, y alquilo  $C_1-C_{12}$  ramificado,

40 en los que dichos alquilo  $C_1-C_{12}$  de cadena lineal y alquilo  $C_1-C_{12}$  ramificado están monosustituidos con un grupo seleccionado entre halógeno, y alcoxi  $C_1-C_{12}$ , o

en la que dichos alquilo  $C_1-C_{12}$  de cadena lineal y alquilo  $C_1-C_{12}$  ramificado están polisustituidos con al menos dos grupos seleccionados independientemente entre halógeno;

(ii) c, d, e y f son cada uno independientemente un número entero elegido entre 1 y 10; y  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$  y  $S_5$  son cada uno independientemente en cada aparición una unidad espaciadora seleccionada entre:

45 (1) alquilo sustituido o sin sustituir, haloalquilo sustituido o sin sustituir,  $-Si(CH_2)_g-$  y  $-(Si[(CH_3)_2O]_h)-$ , en las que g en cada aparición se elige independientemente entre un número entero de 1 a 10; h en cada aparición se elige independientemente entre un número entero de 1 a 8; y dichos sustitutos para el alquilo y el haloalquilo se seleccionan independientemente entre alquilo  $C_1-C_{12}$ , cicloalquilo  $C_3-C_7$  y fenilo;

50 (2)  $-N(Z)-$ ,  $-C(Z)=C(Z)-$  y un enlace sencillo, en las que Z en cada aparición se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo  $C_1-C_{12}$ , cicloalquilo  $C_3-C_7$  y fenilo; y

(3)  $-O-$ ,  $-C(=O)-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-N=N-$ ,  $-S-$  y  $-S(=O)-$ , con la condición de que cuando dos unidades espaciadoras que comprenden heteroátomos se unen conjuntamente las unidades espaciadoras se unen de modo que los heteroátomos de la primera unidad espaciadora no estén unidos directamente a los heteroátomos de la segunda unidad espaciadora, y

55 con la condición de que cuando  $S_1$  se une a la Fórmula I y  $S_5$  se une a P,  $S_1$  y  $S_5$  se unen cada uno de modo que dos heteroátomos no estén unidos directamente entre sí;

(iii) P en cada aparición se selecciona entre hidroxilo, amino, alqueno  $C_2-C_{12}$ , sililo, siloxi, (tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi, isocianato, acrililoxi, metacrililoxi, epoxi, ácido carboxílico, éster carboxílico, alquiloicarbonilo  $C_1-C_{12}$ , halocarbonilo, hidrógeno, arilo, hidroxialquilo  $C_1-C_{12}$ , alquilo  $C_1-C_{12}$ , alcoxi  $C_1-C_{12}$ , etileno, acrililo, acrililoalquilo  $C_1-C_{12}$ , metacrililo, metacrililoalquilo  $C_1-C_{12}$ , oxetanilo, glicidilo, vinil éter, derivados de siloxano, derivados de ácido cinámico sin sustituir, derivados de ácido cinámico que están sustituidos con al menos uno de metilo, metoxi, ciano y halógeno, y grupos monovalentes o divalentes quirales o aquirales sustituidos o sin sustituir elegidos entre radicales esteroides, en los que cada sustituyente se elige independientemente entre alquilo  $C_1-C_{12}$ , alcoxi  $C_1-C_{12}$ , amino, cicloalquilo  $C_3-C_7$ , alquil  $C_1-C_{12}$ -alcoxi  $C_1-C_{12}$  o fluoroalquilo  $C_1-C_{12}$ , o P es una estructura que tiene de 2 a 4 grupos reactivos; y

(iv) d', e' y f' se eligen cada uno independientemente entre 0, 1, 2, 3 y 4, con la condición de que la suma de d' + e' + f' sea al menos 2, en la que preferentemente,

(B)

(i)  $R^1$ , para cada m, se selecciona independientemente entre  $L_2$ , alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo, aminocarbonilo, alquilo opcionalmente sustituido, éster de ácido borónico, halógeno, cicloalquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido y amino opcionalmente sustituido, y

(ii)  $R^2$ , para cada n, se selecciona independientemente entre alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo, aminocarbonilo, alquilo opcionalmente sustituido, éster de ácido borónico, halógeno, cicloalquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido y amino opcionalmente sustituido;

(C)  $R^3$  y  $R^4$  se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, hidroxilo y grupos quirales seleccionados entre heteroalquilo opcionalmente sustituido, alquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido, halógeno, carboxi, alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo y aminocarbonilo, o

uno de  $R^3$  y  $R^4$  es un enlace, uno de  $R^3$  y  $R^4$  es oxígeno, y  $R^3$  y  $R^4$  forman juntos oxo, o  $R^3$  y  $R^4$  junto con cualquier átomo intermedio forman cicloalquilo opcionalmente sustituido;

(D) B y B' se seleccionan cada uno independientemente entre  $L_3$ , hidrógeno, grupos quirales seleccionados entre alquilo opcionalmente sustituido, alqueno opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido y cicloalquilo opcionalmente sustituido, o en la que B y B' se toman junto con cualquier átomo intermedio para formar un grupo seleccionado entre cicloalquilo opcionalmente sustituido; y

(E)  $L_1$ ,  $L_2$  y  $L_3$  se seleccionan cada uno independientemente entre dicho grupo prolongador quiral o aquiral representado por la Fórmula II, en la que,

(i)  $Q_1$ ,  $Q_2$  y  $Q_3$  son cada uno independientemente en cada aparición un grupo divalente seleccionado entre arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido, en la que cada sustituyente se selecciona independientemente entre,

P, alcoxycarbonilo  $C_1-C_6$ , perfluoroalcoxi  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_3-C_7$ , cicloalcoxi  $C_3-C_7$ , alquilo  $C_1-C_6$  de cadena lineal y alquilo  $C_1-C_6$  ramificado,

en la que dichos alquilo  $C_1-C_6$  de cadena lineal y alquilo  $C_1-C_6$  ramificado están monosustituidos con un grupo seleccionado entre halógeno y alcoxi  $C_1-C_{12}$ , o

en la que dichos alquilo  $C_1-C_6$  de cadena lineal y alquilo  $C_1-C_6$  ramificado están polisustituidos con al menos dos grupos seleccionados independientemente entre halógeno;

(ii) c, d, e y f son cada uno independientemente un número entero elegido entre 1 y 10; y  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$  y  $S_5$  son cada uno independientemente en cada aparición una unidad espaciadora seleccionada entre:

(1) alqueno sustituido o sin sustituir;

(2)  $-N(Z)-$ ,  $-C(Z)=C(Z)-$  y un enlace sencillo, en las que Z en cada aparición se selecciona independientemente entre hidrógeno y alquilo  $C_1-C_6$ ; y

(3)  $-O-$ ,  $-C(=O)-$ ,  $-C\equiv C-$ , y  $-N=N-$ ,  $-S-$ ;

con la condición de que cuando dos unidades espaciadoras que comprenden heteroátomos se unen conjuntamente las unidades espaciadoras se unen de modo que los heteroátomos de la primera unidad espaciadora no estén unidos directamente a los heteroátomos de la segunda unidad espaciadora, y con la condición de que cuando  $S_1$  se une a la Fórmula I y  $S_5$  se une a P,  $S_1$  y  $S_5$  se unen cada uno de modo que dos heteroátomos no estén unidos directamente entre sí;

(iii) P en cada aparición se selecciona independientemente entre hidroxilo, amino, alqueno  $C_2-C_6$ , siloxi, (tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi, isocianato, acrililoxi, metacrililoxi, epoxi, ácido carboxílico, éster carboxílico, alquiloicarbonilo  $C_1-C_6$ , hidrógeno, arilo, hidroxialquilo  $C_1-C_6$ , alquilo  $C_1-C_6$ , etileno, acrililo, acrililoalquilo  $C_1-C_{12}$ , oxetanilo, glicidilo, vinil éter, derivados de siloxano y grupos monovalentes o divalentes quirales o no aquirales sustituidos o sin sustituir elegidos entre radicales esteroides, en los que cada sustituyente se elige independientemente entre alquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , amino, cicloalquilo  $C_3-C_7$  o en la que preferentemente

(B)

(i)  $R^1$ , para cada m, se selecciona independientemente entre metilo, etilo, bromo, cloro, flúor, metoxi, etoxi y  $CF_3$ , y

5 (ii)  $R^2$ , para cada n, se selecciona independientemente entre metilo, etilo, bromo, cloro, flúor, metoxi, etoxi y  $CF_3$ ;

(C)  $R^3$  y  $R^4$  se seleccionan cada uno independientemente entre metilo, etilo, propilo y butilo;

(D) B y B' se seleccionan cada uno independientemente entre fenilo sustituido con uno o más grupos seleccionados independientemente entre arilo, heteroarilo, heterocicloalquilo, alquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi, halógeno, amino, alquilcarbonilo, carboxi y alcoxycarbonilo; y

10 (E)  $L_1$  se selecciona entre dicho grupo prolongador quiral o aquiral representado por la Fórmula II, en la que,

(i)

$Q_1$  es arilo sin sustituir,

$Q_2$  en cada aparición se elige cada uno independientemente entre arilo opcionalmente sustituido,

$Q_3$  es cicloalquilo opcionalmente sustituido;

15 (ii) e en cada aparición es 1,

f es 1,

$S_3$  en cada aparición es un enlace sencillo,

$S_4$  es un enlace sencillo, y

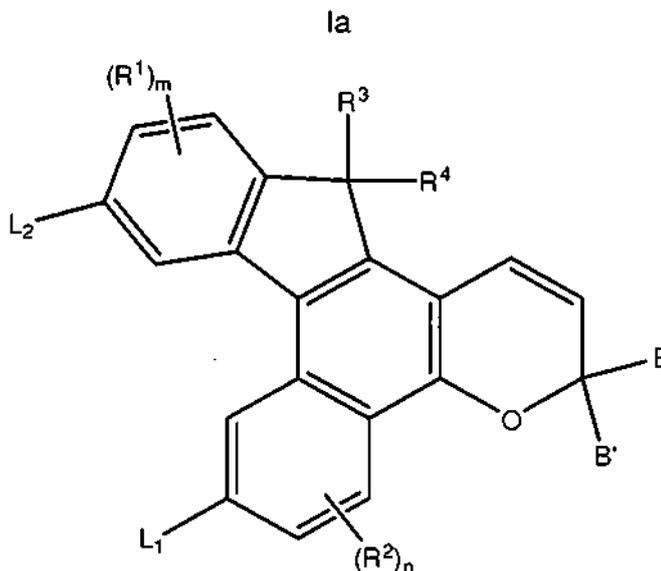
$S_5$  es  $-(CH_2)_g-$ , en la que g es de 1 a 20;

20 (iii) P es hidrógeno; y

(iv) e' es 1 o 2, y

f es 1.

3. El compuesto de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto está representado por la siguiente Fórmula la,



25 en la que m es de 0 a 3, y cada  $R^1$  se selecciona, independientemente para cada m, entre formilo, alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo, aminocarbonilo, arilcarbonilo, ariloxycarbonilo, aminocarbonilo, alcoxycarbonilamino, ariloxycarbonilamino, ácido borónico, ésteres de ácido borónico, cicloalcoxycarbonilamino, heterocicloalquiloalcoxycarbonilamino, heteroariloxycarbonilamino, alquilo opcionalmente sustituido, alquenilo

30 opcionalmente sustituido, alquinilo opcionalmente sustituido, halógeno, cicloalquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, alcoxi opcionalmente sustituido, heteroalquilo opcionalmente sustituido, heterocicloalquilo opcionalmente sustituido y amino opcionalmente sustituido.

4. El compuesto de fórmula Ib de la reivindicación 1, en el que,

(B)

35 (i)  $R^1$ , para cada m, se selecciona independientemente entre metilo, etilo, bromo, cloro, flúor, metoxi, etoxi y  $CF_3$ , y

(ii) R<sup>2</sup>, para cada n, se selecciona independientemente entre metilo, etilo, bromo, cloro, flúor, metoxi, etoxi y CF<sub>3</sub>;

(C) R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan cada uno independientemente entre metilo, etilo, propilo y butilo; y

5 (D) B y B' se seleccionan cada uno independientemente entre fenilo sustituido con uno o más grupos seleccionados independientemente entre arilo, heteroarilo, heterocicloalquilo, alquilo, alqueno, alquino, alcoxilo, halógeno, amino, alquilcarbonilo, carboxi y alcocarbonilo.

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

- 10 (a) un solo compuesto fotocromático;  
 (b) una mezcla de compuestos fotocromáticos;  
 (c) un material que comprende al menos un compuesto fotocromático;  
 (d) un material al que está unido químicamente al menos un compuesto fotocromático;  
 15 (e) el material (c) o (d) que comprende además un revestimiento para prevenir básicamente el contacto del al menos un compuesto fotocromático con materiales externos;  
 (f) un polímero fotocromático; o  
 (g) mezclas de los mismos.

6. Una composición fotocromática que comprende al menos un compuesto de la reivindicación 1, en la que dicho compuesto es un compuesto fotocromático, incorporado al menos a una parte de un material orgánico, siendo dicho material orgánico un material polimérico, un material oligomérico, un material monomérico o una mezcla o combinación de los mismos.

7. La composición fotocromática de la reivindicación 6, en la que dicho material polimérico comprende materiales de cristal líquido, materiales de autoensamblado, policarbonato, poliamida, poliimida, poli(met)acrilato, alqueno policíclico, poliuretano, poli(urea)uretano, politiuretano, polio(urea)uretano, poli(ol(carbonato de alilo), acetato de celulosa, diacetato de celulosa, triacetato de celulosa, acetato propionato de celulosa, acetato butirato de celulosa, polialqueno, polialqueno-acetato de vinilo, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli(cloruro de vinilo), poli(vinilformal), poli(vinilacetato), poli(cloruro de vinilideno), poli(tereftalato de etileno), poliéster, polisulfona, poliolefina, copolímeros de los mismos y/o mezclas de los mismos.

8. La composición fotocromática de la reivindicación 6, en la que la composición fotocromática comprende además al menos un aditivo elegido entre colorantes, promotores de alineación, antioxidantes, aditivos de mejora de cinética, fotoiniciadores, iniciadores térmicos, inhibidores de polimerización, disolventes, estabilizadores de luz, estabilizadores térmicos, agentes de liberación de molde, agentes de control de la reología, agentes de nivelación, secuestradores de radicales libres, gelificantes y promotores de adhesión.

9. La composición fotocromática de la reivindicación 6, que comprende una composición de revestimiento elegida entre materiales de cristal líquido, materiales de autoensamblado y materiales formadores de película.

10. Un artículo fotocromático que comprende un sustrato y un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho compuesto es un compuesto fotocromático, conectado al menos a una parte de un sustrato.

11. El artículo fotocromático de la reivindicación 10, que comprende un elemento óptico, siendo dicho elemento óptico al menos uno de un elemento oftálmico, un elemento de visualización, una ventana, un espejo, material de embalaje y un elemento de celda de cristal líquido activa o pasiva, en el que el elemento oftálmico comprende preferentemente lentes correctoras, lentes no correctoras, lentes de contacto, lentes intraoculares, lentes de aumento, lentes protectoras o visores.

12. El artículo fotocromático de la reivindicación 10, en el que

- 45 - el sustrato comprende un material polimérico y el material fotocromático está incorporado al menos a una parte del material polimérico, en el que el material fotocromático está mezclado preferentemente con al menos una parte del material polimérico, unido al menos a una parte del material polimérico y/o embebido en al menos una parte del material polimérico, o  
 - el artículo fotocromático comprende un revestimiento o película conectado al menos a una parte de sustrato, comprendiendo dicho revestimiento o película el material fotocromático, en el que dicho sustrato está formado preferentemente a partir de materiales orgánicos, materiales inorgánicos o combinaciones de los mismos.

13. El artículo fotocromático de la reivindicación 10, que comprende además al menos un revestimiento al menos parcial adicional elegido entre revestimientos fotocromáticos, revestimientos antirreflectantes, revestimientos linealmente polarizantes, revestimientos de transición, revestimientos de imprimación, revestimientos adhesivos, revestimientos reflectantes, revestimientos antivaho, revestimientos de barrera de oxígeno, revestimientos absorbentes de luz ultravioleta y revestimientos protectores.

14. Un artículo fotocromico que comprende un sustrato;  
al menos un revestimiento parcial de un material de alineación;  
al menos un revestimiento al menos parcial adicional de un material de cristal líquido; y  
5 al menos un compuesto fotocromico de la reivindicación 1.
15. El artículo fotocromico de la reivindicación 14, que comprende además
- al menos un aditivo elegido entre colorantes dicroicos, colorantes no dicroicos, promotores de alineación, antioxidantes, aditivos de mejora de cinética, fotoiniciadores, iniciadores térmicos, inhibidores de polimerización, disolventes, estabilizadores de luz, estabilizadores térmicos, agentes de liberación de molde, agentes de control de la reología, agentes de nivelación, secuestradores de radicales libres, gelificantes y promotores de adhesión,  
10 o
  - al menos un revestimiento de imprimación, revestimiento de transición, revestimiento protector o una combinación de los mismos, preferentemente
  - en el que el revestimiento de transición comprende un polímero de acrilato,  
15 - en el que el revestimiento protector comprende al menos un derivado de siloxano, o
  - el al menos un revestimiento de imprimación comprende un poliuretano.
16. El artículo fotocromico de la reivindicación 14, en el que
- el sustrato se selecciona entre vidrio, cuarzo y materiales orgánicos poliméricos,  
20 - en el que el al menos un material de alineación comprende una red de polímero orientable por exposición al menos a uno de: un campo magnético, un campo eléctrico, radiación infrarroja linealmente polarizada, radiación ultravioleta linealmente polarizada, radiación visible linealmente polarizada y una fuerza de cizalladura,
  - o en el que dicho material de cristal líquido es un polímero de cristal líquido.

FIG. 1

