

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 930**

51 Int. Cl.:

G02F 1/361 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2011 PCT/US2011/062627**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.06.2012 WO12075130**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2011 E 11806013 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 2646873**

54 Título: **Cromóforos de radicales libres estables y mezclas de los mismos, procedimientos para preparar los mismos, materiales ópticos no lineales, y usos de los mismos en aplicaciones ópticas no lineales**

30 Prioridad:

30.11.2010 US 418136 P

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

10.03.2017

73 Titular/es:

**LIGHTWAVE LOGIC, INC. (100.0%)
111 Ruthar Drive
Newark, DE 19711, US**

72 Inventor/es:

**GOETZ, FREDERICK J.;
ASHTON, ANDREW;
GOETZ, FREDERICK J.;
EATON, DAVID F.;
ARDUENGO, ANTHONY J.;
SIMMONS, HOWARD E. y
RUNYON, JASON W.**

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 604 930 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).

CROMÓFOROS DE RADICALES LIBRES ESTABLES Y MEZCLAS DE LOS MISMOS, PROCEDIMIENTOS PARA PREPARAR LOS MISMOS, MATERIALES ÓPTICOS NO LINEALES, Y USOS DE LOS MISMOS EN APLICACIONES ÓPTICAS NO LINEALES

5

DESCRIPCIÓN

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

10 Esta solicitud es una solicitud de utilidad, que reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional estadounidense n.º 61/418.136, presentada el 30 de noviembre de 2010.

Antecedentes de la invención

15 Los materiales electroópticos (EO) poliméricos han demostrado un enorme potencial como aplicación principal en una amplia gama de sistemas y dispositivos, incluyendo radar de elementos múltiples en fase, telecomunicaciones por satélite y fibra, televisión por cable (CATV), giroscopios ópticos para su aplicación en guiado de antenas y misiles, sistemas de contramedidas electrónicas (ECM), interconexiones de plano posterior para informática de alto rendimiento, conversión analógico-digital ultrarrápida, detección de minas terrestres, fotónica por radiofrecuencia, modulación de luz espacial y procesamiento de señales completamente óptico (luz-conmutación-luz).

20 Los materiales ópticos no lineales ("ONL") pueden variar sus polarizabilidades de primer, segundo, tercer y mayor orden en presencia de un campo eléctrico aplicado externamente o luz incidente (absorción de dos fotones). En aplicaciones de telecomunicaciones, son actualmente de gran interés la polarizabilidad de segundo orden (hiperpolarizabilidad o β) y la polarizabilidad de tercer orden (hiperpolarizabilidad de segundo orden o γ). La hiperpolarizabilidad se refiere al cambio del índice de refracción del material ONL en respuesta a la aplicación de un campo eléctrico. La hiperpolarizabilidad de segundo orden se refiere al cambio del índice de refracción en respuesta a la absorbancia fotónica y por tanto es relevante en el procesamiento de señales completamente óptico. La polarizabilidad de tercer orden se refiere al cambio del índice de refracción en respuesta a un campo luminoso intenso. Puede encontrarse una discusión más completa de materiales ópticos no lineales en D. S. Chemla y J. Zyss, *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals*, Academic Press, 1987 y K.-S. Lee, *Polymers for Photonics Applications I*, Springer 2002, cuyo contenido completo se incorpora al presente documento como referencia.

35 Se han sintetizado muchas moléculas ONL (cromóforos) que presentan altas propiedades electroópticas moleculares. A menudo se usan el producto del momento dipolar molecular (μ) y la hiperpolarizabilidad (β) como medida del rendimiento electroóptico molecular debido a la implicación del dipolo en el procesamiento de materiales. Un cromóforo evaluado originalmente por sus extraordinarias propiedades ONL por Bell Labs en los años 60, rojo disperso (DR), presenta un coeficiente electroóptico de $\mu\beta \sim 580 \times 10^{-48}$ uee. Los diseños moleculares actuales, incluyendo FTC, CLD y GLD, presentan valores de $\mu\beta$ superiores a 10.000×10^{-48} uee. Véase Dalton *et al.*, "New Class of High Hyperpolarizability Organic Chromophores and Process for Synthesizing the Same", documento WO 00/09613, cuyo contenido completo se incorpora al presente documento como referencia.

45 Sin embargo, se han encontrado grandes dificultades traduciendo hiperpolarizabilidades moleculares microscópicas (β) a hiperpolarizabilidades de materiales macroscópicos ($\chi^{(2)}$). Los subcomponentes moleculares (cromóforos) deben integrarse en materiales ONL que presentan: (i) un alto grado de no linealidad macroscópica; y, (ii) estabilidad temporal, térmica, química y fotoquímica suficiente. La solución simultánea a este doble problema se considera el impedimento final en la amplia comercialización de los polímeros EO en numerosos sistemas y dispositivos comerciales y gubernamentales.

50 La producción de altas hiperpolarizabilidades de materiales ($\chi^{(2)}$) está limitada por el escaso carácter social de los cromóforos ONL. Los materiales comercialmente viables tienen que incorporar cromóforos con el momento molecular requerido orientado estadísticamente a lo largo de un único eje de material. Con el fin de conseguir una organización de este tipo, el carácter (dipolar) de transferencia de carga de cromóforos ONL se aprovecha comúnmente a través de la aplicación de un campo eléctrico externo durante el procesamiento de material, que crea una condición de menor energía localizada que favorece un orden no centrosimétrico. Desgraciadamente, a densidades de cromóforo incluso moderadas, las moléculas forman agregados (centrosimétricos) unidos de manera dipolar multimoleculares que no pueden deshacerse por medio de energías de campo realísticas. Como resultado, el rendimiento del material ONL tiende a disminuir drásticamente tras aproximadamente el 20-30% de la carga de peso. Una posible solución a esta situación es la producción de cromóforos de mayor rendimiento que puedan producir el carácter hiperpolar deseado a concentraciones molares significativamente menores.

65 Los intentos para fabricar cromóforos ONL de mayor rendimiento han fracasado en gran medida debido a la naturaleza de la arquitectura molecular empleada en toda la comunidad científica. Actualmente, todos los cromóforos de alto rendimiento (por ejemplo, CLD, FTC, GLD, etc.) incorporan cadenas "desnudas" prolongadas de enlaces covalentes con conjugación *pi* sencillos-dobles alternantes. Investigadores tales como el Dr. Set Marder han

proporcionado estudios profundos y detallados relativos a la función mecánica cuántica de tales sistemas “de enlaces alternantes” que han sido inestimables para el entendimiento actual de los orígenes del fenómeno de la ONL y a su vez han guiado los esfuerzos de la ingeniería química de hoy en día. Aunque el aumento de la longitud de estas cadenas generalmente mejora el carácter ONL, una vez que estas cadenas superan ~2 nm, se ha registrado poca o ninguna mejora en el rendimiento del material. Presumiblemente esto se debe en gran medida a: (i) la flexión y rotación de las cadenas atómicas conjugadas, lo que altera la conducción π del sistema y por tanto reduce el carácter ONL resultante; y, (ii) la incapacidad de tales sistemas moleculares grandes de orientarse dentro de la matriz del material durante los procesos de polarización debido a la inhibición estérica ambiental. Por tanto, las arquitecturas de cromóforos mejoradas tienen que presentar al menos dos características importantes: (i) un alto grado de rigidez, y (ii) sistemas conjugativos más pequeños que concentran la actividad ONL dentro de dimensiones moleculares más compactas.

La estabilidad térmica, química y fotoquímica a largo plazo es la cuestión individual más importante en la construcción de materiales ONL eficaces. La inestabilidad del material es en gran parte el resultado de tres factores: (i) la propensión aumentada al ataque nucleofílico de cromóforos ONL debido a la transferencia de carga (TC) molecular y/o intramolecular o (cuasi)polarización, debido o bien a procesos de polarización de campo alto o bien a la absorción fotónica a energías resonantes moleculares e intramoleculares; (ii) el movimiento molecular debido a una isomerización cis-trans fotoinducida que ayuda en la reorientación de moléculas para dar configuraciones centrosimétricas perjudiciales para el rendimiento a lo largo del tiempo; y (iii) la extrema dificultad para incorporar cromóforos ONL en una matriz de polímero reticulada holística debido a la reactividad inherente de arquitecturas de cromóforos de enlaces alternantes desnudos. Las arquitecturas de cromóforos mejoradas: (i) tienen que presentar una TC mejorada y/o estabilidad en estado cuasipolar; (ii) no tienen que incorporar estructuras que experimenten isomerización cis-trans fotoinducida; y (iii) tienen que ser altamente resistentes a los procesos de polimerización a lo largo de la posible exclusión completa de enlaces alternantes desnudos.

Breve resumen de la invención

La presente invención se refiere, en general, a cromóforos ópticos no lineales que comprenden estructuras de radical estabilizado. Además, se describen métodos para su producción, materiales ópticos no lineales que contienen tales cromóforos, y el uso de tales materiales en dispositivos electroópticos. Diferentes realizaciones de la presente invención se refieren a cromóforos ópticos no lineales que comprenden un radical estabilizado de fórmula (I'), (Ia) o (Ib) tal como se muestra en las reivindicaciones 1 a 3.

Se describen cromóforos ópticos no lineales adicionales, de radical estabilizado, de fórmula general (I) y composiciones de cromóforo que comprenden un cromóforo de radical estabilizado de fórmula general (I):

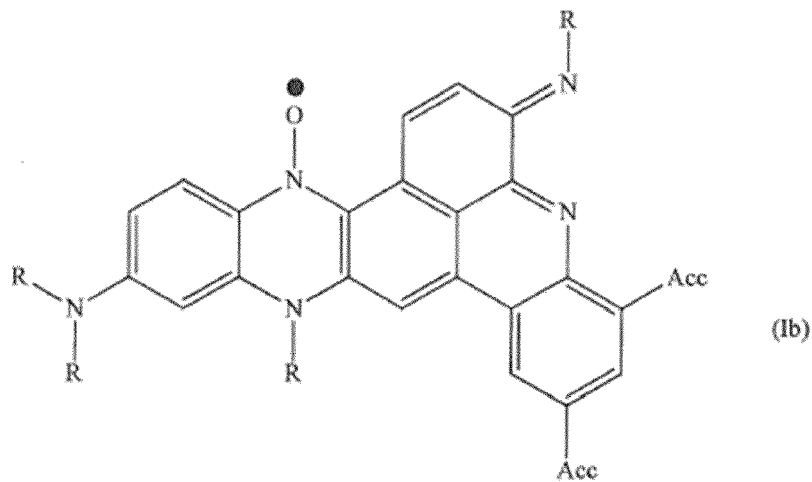
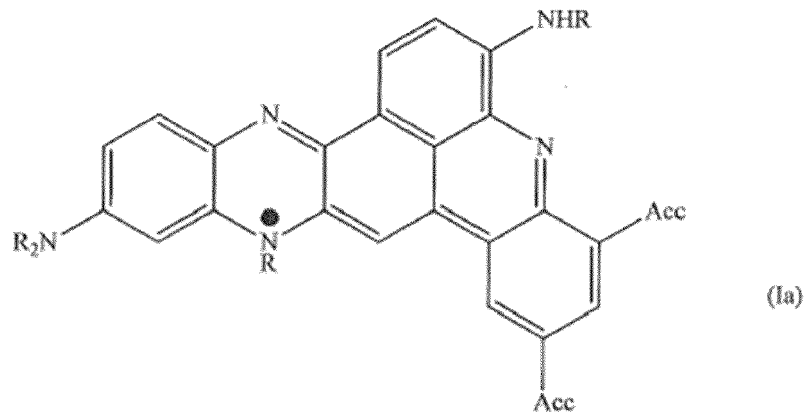
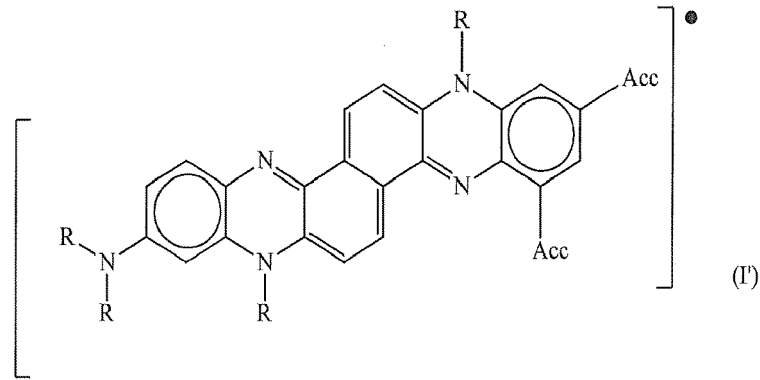


en la que D representa un grupo donador de electrones orgánico; A representa un grupo aceptor de electrones orgánico que tiene afinidad por electrones mayor que la afinidad por electrones de D; y Π representa un núcleo con conjugación π , condensado, desviado, policíclico, que contiene opcionalmente heteroátomos; en la que A se une al núcleo en dos posiciones atómicas en el núcleo de manera que al menos una parte de A forma un anillo condensado con el núcleo, en la que D se une al núcleo en dos posiciones atómicas en el núcleo distintas de las dos posiciones atómicas en las que A se une al núcleo de manera que al menos una parte de D forma un anillo condensado con el núcleo; y en la que el radical estabilizado está sustituido opcionalmente con uno o más grupos espaciadores colgantes.

Third-order Nanotechnologies, Inc. en “Third-Generation Electro-Optic Plastics”, 9 de enero de 2007, páginas 1 a 12, proporciona una visión general de las generaciones primera a cuarta de plásticos electroópticos y presenta una perspectiva más allá de la siguiente generación.

Se describen composiciones de cromóforo óptico no lineal adicionales que comprenden mezclas de dos o más cromóforos de radical estabilizado de fórmula general (I). Estas composiciones incluyen composiciones de cromóforo óptico no lineal que comprenden mezclas de radicales nitro de fórmula general (I) y radicales nitroxilo de fórmula general (I). Las composiciones también incluyen composiciones de cromóforo óptico no lineal que comprenden mezclas de radicales nitro de fórmula general (I) y/o radicales nitroxilo de fórmula general (I), además de la versión “iso” de tales radicales, tal como se describe adicionalmente a continuación en esta solicitud. Las composiciones incluyen además composiciones de cromóforo óptico no lineal que comprenden mezclas de radicales nitro de fórmula general (I) y/o radicales nitroxilo de fórmula general (I), y/o sus versiones “iso”, además de cromóforos neutros (no radicalizados) denominados en el presente documento cromóforos Perkinamine™.

Otra realización de la presente invención incluye composiciones de cromóforo óptico no lineal que comprenden una mezcla de dos o más radicales seleccionados de radicales de fórmula general (I'), radicales nitro de fórmula general (Ia) y radicales nitroxilo de fórmula general (Ib):



5

en las que cada R y cada Acc son independientemente tal como se definen en el presente documento.

- 10 Cromóforos ópticos no lineales y composiciones que contienen uno o más de tales cromóforos según la presente invención (denominados en el presente documento colectivamente "cromóforos ópticos no lineales según la presente invención") proporcionan sorprendentemente una mejora significativa con respecto a las arquitecturas de cromóforos existentes presentando propiedades electroópticas significativamente mayores y poseyendo también un alto grado de rigidez, y sistemas conjugativos más pequeños que concentran la actividad ONL dentro de
- 15 dimensiones moleculares más compactas. Además, los cromóforos ópticos no lineales según la presente invención presentan TC mejorada y/o estabilidad en estado cuasipolar; no incorporan estructuras que experimenten isomerización cis-trans fotoinducida; y son altamente resistentes a los procesos de polimerización a lo largo de la posible exclusión completa de enlaces alternantes desnudos.
- 20 Los cromóforos ópticos no lineales según la presente invención no incorporan cadenas de enlaces alternantes desnudos que son propensos a la flexión o rotación. Los conductores antiaromáticos centrales "arrastran" la molécula a un estado de cuasi-TC; dado que la aromaticidad y los estados de no TC son ambas condiciones favorablemente de baja energía, la transferencia de carga y la aromaticidad dentro de los sistemas moleculares

descritos en el presente documento se contraponen entre sí en un escenario competitivo. Esta situación competitiva se conoce como ingeniería CAPP o equilibrio de carga-aromaticidad. Como resultado, la incorporación de sistemas antiaromáticos mejora drásticamente las propiedades conductoras del puente con conjugación π central proporcionando longitudes moleculares menores con una propiedad de ONL significativamente mayor. Dado que todos los sistemas descritos en el presente documento son aromáticos en su estado de TC y cuasiaromáticos en sus estados cuasipolarizados intermedios, se espera que esta estructura pueda mejorar drásticamente la estabilidad en el estado polar. En el presente documento se describen sistemas de aceptores electrónicos que también pueden mejorar significativamente la deslocalización en estado excitado y cuasi-TC, haciendo que los sistemas globales sean menos propensos al ataque nucleofílico. La naturaleza heterocíclica de los sistemas descritos en el presente documento impide la existencia de isomerización cis-trans fotoinducida, de la que se sospecha que es una causa de la degeneración tanto material como molecular. Los cromóforos ópticos no lineales según la presente invención carecen de enlaces alternantes desnudos que reaccionan a las condiciones de polimerización. Finalmente, la estructura de radical estabilizado de los cromóforos ópticos no lineales según la presente invención proporciona propiedades electroópticas significativamente mayores que los cromóforos de la técnica anterior.

Se describen métodos adicionales de preparación de cromóforos ópticos no lineales que comprenden un radical estabilizado de fórmula general (I), comprendiendo los métodos: (i) proporcionar un núcleo con conjugación π , condensado, policíclico, que contiene opcionalmente heteroátomos, que tiene un primer extremo terminal y un segundo extremo terminal, en el que el primer extremo terminal comprende un primer resto de extremo terminal que es reactivo con un grupo donador de electrones y en el que el segundo extremo terminal comprende un segundo resto de extremo terminal que es reactivo con un grupo aceptor de electrones; (ii) hacer reaccionar el núcleo con un grupo donador de electrones D de manera que el primer resto de extremo terminal y el grupo donador de electrones D experimenta cierre de anillo de manera que el grupo donador de electrones D se condensa con el núcleo en dos posiciones atómicas en el núcleo para formar un producto intermedio de núcleo D; y (iii) posteriormente hacer reaccionar el producto intermedio de núcleo D con un grupo aceptor de electrones A, en presencia de una base, de manera que el segundo resto de extremo terminal y el grupo aceptor de electrones A experimenta cierre de anillo de manera que el grupo donador de electrones A se condensa con el núcleo en dos posiciones atómicas en el núcleo, para formar el radical estabilizado de fórmula general (I).

Se describen materiales ópticos no lineales adicionales que comprenden radicales estabilizados de fórmula general (I) o mezclas incorporadas dentro de un material de matriz. Los materiales de matriz adecuados pueden incluir diversos polímeros, disoluciones, vidrio y otros. Los métodos adecuados para incorporar un radical estabilizado de fórmula general (I) o mezclas de los mismos en un material de matriz de polímero incluyen: combinar el radical de cromóforo con el polímero; polarizar el campo eléctrico de la mezcla de radical de cromóforo/polímero para alinear cromóforos acéntricamente; seguido por reticular, curar y/o endurecer el polímero que contiene radical de cromóforo. El radical de cromóforo puede incorporarse físicamente en un polímero para proporcionar un material compuesto. El radical de cromóforo puede incorporarse covalentemente en el polímero, por ejemplo, mediante unión como cadena lateral o mediante reticulación. El radical de cromóforo puede reticularse al polímero en más de una posición, por ejemplo, un cromóforo reticulado de dos extremos.

Se describen dispositivos electroópticos adicionales que comprenden un material óptico no lineal según las realizaciones anteriores.

Breve descripción de las diversas vistas de los dibujos

El sumario anterior, así como la siguiente descripción detallada de la invención, pueden entenderse mejor cuando se lean conjuntamente con los dibujos adjuntos. Con el fin de ayudar en la explicación de la invención, se muestran en los dibujos realizaciones representativas que se consideran ilustrativas. Debe entenderse, sin embargo, que la invención no se limita en modo alguno a las disposiciones e instrumentalidades precisas mostradas.

En los dibujos:

la figura 1 es una representación de un modulador de fases según una realización de la presente invención;

la figura 2 es una representación de un procedimiento de prueba para la evaluación de un modulador de fases tal como se muestra en la figura 1; y

la figura 3 es una imagen de una disposición de arquitectura de fotomáscara para una oblea usada en un modulador de fases tal como se muestra en la figura 1.

La figura 4 es una representación de un procedimiento de prueba de mezcla degenerada de cuatro ondas (DFWM) para la evaluación de las propiedades de OLN de tercer orden de materiales compuestos de película delgada.

Descripción detallada de la invención

Tal como se usan en el presente documento, los términos singulares “un/una” y “el/la” son sinónimos y se usan de

manera intercambiable con “uno o más” y “al menos uno,” a menos que el vocabulario y/o el contexto indiquen otra cosa. Por consiguiente, por ejemplo, la referencia a “un grupo espaciador colgante” en el presente documento o en las reivindicaciones adjuntas puede referirse a un único grupo espaciador colgante o a más de un grupo espaciador colgante. Adicionalmente, todos los valores numéricos, a menos que se indique específicamente otra cosa, se entiende que están modificados por la palabra “aproximadamente.”

Diversas estructuras de componente de núcleo, grupos de unión en puente y restos espaciadores adecuados para su uso en diversas realizaciones de la presente invención se describen en las solicitudes de patente estadounidenses publicadas: US 2007/0260062, publicada el 8 de noviembre de 2007; US 2007/0260063, publicada el 8 de noviembre de 2007; US 2008/0009620, publicada el 10 de enero de 2008; US 2008/0139812, publicada el 12 de enero de 2008; y US2009/0005561, publicada el 1 de enero de 2009 (denominadas colectivamente “las publicaciones anteriores”); el contenido completo de cada una de las cuales se incorpora al presente documento mediante referencia.

En el documento US 2008/0139812, los presentes inventores describieron una clase de cromóforos heterocíclicos donadores-aceptores denominados colectivamente por los presentes inventores “cromóforos Perkinamine™”. En los esquemas de síntesis a modo de ejemplo expuestos en el documento US 2008/0139812 (párrafos [0063] y [0064]), una de las etapas finales es una reacción de cierre de anillo usando cloruro de picrilo y una diamina aromática geminal. Los presentes inventores han encontrado ahora sorprendentemente que tales procedimientos pueden controlarse al menos parcialmente para producir en última instancia o bien cromóforos Perkinamine neutras como en las publicaciones anteriores, o bien una forma semirreducida que difiere de las cromóforos Perkinamine neutras por la adición de un electrón y un protón, es decir, un anión de radical protonado. En diversas realizaciones preferidas de la presente invención en las que el grupo aceptor de electrones comprende uno o más grupos nitro, la presente solicitud se refiere a la clase novedosa de cromóforos como “NR(s) de cromóforos Perkinamine™”, para “radical(es) nitro”. Además, aunque las especies de “radical nitro” son radicales persistentes, estables en sus condiciones libres de aire, se entiende que una funcionalidad amina de núcleo de estas especies se oxida selectivamente para dar radicales nitroxilo que son estables en condiciones ambientales.

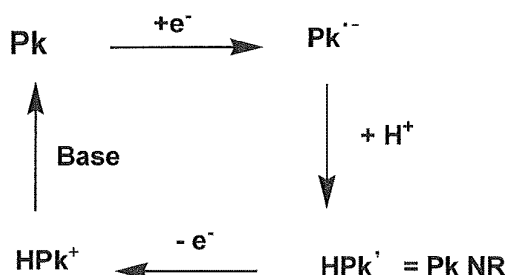
En contraposición a las síntesis dadas a conocer en las publicaciones anteriores, los presentes inventores han encontrado que es ventajoso invertir el orden de las reacciones penúltima y última, es decir, para formar el anillo de grupo aceptor de electrones el último. Cuando se realiza esto, puede ejercerse más control sobre la reacción final para producir principalmente cromóforos Perkinamine o principalmente NR de cromóforos Perkinamine dependiendo de la naturaleza de la base usada para eliminar el ácido liberado durante el cierre de anillo.

Según diversas realizaciones de la presente invención, puede emplearse prácticamente cualquier base en la reacción de cierre de anillo del grupo aceptor de electrones, pero preferiblemente la base es no nucleofílica. Es importante que la reacción de cierre de anillo del grupo aceptor de electrones se lleve a cabo en condiciones secas. Por tanto, los disolventes empleados, tales como por ejemplo el etanol, deben ser secos. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en condiciones completamente anhidras. Se prefiere que la base esté presente durante la reacción de cierre de anillo del grupo aceptor de electrones en exceso estequiométrico. Además, se prefiere que la reacción de cierre de anillo del grupo aceptor de electrones se lleve a cabo bajo una atmósfera inerte.

Se prefiere que la base empleada en la reacción de cierre de anillo del grupo aceptor de electrones pueda incluir bases no nucleofílicas, tales como, por ejemplo, fluoruro de potasio, acetato de sodio y carbonato de sodio. Las bases preferidas incluyen fluoruro de potasio, acetato de sodio y carbonato de sodio. La base más preferida es carbonato de sodio.

La reacción de cierre de anillo del grupo aceptor de electrones puede llevarse a cabo por encima de temperatura ambiente durante cualquier periodo de tiempo adecuado. Se prefiere que la reacción pueda llevarse a cabo a de 30 a 45°C durante un periodo de 3 a 4 horas.

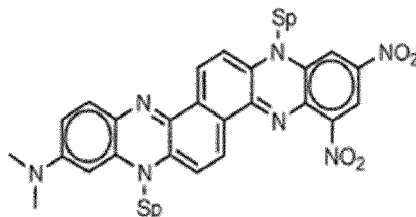
Sin vincularse a la teoría, se cree que los cromóforos Perkinamine y los NR de cromóforos Perkinamine están relacionados tal como se muestra en el siguiente diagrama:



En el diagrama, Pk significa un cromóforo de Perkinamine neutro, sustituido con grupos espaciadores R variables tal

como se describe en las publicaciones anteriores; y HPk^+ es el anión de radical protonado NR de Perkinamine.

Los cromóforos Perkinamine tal como se describe en las publicaciones anteriores, en general, tienen buenas propiedades ópticas no lineales, especialmente la propiedad electroóptica r_{33} (el coeficiente de Pockels) que es crítico para el uso eficaz de materiales orgánicos como moduladores electroópticos para telecomunicaciones. Por ejemplo, el cromóforo Perkinamine 1 (mostrado a continuación), tal como se describe en el documento US 2008/0139812 en el párrafo [0063], donde cada R (es decir, "Sp") es un grupo mesitilo, tiene un valor de r_{33} que es aproximadamente dos veces mayor que el de un material de referencia sintetizado por químicos en la Universidad de Washington (Seattle) denominado "CLD-1." El cromóforo de radical estabilizado inventivo análogo al cromóforo Perkinamine 1 tiene un valor de r_{33} que es un 700% el del cromóforo Perkinamine 1. Por tanto, los cromóforos de radical estabilizado inventivos son más polarizables que los cromóforos Perkinamine neutros.



Los cromóforos de radical estabilizado inventivos pueden caracterizarse como químicamente diferentes de los cromóforos Perkinamine neutros de las publicaciones anteriores de una variedad de formas incluyendo espectros de masas, espectros electrónicos, espectros de resonancia magnética nuclear, espectroscopía de resonancia de espín electrónico y comportamiento electroquímico.

Los espectros de masas de los cromóforos de radical estabilizado inventivos presentarán una masa exactamente una unidad superior al cromóforo Perkinamine neutro correspondiente.

Los espectros electrónicos mostrarán transiciones de transferencia de carga fuertes similares tanto para los cromóforos Perkinamine neutros como para los cromóforos de radical estabilizado inventivos, pero la transición para los cromóforos de radical estabilizado inventivos estarán a una energía inferior a la de la transición para el cromóforo Perkinamine neutro correspondiente.

Los cromóforos Perkinamine neutros de las publicaciones anteriores son diamagnéticos y presentarán espectros de RMN convencionales y asignables. Los cromóforos de radical estabilizado inventivos de la presente invención, como radicales, son paramagnéticos. Por tanto, los cromóforos de radical estabilizado inventivos no proporcionarán espectros de RMN convencionales y asignables, sino más bien solo señales amplias.

A la inversa, puesto que los cromóforos Perkinamine neutros de las publicaciones anteriores son diamagnéticos, no presentan un espectro de resonancia de espín electrónico. Por otra parte, los cromóforos de radical estabilizado inventivos presentan una señal de ESR fuerte, característica de un electrón libre en un sólido orgánico paramagnético.

Los cromóforos de radical estabilizado inventivos pueden oxidarse fácilmente en una oxidación de un electrón que es completamente reversible en la escala de tiempo de voltametría cíclica. Por otra parte, aunque los cromóforos Perkinamine neutros de las publicaciones anteriores pueden reducirse, el procedimiento no es reversible. Estos resultados concuerdan con el ciclo redox mostrado anteriormente para las familias de materiales Pk y NR de Pk.

Se conocen radicales libres persistentes (o estables), pero son poco frecuentes. Véase "Persistent carbon-centered radicals," D. Griller y K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.*, 1976, 9(1), págs. 13-19. Se conocen productos intermedios semirreducidos en las familias de colorantes de fenazina y fenotiazina, pero sus vidas útiles están en el intervalo de sub-segundo. Véase por ejemplo "Electron-transfer processes of dyes at semiconductor surfaces, X. Guangshi y C. Ciping en *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Vol 3, pág. 2311, editado por P. Sonansundaran, Taylor y Francis, Londres, 2006, cuyo contenido completo se incorpora al presente documento como referencia. Los radicales nitroxilo están ampliamente descritos en una revisión de Rozantsev y Sholle (*Russian Chem. Rev.*, 40 (3), 233 (1971).

Tal como se usa en el presente documento, el término "halógeno," a menos que se indique otra cosa, incluye fluoro, cloro, bromo o yodo. Grupos halógeno preferidos son fluoro, cloro y bromo.

El término "alquilo," tal como se usa en el presente documento, a menos que se indique otra cosa, incluye radicales hidrocarbonados monovalentes saturados que pueden ser lineales, cíclicos y/o ramificados. Se entiende que para los restos cíclicos al menos se requieren tres átomos de carbono en dicho grupo alquilo.

El término "alqueno," tal como se usa en el presente documento, a menos que se indique otra cosa, incluye

radicales hidrocarbonados monovalentes que tienen al menos un doble enlace carbono-carbono y que pueden ser lineales, cíclicos y/o ramificados.

5 El término "alquinilo," tal como se usa en el presente documento, a menos que se indique otra cosa, incluye radicales hidrocarbonados monovalentes que tienen al menos un triple enlace carbono-carbono y que pueden ser lineales, cíclicos y/o ramificados.

10 El término "alcoxilo," tal como se usa en el presente documento, a menos que se indique otra cosa, incluye grupos O-alquilo en los que "alquilo" es tal como se definió anteriormente.

15 El término "arilo," tal como se usa en el presente documento, a menos que se indique otra cosa, incluye radicales orgánicos derivados de hidrocarburos aromáticos por la eliminación de un hidrógeno, tal como fenilo o naftilo.

20 El término "heteroarilo," tal como se usa en el presente documento, a menos que se indique otra cosa, incluye radicales orgánicos derivados de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de carbono en el anillo de un hidrocarburo heteroaromático, que contiene uno o más heteroátomos seleccionados independientemente de O, S y N. Los grupos heteroarilo deben tener al menos 5 átomos en su sistema de anillos y están sustituidos opcionalmente de manera independiente con 0-2 halógeno, trifluorometilo, alcoxilo C₁-C₆, alquilo C₁-C₆ o grupos nitro.

25 El término "heterocíclico de 4-10 miembros," tal como se usa en el presente documento, a menos que se indique otra cosa, incluye grupos heterocíclicos aromáticos y no aromáticos que contienen uno o más heteroátomos seleccionados cada uno de O, S y N, en el que cada grupo heterocíclico tiene desde 4-10 átomos en su sistema de anillos. Los grupos heterocíclicos no aromáticos incluyen grupos que tienen sólo 4 átomos en su sistema de anillos, pero los grupos heterocíclicos aromáticos deben tener al menos 5 átomos en su sistema de anillos. Un ejemplo de un grupo heterocíclico de 4 miembros es azetidínilo (derivado de azetidina). Un ejemplo de un grupo heterocíclico de 5 miembros es tiazolilo y un ejemplo de un grupo heterocíclico de 10 miembros es quinolinilo. Ejemplos de grupos heterocíclicos no aromáticos son pirrolidinilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidrotienilo, tetrahidropiranilo, tetrahidrotiopiranilo, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tiofanilo, piperazinilo, azetidínilo, oxetanilo, tietanilo, homopiperidinilo, oxepanilo, tiepanilo, oxazepínilo, diazepínilo, tiazepínilo, 1,2,3,6-tetrahidropiridinilo, 2-pirrolinilo, 3-pirrolinilo, indolinilo, 2H-piranilo, 4H-piranilo, dioxanilo, 1,3-dioxolanilo, pirazolinilo, dítianilo, dítiolanilo, dihidropiranilo, dihidrotienilo, dihidrofuranilo, pirazolidínilo, imidazolinilo, imidazolidínilo, 3-azabicyclo[3.1.0]hexanilo, 3-azabicyclo[4.1.0]heptanilo, 3H-indolilo y quinolizínilo. Ejemplos de grupos heterocíclicos aromáticos son piridinilo, imidazolilo, pirimidínilo, pirazolilo, triazolilo, pirazinilo, tetrazolilo, furilo, tienilo, isoxazolilo, tiazolilo, oxazolilo, isotiazolilo, pirrolilo, quinolinilo, isoquinolinilo, indolilo, bencimidazolilo, benzofuranilo, cinolinilo, indazolilo, indolizínilo, ftalazinilo, piridazinilo, triazinilo, isoindolilo, pteridinilo, purinilo, oxadiazolilo, tiadiazolilo, furazanilo, benzofurazanilo, benzotiofenilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, naftidinil, y furopiridinilo. Los grupos anteriores, derivados de los compuestos enumerados anteriormente, pueden estar unidos a C o unidos a N cuando sea posible. Por ejemplo, un grupo derivado de pirrol puede ser pirrol-1-ilo (unido a N) o pirrol-3-ilo (unido a C).

40 El término "grupo cíclico saturado" tal como se usa en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, incluye restos cíclicos no aromáticos, completamente saturados, en los que alquilo es tal como se definió anteriormente.

45 La expresión "sal(es) aceptables", tal como se usa en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, incluye sales de grupos ácidos o básicos que pueden estar presentes en los compuestos de la invención. Los compuestos de la invención que son de naturaleza básica pueden formar una amplia variedad de sales con diversos ácidos inorgánicos y orgánicos. Los ácidos que pueden usarse para preparar sales de adición de ácido farmacéuticamente aceptables de tales compuestos básicos de la invención son aquellos que forman sales de adición de ácido no tóxicas, es decir, sales que contienen aniones farmacológicamente aceptables, tales como las sales de clorhidrato, bromhidrato, yodhidrato, nitrato, sulfato, bisulfato, fosfato, fosfato ácido, isonicotinato, acetato, lactato, salicilato, citrato, citrato ácido, tartrato, pantotenato, bitartrato, ascorbato, succinato, maleato, gentisinato, fumarato, gluconato, glucaronato, sacarato, formiato, benzoato, glutamato, metanosulfonato, etanosulfonato, bencenosulfonato, p-toluenosulfonato y pamoato [es decir, 1,1'-metilen-bis-(2-hidroxi-3-naftoato)].

55 Los compuestos de la invención que son de naturaleza ácida pueden formar sales básicas con diversos cationes farmacológicamente aceptables. Los ejemplos de tales sales incluyen las sales de metales alcalinos o metales alcalinotérreos y particularmente las sales de sodio y de potasio.

60 El término "solvato", tal como se usa en el presente documento, incluye un compuesto de la invención o una sal del mismo, que incluye además una cantidad estequiométrica o no estequiométrica de un disolvente unido mediante fuerzas intermoleculares no covalentes.

65 El término "hidrato", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto de la invención o una sal del mismo, que incluye además una cantidad estequiométrica o no estequiométrica de agua unida mediante fuerzas intermoleculares no covalentes.

Determinados compuestos tal como se describió anteriormente pueden tener centros asimétricos y por tanto aparecer en diferentes formas enantioméricas. Se describe adicionalmente el uso de todos los isómeros y estereoisómeros ópticos de los compuestos de la invención y mezclas de los mismos. Los compuestos de la invención también pueden aparecer como tautómeros. Por tanto, también se describe el uso todos los tautómeros y mezclas de los mismos de este tipo.

La invención en cuestión también incluye compuestos marcados isotópicamente, y las sales comercialmente aceptables de los mismos, que son idénticos a los citados en las diversas fórmulas descritas en el presente documento excepto por el hecho de que uno o más átomos están sustituidos por un átomo que tiene una masa atómica o un número másico diferente de la masa atómica o el número másico encontrado habitualmente en la naturaleza. Los ejemplos de isótopos que pueden incorporarse en compuestos de la invención incluyen isótopos de hidrógeno, carbono, nitrógeno, oxígeno, flúor y cloro tales como ^2H , ^3H , ^{13}C , ^{14}C , ^{15}N , ^{18}O , ^{17}O , ^{35}S , ^{18}F y ^{36}Cl respectivamente. Los compuestos de la presente invención y las sales comercialmente aceptables de dichos compuestos que contienen los isótopos mencionados anteriormente y/u otros isótopos de otros átomos están dentro del alcance de esta invención. Determinados compuestos marcados isotópicamente de la presente invención, por ejemplo en los que se incorporan isótopos radiactivos tales como ^3H y ^{14}C , son útiles en ensayos de distribución tisular de sustratos y/o fármacos. Los isótopos tritados, es decir, ^3H , y de carbono-14, es decir ^{14}C , se prefieren particularmente por su facilidad de preparación y detectabilidad. Además, la sustitución con isótopos más pesados tales como deuterio, es decir, ^2H , puede proporcionar determinadas ventajas que resultan de una mayor estabilidad. Los compuestos marcados isotópicamente de esta invención pueden prepararse generalmente llevando a cabo los procedimientos dados a conocer en los esquemas y/o en los ejemplos y preparaciones más adelante, sustituyendo un reactivo marcado isotópicamente de fácil disponibilidad por un reactivo no marcado isotópicamente.

Tal como se usa en el presente documento, el término "cromóforo óptico no lineal" (CONL) se refiere a moléculas o partes de una molécula que crean un efecto óptico no lineal cuando se irradian con luz. Los cromóforos son cualquier unidad molecular cuya interacción con la luz da lugar al efecto óptico no lineal. El efecto deseado puede producirse a longitudes de onda resonantes o no resonantes. La actividad de un cromóforo específico en un material óptico no lineal se establece como su hiperpolarizabilidad, que está directamente relacionada con el momento dipolar molecular del cromóforo. Los cromóforos ONL de radical estabilizado inventivos de la presente invención son estructuras útiles para la producción de efectos ONL.

La hiperpolarizabilidad de primer orden (β) es una de las propiedades ONL más comunes y útiles. Las hiperpolarizabilidades de mayor orden son útiles en otras aplicaciones tales como aplicaciones completamente ópticas (luz-conmutación-luz). Para determinar si un material, tal como un compuesto o polímero, incluye un cromóforo óptico no lineal con carácter hiperpolar de primer orden, puede realizarse la siguiente prueba. En primer lugar, se coloca el material en forma de una película delgada en un campo eléctrico para alinear los dipolos. Esto puede realizarse intercalando una película del material entre electrodos, tal como sustratos de óxido de indio y estaño (ITO), películas de oro o películas de plata, por ejemplo.

Para generar un campo eléctrico de polarización, se aplica entonces un potencial eléctrico a los electrodos al mismo tiempo que se calienta el material hasta casi su temperatura de transición vítrea (T_g). Tras un periodo de tiempo adecuado, la temperatura se reduce gradualmente al mismo tiempo que se mantiene el campo eléctrico de polarización. Alternativamente, el material puede polarizarse mediante el método de polarización por corona, en el que una aguja cargada eléctricamente a una distancia adecuada desde la película de material proporciona el campo eléctrico de polarización. En cualquier caso, los dipolos en el material tienden a alinearse con el campo.

La propiedad óptica no lineal del material polarizado se somete entonces a prueba tal como sigue. Se hace pasar luz polarizada, a menudo de un láser, a través del material polarizado, luego a través de un filtro de polarización, y hasta un detector de la intensidad de luz. Si se varía la intensidad de luz recibida en los cambios del detector como potencial eléctrico aplicado a los electrodos, el material incorpora un cromóforo óptico no lineal y tiene un índice de refracción electroópticamente variable. Una discusión más detallada de técnicas para medir las constantes electroópticas de una película polarizada que incorpora cromóforos ópticos no lineales puede encontrarse en Chia-Chi Teng, Measuring Electro-Optic Constants of a Poled Film, en Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers, cap. 7, 447-49 (Hari Singh Nalwa & Seizo Miyata eds., 1997), excepto que en el caso de cualquier divulgación o definición incoherente de la presente solicitud, se considera que prevalece la divulgación o definición en el presente documento.

La relación entre el cambio en el potencial eléctrico aplicado frente al cambio en el índice de refracción del material puede representarse como su coeficiente EO r_{33} . Este efecto se denomina comúnmente efecto electroóptico o EO. Los dispositivos que incluyen materiales que cambian su índice de refracción en respuesta a cambios en un potencial eléctrico aplicado se denominan dispositivos electroópticos (EO).

La hiperpolarizabilidad de segundo orden (γ) o la propensión de tercer orden ($\chi^{(3)}$), son las mediciones normales de la actividad ONL de tercer orden. Aunque hay diversos métodos usados para medir estas propiedades, la mezcla degenerada de cuatro ondas (DFWM) es muy común. Véase C. W. Tiel, "Four-wave Mixing and Its Applications," <http://www.physics.montana.edu.students.tiel.docs/FWMixing.pdf>. En referencia a la figura 4 por ejemplo, se

representa un método de evaluación de las propiedades ONL de tercer orden de estas películas, conocido en la técnica como mezcla degenerada de cuatro ondas (DFWM). En la figura 4, los haces 1 y 2 son pulsos coherentes, de picosegundos, absorbidos por la película ONL depositada sobre un sustrato de vidrio. El haz 3 es un haz más débil, ligeramente retardado en la misma longitud de onda que los haces 1 y 2. El haz 4 es el producto resultante de la mezcla de longitudes de onda, difractado de la rejilla holográfica transitoria, producido por interferencias de los haces 1 y 2 en el material ONL de la película. El haz 3 puede ser un haz de "control" a una longitud de onda de telecomunicaciones que produce una haz de "señal" a una frecuencia no absorbida por el material ONL.

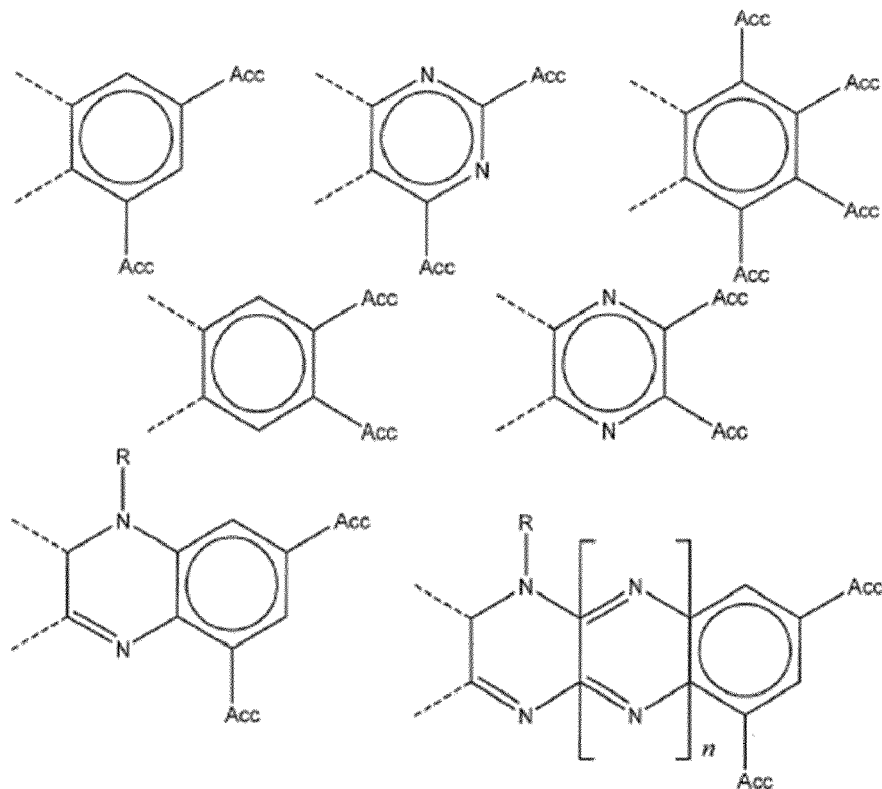
Se describen cromóforos ópticos no lineales adicionales que comprenden un radical estabilizado de fórmula general (I):



en la que D representa un grupo donador de electrones orgánico; A representa un grupo aceptor de electrones orgánico que tiene afinidad por electrones mayor que la afinidad por electrones de D; y Π representa un núcleo con conjugación π , condensado, desviado, policíclico, que contiene opcionalmente heteroátomos; en la que A se une al núcleo en dos posiciones atómicas en el núcleo de manera que al menos una parte de A forma un anillo condensado con el núcleo, en la que D se une al núcleo en dos posiciones atómicas en el núcleo distintas de las dos posiciones atómicas en las que A se une al núcleo de manera que al menos una parte de D forma un anillo condensado con el núcleo; y en la que el radical estabilizado está sustituido opcionalmente con uno o más grupos espaciadores colgantes.

En la fórmula (I) A puede representar cualquier grupo aceptor de electrones orgánico, siempre que A se una al núcleo en dos posiciones atómicas en el núcleo de manera que al menos una parte de A forma un anillo condensado con el núcleo.

Los ejemplos de grupos aceptores de electrones orgánicos adecuados para su incorporación en los cromóforos de fórmula (I) incluyen, pero no se limitan a, las siguientes estructuras, en las que las líneas discontinuas representan las dos posiciones atómicas en las que A forma un anillo condensado con el núcleo:

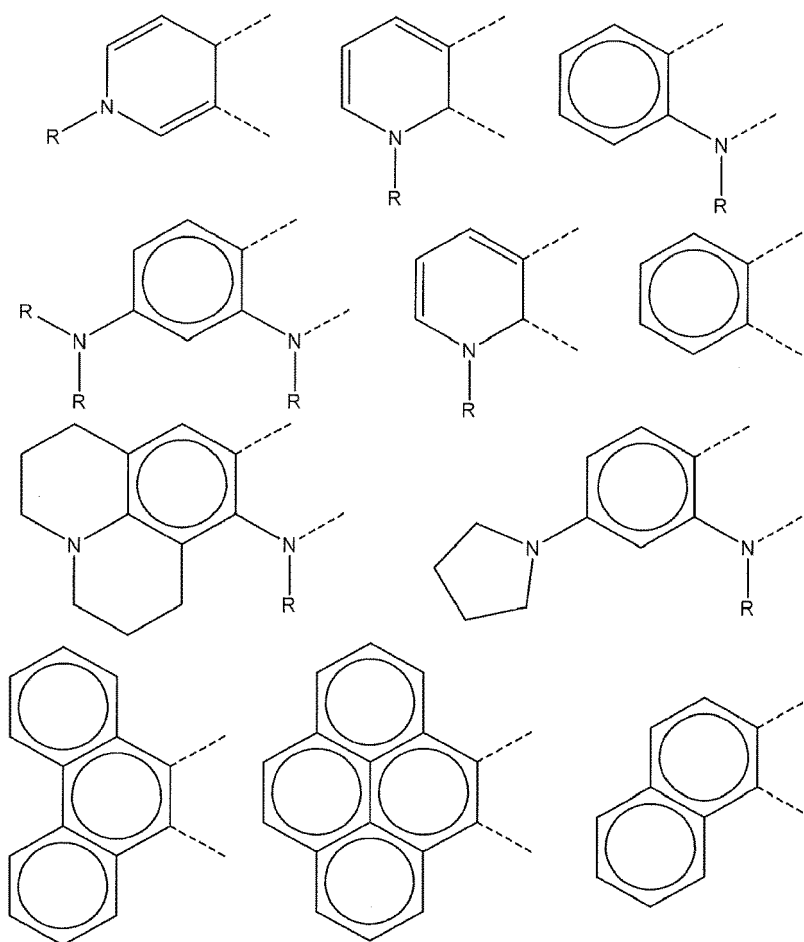


en las que cada Acc representa independientemente un resto aceptor de electrones, R representa un grupo espaciador colgante, y $0 < n < 5$. Cada Acc preferiblemente representa independientemente un resto aceptor de electrones seleccionado de CN, NO₂, y SO₂R. Lo más preferiblemente, cada Acc representa NO₂.

En la fórmula (I), D puede representar cualquier grupo donador de electrones orgánico, siempre que D se una al núcleo en dos posiciones atómicas en el núcleo distintas de las dos posiciones atómicas en las que A se une al núcleo de manera que al menos una parte de D forma un anillo condensado con el núcleo.

- 5 Los ejemplos de grupos donadores de electrones orgánicos adecuados para su incorporación en los cromóforos de fórmula (I) incluyen, pero no se limitan a, las siguientes estructuras, en las que las líneas discontinuas representan las dos posiciones atómicas en las que D forma un anillo condensado con el núcleo:

10



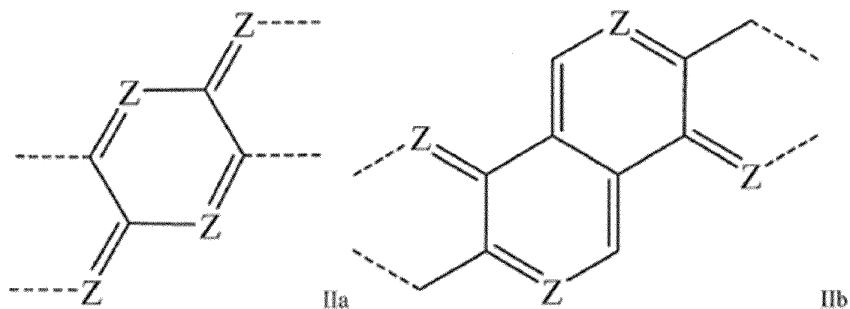
15

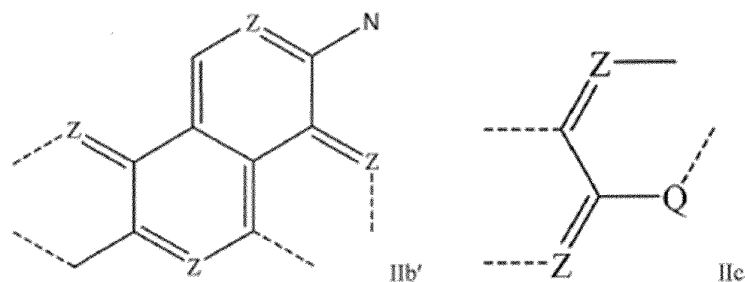
en las que cada R representa independientemente un grupo espaciador colgante.

20

II representa un núcleo con conjugación π , condensado, desviado, policíclico, que contiene opcionalmente heteroátomos. Las estructuras de núcleo tienen "conjugación π " lo que significa que la estructura de núcleo contiene al menos dos dobles enlaces separados por un enlace sencillo, y preferiblemente más de dos dobles enlaces separados cada uno por un enlace sencillo. Las estructuras de núcleo son policíclicas y están condensadas, lo que significa que la estructura de núcleo contiene al menos dos anillos que comparten dos átomos entre los dos anillos.

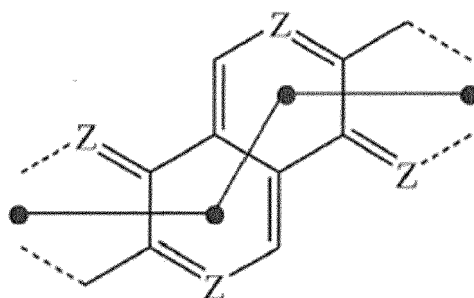
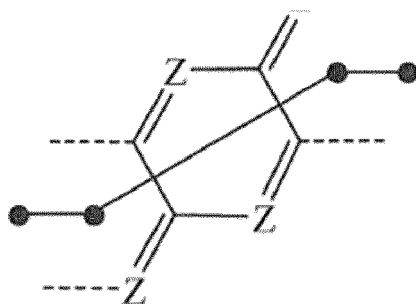
Las estructuras de núcleo II específicas incluyen las de las fórmulas generales IIa, IIb, IIb' y IIc:



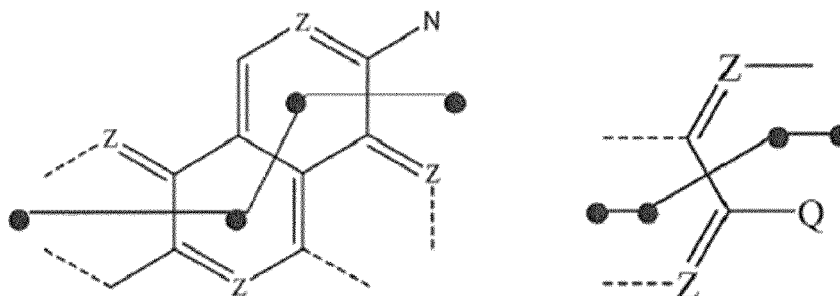


5 en las que cada Z representa independientemente N, CH o CR; en las que R representa un grupo espaciador colgante; y en las que cada línea discontinua representa independientemente un enlace químico con otro átomo dentro del cromóforo; y Q representa O, S, NH o NR.

10 Las estructuras de núcleo están desviadas. Tal como se usa en el presente documento, el término "desviado" se refiere a un carácter no lineal geométrico (en contraposición a óptico) de la estructura de núcleo. El término "desviado" se usa en el presente documento para referirse al carácter no lineal geométrico de la estructuras para evitar confusión con las propiedades no lineales ópticas de los cromóforos. Por tanto, en el presente documento, "desviado" se refiere a una estructura policíclica, condensada que contiene un desplazamiento disposicional en la alineación de los 24 anillos condensados. Por ejemplo, con referencia a las estructuras de núcleo preferidas anteriores de las fórmulas IIa, IIb, y IIc, el carácter "desviado" puede explicarse y destacarse con referencia a las siguientes estructuras que contienen líneas unidas que representan el desplazamiento disposicional, o la geometría no lineal de las mismas:



20

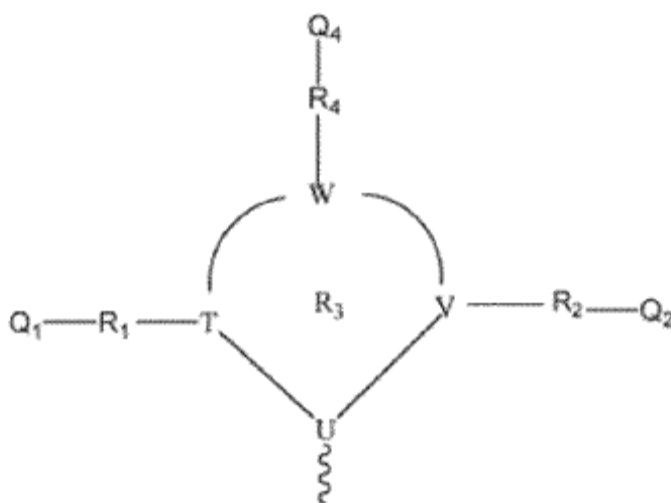


25 Las estructuras de núcleo II adicionales incluyen aquellas que contienen más de una de la estructuras de las fórmulas IIa, IIb, IIb' y/o IIc, que o bien pueden unirse directamente entre sí para formar un anillo de unión o bien pueden unirse a otra mediante una estructura de anillo adicional opcionalmente policíclica, que contiene opcionalmente heteroátomos.

Las estructuras de núcleo pueden comprender además un primer grupo de unión en puente π^1 de manera que las dos posiciones atómicas en las que se une D forman parte del primer grupo de unión en puente π^1 . Las estructuras de núcleo pueden comprender además un segundo grupo de unión en puente π^2 de manera que las dos posiciones atómicas en las que se une A forman parte del segundo grupo de unión en puente π^2 . Las estructuras de núcleo pueden comprender además un primer grupo de unión en puente π^1 y un segundo grupo de unión en puente π^2 . Diversos grupos de unión en puente adecuados se describen en las publicaciones anteriores.

Los cromóforos ópticos no lineales según la presente invención pueden comprender además uno o más grupos espaciadores colgantes unidos al núcleo, primer grupo de unión en puente, segundo grupo de unión en puente, grupo donador de electrones y/o grupo aceptor de electrones. Los grupos espaciadores colgantes según la presente invención son generalmente restos no reactivos que se extienden hacia fuera desde el cromóforo y crean impedimento estérico (es decir, "separación") entre dos o más de las moléculas de cromóforo en un material que contiene los cromóforos, y por tanto sirven para impedir la agregación durante y tras la polarización.

Los grupos espaciadores colgantes R adecuados pueden incluir sistemas espaciadores de fórmula IV:



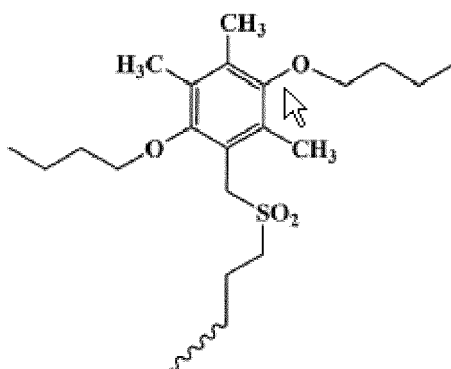
Fórmula IV

o una sal aceptable de los mismos; en la que R^3 es un grupo arilo C_6-C_{10} , heteroarilo C_6-C_{10} , heterocíclico de 4-10 miembros o cíclico saturado C_6-C_{10} ; 1 ó 2 átomos de carbono en los restos cíclicos anteriores están sustituidos opcionalmente por un resto oxo (=O); y los grupos R^3 anteriores están sustituidos opcionalmente por de 1 a 3 grupos R^5 ; R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de la lista de sustituyentes facilitada en la definición de R^3 , un enlace químico (-), $(CH_2)_t$ (arilo C_6-C_{10}) o $(CH_2)_t$ (heterocíclico de 4-10 miembros), t es un número entero que oscila entre 0 y 5, y los grupos R^1 y R^2 anteriores están sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 grupos R^5 ; R^4 se selecciona independientemente de la lista de sustituyentes facilitada en la definición de R^3 , un enlace químico (-), o hidrógeno; R^4 se selecciona independientemente de la lista de sustituyentes facilitada en la definición de R^3 , un enlace químico (-), o hidrógeno; cada Q^1 , Q^2 , y Q^4 se selecciona independientemente de hidrógeno, halo, alquilo C_1-C_{10} , alqueno C_2-C_{10} , alquino C_2-C_{10} , nitro, trifluorometilo, trifluorometoxilo, azido, $-OR^5$, $-NR^6C(O)OR^5$, $-NR^6SO_2R^5$, $-SO_2NR^5R^6$, $-NR^6C(O)R^5$, $-C(O)NR^5R^6$, $-NR^5R^6$, $-S(O)_jR^7$ en el que j es un número entero que oscila entre 0 y 2, $-NR^5(CR^6R^7)_iOR^6$, $-(CH_2)_t$ (arilo C_6-C_{10}), $-SO_2(CH_2)_t$ (arilo C_6-C_{10}), $-S(CH_2)_t$ (arilo C_6-C_{10}), $-O(CH_2)_t$ (arilo C_6-C_{10}), $-(CH_2)_t$ (heterocíclico de 4-10 miembros) y $-(CR^6R^7)_mOR^6$, en el que m es un número entero de desde 1 hasta 5 y t es un número entero de desde 0 hasta 5; con la condición de que cuando R^4 es hidrógeno Q^4 no está disponible; dicho grupo alquilo contiene opcionalmente 1 ó 2 restos hetero seleccionados de O, S y $-N(R^6)-$, dichos grupo arilo y Q heterocíclico están opcionalmente condensados con un grupo arilo C_6-C_{10} , un grupo cíclico saturado C_5-C_8 o un grupo heterocíclico de 4-10 miembros; 1 ó 2 átomos de carbono en los restos heterocíclicos anteriores están sustituidos opcionalmente por un resto oxo (=O); y los restos alquilo, arilo y heterocíclicos de los grupos Q anteriores están sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de nitro, trifluorometilo, trifluorometoxilo, azido, $-NR^6SO_2R^5$, $-SO_2NR^5R^6$, $-NR^6C(O)R^5$, $-C(O)NR^5R^6$, $-NR^5R^6$, $-(CR^6R^7)_mOR^6$ en el que m es un número entero de desde 1 hasta 5, $-OR^5$ y los sustituyentes enumerados en la definición de R^5 ; cada R^5 se selecciona independientemente de H, alquilo C_1-C_{10} , $-(CH_2)_t$ (arilo C_6-C_{10}) y $-(CH_2)_t$ (heterocíclico de 4-10 miembros), en el que t es un número entero de desde 0 hasta 5; dicho grupo alquilo incluye opcionalmente 1 ó 2 restos hetero seleccionados de O, S y $-N(R^6)-$, dichos grupos R^5 arilo y heterocíclicos están condensados opcionalmente con un grupo arilo C_6-C_{10} , un grupo cíclico saturado C_5-C_8 o un grupo heterocíclico de 4-10 miembros; y los sustituyentes R^5 anteriores, excepto H, están sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de nitro, trifluorometilo, trifluorometoxilo, azido, $-NR^6C(O)R^7$, $-C(O)NR^6R^7$, $-NR^6R^7$, hidroxilo, alquilo C_1-C_6 , y alcoxilo C_1-C_6 ; cada R^6 y R^7 es independientemente H o alquilo C_1-C_6 ; T, U y V se seleccionan cada

independientemente de C (carbono), O (oxígeno), N (nitrógeno) y S (azufre), y están incluidos dentro de R³; T, U, y V son adyacentes inmediatamente entre sí; y W es cualquier átomo distinto de hidrógeno en R³ que no es T, U ni V.

5 Los grupos espaciadores colgantes R adecuados adicionales pueden incluir hidrógeno, halo, alquilo C₁-C₁₀, alqueno C₂-C₁₀, alquino C₂-C₁₀, nitro, trifluorometilo, trifluorometoxilo, azido, -OR⁵, -NR⁶C(O)OR⁵, -NR⁶SO₂R⁵, -SO₂NR⁵R⁶, -NR⁶C(O)R⁵, -C(O)NR⁵R⁶, -NR⁵R⁶, -S(O)_jR⁷ en el que j es un número entero que oscila entre 0 y 2, -NR⁵(CR⁶R⁷)_tOR⁶, -(CH₂)_t(arilo C₆-C₁₀), -(CH₂)_tSO₂(CH₂)_t(arilo C₆-C₁₁), -S(CH₂)_t(arilo C₆-C₁₀), -O(CH₂)_t(arilo C₆-C₁₀), -(CH₂)_t(heterocíclico de 4-10 miembros) y -(CR⁶R⁷)_mOR⁵, en el que m es un número entero de desde 1 hasta 5 y t es un número entero de desde 0 hasta 5; dicho grupo alquilo contiene opcionalmente 1 ó 2 restos hetero seleccionados de O, S y -N(R⁶-), en los que R⁵, R⁶ y R⁷ son tal como se definieron anteriormente y en los que los restos arilo y heterocíclico pueden estar sustituidos además opcionalmente con cualquiera de los grupos mencionados anteriormente.

15 Los grupos espaciadores colgantes R particularmente preferidos incluyen grupos mesitilo, grupos 2-etilhexilo, grupos wo-propilo, grupos ciclohexilo, grupos aromáticos halogenados (por ejemplo, dihalofenilos, y en particular, 3,5-diclorofenilo), y -(CH₂)_tSO₂(CH₂)_t(arilo C₆-C₁₀), tales como grupos de fórmula:



20 Se describen además: Métodos de preparación de cromóforos ópticos no lineales que comprenden un radical estabilizado de fórmula general (I) que incluyen:

(i) proporcionar un núcleo con conjugación *pi*, condensado, policíclico, que contiene opcionalmente heteroátomos que tiene un primer extremo terminal y un segundo extremo terminal, en el que el primer extremo terminal comprende un primer resto de extremo terminal que es reactivo con un grupo donador de electrones y en el que el segundo extremo terminal comprende un segundo resto de extremo terminal que es reactivo con un grupo aceptor de electrones; (ii) hacer reaccionar el núcleo con un grupo donador de electrones D de manera que el primer resto de extremo terminal y el grupo donador de electrones D experimenta cierre de anillo de manera que el grupo donador de electrones D se condensa con el núcleo en dos posiciones atómicas en el núcleo para formar un producto intermedio de núcleo D; y (iii) posteriormente hacer reaccionar el producto intermedio de núcleo D con un grupo aceptor de electrones A, en presencia de una base, de manera que el segundo resto de extremo terminal y el grupo aceptor de electrones A experimenta cierre de anillo de manera que el grupo donador de electrones A se condensa con el núcleo en dos posiciones atómicas en el núcleo, para formar el radical estabilizado de fórmula general (I).

35 El cromóforo óptico no lineal de la presente invención puede usarse en materiales ópticos no lineales en el que el cromóforo óptico no lineal comprende un radical estabilizado incorporado dentro de un material de matriz. Los materiales de matriz adecuados pueden incluir polímeros, tales como, por ejemplo: poli(metacrilato(s) de metilo) (PMMA); poliimidaz; ácido poliámico; poliestirenos; poli(uretano(s)) (PU); y policarbonatos amorfos (APC). Preferiblemente, el material de matriz comprende un poli(metacrilato de metilo). Los poli(metacrilato(s) de metilo) particularmente preferidos tienen un peso molecular de aproximadamente 120.000 y una temperatura de transición vítrea T_g de aproximadamente 85-165°C.

45 Los cromóforos ópticos no lineales de la presente invención se incorporan generalmente dentro del material de matriz a una carga del 1 % al 50 % en peso, basándose en todo el material óptico no lineal, más preferiblemente a una carga del 2 % al 35 % en peso, y lo más preferiblemente a una carga del 3 % al 35 % en peso. Los materiales ópticos no lineales pueden estar en forma de películas delgadas sólidas, dispuestas opcionalmente sobre una superficie de otro material. En general, los materiales ópticos no lineales incluyen todas las formas conocidas existentes de tales materiales, pero en los que el cromóforo óptico incorporado dentro del material de matriz comprende un radical estabilizado.

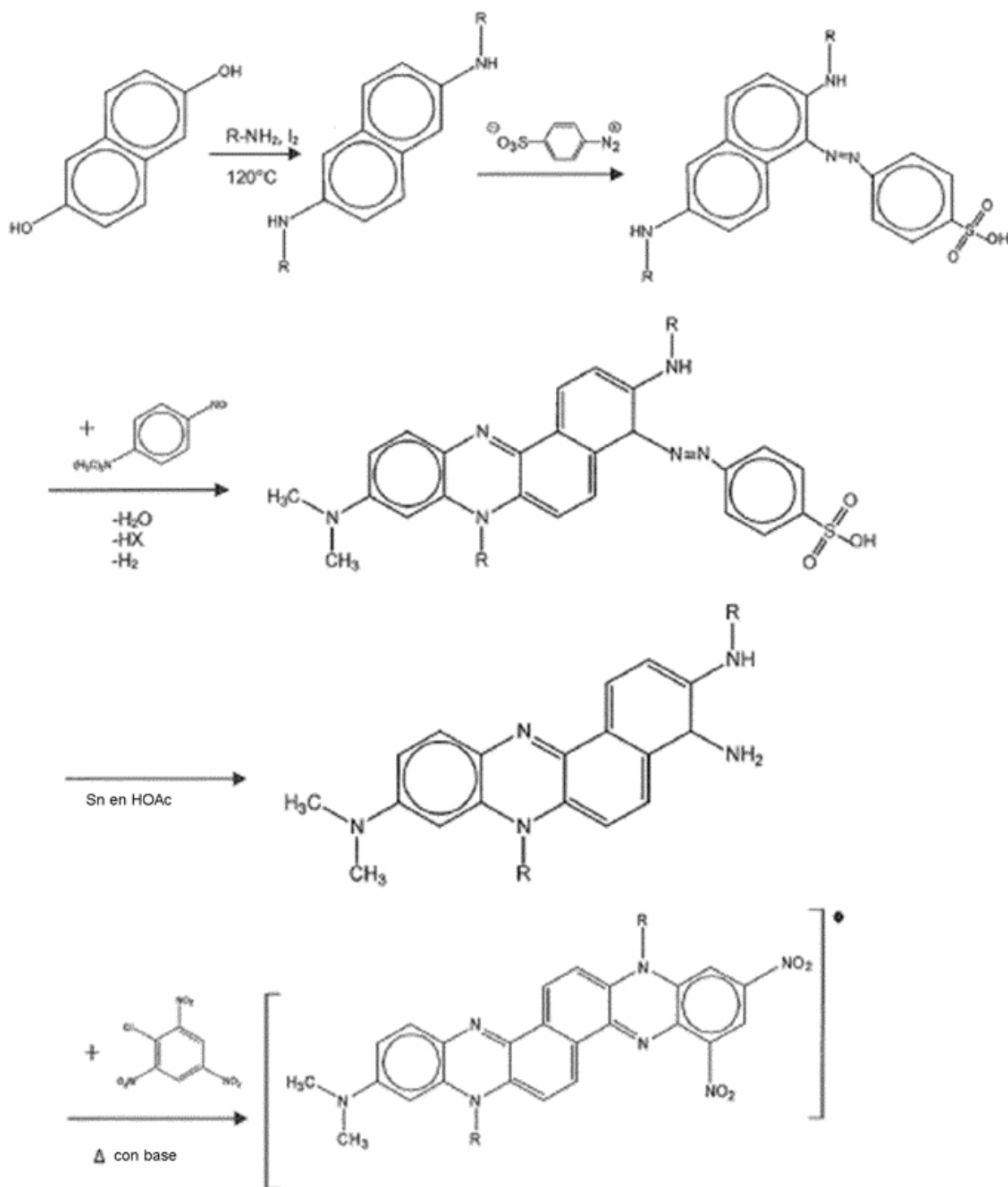
50 El material óptico no lineal de la presente invención puede usarse en dispositivos electroópticos. Los dispositivos y/o sistemas electroópticos incluyen radar de elementos múltiples en fase, telecomunicaciones por satélite y fibra, televisión por cable (CATV), giroscopios ópticos para su aplicación en guiado de antenas y misiles, sistemas

- de contramedidas electrónicas (ECM), interconexiones de plano posterior para informática de alto rendimiento, conversión analógico-digital ultrarrápida, detección de minas terrestres, fotónica por radiofrecuencia, modulación de luz espacial y procesamiento de señales completamente óptico (luz-conmutación-luz), en los que tales dispositivos incluyen un material óptico no lineal según la presente invención. Además, el espectro de absorción extremadamente amplio de los cromóforos ópticos no lineales según la presente invención, que cubre esencialmente toda la región UV-visible-infrarrojo cercano de desde 250 nm hasta 1800 nm con alto coeficiente de extinción, indica que los materiales ópticos no lineales según la presente invención también pueden usarse en dispositivos de conversión solar y fotovoltaicos.
- 5
- 10 Un dispositivo electroóptico específico incluye moduladores electroópticos para telecomunicaciones, en los que el modulador comprende un material óptico no lineal según la presente invención. En referencia a la figura 1, se muestra un diseño de modulador de fases según una realización de la invención. La guía de ondas en la figura 1 comprende un material óptico no lineal según la presente invención, en el que el material comprende radicales libres estabilizados del ejemplo de síntesis 1 (a una carga del 4,5%), incorporados en poli(metacrilato de metilo) (MMA)
- 15 que tiene un peso molecular de aproximadamente 120.000. En referencia a la figura 2, se representa una configuración para evaluar el rendimiento de un modulador de fases de este tipo. En referencia a la figura 3, se representa una imagen de una arquitectura de fotomáscara descriptiva de la disposición global de una oblea usada en un dispositivo de este tipo.
- 20 Otro dispositivo, siendo este uno completamente óptico, se representa en la figura 4. Este dispositivo puede usarse para conmutación óptica, amplificación paramétrica y otras aplicaciones completamente ópticas de la hiperpolarizabilidad de tercer orden.
- Ahora se describirá la invención en detalle adicional con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.
- 25

Ejemplos

Ejemplo de síntesis 1:

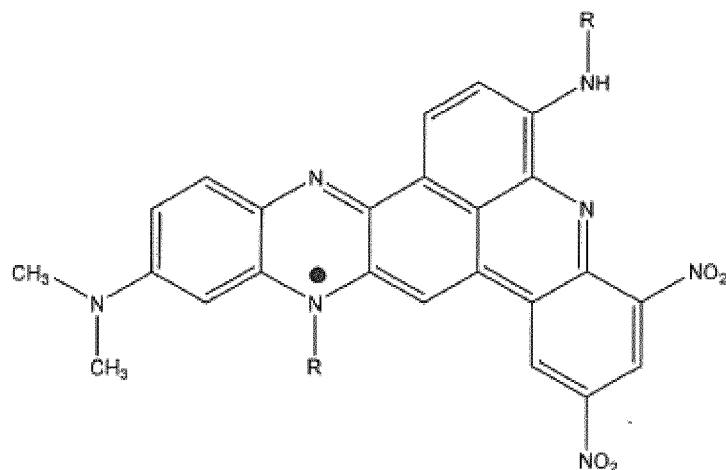
- 30 Se sintetizó un cromóforo óptico no lineal según una realización de la presente invención según el siguiente esquema de reacción:



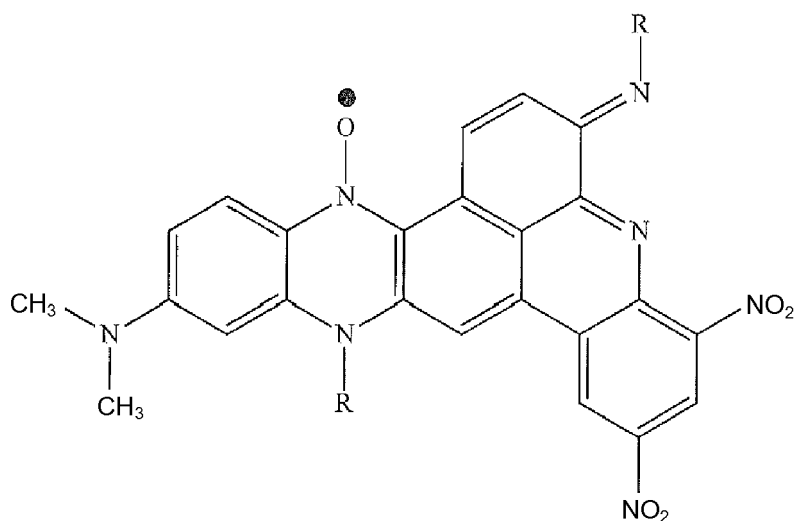
En el esquema de reacción expuesto anteriormente, cada R representa un grupo mesitilo (es decir, 2,4,6-trimetilfenilo). Pueden llevarse a cabo síntesis similares según este y otros esquemas de reacción dados a conocer pero con grupos R diferentes modificando la primera etapa para emplear un grupo R aminado diferente (es decir, R-NH₂). Por tanto, por ejemplo, en lugar de mesitilamina, el esquema de reacción puede llevarse a cabo con 2-etilhexilamina de modo que cada grupo R es un grupo 2-etilhexilo. Además, por ejemplo, en lugar de mesitilamina, el esquema de reacción puede llevarse a cabo con ciclohexilamina de modo que cada grupo R sea un grupo ciclohexilo, etc. Adicionalmente, tal como entenderán los expertos habituales en la técnica, aunque diversas estructuras y productos intermedios mostrados en esta y otras síntesis descritas en el presente documento contienen representaciones de enlaces estáticos, los diversos productos intermedios y las estructuras de radical final estabilizado finales existen en resonancia con ubicaciones de doble enlace específicas que pueden variar.

En los ejemplos de síntesis mostrados, se cree que el producto cerrado en anillo de la etapa final se produce en dos

- 5 fases. La primera etapa constituye un ataque nucleofílico por la amina primaria en el grupo cloro del cloruro de picrilo. Este producto intermedio recibe entonces el ataque del grupo amino sustituido, secundario restante para producir el producto mostrado. Se ha encontrado que también puede seguirse una ruta alternativa. Tras el ataque nucleofílico inicial, el grupo nitro puede reaccionar con un átomo de carbono en el anillo aromático debajo del sitio del ataque anterior. Esto produce la estructura mostrada a continuación, denominada en el presente documento un radical nitro de cromóforo de "iso"Perkinamine:



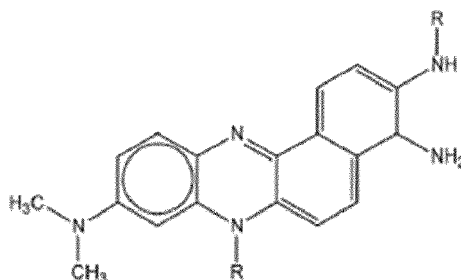
- 10 Además, la oxidación del radical nitro con oxígeno (aire) produce lentamente el radical nitroxilo de cromóforo IsoPerkinamine:



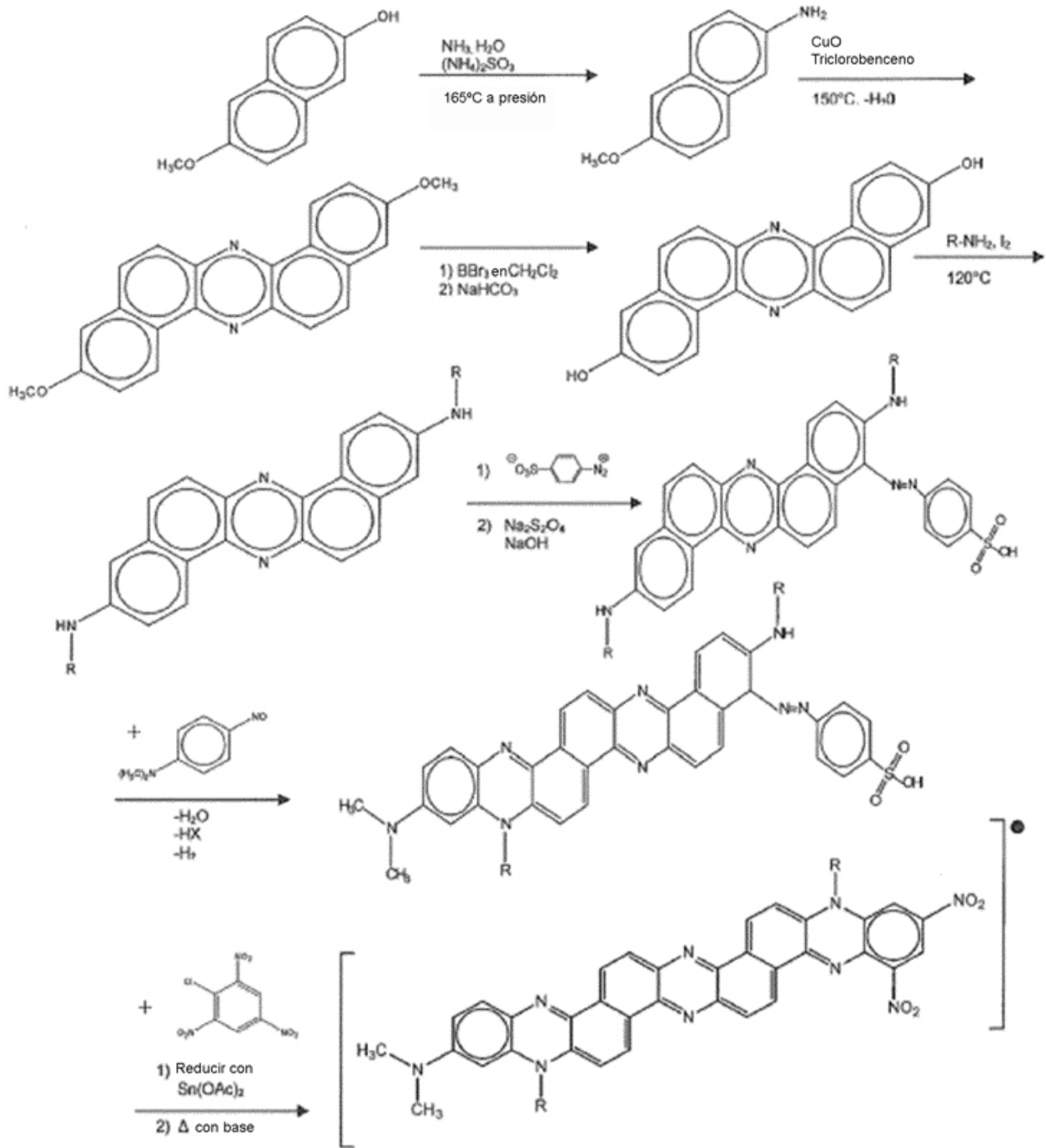
15 Ejemplo de síntesis 2:

- A continuación se hace referencia a un segundo ejemplo de síntesis de un radical nitroxilo en la familia de cromóforos Perkinamine, en el que cada grupo espaciador (R) es un grupo ciclohexilo. Se prepara bis-2,6-diciclohexilaminonaftaleno mediante la reacción de 2,6-dihidroxinaftaleno y ciclohexilamina, en la que R-NH² representa ciclohexilamina, y se llevan a cabo el resto de las reacciones del esquema general mostrado en el ejemplo de síntesis 1. La etapa final se describe a continuación.
- 20

- Se añadieron 0,200 g (0,397 mmol) de un compuesto de la siguiente fórmula en la que cada R representa un grupo ciclohexilo:
- 25

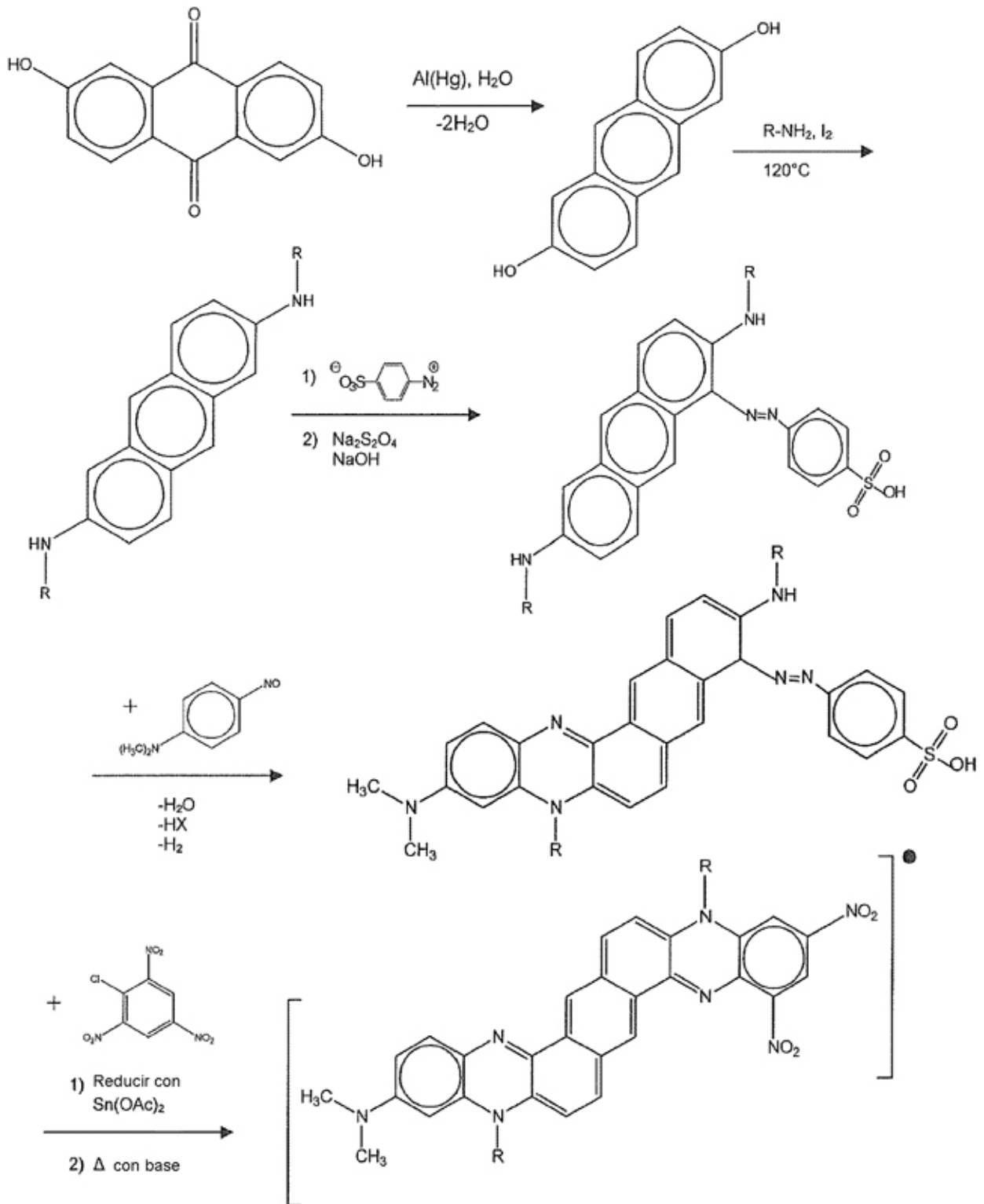


- a 0,042 g (0,397 mmol) de carbonato de sodio anhidro en 9 ml de acetonitrilo seco. Se permitió que esto se agitar durante 5 min antes de añadir 0,180 g (0,727 mmol) de cloruro de picrilo a la mezcla. Se calentó la reacción hasta 85°C durante 18 horas punto en el cual se forma un precipitado negro a partir de la disolución. Se retiró el acetonitrilo a vacío y se lavaron los sólidos negros con 50 ml de agua, luego se filtraron. Las aguas madres son de un color verde-amarillo. Se lavaron los sólidos con 20 ml de dietil éter. Se recogió el sólido y se secó a vacío para producir 0,207 g de material.
- 5
- 10 ^1H RMN (dDMSO): Consiste en señales muy amplias a alta concentración, con tres conjuntos de grupos de acoplamiento AB. Disolución verde.
RPE (DMSO): Doblete de tripletes fuertes centrado a 3365 G.
- 15 Ejemplo de síntesis 3 (referencia):
Se sintetiza un cromóforo óptico no lineal según el siguiente esquema de reacción:



Ejemplo de síntesis 4 (referencia):

- 5 Se sintetiza un cromóforo óptico no lineal según el siguiente esquema de reacción:



Ejemplo de evaluación 1:

- Se evaluó el cromóforo óptico no lineal del ejemplo de síntesis 1, (denominado en este ejemplo de evaluación "radical nitro de cromóforo Perkinamine™" o "PNR") a través de su espectro de masas, espectro electrónico, espectro de resonancia magnética nuclear, espectroscopía de resonancia de espín electrónico, comportamiento electrónico y respuesta a DFWM.
- PNR muestra una masa exactamente una unidad superior al cromóforo similar, pero no radicalizado, descrito en el documento US 2008/0139812 en el párrafo [0063] representando R mesitilo ("Perkinamine™ 1"), indicando por tanto

la presencia de un anión de radical protonado.

5 Espectro electrónico: Perkinamine™ 1 es una molécula con una fuerte transición de transferencia de carga a aproximadamente 950 nm en acetonitrilo. Se desplaza de manera muy solvatocrómica cambiando la polaridad del disolvente. PNR también es solvatocrómico, pero su banda de transferencia de carga está en la región infrarroja media, con energía significativamente menor a la de Perkinamine 1. PNR muestra una fuerte transición de transferencia de carga a aproximadamente 1200 nm en acetonitrilo.

10 Espectro de resonancia magnética nuclear: Perkinamine 1 tiene un espectro de RMN convencional y asignable. PNR no proporcionan espectro, sólo señales amplias. La falta de un espectro de RMN convencional y asignable se debe presumiblemente a que PNR es paramagnético, que es prueba de su carácter de radical.

15 Espectroscopía de resonancia de espín electrónico ("ESR"): Perkinamine 1 no muestra un espectro de ESR, presumiblemente debido a que es diamagnético. PNR sólido muestra una fuerte señal de ESR a $g \sim 2,0$, característico de un electrón a libre en un sólido orgánico paramagnético. En disolución (DMSO), la señal es un doblete de tripletes característico de radicales nitroxilo. El recuento de espines frente a un patrón indicó que la muestra era de naturaleza radical en el 20-40%, produciéndose variabilidad lote a lote.

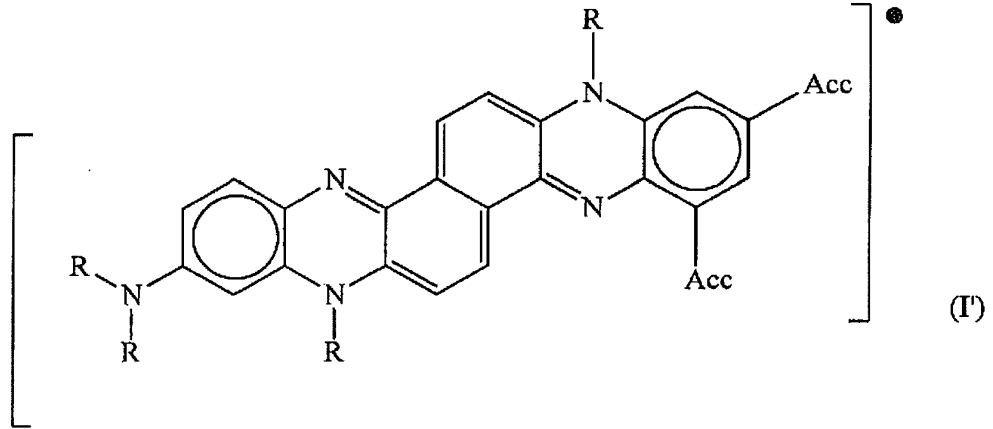
20 Comportamiento electroquímico: PNR puede oxidarse fácilmente a +0,25 voltios frente a un electrodo Ag/Ag^+ . Es una oxidación de un electrón y es completamente reversible en la escala de tiempo de la voltametría cíclica. Perkinamine 1 puede reducirse a aproximadamente -0,1 v versus al electrodo Ag/Ag^+ , pero el procedimiento no es reversible.

25 Cuando se sometió a prueba el PNR de la presente invención para la respuesta a DFWM, se expuso una película delgada (3 micrómetros en el aglutinante de policarbonato APC que contenía un 8,3 por ciento en peso de PNR) a haces de picosegundo coherentes en contra-propagación de luz láser de infrarrojo cercado a aproximadamente 1150 nm. Se expuso la rejilla de difracción holográfica transitoria así producida a un tercer haz (véase, figura 4) de potencia inferior. Se midieron el tercer haz difractado y la potencia del haz difractado. Cuando se comparó la potencia medida del haz de difracción con la potencia difractada de un patrón de cuarzo condensado de 1 mm, en condiciones idénticas, la razón de potencia fue de 4,6 a 7,9 en varios experimentos. Se conoce bien la $\chi^{(3)}$ de la sílice fundida, y puede usarse para calcular la $\chi^{(3)}$ de la muestra de PNR que es 2600 veces la de la sílice fundida, o $4 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ V}^2$. Sabiendo la densidad en número de las moléculas de PNR en la muestra de película delgada, puede determinarse que el valor molecular de γ es de $3000 \times 10^{-48} \text{ m}^5/\text{V}^2$. Este valor es aproximadamente 100 veces mayor que el de otras moléculas orgánicas pequeñas y muestra la eficacia de la familia de PNR para la actividad de ONL de tercer orden. Se encontró que se producía respuesta óptica dentro de la anchura de pulso de picosegundos del láser usado para el experimento.

35

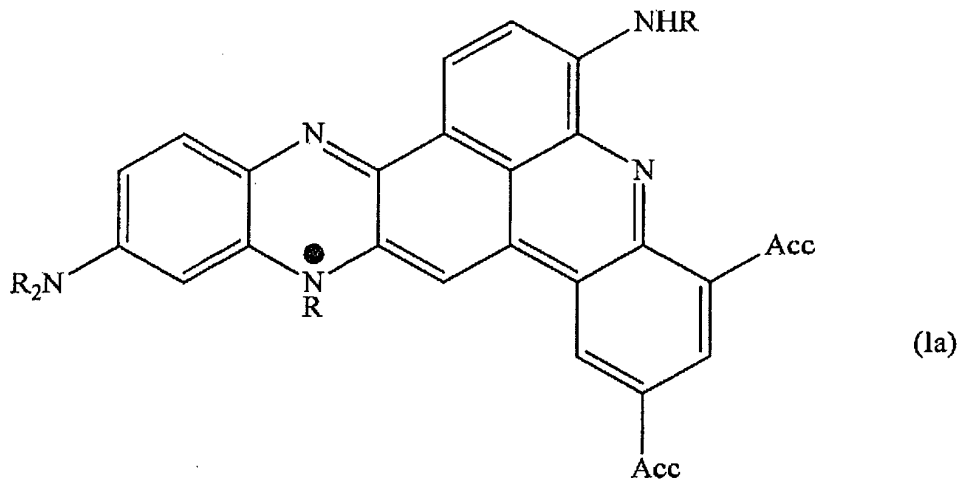
REIVINDICACIONES

1. Cromóforo óptico no lineal que comprende un radical estabilizado de fórmula general



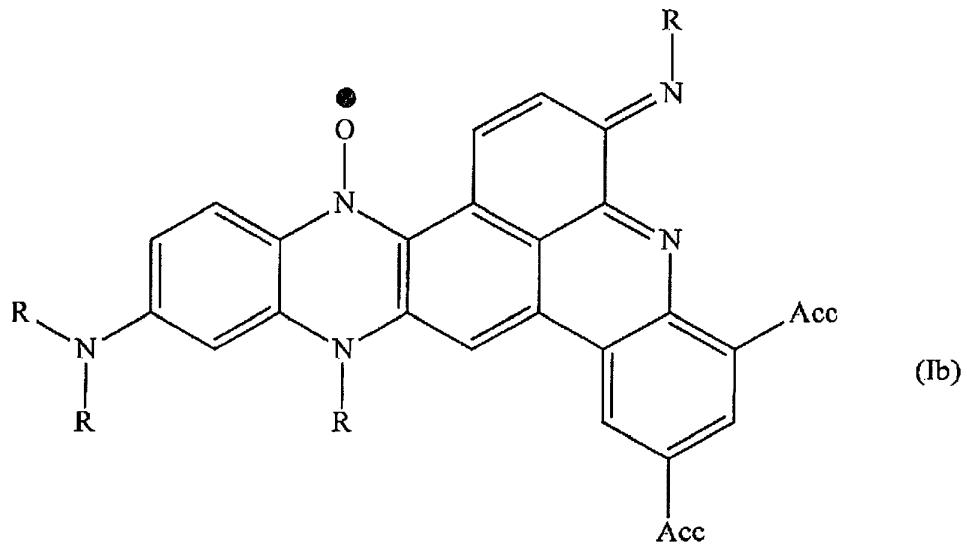
en la que cada R representa independientemente un grupo espaciador colgante y cada Acc representa un grupo aceptor de electrones.

- 10 2. Cromóforo óptico no lineal que comprende un radical estabilizado de fórmula general



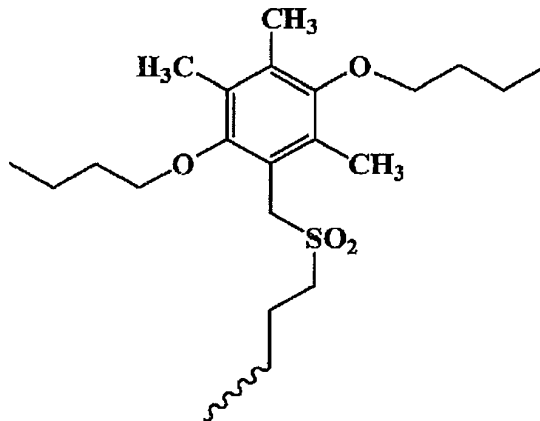
15 en la que cada R representa independientemente un grupo espaciador colgante y cada Acc representa un grupo aceptor de electrones.

3. Cromóforo óptico no lineal que comprende un radical estabilizado de fórmula general

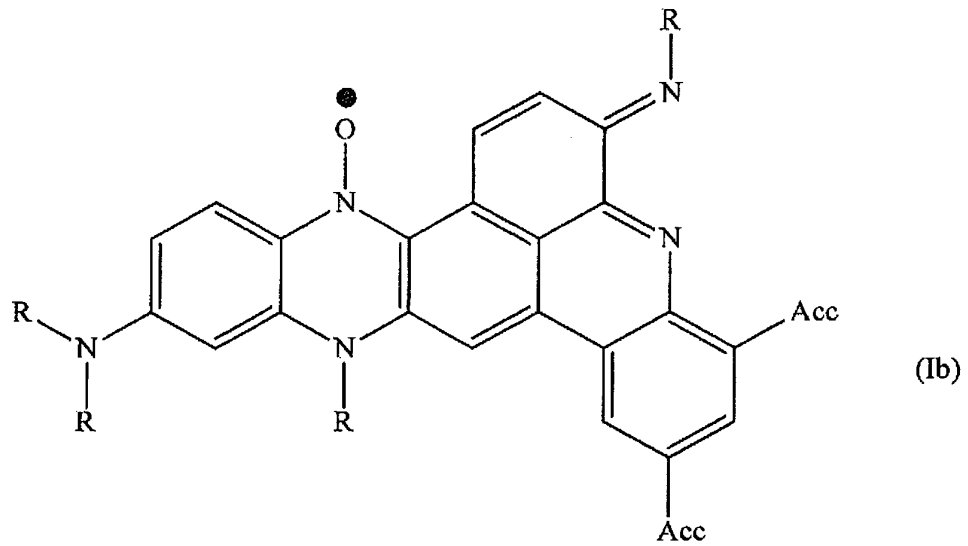
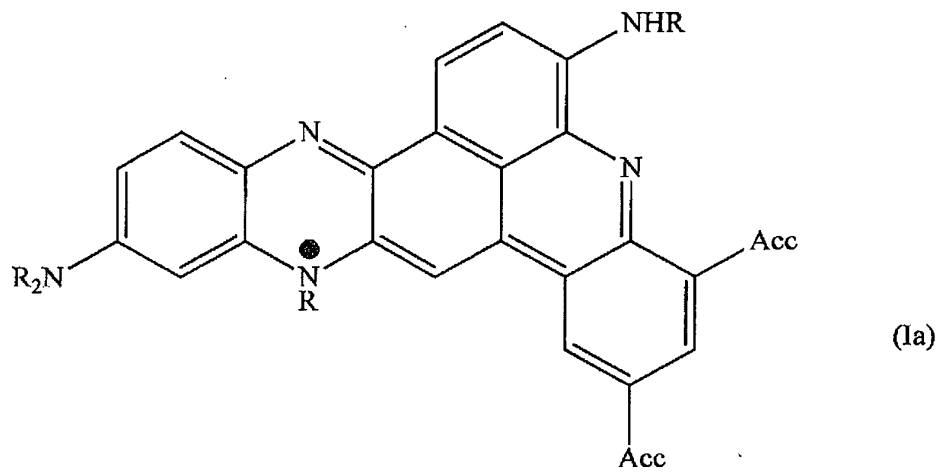
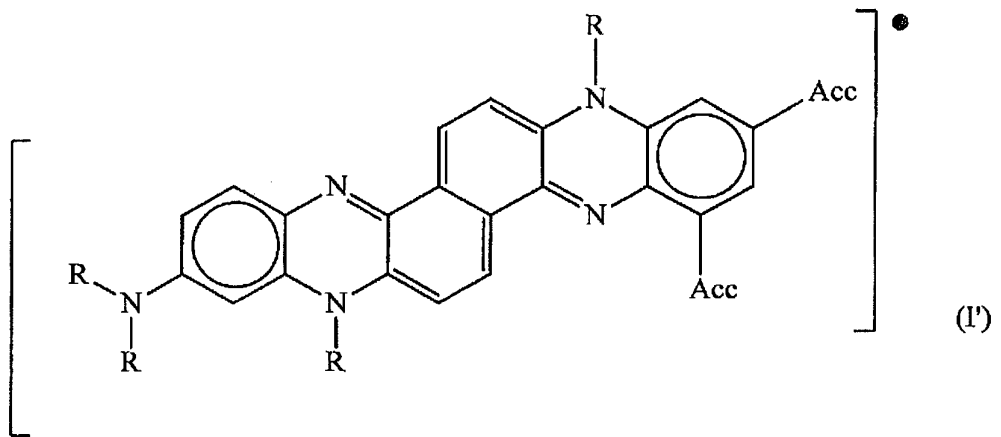


en la que cada R representa independientemente un grupo espaciador colgante y cada Acc representa un grupo aceptor de electrones.

- 5
4. Cromóforo según la reivindicación 1, en el que cada R representa independientemente un resto seleccionado del grupo que consiste en mesitilo, 2-etilhexilo y una estructura de fórmula general, en el que la estructura se une al cromóforo en el



- 10
5. Cromóforo según la reivindicación 1, en el que cada R representa un grupo mesitilo.
- 15
6. Cromóforo según la reivindicación 1, en el que cada R representa un grupo 2-etilhexilo.
7. Cromóforo según la reivindicación 1, en el que cada R representa un grupo ciclohexilo.
- 20
8. Composición de cromóforo óptico no lineal que comprende una mezcla de dos o más radicales estabilizados seleccionados del grupo que consiste en radicales de fórmula general (I'), radicales nitro de fórmula general (Ia) y radicales nitroxilo de fórmula general (Ib):



5

en las que cada R representa independientemente un grupo espaciador colgante y cada Acc representa un grupo aceptor de electrones.

10

Estructura de modulador de fases con funcionamiento en modo TM

Terminal de 50Ω
(Conector RF)

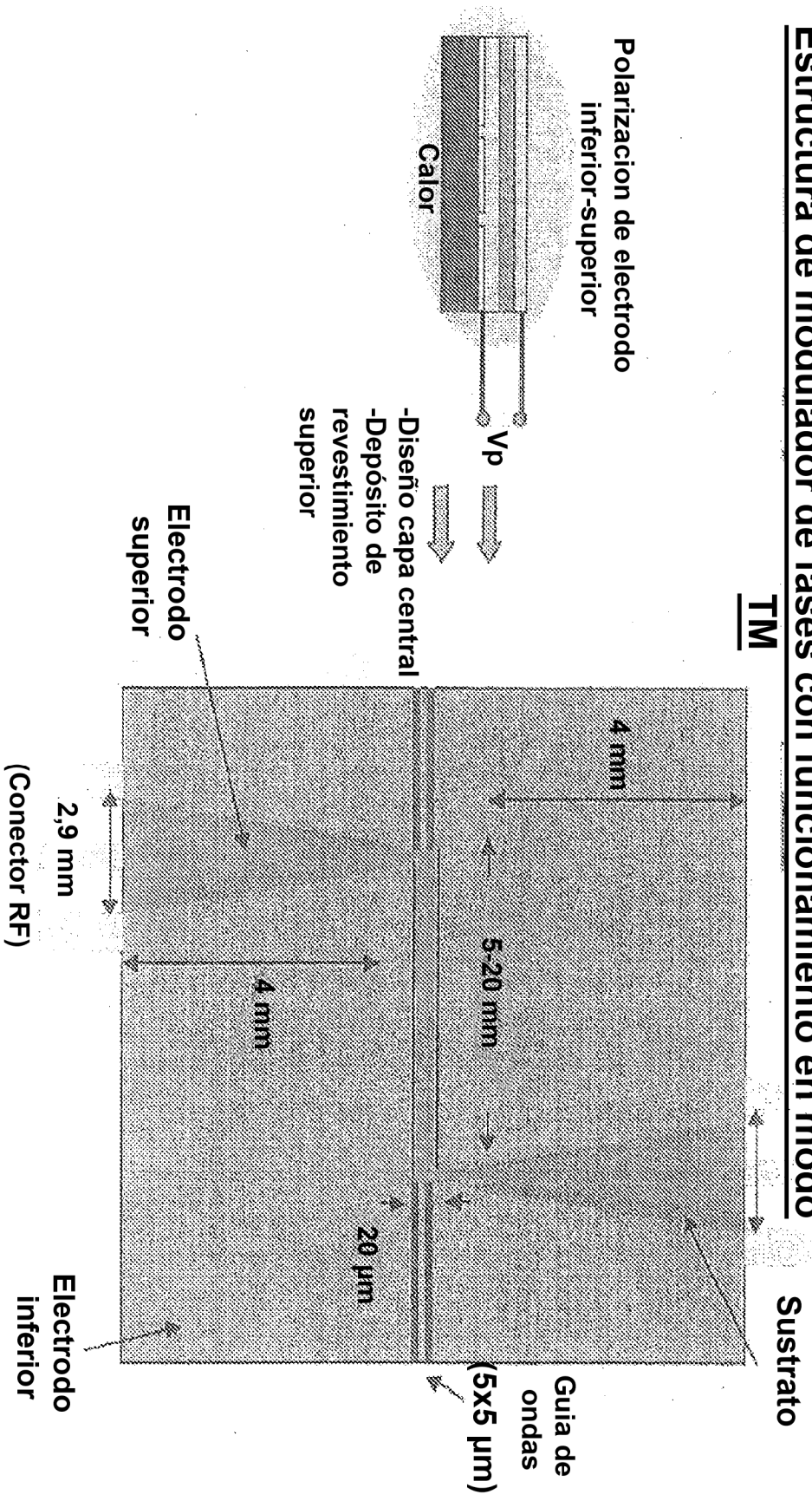


Fig. 1

Configuración de prueba para el modulador de fases EO

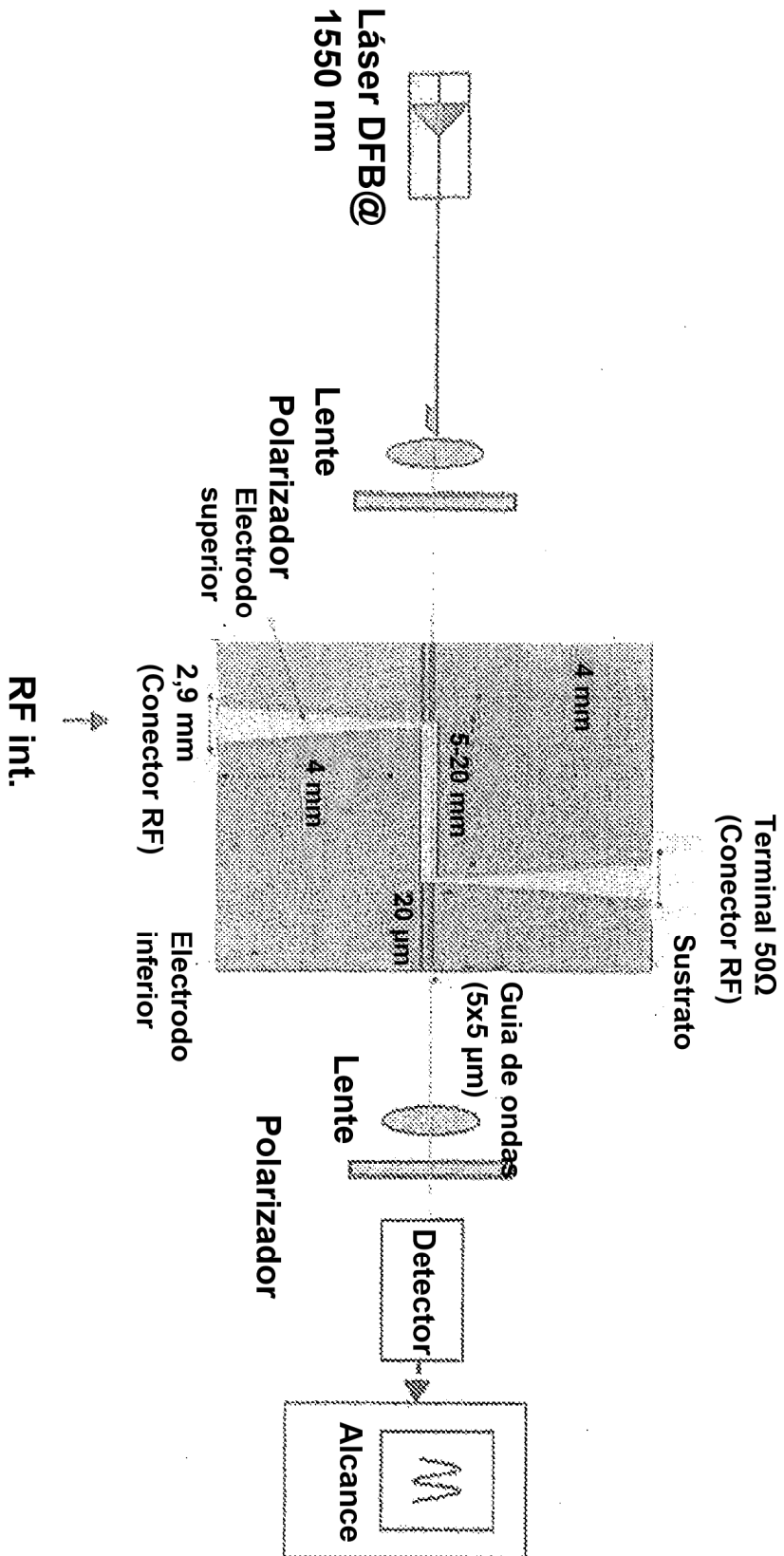


Fig. 2

Fig. 3

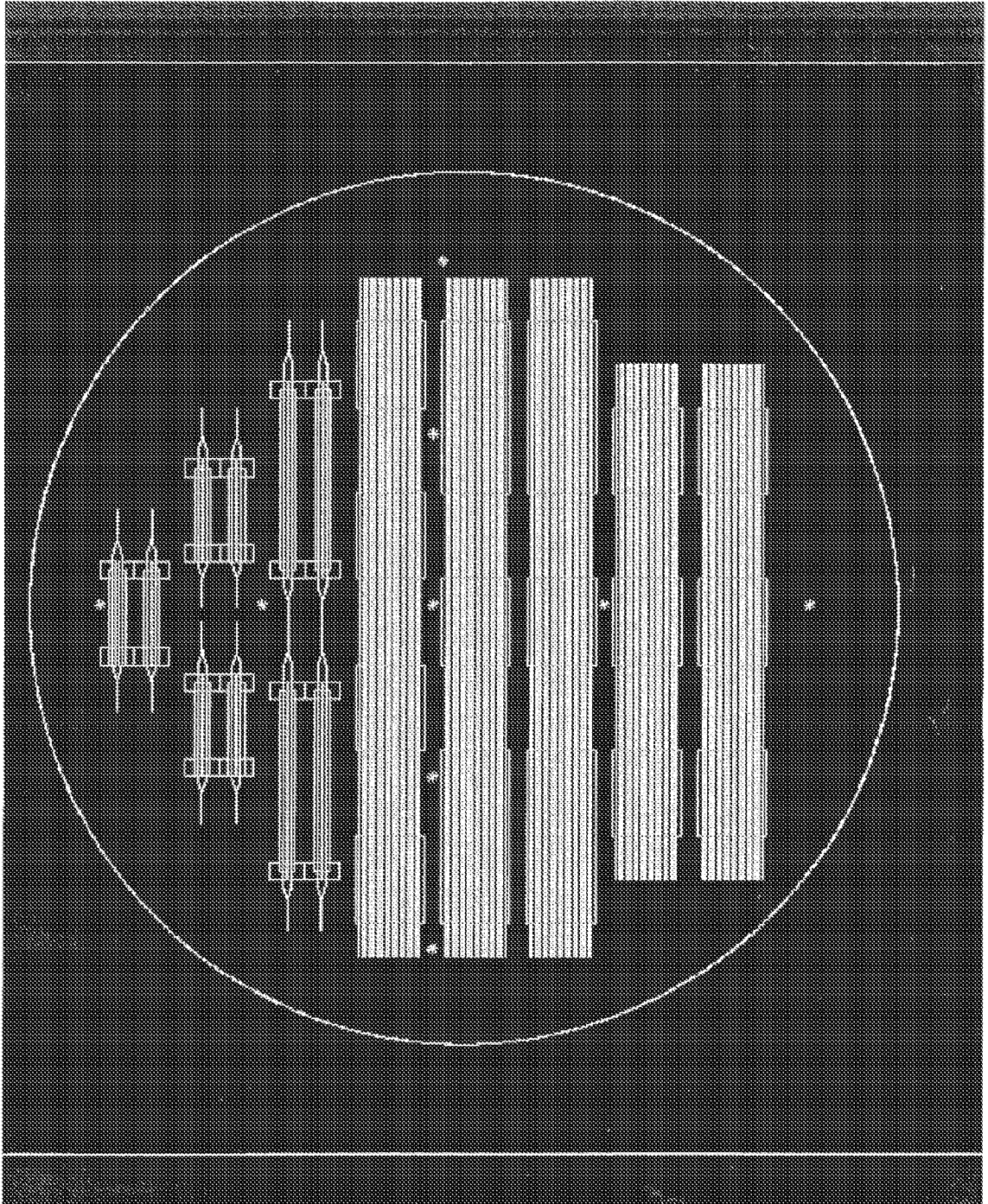
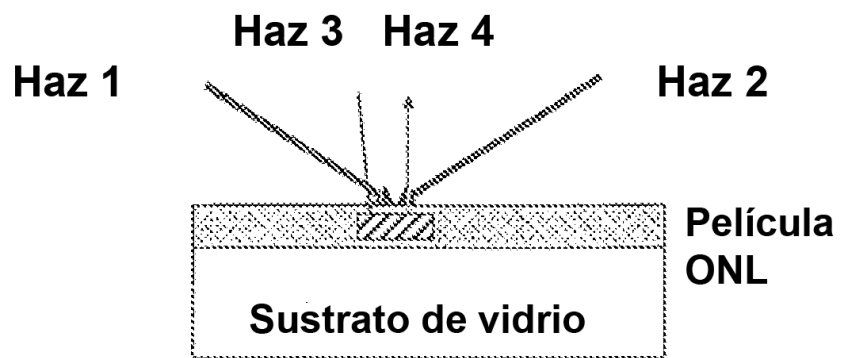


Fig. 4



 = holograma transitorio