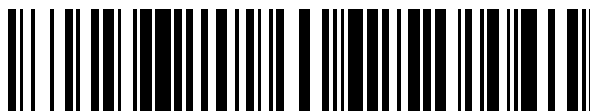


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 594**

51 Int. Cl.:

**C09K 11/06** (2006.01)

**H01L 31/00** (2006.01)

**H01L 51/00** (2006.01)

**H01L 31/0232** (2014.01)

**H01L 31/055** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.01.2014 PCT/US2014/010226**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.07.2014 WO14107606**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.01.2014 E 14702328 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 2941474**

54 Título: **Cromóforos altamente fluorescentes y fotoestables para la conversión de longitudes de onda**

30 Prioridad:

**04.01.2013 US 201361749225 P**

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

**26.04.2018**

73 Titular/es:

**NITTO DENKO CORPORATION (100.0%)**

**1-1-2 Shimohozumi  
Ibaraki-shi, Osaka 567-8680, JP**

72 Inventor/es:

**RACHWAL, MILA y  
YAMAMOTO, MICHIHARU**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 665 594 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

Cromóforos altamente fluorescentes y fotoestables para la conversión de longitudes de onda

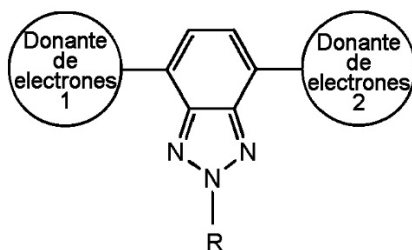
5 ANTECEDENTES DE LA INVENCIONCampo de la invención

10 La presente invención se refiere de manera general a cromóforos altamente luminiscentes fotoestables que resultan útiles en diversas aplicaciones, incluyendo en películas de conversión de longitudes de onda. Las películas de conversión de longitudes de onda presentan el potencial de incrementar significativamente la eficiencia de recolección solar de los dispositivos de celda fotovoltaica o solar. En particular, los cromóforos indicados en la presente memoria resultan útiles para la conversión de longitudes de onda de la radiación visible y del infrarrojo cercano.

15 Descripción de la técnica relacionada

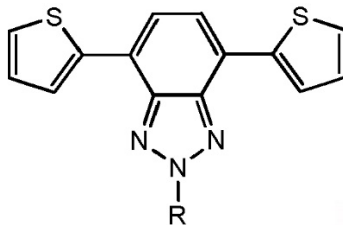
En los últimos años, con la necesidad de nuevos sistemas ópticos de recolección de la luz, recolectores solares basados en la fluorescencia, pantallas activadas por fluorescencia y espectroscopía de moléculas individuales, se han explorado diversos enfoques de preparación de cromóforos luminiscentes. Sin embargo, todavía deben superarse muchas cuestiones técnicas.

25 En la forma de monómeros, oligómeros o polímeros, los derivados 2H-benzo[d][1,2,3]triazol recientemente han despertado el interés debido a su utilidad en el diseño de dispositivos electrocrómicos y optoelectrónicos. Los derivados típicos de 2H-benzo[1,2,3]triazol de la literatura están compuestos de sustituyentes donantes de electrones en las posiciones N-2, C-4 y C-7, tal como se muestra posteriormente, en la Estructura A, en la que los donantes de electrones descritos en la literatura comprenden los grupos 1-hidroxifenilo de alquilo y 1-alcoxifenilo y los grupos donantes de electrones típicos en N-2 descritos en la literatura comprenden alquilo, 2-hidroxifenilo y 2-alcoxifenilo. Dichos derivados muestran bandas fuertes de absorción y fluorescencia en la región de UV y/o de longitudes de onda visibles cortas.



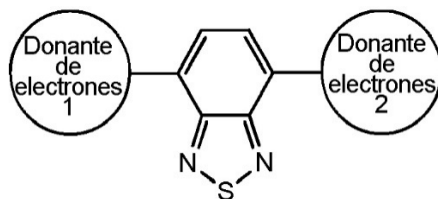
Estructura A

35 Los cromóforos basados en el andamiaje de 2-alquilbenzotriazol también han adquirido un interés significativo en los últimos años. La mayoría de dichos tipos de compuestos comprende unidades de 2-alquil-4,7-ditienilbenzotriazol, similares a la Estructura B, mostrada posteriormente, con diversos sustituyentes, habitualmente en forma de polímeros y copolímeros.



Estructura B

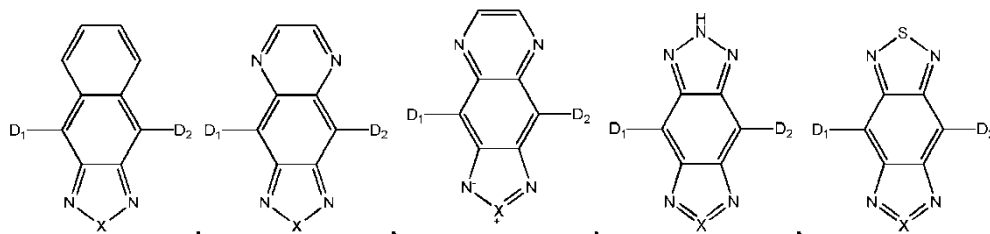
40



Estructura C

Los cromóforos basados en benzotiadiazol, mostrados mediante la Estructura C, son los más comunes, especialmente con grupos tienilo como donantes de electrones, que son bloques constructivos convenientes para los polímeros fluorescentes.

- 5 Aunque gran parte del trabajo sobre los pigmentos luminiscentes orgánicos se ha centrado en la estructura nuclear de dos anillos indicada anteriormente, se ha publicado muy poco trabajo sobre los pigmentos luminiscentes con núcleos de tres anillos. Se han publicado algunos estudios iniciales sobre los compuestos siguientes con estructuras de núcleo de tres anillos:



10 En las que X es N, S o Se, y D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> son hidrógeno, furano o tiofeno y se describen en las publicaciones siguientes: solicitudes de patente japonesa nº JP19810054380 y nº JP19810107409, Organic Letters 13(17):4612, 2011, Journal of Materials Chemistry 22:4687, 2012, Organic Letters 13(9):2338, 2011, Spectrochimica Acta Part A, 66:849, 2007, Spectrochimica Part A, 60:2005, 2004, Journal of Chemical Information and Modeling 51:2904, 2011, Chem. Commun. 48:1236, 2012, Organic Letters 14(2):532, 2012, Journal of Organic Chemistry 51:979, 1986, Tetrahedron Letters 25(20):2073, 1984, Polymer 53:1465, 2012, Journal of the American Chemical Society 134:2599, 2012.

20 Una de las propiedades útiles de los pigmentos fluorescentes (o fotoluminiscentes) es que presentan la capacidad de absorber fotones de luz de una longitud de onda particular y reemitir los fotones a una longitud de onda diferente. Este fenómeno también los convierte en útiles en la industria fotovoltaica. La utilización de la energía solar ofrece una prometedora fuente de energía alternativa a los combustibles fósiles tradicionales y, por lo tanto, el desarrollo de dispositivos que puedan convertir la energía solar en electricidad, tales como dispositivos fotovoltaicos (también conocidos como celdas solares) ha recibido una atención significativa en los últimos años. Se han desarrollado varios tipos diferentes de dispositivos fotovoltaicos maduros, entre ellos un dispositivo basado en el silicio, un dispositivo de unión PN III-V y II-VI, un dispositivo de película delgada de cobre-indio-galio-selenio (CIGS, por sus siglas en inglés), un dispositivo sensibilizador orgánico, un dispositivo de película delgada orgánica y un dispositivo de película delgada de sulfuro de cadmio/teluro de cadmio (CdS/CdTe), entre otros. Sin embargo, la eficiencia de conversión fotoeléctrica de muchos de dichos dispositivos todavía puede mejorarse y el desarrollo de técnicas para mejorar esta eficiencia sigue constituyendo uno de los objetivos para muchos investigadores.

35 Una técnica que ha sido desarrollada para mejorar la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos es la utilización de una película de conversión de longitudes de onda. Muchos de los dispositivos fotovoltaicos son incapaces de utilizar eficazmente el espectro completo de la luz porque los materiales sobre el dispositivo absorben determinadas longitudes de onda de la luz (típicamente las longitudes de onda del UV, más cortas) en lugar de permitir que la luz pase a través de la capa de material fotoconductor en donde es convertida en electricidad. La aplicación de una película de conversión de longitudes de onda absorbe los fotones de longitudes de onda más cortas y las reemite a longitudes de onda más largas más favorables, que seguidamente pueden ser absorbidas por la capa fotoconductor en el dispositivo y convertidas en electricidad.

45 Aunque existen numerosas exposiciones de medios inorgánicos de conversión de longitudes de onda que se utilizan en dispositivos fotovoltaicos y celdas solares, se ha publicado muy poco sobre la utilización de medios orgánicos fotoluminiscentes para la mejora de la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos. La utilización de materiales de 'down-shifting' para mejorar la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos y las celdas solares se ha dado a conocer en varias publicaciones, entre ellas la patente U.S. nº 7.791.157 y las publicaciones de patente U.S. nº 2009/0151785, nº 2010/0294339, y nº 2010/0012183. La totalidad de dichas publicaciones incluye realizaciones ejemplares de medios de 'down-shifting' luminiscente aplicados a un dispositivo fotovoltaico o celda solar en los que el medio está compuesto de un material inorgánico. La utilización de un medio orgánico y no de un medio inorgánico resulta atractiva en el aspecto de que los materiales orgánicos típicamente resultan más económicos y fáciles de utilizar, convirtiéndolos en una opción mejor y más económica. Sin embargo, la mayoría de los pigmentos luminiscentes orgánicos disponibles actualmente típicamente no son fotoestables durante periodos de tiempo prolongados y, por lo tanto, no son utilizables en aplicaciones fotovoltaicas que requieran un rendimiento constante durante 20 o más años.

55 Teck Lip Tam et al., Organic Letters, vol. 13, nº 17, 3 de agosto de 2011, páginas 4612 a 4615 describe la síntesis de derivados [1,2,5]calcogenazol[3,4-f]-benzo[1,2,3]triazol y [1,2,3]triazolo[3,4-g]quinoxalina. Se ha observado que

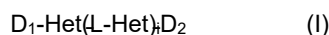
dichos compuestos presentan un intervalo prohibido bajo y muestran mayores solubilidad y estabilidad que sus contrapartidas tiadiazol.

- 5 Yamashita Y. et al.: "Synthesis and Properties of Benzobis(thiadiazole(s) With Nonclassical pi-Electron Ring Systems", Tethradhedron (Elsevier, NL), vol. 53, nº 29, 1 de julio de 1997, páginas 10169 a 10178 describe la síntesis de derivados benzo[1,2-c:4,5-c']bis([1,2,5]tiadiazol). Se ha encontrado que estos compuestos muestran fuertes propiedades aceptoras de electrones y, en caso de que se enlacen con unidades donantes de electrones, puede construirse un nuevo tipo de sistema aceptor de electrones.

10 Descripción resumida de la invención

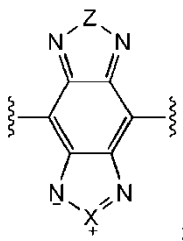
Se dan a conocer nuevos compuestos de un sistema heterocíclico. Estos compuestos resultan útiles como cromóforos que proporcionan propiedades ópticas deseables y una buena fotoestabilidad.

- 15 Algunas realizaciones proporcionan un cromóforo representado por la fórmula I:



en la que Het es:

20



en la que:

- 25 i es 0 o un número entero comprendido en el intervalo de 1 a 100,  
 X se selecciona de entre el grupo que consiste en -N(A<sub>0</sub>)-, -O-, -Se- y -Te-,  
 Z se selecciona de entre el grupo que consiste en -N(R<sub>a</sub>)-, -O-, -S-, -Se- y -Te-,  
 A<sub>0</sub> se selecciona de entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo sustituido opcionalmente, alqueno  
 sustituido opcionalmente, heteroalquilo sustituido opcionalmente, arilo sustituido opcionalmente, heteroarilo  
 sustituido opcionalmente, amino sustituido opcionalmente, amido sustituido opcionalmente, amido cíclico  
 sustituido opcionalmente, imido cíclico sustituido opcionalmente, alcoxi sustituido opcionalmente, acilo sustituido  
 opcionalmente, carboxi sustituido opcionalmente, y carbonilo sustituido opcionalmente,  
 30 R<sub>a</sub> se selecciona de entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo sustituido opcionalmente, alcoxialquilo  
 sustituido opcionalmente, alqueno sustituido opcionalmente, heteroalquilo sustituido opcionalmente,  
 heteroalqueno sustituido opcionalmente, arilo sustituido opcionalmente, arilalquilo sustituido opcionalmente,  
 heteroarilo sustituido opcionalmente, cicloalquilo sustituido opcionalmente, cicloalqueno sustituido  
 opcionalmente, cicloheteroalquilo sustituido opcionalmente, cicloheteroalqueno sustituido opcionalmente, amino  
 sustituido opcionalmente, amido sustituido opcionalmente, amido cíclico sustituido opcionalmente, imido cíclico  
 sustituido opcionalmente, alcoxi sustituido opcionalmente, carboxi sustituido opcionalmente y carbonilo sustituido  
 40 opcionalmente,  
 D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en hidrógeno, alcoxi sustituido  
 opcionalmente, ariloxi sustituido opcionalmente, aciloxi sustituido opcionalmente, alcoxiarilo, amino sustituido  
 opcionalmente, amido sustituido opcionalmente, amido cíclico sustituido opcionalmente, imido cíclico sustituido  
 opcionalmente, -aril-NR'R", -aril-aril-NR'R"» y -heteroaril-heteroaril-R'; en el que R' y R" se seleccionan  
 45 independientemente de entre el grupo que consiste en alquilo sustituido opcionalmente, alqueno sustituido  
 opcionalmente, arilo sustituido opcionalmente, o uno o ambos de entre R' y R" forma un anillo heterocíclico  
 fusionado con arilo al que se une N, con la condición de que D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> no sean ambos hidrógenos y D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> no  
 sean tiofeno sustituido opcionalmente o furano sustituido opcionalmente y  
 L se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en alquilo sustituido opcionalmente, arilo  
 sustituido opcionalmente, heteroarilo sustituido opcionalmente, amino, amido, imido, alcoxi sustituido  
 50 opcionalmente, acilo, carboxi, con la condición de que L no sea tiofeno sustituido opcionalmente o furano  
 sustituido opcionalmente.

- Algunas realizaciones proporcionan además un medio luminiscente de conversión de longitudes de onda que  
 55 comprende una matriz de polímero ópticamente transparente y por lo menos un pigmento luminiscente que  
 comprende un cromóforo tal como se da a conocer en la presente memoria.

Algunas realizaciones proporcionan además un módulo fotovoltaico que comprende por lo menos un dispositivo fotovoltaico o celda solar y un medio luminiscente de conversión de longitudes de onda tal como se da a conocer en la presente memoria, en el que el medio luminiscente de conversión de longitudes de onda se sitúa de manera que la luz incidente pasa a través del medio luminiscente conversor de longitudes de onda antes de alcanzar el dispositivo fotovoltaico o celda solar.

Algunas realizaciones proporcionan un método para mejorar el rendimiento de un dispositivo fotovoltaico o celda solar, que comprende aplicar un medio luminiscente conversor de longitudes de onda tal como se da a conocer en la presente memoria directamente sobre la cara de incidencia de la luz del dispositivo fotovoltaico o celda solar, o encapsular el medio luminiscente de conversión de longitudes de onda en el dispositivo fotovoltaico o celda solar.

Algunos aspectos, características y ventajas adicionales de la presente invención resultarán evidentes a partir de la descripción detallada de las realizaciones preferentes a continuación.

### DESCRIPCIÓN DETALLADA

Una de las propiedades útiles de los pigmentos fluorescentes (o fotoluminiscentes) es que presentan la capacidad de absorber fotones de luz de una longitud de onda particular y reemitir los fotones a una longitud de onda diferente. Este fenómeno también los convierte en útiles en la industria fotovoltaica.

Los cromóforos representados por la fórmula general I, fórmula IIa, fórmula IIb, fórmula IIIa y fórmula IIIb resultan útiles como pigmentos fluorescentes en diversas aplicaciones, entre ellas las películas de conversión de longitudes de onda. Tal como se muestra en las fórmulas, el pigmento comprende un sistema benzo-heterocíclico. Se describen posteriormente datos y ejemplos adicionales, sin limitar el alcance de la invención, sobre los tipos de compuestos que pueden utilizarse.

El término «alquilo» se refiere a un grupo hidrocarburo alifático acíclico totalmente saturado ramificado o lineal (es decir, compuesto de carbonos e hidrógenos que no contiene dobles o triples enlaces). Entre los alquilos se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, butilo terciario, pentilo, hexilo y similares.

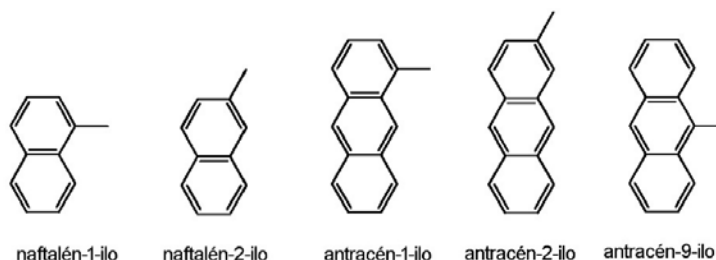
El término «heteroalquilo» utilizado en la presente memoria se refiere a un grupo alquilo que comprende uno o más heteroátomos. En el caso de que se encuentren presentes dos o más heteroátomos, pueden ser iguales o diferentes.

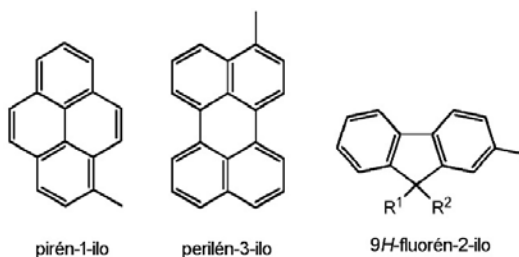
El término «cicloalquilo» utilizado en la presente memoria se refiere a un radical sistema de anillos alifáticos saturados con tres a veinte átomos de carbono, incluyendo, aunque sin limitarse a ellos, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y similares.

El término «alqueno» utilizado en la presente memoria se refiere a un radical monovalente de cadena lineal o ramificada de entre dos y veinte átomos de carbono que contiene por lo menos un doble enlace de carbonos, incluyendo, aunque sin limitarse a ellos, 1-propenilo, 2-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-butenilo, 2-butenilo y similares.

El término «alquino» utilizado en la presente memoria se refiere a un radical monovalente de cadena lineal o ramificada con dos a veinte átomos de carbono que contiene un triple enlace de carbonos, incluyendo, aunque sin limitarse a ellos, 1-propinilo, 1-butinilo, 2-butinilo y similares.

El término «arilo» utilizado en la presente memoria se refiere a un radical aromático homocíclico de un anillo o de múltiples anillos fusionados. Entre los ejemplos de grupo arilo se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, fenilo, naftilo, fenantrenilo, naftacenilo, fluorenilo, pirenilo y similares. Entre los ejemplos adicionales se incluyen:

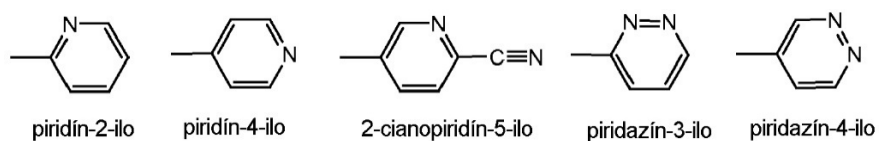




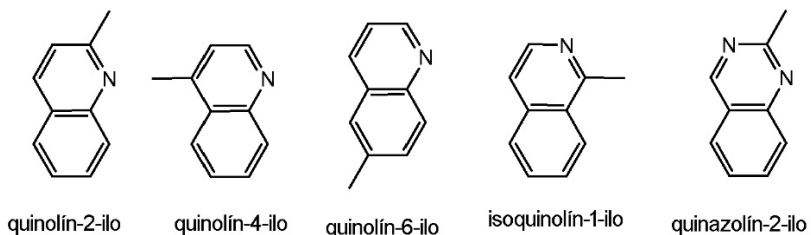
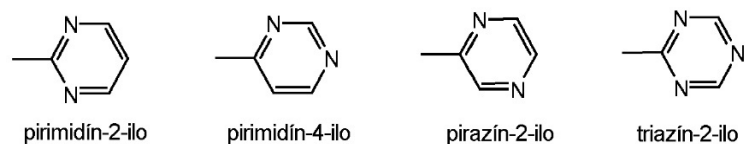
5 el término «alcarilo» o «alquilarilo» utilizado en la presente memoria se refiere a un radical arilo con sustitución de alquilo. Entre los ejemplos de alcarilo se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, etilfenilo, 9,9-dihexil-9H-fluoreno y similares.

10 Los términos «aralquilo» o «arilalquilo» utilizados en la presente memoria se refieren a un radical alquilo con sustitución de arilo. Entre los ejemplos de aralquilo se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, fenilpropilo, feniletilo y similares.

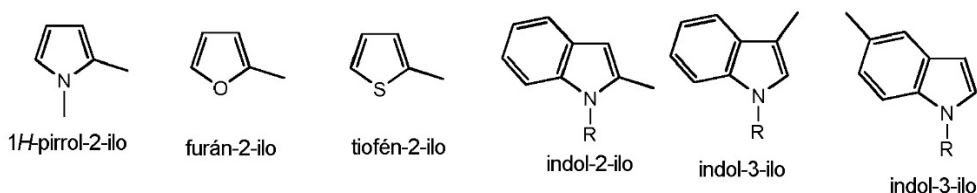
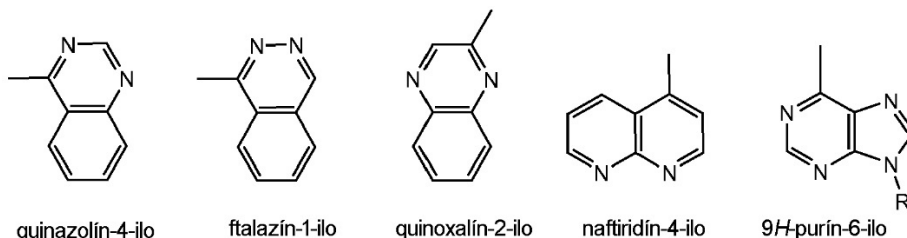
15 El término «heteroarilo» utilizado en la presente memoria se refiere a un grupo aromático que comprende uno o más heteroátomos, de un anillo o de múltiples anillos fusionados. En el caso de que se encuentren presentes dos o más heteroátomos, pueden ser iguales o diferentes. En sistemas de anillos fusionados, el heteroátomo o los heteroátomos pueden encontrarse presentes en únicamente uno de los anillos. Entre los ejemplos de grupos heteroarilo se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, benzotiazilo, benzoxazilo, quinazolinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, quinoxalinilo, piridinilo, pirrolilo, oxazolilo, indolilo, tiazilo y similares. Entre los ejemplos adicionales de anillos heteroarilo sustituidos y no sustituidos se incluyen:

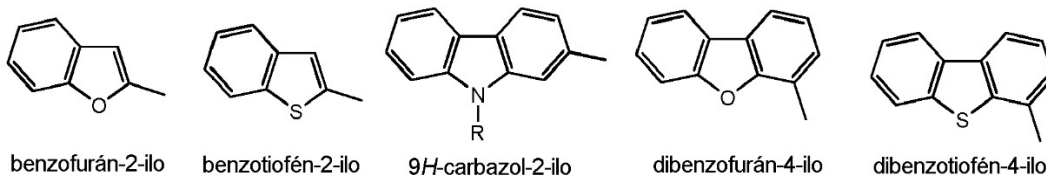


20



25





5 El término «alcoxi» utilizado en la presente memoria se refiere a un radical alquilo de cadena lineal o ramificada unido covalentemente a la molécula parental mediante un enlace --O--. Entre los ejemplos de grupos alcoxi se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, n-butoxi, sec-butoxi, t-butoxi y similares.

10 El término «heteroátomo» utilizado en la presente memoria se refiere a cualquier átomo que no sea C (carbono) o H (hidrógeno). Entre los ejemplos de heteroátomos se incluyen S (azufre), N (nitrógeno) y O (oxígeno).

15 La expresión «amino cíclico» utilizado en la presente memoria se refiere a aminas secundarias o terciarias en una fracción cíclica. Entre los ejemplos de grupos de amino cíclico se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, aziridinilo, piperidinilo, N-metilpiperidinilo y similares.

20 La expresión «imido cíclico» utilizada en la presente memoria se refiere a una imida en el radical del que los dos carbonos del carbonilo se encuentran conectados mediante una cadena de carbonos. Entre los ejemplos de grupos de imida cíclica se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, 1,8-naftalimida, pirrolidín-2,5-diona, 1H-pirrol-2,5-diona y similares.

El término «acilo» utilizado en la presente memoria se refiere a un radical -C(=O)R.

25 El término «ariloxi» utilizado en la presente memoria se refiere a un radical arilo unido covalentemente a la molécula parental mediante un enlace --O--.

El término «aciloxi» utilizado en la presente memoria se refiere a un radical -O-C(=O)R.

El término «carbamoilo» utilizado en la presente memoria se refiere a un radical -C(=O)NH<sub>2</sub>.

30 El término «carbonilo» utilizado en la presente memoria se refiere a un grupo funcional C=O.

El término «carboxi» utilizado en la presente memoria se refiere a un radical -COOR.

35 El término «éster» utilizado en la presente memoria se refiere a un grupo funcional RC(=O)OR'.

El término «amido» utilizado en la presente memoria se refiere a un radical -C(=O)NR'R''.

El término «amino» utilizado en la presente memoria se refiere a un radical -NR'R''.

40 El término «heteroamino» utilizado en la presente memoria se refiere a un radical -NR'R'', en el que R' y/o R'' comprenden un heteroátomo.

45 La expresión «amino heterocíclico» utilizada en la presente memoria se refiere a aminas secundarias o terciarias en una fracción cíclica en las que un grupo comprende además un heteroátomo.

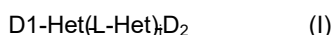
El término «cicloamido» utilizado en la presente memoria se refiere a un radical amido -C(=O)NR'R'' en el que R' y R'' se encuentran conectados mediante una cadena de carbonos.

50 Tal como se utiliza en la presente memoria, un grupo sustituido se deriva de la estructura parental no sustituida en la que se ha producido un intercambio de uno o más átomos de hidrógeno por otro átomo o grupo. En el caso de encontrarse sustituidos, el grupo o grupos sustituyentes son uno o más grupos seleccionados individual e independientemente de entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> (sustituido opcionalmente con una fracción seleccionada de entre el grupo que consiste en halo, alquilo, alcoxi, carboxilo, haloalquilo, CN, -SO<sub>2</sub>-alquilo, -CF<sub>3</sub> y -OCF<sub>3</sub>), cicloalquilo unido geminalmente, heteroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, heterocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> (por ejemplo tetrahidrofurilo) (opcionalmente sustituido con una fracción seleccionada de entre el grupo que consiste en halo, alquilo, alcoxi, carboxilo, CN, -SO<sub>2</sub>-alquilo, -CF<sub>3</sub> y -OCF<sub>3</sub>), arilo (sustituido opcionalmente con una fracción seleccionada de entre el grupo que consiste en halo, alquilo, arilalquilo, alcoxi, ariloxi, carboxilo, amino, imido, amido (carbamoilo), imido cíclico sustituido opcionalmente, amido cíclico, CN, -NH-C(=O)-alquilo, -CF<sub>3</sub>, -OCF<sub>3</sub> y arilo sustituido opcionalmente con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), arilalquilo (sustituido opcionalmente con una fracción seleccionada de entre el grupo que consiste en halo, alquilo, alcoxi, arilo, carboxilo, CN, -SO<sub>2</sub>-alquilo, -CF<sub>3</sub>, y -

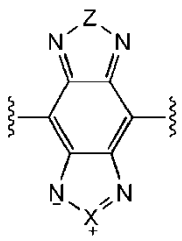
OCF<sub>3</sub>), heteroarilo (sustituido opcionalmente con una fracción seleccionada de entre el grupo que consiste en halo, alquilo, alcoxi, arilo, heteroarilo, aralquilo, carboxilo, CN, -SO<sub>2</sub>-alquilo, -CF<sub>3</sub> y -OCF<sub>3</sub>), halo (por ejemplo cloro, bromo, yodo y flúor), ciano, hidroxilo, imido cíclico sustituido opcionalmente, amino, imido, amido, -CF<sub>3</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (sustituido opcionalmente con halo, alquilo, alcoxi, arilo, carboxilo, CN, -SO<sub>2</sub>-alquilo, -CF<sub>3</sub> y -OCF<sub>3</sub>), ariloxi, aciloxi, sulfhidrilo (mercapto), haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ariltio, mono- y di-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>- amino, sales de amonio cuaternario, aminoalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxialquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-amino, aminoalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-tio, cianoamino, nitro, carbamilo, ceto (oxi), carbonilo, carboxi, acilo, glicolilo, glicilo, hidrazino, guanilo, sulfamilo, sulfonilo, sulfino, tiocarbonilo, tiocarboxi, sulfonamida, éster, C-amida, N-amida, N-carbamato, O-carbamato, urea y combinaciones de los mismos. En donde un sustituyente se describa como «sustituido opcionalmente», ese sustituyente puede encontrarse sustituido con los sustituyentes anteriormente indicados.

### Fórmula I

La invención proporciona un cromóforo de fórmula I:



en la que Het es:



en la que:

i es 0 o un número entero comprendido en el intervalo de 1 a 100;

X se selecciona de entre el grupo que consiste en -N(A<sub>0</sub>)-, -O-, -Se- y -Te-;

Z se selecciona de entre el grupo que consiste en -N(R<sub>a</sub>)-, -O-, -S-, -Se- y -Te-;

Ao se selecciona de entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo sustituido opcionalmente, alqueno sustituido opcionalmente, heteroalquilo sustituido opcionalmente, arilo sustituido opcionalmente, heteroarilo sustituido opcionalmente, amino sustituido opcionalmente, amido sustituido opcionalmente, amido cíclico sustituido opcionalmente, imido cíclico sustituido opcionalmente, alcoxi sustituido opcionalmente, acilo sustituido opcionalmente, carboxi sustituido opcionalmente, y carbonilo sustituido opcionalmente;

R<sub>a</sub> se selecciona de entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo sustituido opcionalmente, alcoxilquilo sustituido opcionalmente, alqueno sustituido opcionalmente, heteroalquilo sustituido opcionalmente, heteroalqueno sustituido opcionalmente, arilo sustituido opcionalmente, arilalquilo sustituido opcionalmente, heteroarilo sustituido opcionalmente, cicloalquilo sustituido opcionalmente, cicloalqueno sustituido opcionalmente, cicloheteroalquilo sustituido opcionalmente, cicloheteroalqueno sustituido opcionalmente, amino sustituido opcionalmente, amido sustituido opcionalmente, amido cíclico sustituido opcionalmente, imido cíclico sustituido opcionalmente, alcoxi sustituido opcionalmente, carboxi sustituido opcionalmente y carbonilo sustituido opcionalmente;

D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en hidrógeno, alcoxi sustituido opcionalmente, ariloxi sustituido opcionalmente, aciloxi sustituido opcionalmente, alcoxiarilo, amino sustituido opcionalmente, amido sustituido opcionalmente, amido cíclico sustituido opcionalmente, imido cíclico sustituido opcionalmente, -aril-NR'R", -aril-aril-NR'R" y -heteroaril-heteroaril-R'; en el que R' y R" se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en alquilo sustituido opcionalmente, alqueno sustituido opcionalmente, arilo sustituido opcionalmente, o uno o ambos de entre R' y R" forma un anillo heterocíclico fusionado con arilo al que se une N, con la condición de que D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> no sean ambos hidrógenos y D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> no sean tiofeno sustituido opcionalmente o furano sustituido opcionalmente y

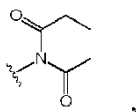
L se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en alquilo sustituido opcionalmente, arilo sustituido opcionalmente, heteroarilo sustituido opcionalmente, amino, amido, imido, alcoxi sustituido opcionalmente, acilo, carboxi, con la condición de que L no sea tiofeno sustituido opcionalmente o furano sustituido opcionalmente.

En algunas realizaciones, cada Ao de fórmula I se selecciona de entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1-8</sub> sustituido opcionalmente, alqueno C<sub>2-8</sub> sustituido opcionalmente y arilo C<sub>6-10</sub> sustituido opcionalmente.

En algunas realizaciones, cada R<sub>a</sub> de fórmula I se selecciona de entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1-8</sub> sustituido opcionalmente, arilo C<sub>6-10</sub> sustituido opcionalmente y heteroarilo C<sub>6-10</sub> sustituido opcionalmente. En algunas realizaciones, cada R<sub>a</sub> de fórmula I se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en

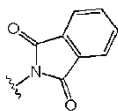


hidrógeno, alquilo C<sub>1-8</sub>, arilo C<sub>6-10</sub> y heteroarilo C<sub>6-10</sub>, en el que alquilo C<sub>1-8</sub>, arilo C<sub>6-10</sub> y heteroarilo C<sub>6-10</sub> puede sustituirse opcionalmente, cada uno, con cicloalquilo C<sub>3-10</sub> sustituido opcionalmente, alcoxi C<sub>1-8</sub> sustituido opcionalmente, halo, ciano, carboxilo, arilo C<sub>6-10</sub> sustituido opcionalmente y ariloxi C<sub>6-10</sub> sustituido opcionalmente,



5

o



10

Cada D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en hidrógeno, alcoxi sustituido opcionalmente, ariloxi sustituido opcionalmente, aciloxi sustituido opcionalmente, arilo sustituido opcionalmente, heteroarilo sustituido opcionalmente, amino sustituido opcionalmente, amido, amido cíclico e imido cíclico, -aril-NR'R'', -aril-aril-NR'R'' y -aril-aril-NR'R'' y heteroaril-heteroaril-R', en el que R' y R'' se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en alquilo sustituido opcionalmente, alqueno sustituido opcionalmente y arilo sustituido opcionalmente, o uno o ambos de entre R' y R'' forma un anillo heterocíclico fusionado con arilo al que se une N, con la condición de que D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> no sean ambos hidrógenos y D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> no sean tiofeno sustituido opcionalmente o furano sustituido opcionalmente.

15

20

En algunas realizaciones, el cromóforo está representado por la fórmula I, en la que D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> se seleccionan, cada uno independientemente, de entre el grupo que consiste en alcoxiarilo, -aril-NR'R'' y -aril-aril-NR'R''; en los que R' y R'' se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en alquilo y arilo sustituidos opcionalmente con alquilo, alcoxi o -C(=O)R, en el que R es arilo sustituido opcionalmente, o uno o ambos de entre R' y R'' forma un anillo heterocíclico fusionado con arilo al que se encuentra unido N.

25

En algunas realizaciones, cada D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> de fórmula I es, independientemente, arilo C<sub>6-10</sub> o arilo C<sub>6-10</sub> sustituido opcionalmente. El sustituyente o sustituyentes en el arilo C<sub>6-10</sub> puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en -NR'R'', -aril C<sub>6-10</sub>-NR'R'', alquilo C<sub>1-8</sub> y alcoxi C<sub>1-8</sub>; en los que R' y R'' se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en alquilo C<sub>1-8</sub>, alcoxi C<sub>1-8</sub>, arilo C<sub>6-10</sub>, aril C<sub>6-10</sub>-alquilo C<sub>1-8</sub>, aril C<sub>6-10</sub>-alcoxi C<sub>1-8</sub> y aril C<sub>6-10</sub>-C(=O)R, en el que R es alquilo C<sub>1-8</sub> sustituido opcionalmente, alcoxi C<sub>1-8</sub> sustituido opcionalmente o arilo C<sub>6-10</sub> sustituido opcionalmente, o uno o ambos de entre R' y R'' forman un anillo heterocíclico fusionado con arilo al que se encuentra unido N.

30

35

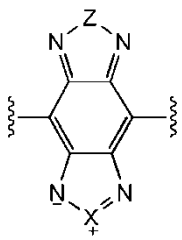
L de fórmula I se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en alquilo sustituido opcionalmente, arilo sustituido opcionalmente, heteroarilo sustituido opcionalmente, amino, amido, imido, alcoxi sustituido opcionalmente, acilo, carboxi, con la condición de que L no sea tiofeno sustituido opcionalmente o furano sustituido opcionalmente.

40

En algunas realizaciones, el cromóforo está representado por la fórmula I, en la que L se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en haloalquilo, alquilarilo, heteroarilo con sustitución de alquilo, arilalquilo, heteroamino, amino heterocíclico, cicloamido, cicloimido, ariloxi, aciloxi, alquilacilo, arilacilo, alquilcarboxi, arilcarboxi, fenilo sustituido opcionalmente y naftilo sustituido opcionalmente.

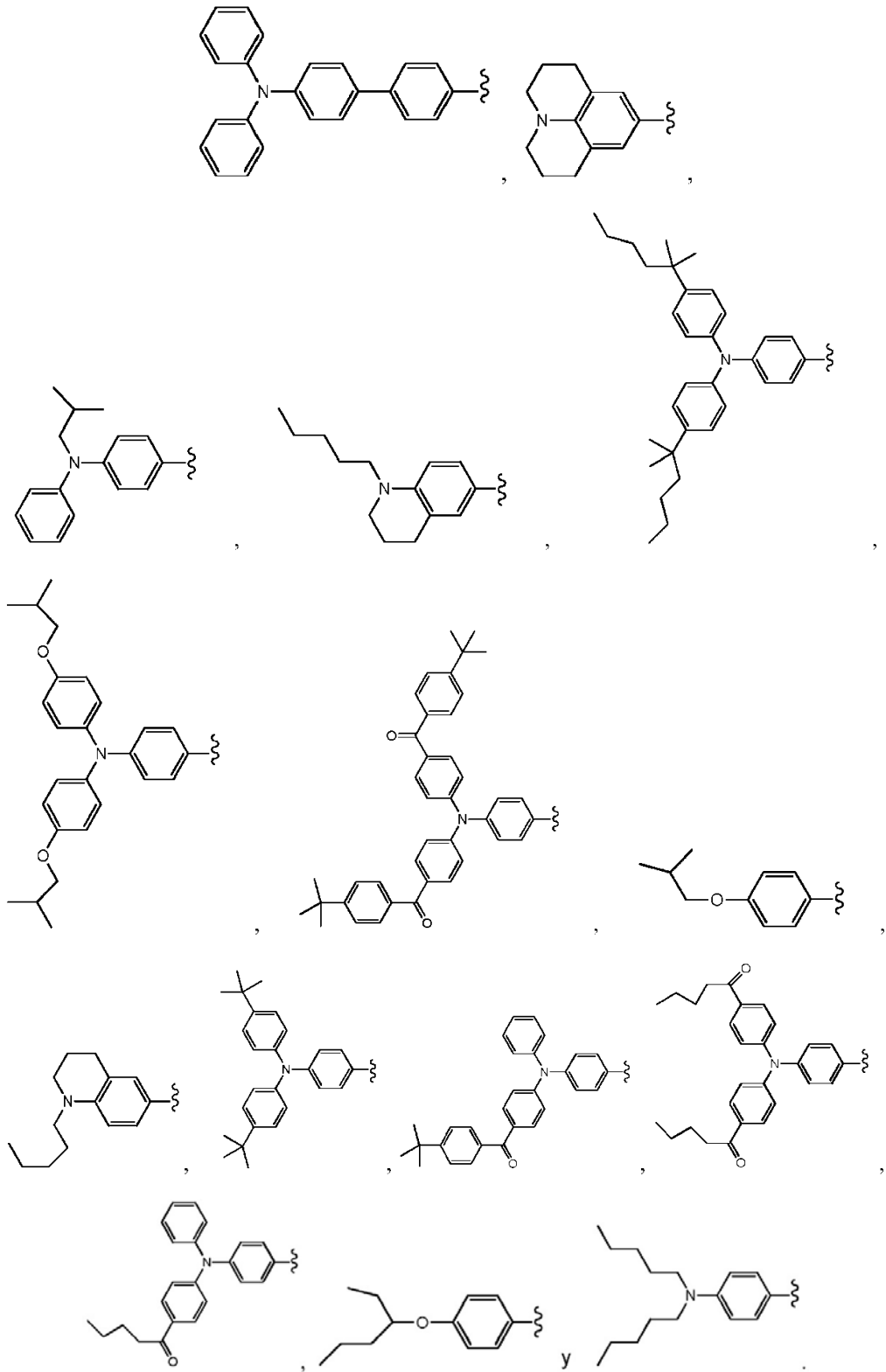
45

En algunas realizaciones del cromóforo representado por la fórmula I, en la que Het es



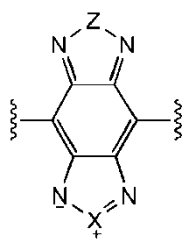
X se selecciona de entre el grupo que consiste en -N(A<sub>0</sub>)- y -Se-, Z se selecciona de entre el grupo que consiste en -N(R<sub>a</sub>)- y -S-, y D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en:

5



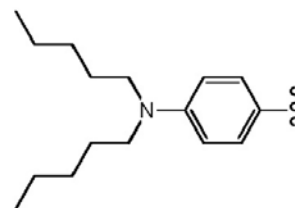
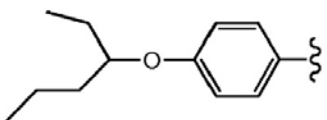
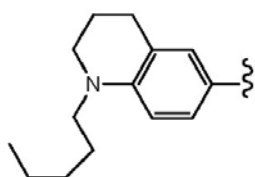
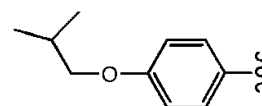
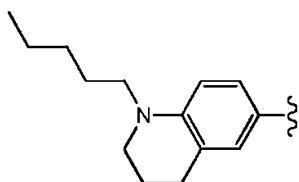
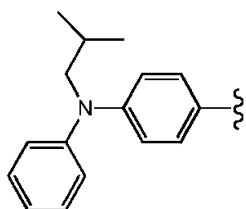
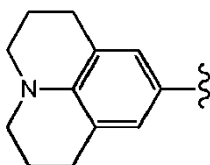
10

En algunas realizaciones del cromóforo representado por la fórmula I, en la que Het es:



X se selecciona de entre el grupo que consiste en -S- y -Se-, Z es -S- y D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en:

5



10

En la fórmula I, i es 0 o un número entero comprendido en el intervalo de 1 a 100. En algunas realizaciones, i es 0 o un número entero comprendido en el intervalo de 1 a 50, 1 a 30, 1 a 10, 1 a 5 o 1 a 3. En algunas realizaciones, i es 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10.

15

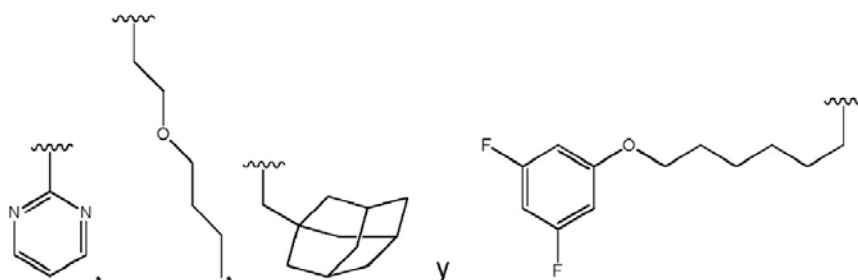
En algunas realizaciones, X en la fórmula I se selecciona de entre el grupo que consiste en -N(A<sub>0</sub>)- y -Se-.

En algunas realizaciones, Z en la fórmula I se selecciona de entre el grupo que consiste en -N(R<sub>a</sub>)-, -S- y -Se-.

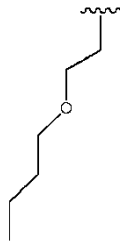
20

En algunas realizaciones, A<sub>0</sub> en la fórmula I se selecciona de entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1-10</sub> sustituido opcionalmente, arilo sustituido opcionalmente, heteroarilo sustituido opcionalmente y alcoxilquilo sustituido opcionalmente. En algunas realizaciones, A<sub>0</sub> se selecciona de entre el grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo,

25

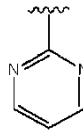


En algunas realizaciones, A<sub>0</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1-8</sub>. En algunas realizaciones A<sub>0</sub> es isobutilo. En algunas realizaciones A es terc-butilo. En algunas realizaciones A<sub>0</sub> es



En algunas realizaciones A<sub>o</sub> es:

5

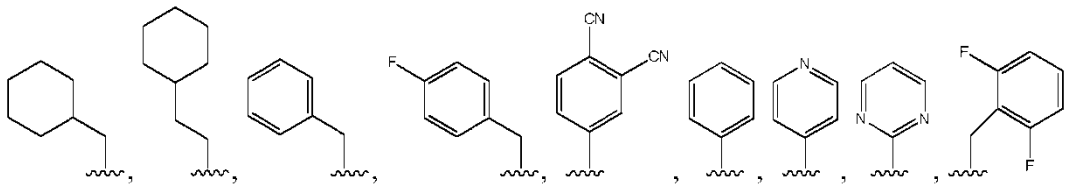
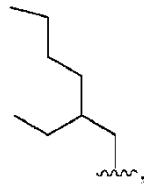


En algunas realizaciones, R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> o R<sub>c</sub>, en la fórmula I, fórmula IIa, fórmula IIb, fórmula IIIa y fórmula IIIB se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1-10</sub> sustituido opcionalmente, arilo sustituido opcionalmente, heteroarilo sustituido opcionalmente y alcoxilquilo sustituido opcionalmente. En algunas realizaciones, R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> o R<sub>b</sub> y R<sub>c</sub> o R<sub>a</sub> y R<sub>c</sub>, juntos forman un sistema de anillos policíclico sustituido opcionalmente.

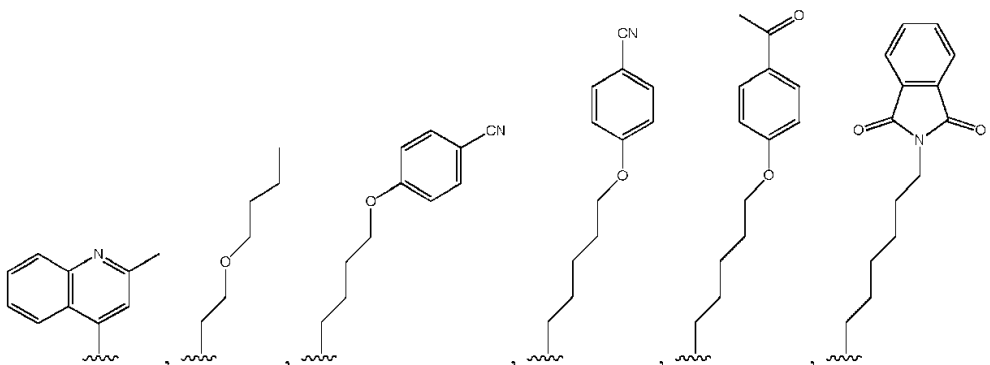
10

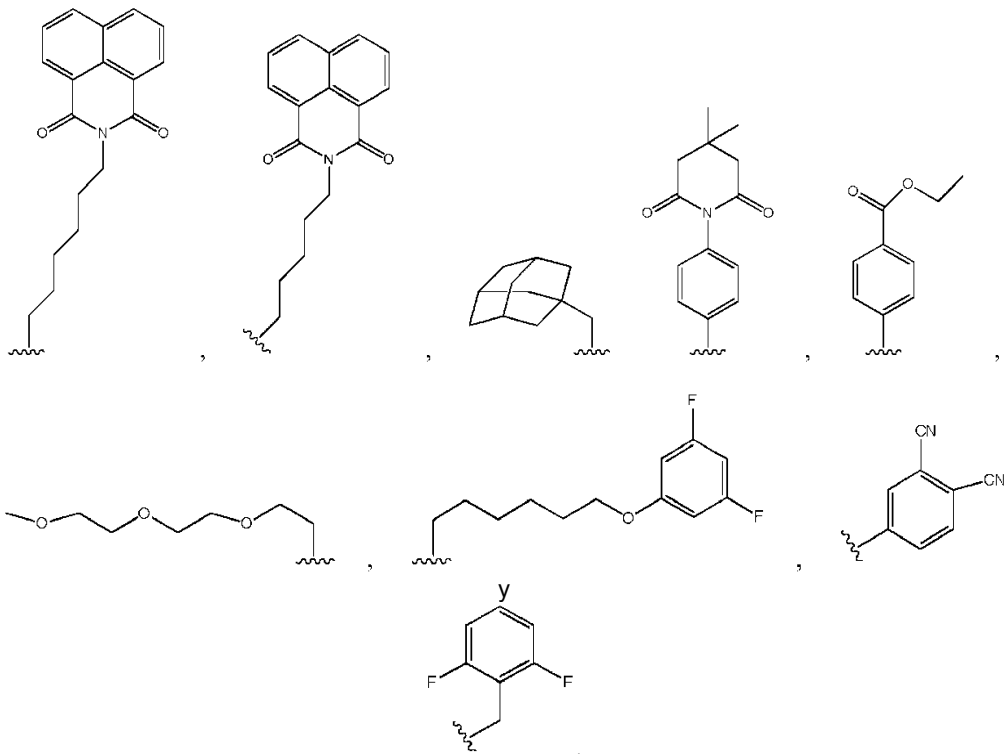
En algunas realizaciones, R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> o R<sub>c</sub>, en la fórmula I, fórmula IIa, fórmula IIb, fórmula IIIa y fórmula IIIB, se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo,

15



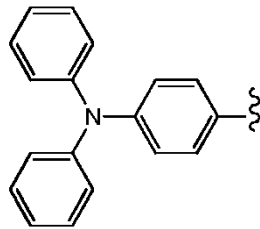
20



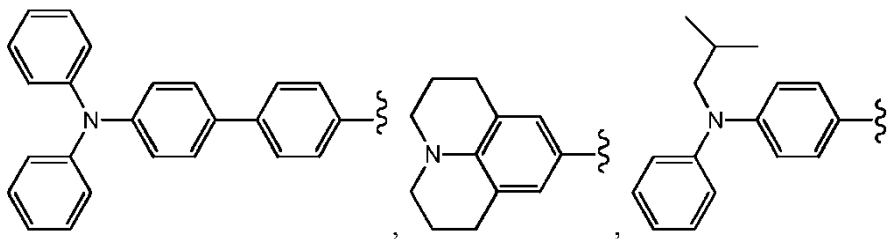


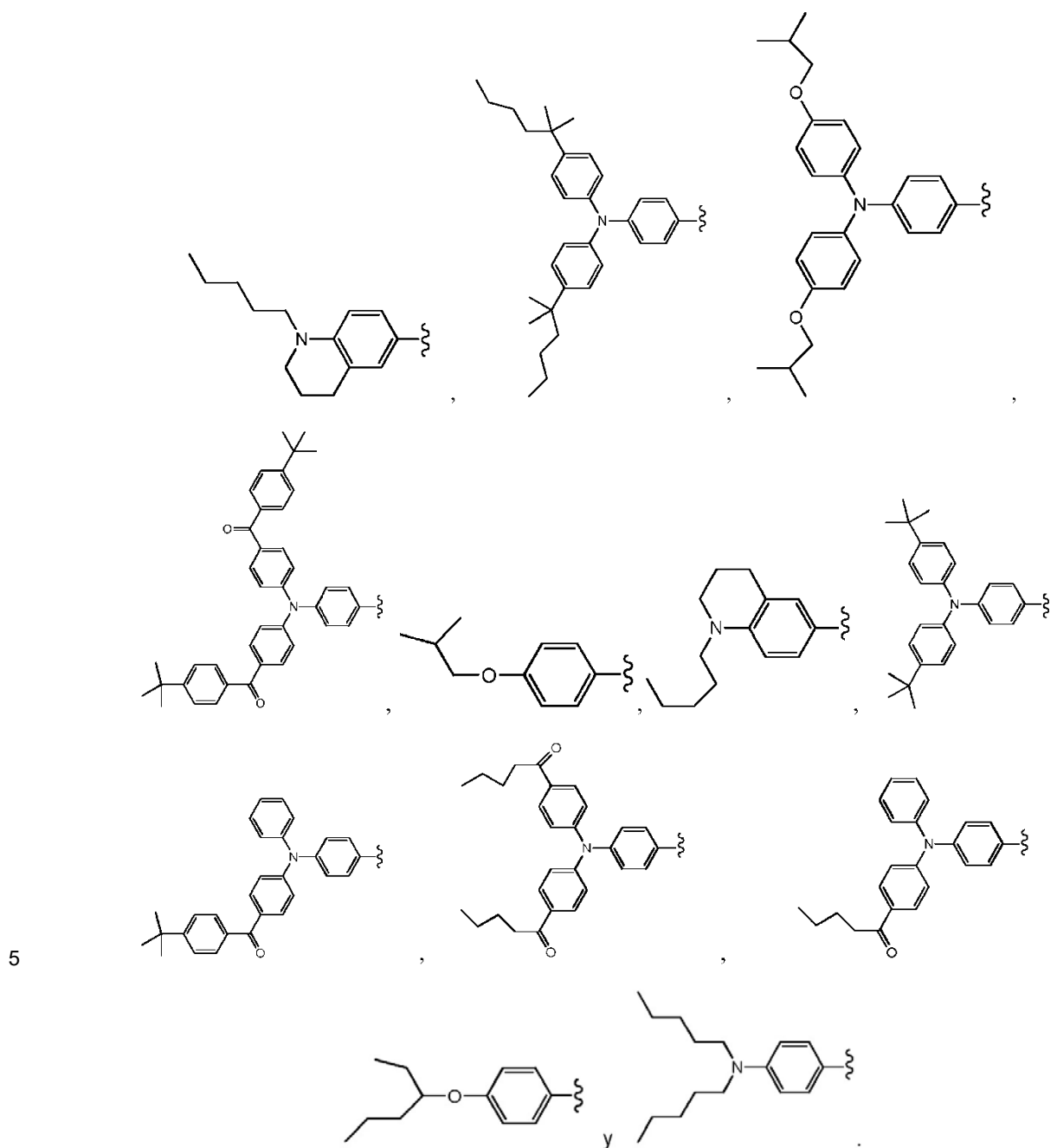
5

En algunas realizaciones, cada uno de D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en las estructuras siguientes:



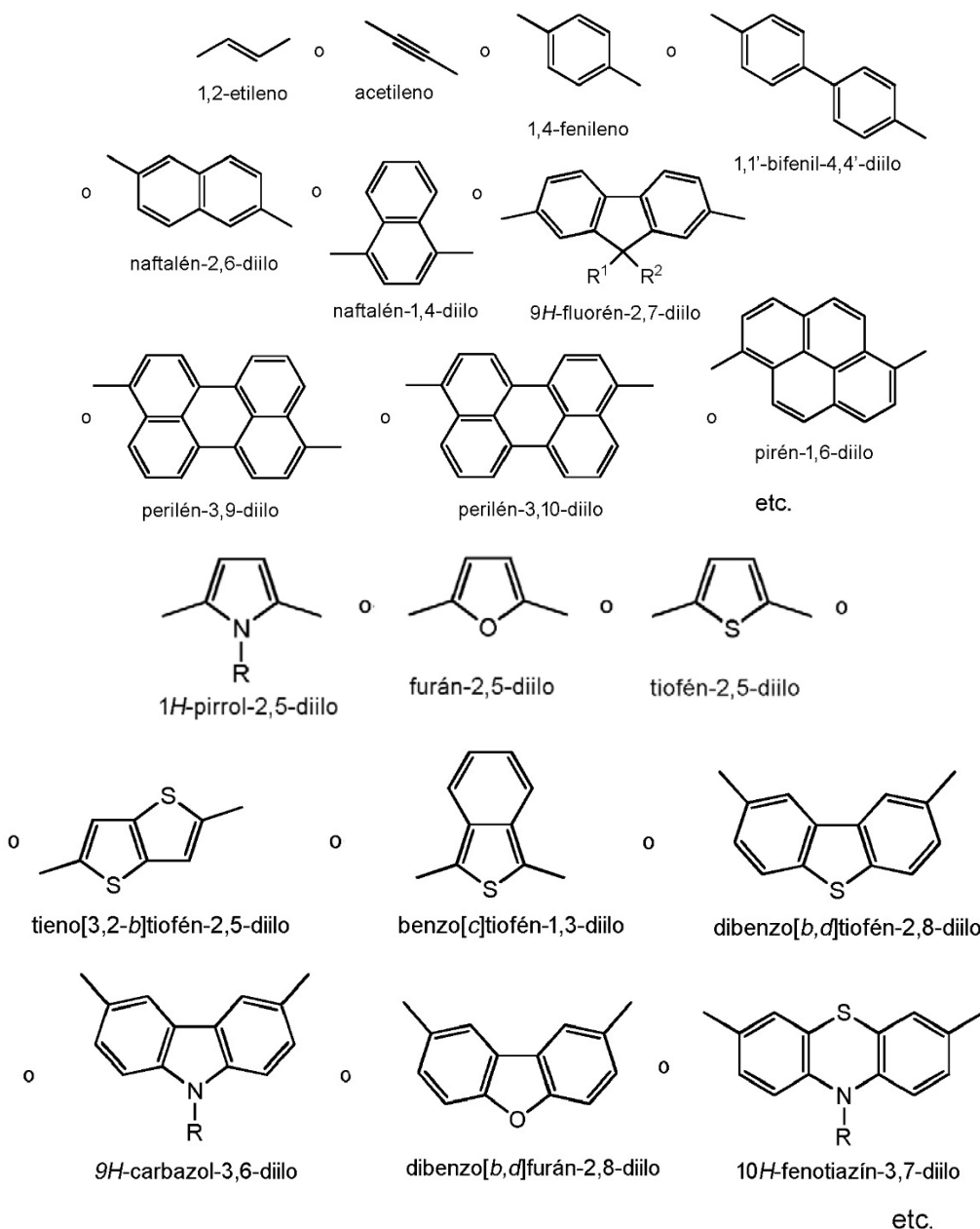
10





En algunas realizaciones, por lo menos una de las L en la fórmula I se selecciona de entre el grupo que consiste en: 1,2-etileno, acetileno, 1,4-fenileno, 1,1'-bifenil-4,4'-diilo, naftalén-2,6-diilo, naftalén-1,4-diilo, 9H-fluorén-2,7-diilo, perilén-3,9-diilo, perilén-3,10-diilo, o pirén-1,6-diilo, 1H-pirrol-2,5-diilo, furán-2,5-diilo, tiofén-2,5-diilo, tieno[3,2-b]tiofén-2,5-diilo, benzo[*c*]tiofén-1,3-diilo, dibenzo[*b,d*]tiofén-2,8-diilo, 9H-carbozol-3,6-diilo, 9H-carbozol-2,7-diilo, dibenzo[*b,d*]furán-2,8-diilo, 10H-fenotiazín-3,7-diilo y 10H-fenotiazín-2,8-diilo, en el que cada fracción se sustituye opcionalmente.

Con respecto a L en cualquiera de las fórmulas anteriormente indicadas, el conector de electrones representa un sistema de electrones conjugado, que puede ser neutro o actuar él mismo como donantes de electrones. En algunas realizaciones se proporcionan algunos ejemplos posteriormente que pueden contener o no sustituyentes unidos adicionales.



Medio luminiscente de conversión de longitudes de onda

Los cromóforos dados a conocer en la presente memoria resultan útiles y pueden resultar adecuados para proporcionar una película fluorescente para la utilización en la mejora de la eficiencia de la conversión de longitudes de onda largas y que proporcionan una elevada eficiencia cuántica de fluorescencia. Los cromóforos pueden proporcionar un medio luminiscente de conversión de longitudes de onda que proporciona excelentes efectos de conversión de la luz. El medio luminiscente de conversión de longitudes de onda recibe como entrada por lo menos un fotón que presenta una primera longitud de onda y proporciona como salida por lo menos un fotón que presenta una segunda longitud de onda que es más larga (más elevada) que la primera longitud de onda.

El medio luminiscente de conversión de longitudes de onda comprende una matriz de polímero ópticamente transparente y por lo menos un pigmento luminiscente orgánico que comprende un cromóforo dado a conocer en la presente memoria. En algunas realizaciones, la matriz de polímero está formada de una sustancia seleccionada de entre el grupo que consiste en tereftalato de polietileno, metacrilato de polimetilo, butiral de polivinilo, vinilacetato de etileno, tetrafluoroetileno de etileno, poliimida, policarbonato amorfo, poliestireno, sol-gel de siloxano, poliuretano, poliacrilato y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, el pigmento luminiscente se encuentra presente en la matriz de polímero en una cantidad comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 0,01% en peso y aproximadamente 3% en peso, de entre

aproximadamente 0,03% en peso y aproximadamente 2% en peso, de entre aproximadamente 0,05% en peso y aproximadamente 1% en peso, de entre aproximadamente 0,1% en peso y aproximadamente 0,9% en peso o de entre aproximadamente 0,2% en peso y aproximadamente 0,7% en peso. En una realización del medio, el pigmento luminiscente se encuentra presente en la matriz de polímero en una cantidad de aproximadamente 0,5% en peso.

En algunas realizaciones, el índice de refracción del material de matriz de polímero se encuentra comprendido en el intervalo de entre aproximadamente 1,4 y aproximadamente 1,7, de entre aproximadamente 1,45 y aproximadamente 1,65 o de entre aproximadamente 1,45 y aproximadamente 1,55. En algunas realizaciones, el índice de refracción del material de matriz de polímero es de aproximadamente 1,5.

En algunas realizaciones, se fabrica un medio luminiscente de conversión de longitudes de onda en una estructura de película delgada mediante (i) la preparación de una solución de polímero con polvos de polímero disueltos en un solvente tal como tetracloroetileno (TCE), ciclopentanona, dioxano, etc., en una proporción predeterminada, (ii) la preparación de un pigmento luminiscente que contiene una mezcla de polímero mediante la mezcla de la solución de polímero con el pigmento luminiscente en una proporción de pesos predeterminada con el fin de obtener una solución de polímero que contiene pigmento, (iii) la formación de una película de pigmento/polímero mediante el moldeo directamente de la solución de polímero que contiene pigmento sobre un sustrato de vidrio, tratando por calor seguidamente el sustrato de temperatura ambiente hasta 100°C en 2 horas, eliminando por completo el solvente remanente mediante el calentamiento al vacío adicional a 130°C durante la noche, e (iv) despegando la película delgada de pigmento/polímero bajo el agua y secando después la película de polímero separada antes de la utilización, (v) el grosor de la película puede controlarse mediante la modificación de la concentración de la solución de pigmento/polímero y la velocidad de la evaporación.

El grosor de la película delgada luminiscente puede variar en un amplio abanico. En algunas realizaciones, el grosor de la película delgada luminiscente es de entre aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$  y aproximadamente 1 mm, de entre aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$  y aproximadamente 1 mm o de entre aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  y aproximadamente 0,8 mm. En algunas realizaciones, el grosor de la película delgada luminiscente es de entre aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  y aproximadamente 0,5 mm.

Los medios de conversión de longitudes de onda resultan útiles en diversas aplicaciones, tales como los sistemas ópticos de recolección de luz, los colectores solares basados en la fluorescencia, las pantallas activadas por fluorescencia y la espectroscopía de moléculas individuales, entre otros. La utilización del medio luminiscente de 'down-shifting' de longitudes de onda orgánico tal como se da a conocer en la presente memoria incrementa significativamente la eficiencia de conversión fotoeléctrica de los dispositivos fotovoltaicos o celdas solares en más de 0,5% al aplicarlo directamente en la superficie de incidencia de la luz del dispositivo o encapsulado directamente en el dispositivo durante la fabricación.

#### Módulo fotovoltaico y método

Otro aspecto de la invención proporciona un módulo fotovoltaico para la conversión de la energía de la luz solar en electricidad, el módulo fotovoltaico comprende por lo menos un dispositivo fotovoltaico o celda solar y un medio luminiscente de conversión de longitudes de onda tal como se indica en la presente memoria. El dispositivo o dispositivos fotovoltaicos o la celda o celdas solares se encuentran adaptadas para la conversión de la energía de la luz solar incidente en electricidad. El medio luminiscente de conversión de longitudes de onda se sitúa de manera que la luz incidente pasa a través del medio luminiscente de conversión de longitudes de onda hasta alcanzar el dispositivo fotovoltaico o celda solar. El módulo fotovoltaico utiliza el medio luminiscente de conversión de longitudes de onda para potenciar la eficiencia de conversión fotoeléctrica del dispositivo fotovoltaico.

Muchos de dichos dispositivos fotovoltaicos o celdas solares utilizan materiales en la cara de incidencia de la luz del dispositivo que absorben determinadas longitudes de onda del espectro solar, típicamente las longitudes de onda más cortas de ultravioleta (UV) en lugar de permitir que la luz pase a través del material fotoconductor del dispositivo. Dicha absorción de la UV reduce eficazmente la eficiencia del dispositivo. La utilización de un medio de 'downshifting' en dichos dispositivos fotovoltaicos y celdas solares, al aplicarlo a la cara de incidencia de la luz del dispositivo provoca que la luz de longitud de onda más corta resulte excitada y reemitida del medio a una longitud de onda más larga (más elevada), que seguidamente puede ser utilizada por el dispositivo fotovoltaico o celda solar, potenciando eficazmente la eficiencia de conversión fotoeléctrica al permitir la conversión de un espectro más amplio de la energía solar en electricidad.

Otro aspecto de la exposición es un método para mejorar el rendimiento de un dispositivo fotovoltaico o celda solar que comprende aplicar un medio luminiscente de conversión de longitudes de onda directamente en la cara de incidencia de la luz de la celda solar o dispositivo fotovoltaico.

Todavía otro aspecto de la exposición proporciona un método para mejorar el rendimiento de un dispositivo fotovoltaico o celda solar, que comprende incorporar un medio luminiscente de conversión de longitudes de onda directamente en el dispositivo fotovoltaico o celda solar durante su fabricación de manera que el medio luminiscente



es encapsulado entre el dispositivo fotovoltaico o la celda solar y un sustrato de cubierta sobre la cara de incidencia de la luz.

5 En algunas realizaciones, la película luminiscente se une directamente a la superficie de incidencia de la luz de una celda solar. Un dispositivo fotovoltaico o celda solar en el que un medio luminiscente de película delgada de conversión de longitudes de onda se une directamente a la superficie de incidencia de la luz del dispositivo. Se aplica un líquido o adhesivo óptico de índice de refracción igual entre la película luminiscente y la superficie de incidencia de la luz de la celda solar con el fin de garantizar una mejor eficiencia de extracción óptica de la luz.

10 En algunas realizaciones, se aplica un líquido o adhesivo óptico de igual índice de refracción entre la película luminiscente y el sustrato frontal de la celda solar para garantizar una mejor eficiencia de extracción óptica de la luz.

15 En algunas realizaciones, la película luminiscente se aplica directamente como capa de encapsulado durante la fabricación de la celda solar. La película luminiscente se encapsula entre el módulo de la celda solar y su sustrato de cubierta frontal. Un dispositivo fotovoltaico o celda solar en el que un medio luminiscente de película delgada de conversión de longitudes de onda puede fabricarse directamente en el módulo como capa de encapsulado entre la superficie ópticamente transparente de incidencia de la luz del módulo y el dispositivo fotovoltaico o celda solar.

20 En algunas realizaciones, la celda solar es una celda solar de CdS/CdTe. En otra realización, la celda solar es una celda solar de CIGS. En una realización, la celda solar se selecciona de entre el grupo que consiste en una celda solar de silicio amorfo, una celda solar de silicio microcristalino o una celda solar de silicio cristalino.

25 En algunas realizaciones, la eficiencia de la celda solar se mide con y sin el medio luminiscente de 'down-shifting' orgánico de película delgada bajo una irradiación solar (AM 1.5G) mediante la utilización de un sistema simulador solar de Newport. El incremento de la eficiencia de la celda solar con el medio luminiscente se determina mediante la ecuación a continuación:

$$\text{Incremento de eficiencia} = (\eta_{\text{celda+pel.luminiscente}} - \eta_{\text{celda}}) / \eta_{\text{celda}} * 100\%$$

30 En algunas realizaciones, se modifica una celda solar de silicio cristalino con un medio luminiscente de conversión de longitudes de onda según el método dado a conocer en la presente memoria y se determina que el incremento de la eficiencia es superior a aproximadamente 0,2%. En una realización, el incremento de la eficiencia se determina que es superior a aproximadamente 0,4%. En una realización, el incremento de la eficiencia se determina que es superior a aproximadamente 0,5%. En una realización, el incremento de la eficiencia se determina que es superior a aproximadamente 0,8%. En una realización, el incremento de la eficiencia se determina que es superior a aproximadamente 1,0%.

40 En algunas realizaciones, una celda solar de CdS/CdTe con una eficiencia  $\eta_{\text{celda}}$  de 11,3%, que es similar al nivel de eficiencia alcanzado en la mayoría de celdas de CdS/CdTe disponibles comercialmente, se modifica con un medio luminiscente de conversión de longitudes de onda según el método dado a conocer en la presente memoria y el incremento de la eficiencia se determina que es superior a aproximadamente 2%.

45 En algunas realizaciones, una celda solar CIGS con una eficiencia  $\eta_{\text{celda}}$  de 14,0%, que es ligeramente superior al nivel de eficiencia alcanzado en la mayoría de celdas CIGS disponibles comercialmente, se modifica con un medio luminiscente de conversión de longitudes de onda según el método dado a conocer en la presente memoria y el incremento de la eficiencia se determina que es superior a aproximadamente 6%.

50 En algunas realizaciones, un dispositivo fotovoltaico o celda solar comprende por lo menos un dispositivo seleccionado de entre el grupo que consiste en una celda solar de sulfuro de cadmio/teluro de cadmio, una celda solar de diselenuro de cobre, indio y galio, una celda solar de silicio amorfo, una celda solar de silicio microcristalino o una celda solar de silicio cristalino.

55 Para los fines de resumir aspectos de la invención y las ventajas alcanzadas respecto a la técnica relacionada, en la presente memoria se describen determinados objetivos y ventajas de la invención. Evidentemente debe entenderse que no necesariamente puede alcanzarse la totalidad de dichos objetivos y ventajas según cualquier realización particular de la invención. De esta manera, por ejemplo, el experto en la materia reconocerá que la invención puede realizarse o llevarse a cabo de una manera que alcance u optimice una ventaja o grupo de ventajas tal como se enseña en la presente memoria sin alcanzar necesariamente otros objetivos o ventajas tal como se enseña o sugiere en la presente memoria.

60 Resultarán evidentes aspectos, características y ventajas adicionales de la presente invención a partir de los ejemplos, a continuación. Los compuestos ejemplares nº 3-6, 10, 13-15, 39-53, 55-56, 59-63, 65, 67, 69, 70, 72-74, 76-77, 83-84, 86-88, 91-91 y 95-98 están de acuerdo con la invención.

65

## Ejemplos

5 Las realizaciones se explican con respecto a determinadas realizaciones que no pretenden ser limitativas de la presente invención. En la presente exposición, los grupos sustituyentes listados incluyen tanto grupos sustituidos y no sustituidos adicionales, a menos que se indique lo contrario. Además, en la presente exposición en donde no se especifican condiciones y/o estructuras, el experto en la materia puede proporcionar fácilmente dichas condiciones y/o estructuras, en vista de la presente exposición, como experimentación rutinaria guiada por la presente exposición.

10 Para cada compuesto ejemplar, se midió la longitud de onda de absorción máxima y de emisión de fluorescencia en una solución y/o en una película de polímero. Por ejemplo, en una solución de diclorometano del compuesto cromóforo 1 obtenido, (4,4'-(6,7-dietil-2-isobutil-2H-[1,2,3]triazolo[4,5-g]quinoxalín-4,9-diil)bis(N,N-difenilnilina)), la absorción máxima del cromóforo era de 484 nm y la absorción de fluorescencia máxima se producía a 616 nm con la iluminación con luz de 484 nm. En una película de PMMA (metacrilato de polimetilo) (con 0,3% en peso de cromóforo) que comprendía el cromóforo Compuesto 1, la absorción máxima de la película era de 481 nm y la emisión de fluorescencia máxima se producía a 593 nm con iluminación con luz de 481 nm. Las diferencias de longitud de onda entre el máximo de absorción y la fluorescencia máxima es una propiedad mejorada que resulta útil para nuevos sistemas ópticos de recolección de luz y colectores solares basados en fluorescencia.

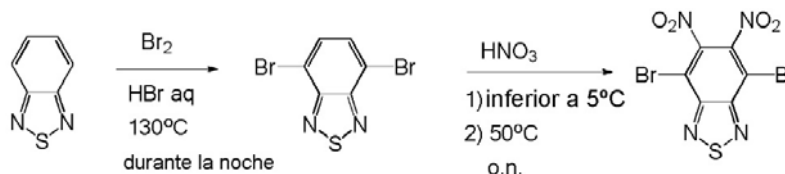
### 20 Síntesis de ejemplo y datos espectrales

#### Procedimiento general para la preparación de tosilatos

25 Se agitaron cantidades equimolares de cloruro de p-toluenosulfónico, alcoholes correspondientes y 1,2 equivalentes de trietilamina en diclorometano durante la noche a temperatura ambiente. El tratamiento con agua, secado con MgSO<sub>4</sub> anhidro y concentración proporcionaron alcoholes tosilados de 95% a 98% de pureza que se utilizaron sin purificación en la síntesis de los compuestos indicados a continuación.

#### Intermediario A

30 Se sintetizó el intermediario A según el esquema de reacción siguiente:

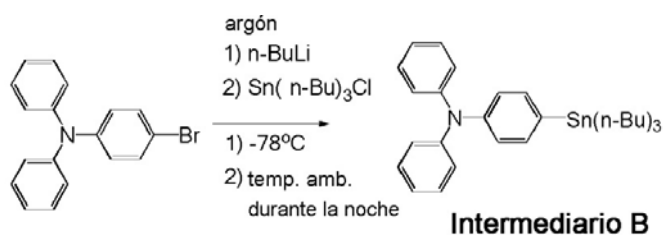


#### Intermediario A

35 Se hizo reaccionar benzotriazol (25 g, 184 mmoles) durante la noche con 20,8 ml de bromo (2,2 eq.) en 400 ml de HBr al 48% (en agua) a 125°C-130°C. Tras enfriar la mezcla de reacción (suspensión pesada de sólido rojizo-marrón) se vertió en 1 litro de hielo triturado y se dejó bajo agitación durante 30 minutos. La filtración, lavado con agua seguido del lavado con solución de sulfito sódico y agua proporcionó 4,7-dibromobenzotriazol en forma de agujas de color ladrillo (50,1 g, 92% tras el secado en un horno de vacío). Se utilizó este material para la nitratación con ácido nítrico fumante en ácido trifluorometanosulfónico (TFMSA) de la manera siguiente: se añadió gota a gota ácido nítrico (10,0 ml) a TFMSA (150 g) enfriado a una temperatura inferior a 5°C con agitación intensiva (se formó un sólido blanco). Se añadió en partes 4,7-dibromobenzotriazol (como sólido) a la mezcla de reacción anteriormente indicada y, tras tornarse homogénea, se introdujo el matraz en un baño de aceite y se dejó bajo agitación a 50°C durante 16 a 24 horas. Se realizó un seguimiento de la reacción mediante RMN <sup>13</sup>C (110,4, 145,0 y 151,4 ppm). El vertido de la solución en 500 ml de agua/hielo proporcionó el intermediario A (4,7-dibromo-5,6-dinitrobenzotriazol) en forma de sólido amarillento que se lavó exhaustivamente con agua y se secó en un horno de vacío (30,6 g, 94%).

#### Intermediario B

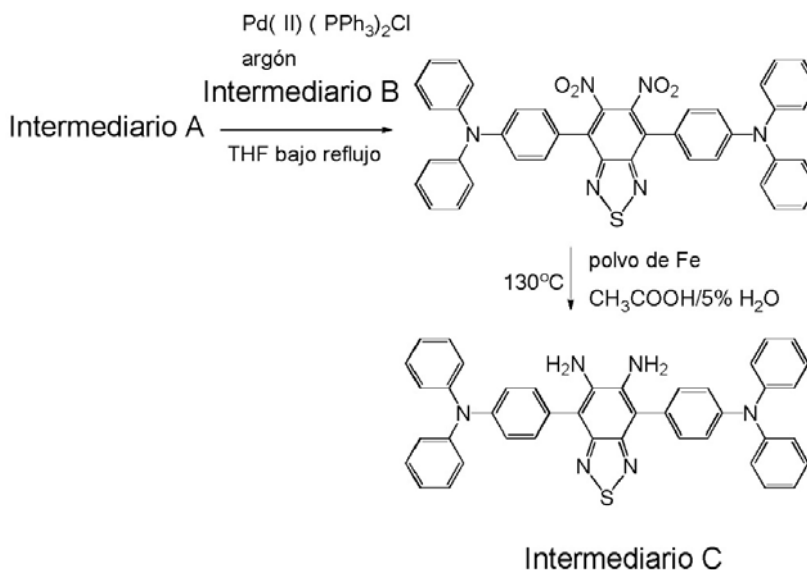
50 Se sintetizó el intermediario B según el esquema de reacción siguiente:



5 Se introdujo 4-bromotrifetilamina (65,0 g, 200 mmoles) en un matraz RB de tres cuellos seco de 500 ml dotado de una barra de agitación magnética, termómetro de baja temperatura y entrada de argón. Se transfirió tetrahidrofurano al matraz de reacción utilizando una cánula (200 ml) y se enfrió en un baño de hielo seco y acetona a  $-78^{\circ}\text{C}$  y se añadió gota a gota n-BuLi 91,6 M en hexano 8130 ml durante un periodo de 30 minutos. Se dejó la mezcla de reacción bajo agitación a la misma temperatura durante 30 minutos, momento en el que se añadió gota a gota cloruro de tributilestaño (65,0 ml) durante 30 minutos. La reacción se dejó bajo agitación durante la noche y después se dejó que la reacción se calentase hasta la temperatura ambiente. La solución se vertió en agua helada (aproximadamente 500 ml) y se extrajo utilizando éter dietílico (2x250 ml). La capa orgánica se secó con  $\text{MgSO}_4$  y se eliminó el solvente mediante evaporación, proporcionando 106,5 g de intermediario B en forma de aceite amarillento, según la RMN  $^1\text{H}$  puro aproximadamente al 95%.

### 15 Intermediario C

Se sintetizó el intermediario C según el esquema de reacción siguiente:



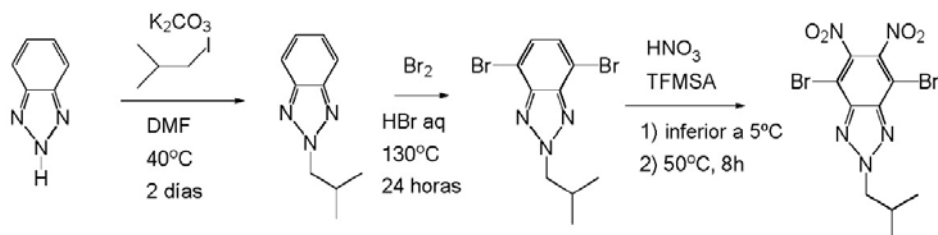
20 Etapa 1: una mezcla de intermediario A (3,84 g, 10 mmoles), intermediario B (10,7 g, 20 mmoles) y cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II) (1,40 g, 2,0 mmoles) en tetrahidrofurano se agitó y se calentó bajo argón a  $70^{\circ}\text{C}$  durante 5 horas. Se eliminó el solvente y se añadió MeOH (100 ml) al residuo. Se separó el sólido violeta mediante filtración, se lavó con MeOH y se secó, proporcionando 4,4'-(5,6-dinitrobenzo[c][1,2,5]tiadiazol-4,7-diil)bis(N,N-difenilaminilina) (7,0 g) en forma de sólido violeta.

25 Etapa 2: una mezcla de la 4,4'-(5,6-dinitrobenzo[c][1,2,5]tiadiazol-4,7-diil)bis(N,N-difenilaminilina) en bruto anteriormente indicada (calculada para 10 mmoles) y polvo de hierro (5,6 g, 100 mmoles) se calentó en ácido acético glacial (100 ml) con 5% de agua (para evitar la formación del producto secundario imidazol) a  $110^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas. La solución se vertió en hielo-agua (200 ml) y el sólido resultante se separó mediante filtración, se lavó con agua y se secó. Tras filtrar a través de 2 capas de gel de sílice (para eliminar las partículas de hierro) utilizando DCM de etilo/hexano (3:2) y la concentración, se recolectó el intermediario C (4,7-bis(4-(difenilamino)fenil)benzo[c][1,2,5]tiadiazol-5,6-diamina) en forma de un sólido marrón pálido (4,50 g, 68% tras 2 etapas). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,44 (d,  $J = 8,6$  Hz, 4H), 7,16-7,30 (m, 20H), 7,44 (t,  $J = 6,3$  Hz, 4H).

35

Intermediario D

Se sintetizó el intermediario D según el esquema de reacción siguiente:

**Intermediario D**

5

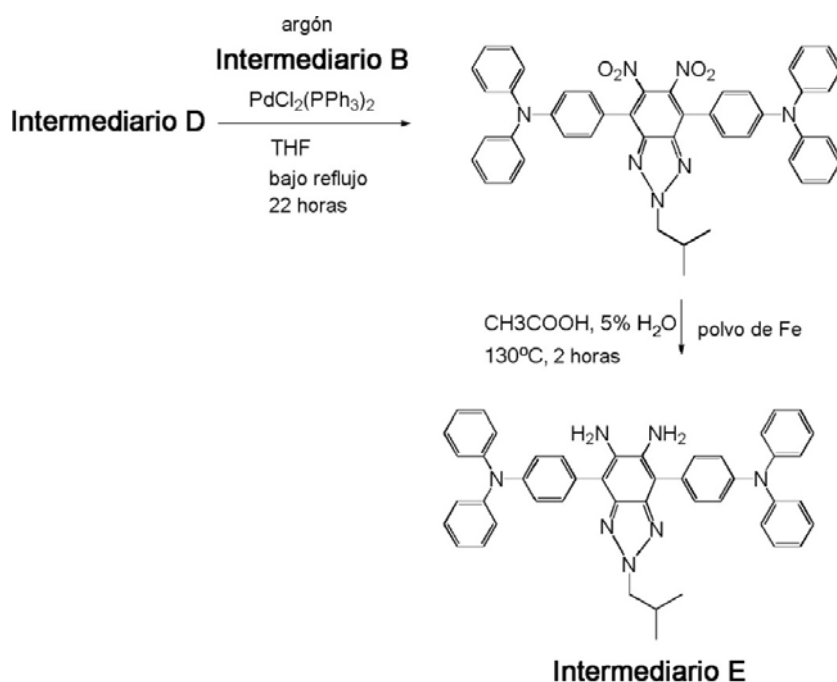
Etapa 1: una mezcla de benzotriazol (11,91 g, 100 mmoles), 1-yodo-2-metilpropano (13,8 ml, 120 mmoles), carbonato de potasio (41,46 g, 300 mmoles) y dimetilformamida (200 ml) se agitó y se calentó bajo argón a 40°C durante 2 días. La mezcla de reacción se vertió en agua/hielo (1 l) y se extrajo con tolueno/hexanos (2:1, 2x500 ml). El extracto se lavó con HCl 1 N (2x200 ml) seguido de solución hipersalina (100 ml). A continuación se secó el extracto sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro y se eliminó el solvente bajo presión reducida. El residuo se trituró con hexano (200 ml) y se reservó a temperatura ambiente durante 2 horas. Se separó el precipitado y se descartó y la solución se filtró a través de una capa de gel de sílice (200 g). Se lavó el gel de sílice con hexano/diclorometano/acetato de etilo (37:50:3, 2 l). El filtrado y los líquidos de lavado se agruparon y el solvente se eliminó bajo presión reducida, rindiendo 2-isobutil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (8,81 g, rendimiento de 50%) en forma de un producto aceitoso. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7,86 (m, 2H, benzotriazol), 7,37 (m, 2H, benzotriazol), 4,53 (d, J = 7,3 Hz, 2H, *i*-Bu), 2,52 (m, 1H, *i*-Bu), 0,97 (d, J = 7,0 Hz, 6H, *i*-Bu).

Etapa 2: se calentó una mezcla de 2-isobutil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (8,80 g, 50 mmoles), bromo (7,7 ml, 150 mmoles) y HBr al 48% (50 ml) a 130°C durante 24 horas bajo un condensador de reflujo conectado a una trampa de HBr. La mezcla de reacción se vertió en hielo/agua (200 ml), se trató con NaOH 5 N (100 ml) y se extrajo con diclorometano (2x200 ml). El extracto se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se eliminó el solvente bajo presión reducida. Se filtró una solución del residuo en hexano/diclorometano (1:1, 200 ml) a través de una capa de gel de sílice y se concentró, rindiendo 4,7-dibromo-2-isobutil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (11,14 g, rendimiento de 63%) en forma de un aceite que solidificó lentamente tras almacenarlo a temperatura ambiente. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7,44 (s, 2H, benzotriazol), 4,58 (d, J = 7,3 Hz, 2H, *i*-Bu), 2,58 (m, 1H, *i*-Bu), 0,98 (d, J = 6,6 Hz, 6H, *i*-Bu).

Etapa 3: se añadió 4,7-dibromo-2-isobutil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (17,8 g, 53 mmoles) a una temperatura de entre 0°C y 5°C a HNO<sub>3</sub> fumante premezclado (7,0 ml) y TFMSA (110 g) en partes y después de aproximadamente 10 minutos, la mezcla de reacción se introdujo en un baño de aceite y se calentó a 55°C durante 8 horas. A continuación la solución se enfrió mediante vertido en 500 ml de hielo/agua. El sólido obtenido se lavó exhaustivamente con agua, seguido de MeOH, y se secó en un horno de vacío, rindiendo el intermediario D (4,7-dibromo-2-isobutil-5,6-dinitro-2H-benzo[d][1,2,3]triazol) en forma de sólido amarillento (20,4 g, 91%). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 4,66 (d, J = 7,2 Hz, 2H, *i*-Bu), 2,60 (m, 1H, *i*-Bu), 1,01 (d, J = 7,0 Hz, 6H, *i*-Bu).

35 Intermediario E

Se sintetizó el intermediario E según el esquema de reacción siguiente:

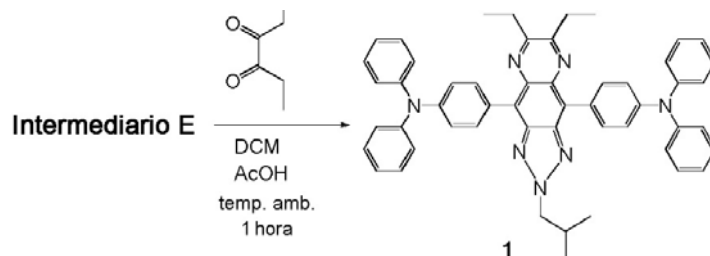


Etapa 1: en un matraz de reacción de tres cuellos dotado de entrada de argón y barra de agitación magnética se introdujo THF (100 ml), intermediario B (31,1 g, 30 mmoles) y se burbujeó argón a través durante aproximadamente 10 minutos antes de añadir cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II) (10% molar respecto al intermediario B, 1,80 g, 2,5 mmoles). La reacción se agitó bajo argón durante 10 minutos antes de añadir intermediario D (10,6 g, 25 mmoles) en una porción. La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 22 horas. Se realizó un seguimiento de la reacción mediante CL-EM y CCF. La reacción se enfrió y se añadió MeOH (200 ml) bajo agitación. Se formó un sólido de color naranja oscuro que se separó mediante filtración, se lavó con MeOH y se secó, proporcionando 4,4'-(2-isobutil-5,6-dinitro-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4,7-diil)bis(N,N-difenilamino) (11,5 g, 62%, pureza según CL-EM de 86%)

Etapa 2: se calentó una mezcla de 4,4'-(2-isobutil-5,6-dinitro-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4,7-diil)bis(N,N-difenilamino) (6,0 g, 8,0 mmoles) y polvo de hierro (4,5 g, 80 mmoles) y se agitó en ácido acético glacial (100 ml) a 130°C durante 2 horas. Se realizó un seguimiento de la reacción mediante CL-EM y CCF. La reacción se enfrió y se vertió en agua, rindiendo sólido amarillo que se separó mediante filtración, se lavó con agua y se secó, proporcionando el intermediario E (4,7-bis(4-(difenilamino)fenil)-2-isobutil-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-5,6-diamina) (5,6 g, 66%, pureza según CL-EM de 82%).

### Compuesto 1

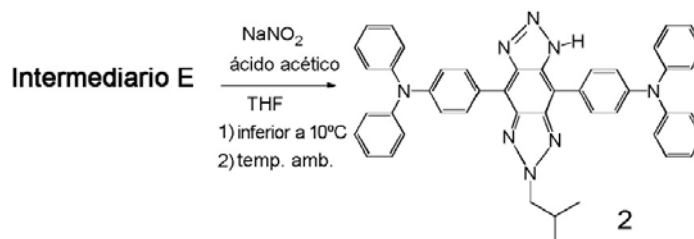
La síntesis de compuesto 1 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



El intermediario E (en bruto, 990 mg, calculado para 1,2 mmoles) y 1,4-hexanodiona (170 mg, 1,5 mmoles) se agitó en una mezcla de ácido acético y DCM (20 ml, 1:1) a temperatura ambiente durante una hora. La evaporación de DCM y la adición de agua (50 ml) proporcionó un sólido rojo que se separó mediante filtración, se lavó con agua, seguido de MeOH, y se secó. La cromatografía de columna (DCM/hexano, 1:1) proporcionó compuesto 1 (4,4'-(6,7-dietil-2-isobutil-2H-[1,2,3]triazolo[4,5-g]quinoxalín-4,9-diil)bis(N,N-difenilamino)) en forma de un sólido rojo (590 mg, 64%). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.06 (d, J=8.8 Hz, 4H), 7.24-7.29 (m, 20H), 7.05 (t, J=7.2 Hz, 4H), 4.67 (d, J=7.3 Hz, 2H), 3.00 (q, J=7.3 Hz, 4H), 2.61-2.67 (m, 1H), 1.39 (t, J=6.5 Hz, 6H), 1.01 (d, J=6.5 Hz, 6H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub> = 484 nm (diclorometano), 481 nm (película de PMMA). Fluorimetría: λ<sub>max</sub> = 616 nm (diclorometano), 593 nm (película de PMMA).

Compuesto 2

La síntesis de compuesto 2 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



5

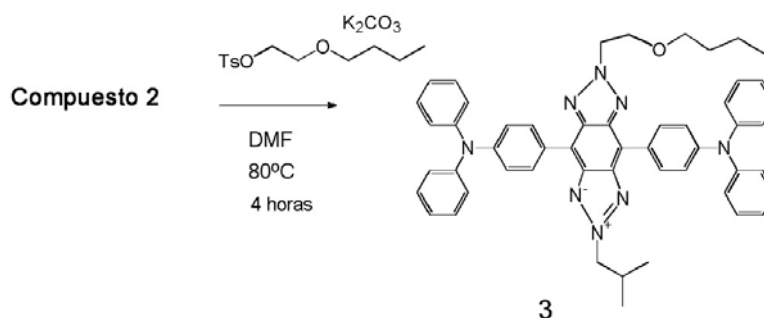
Se disolvió intermediario E (5,54 g, 8 mmoles) en 50 ml de THF (para la solubilidad) y se añadieron 50 ml de ácido acético. A continuación, la mezcla se enfrió en un baño de hielo/agua antes de añadir 12 ml de solución 1 M de NaNO<sub>3</sub> en agua. Tras 10 minutos se había completado la reacción. La dilución con 400 ml de agua proporcionó un sólido de color naranja que se separó mediante filtración, se lavó y se secó, proporcionando el compuesto 2, 4,4'-(6-isobutil-1,6-dihidrobenczo[1,2-d:4,5-d']bis([1,2,3]triazol)-4,8-diil)bis(N,N-difenililina) en forma de un sólido naranja (2,72 g, 48%). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.5 (bs, 1H), 7.9 (bs, 1H), 7.2-7.3 (m, 24H), 7.08 (t, J= 7.3 Hz, 4H), 4.65 (d, J= 7.4 Hz, 2H), 2.64 (m, 1H), 1.01 (d, J=6.5 Hz, 6H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub> = 474 nm (diclorometano), 474 nm (película de PMMA). Fluorimetría: λ<sub>max</sub> = 575 nm (diclorometano), 555 nm (película de PMMA).

10

15

Compuesto 3

La síntesis de compuesto 3 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



20

Se disolvieron 1,70 g de 4,4'-(6-isobutil-1,6-dihidrobenczo[1,2-d:4,5-d']bis([1,2,3]triazol)-4,8-diil)bis(N,N-difenililina) (compuesto 2), calculados para 2,5 mmoles, en DMF (30 ml). Se añadió carbonato de potasio (2,80 g, 20 mmoles), seguido de 4-metilbencenosulfonato de 2-butoxielilo (1,36 g, 5 mmoles) y la mezcla de reacción se calentó a 125°C durante 50 minutos. La solución se sometió a evaporación giratoria y el residuo se trituró con MeOH. Se separó el sólido rojizo-marrón, se lavó con MeOH y se secó. La cromatografía de columna (gel de sílice, DCM/Hex-3:2) proporcionó el compuesto 3 (4,4'-(2-(2-butoxielilo)-6-isobutil-1,2,3,6-tetrahidrobenczo[1,2-d:4,5-d']bis([1,2,3]triazol)-4,8-diil)bis(N,N-difenililina)) en forma de un sólido rojo (1,62 g, 80%). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,60 (d, J=8,7 Hz, 4H), 7,20-7,32 (m, 20H), 7,06 (t, J=7,3 Hz, 4H), 5,02 (t, J=5,8 Hz, 2H), 4,66 (d, J=7,4 Hz, 2H), 4,20 (t, J=6,0 Hz, 2H), 3,48 (t, J=6,6 Hz, 2H), 2,66 (d, J= 6,9 Hz, 2H), 1,50 (m, 2H), 1,23 (m, 2H), 1,00 (m, 2H), □ 1,03 (d, J=6,6 Hz, 6H), 0,78 (t, J=7,7 Hz). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub> = 517 nm (diclorometano), 512 nm (película de PMMA). Fluorimetría: λ<sub>max</sub> = 615 nm (diclorometano), 606 nm (película de PMMA).

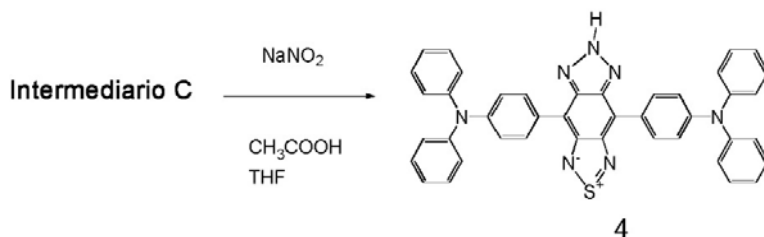
25

30

Compuesto 4

35

La síntesis de compuesto 4 se llevó a cabo según el esquema a continuación:

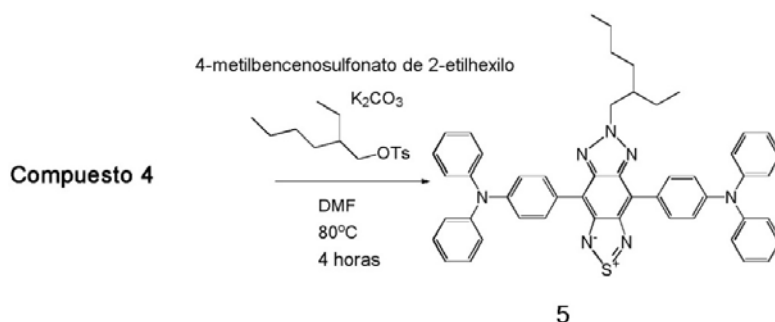


40

Se disolvió intermediario C (6,5 g, 10 mmoles) en una mezcla de THF y ácido acético (25 ml + 25 ml) en un vaso de precipitados y se agitó vigorosamente en un baño de hielo/agua para mantener una temperatura inferior a 10°C. Se preparó la solución de NaNO<sub>3</sub> (0,83 g) en 10 ml de agua y tras enfriar en el mismo baño se añadió en porciones a la mezcla de reacción. Tras 10 minutos, se sacó la mezcla del baño de enfriamiento y se dejó bajo agitación a temperatura ambiente durante una hora (seguimiento mediante CCF hexano/EA-4:1). Se formó un producto de color violeta intenso en comparación con el color amarillo del material de partida. La mezcla de reacción en bruto se dividió entre agua y DCM y la capa orgánica se lavó con agua y se eliminó el solvente. El residuo sólido se trituró con MeOH y el sólido violeta oscuro se separó mediante filtración y se secó, proporcionando el compuesto 4, (4,4'-1H-[1,2,3]triazolo[4',5':4,5]benzo[1,2-c][1,2,5]tiadiazol-4,8-diil)bis(N,N-difenil-anilina)) (5,9 g, pureza de 80% según CL-EM), que se utilizó sin purificación adicional para la etapa siguiente. Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}$  = 550 nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}$  = 707 nm (diclorometano).

### Compuesto 5

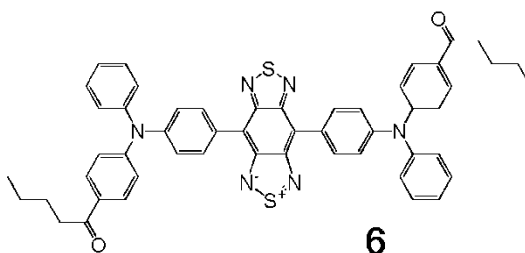
La síntesis de compuesto 5 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



El material en bruto de compuesto 4 (3,32 g, 5 mmoles) se disolvió en 20 ml de DMF. Se añadió 4-metilbencenosulfonato de 2-etilhexilo (1,71 g, 7,0 mmoles) seguido de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,38 g, 10 mmoles). La mezcla de reacción se agitó a 80°C (baño de aceite) durante 4 horas. Se realizó un seguimiento de la reacción mediante CCF y se observó un color azul intenso. Tras llevar a cabo la reacción, se vertió en agua y el precipitado resultante se separó, se lavó con agua, seguido de MeOH, y se secó en un horno de vacío. La purificación mediante cromatografía de columna (hexano/DCM, 1:1) proporcionó el compuesto 5 (4,4'-(6-(2-etilhexil)-1H-[1,2,3]triazolo[4',5':4,5]benzo[1,2-c][1,2,5]tiadiazol-4,8-diil)bis(N,N-difenil-anilina)) en forma de sólido azul oscuro (1,42 g, 36%). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8,37 (J = 8,8 Hz, 4H), 7,24-7,31 (m, 20H), 7,06-7,09 (t, J=7,0Hz, 4H), 4,79 (d, J=7,3 Hz, 2 H), 2,35 (m, 1H), 1,2-1,4 (m, 8H), 0,96 (t, J=7,3 Hz, 3H), 0,85 (t, J=7,0 Hz, 3H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}$  = 604 nm (diclorometano), 613 nm (película de PMMA). Fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}$  = 755 nm (diclorometano), 695 nm (película de PMMA).

### Compuesto 6

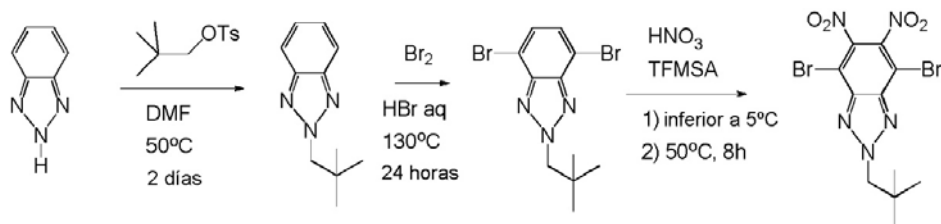
La síntesis de compuesto 6 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



Se preparó el compuesto 6 a partir del intermediario C mediante ciclización con N-tionil-anilina (0,5 ml/1 mmol) en piridina a 80°C durante la noche en presencia de cloruro de trimetilsililo (2,0 ml/1 mmol). Tras el tratamiento final y purificación mediante cromatografía de columna con DCM/hexano (3:2), la mezcla se hizo reaccionar con cloruro de valerilo (10 eq.) en DCM en presencia de cloruro de cinc (10 eq.). A continuación, la mezcla de reacción se sometió a reflujo durante cuatro horas (seguimiento mediante CL-EM). Tras enfriar la mezcla de reacción, se vertió sobre hielo/agua fría y se neutralizó con bicarbonato sódico. La capa orgánica se lavó con agua, se secó (sulfato de magnesio) y se evaporó el solvente. A continuación, la cromatografía de columna con hexano/acetato de etilo permitió la separación del isómero principal con el fin de obtener el compuesto 6. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8,25 (d, J=8,8 Hz, 4H), 7,87 (d, J=8,8 Hz, 4H), 7,37 (m, 8H), 7,20-7,29 (m, 10H), 2,92 (m, 4H), 1,74 (m, 4H), 1,41 (m, 4H), 0,95 (t, J=7,3 Hz). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}$ =667 nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}$ =814 nm (diclorometano).

Intermediario D-2

La síntesis de intermediario D-2 se llevó a cabo según el esquema a continuación:

**Intermediario D-2**

5

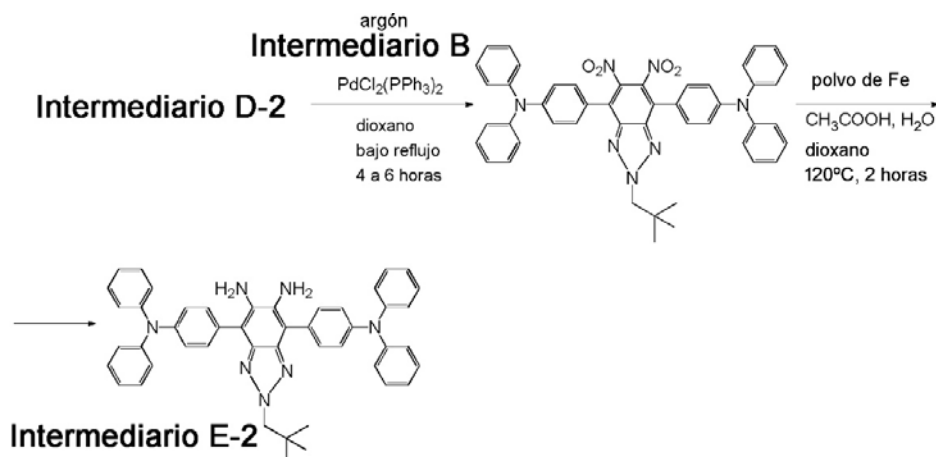
Se preparó el intermediario D-2 de manera similar al procedimiento para el intermediario D, excepto en que se utilizó tosilato de neopentilo en lugar de 1-yodo-2-metilpropano y carbonato de potasio. RMN <sup>1</sup>H para el intermediario D-2 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7,53 (d, J=8,8 Hz, 4H), 7,29 (t, J=8,4 Hz, 8H), 7,20 (d, J=8,4 Hz, 12H), 7,05 (t, J=7,0 Hz, 4H), 4,38 (s, 2H), 0,99 (s, 9H).

10

Intermediario E-2

La síntesis de intermediario E-2 se llevó a cabo según el esquema a continuación:

15

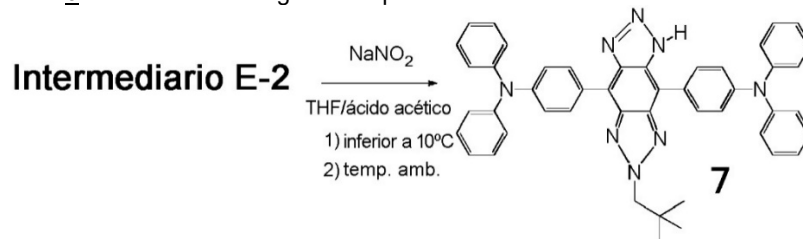
**Intermediario E-2**

Se preparó el intermediario E-2 de manera similar al procedimiento seguido para el intermediario E. RMN <sup>1</sup>H para el intermediario nitro (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 4,66 (s, 2H), 1,08 (s, 9H), RMN <sup>1</sup>H para el intermediario E-2, 7,43 (d, J=8,8 Hz, 4H), 7,31 (t, J=7,0 Hz, 8H), 7,20 (d, J=8,4 Hz, 8H), 7,11 (t, J=8,8 Hz, 4H), 4,57 (s, 2H), 1,02 (s, 9H).

20

Compuesto 7

La síntesis de compuesto 7 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



25

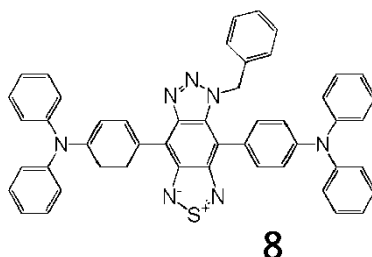
Se preparó el compuesto 7 siguiendo la misma secuencia de reacción que para el compuesto 2, excepto en que se utilizó el intermediario E-2 en lugar del intermediario E. RMN <sup>1</sup>H para el compuesto 6 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,0-8,5 (bs, 4H), 7,17-7,35 (m, 20H), 7,02- 7,12 (bs, 4H), 4,66 (s, 2H), 1,11 (s, 9H).

30

Compuesto 8

La síntesis del compuesto 8 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes.

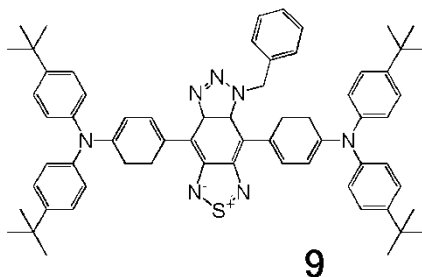




5 Se preparó el compuesto 8 a partir de 870 mg de compuesto 4 y bromuro de bencilo (1,0 ml, 8,4 mmoles). La mezcla de reacción se calentó en DMF (20 ml) en presencia de carbonato de potasio (1,4 g, 10 mmoles) durante dos horas a 130°C. Se realizó un seguimiento de la reacción mediante CCF y se formó una sustancia con un color violeta de polaridad menor que el material de partida azul. Tras enfriar la mezcla de reacción se vertió en hielo-agua fría y se dejó bajo agitación. Se obtuvo un sólido que se separó y después se lavó con agua, seguido de metanol, y se secó. La cromatografía de columna (gel de sílice, DCM/hexano - 2:1) produjo el compuesto 7 en forma de sólido violeta (isómero Bt-1, 510 mg, rendimiento: 56%). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,36 (d, J=8,8Hz, 2H), 7,11-7,34 (m, 29H), 6,64 (d, J= 6,6 Hz, 2H), 5,81 (s, 2H), δ 9,15. Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub> = 534 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub> = 699 nm (diclorometano).

#### Compuesto 9

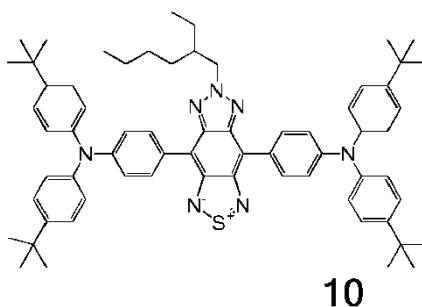
15 La síntesis del compuesto 9 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes.



20 Se hizo reaccionar el compuesto 8 (500 mg, 0,66 mmoles) con 1,0 ml de terc-butanol seco en 25 ml de ácido trifluoroacético bajo reflujo durante seis horas. Se realizó un seguimiento de la reacción mediante CCF (diferente color y polaridad). A continuación, se llevó a cabo la evaporación del TFA y la coevaporación con tolueno. La agitación con agua proporcionó un sólido violeta que se separó y se secó. La purificación mediante cromatografía de columna (DCM/hexano - 3:2) proporcionó el compuesto 9 (isómero Bt-1, 160 mg, rendimiento: 25%) en forma de sólido violeta. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,33 (d, J=8,8Hz, 2H), 7,10-7,40 (m, 25H), 6,64 (d, J=6,6 Hz, 2H), 5,81 (s, 2H), 1,34 (s, 36H), δ 9,15 espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=551 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=697 nm (diclorometano). λ<sub>max</sub>=798 nm (diclorometano).

#### Compuesto 10

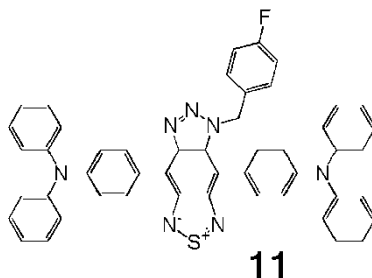
30 La síntesis del compuesto 10 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes.



35 Se preparó el compuesto 10 a partir de compuesto 5 siguiendo un procedimiento similar al utilizado para el compuesto 9. La purificación se llevó a cabo mediante cromatografía de columna (DCM/hexano - 1:1), obteniendo el compuesto 10 (isómero Bt-2). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=627 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=789 nm (diclorometano).

Compuesto 11

La síntesis del compuesto 11 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes.



5

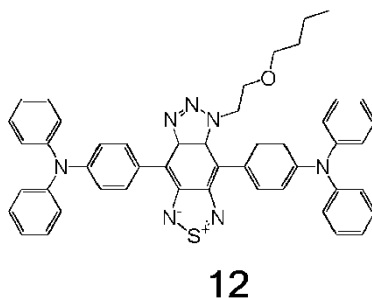
Se preparó el compuesto 11 de manera similar al compuesto 9, excepto en que se utilizó bromuro de 4-fluorobencilo en lugar de terc-butanol. Se obtuvo el compuesto 11 (isómero Bt-1). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,28 (d,  $J=8,8\text{Hz}$ , 2H), 7,84(d,  $J=2\text{H}$ ), 7,74 (m, 2H), 7,0-7,4 (m, 22 H), 2,22 (t,  $J=8,8\text{ Hz}$ , 2H), 6,48 (m, 2H), 5,28 (s, 2H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=585\text{ nm}$  (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=655\text{ nm}$  (diclorometano).

10

Compuesto 12

La síntesis del compuesto 12 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes.

15



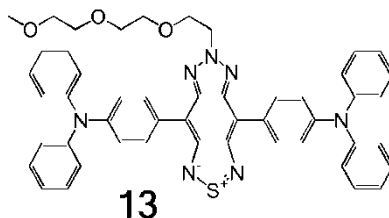
20

Se preparó el compuesto 12 de manera similar al compuesto 4 aunque se utilizó tosilato de 2-butoxi-etanol (2 eq., preparado según el procedimiento general) en lugar de terc-butanol. La reacción se llevó a cabo durante 8 horas a  $130^\circ\text{C}$ . Tras el tratamiento final y la purificación, se aisló compuesto 12 en forma de un sólido violeta (600 mg, rendimiento: 35% - isómero Bt-1). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,34 (d,  $J=8,8\text{Hz}$ , 2H), 7,46 (d,  $J=8,8\text{Hz}$ , 2H), 7,2-7,35 (m, 20H), 4,68 (t,  $J=6,3\text{ Hz}$ , 2H), 3,56 (t,  $J=6,1\text{ Hz}$ , 2H), 3,26 (t,  $J=6,4\text{ Hz}$ , 2H), 1,36-1,40 (m, 2H), 1,115-1,20 (m, 2H), 0,77 (t,  $J=7,7\text{Hz}$ , 3H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=536\text{ nm}$  (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=690\text{ nm}$  (diclorometano).

25

Compuesto 13

La síntesis del compuesto 13 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes.



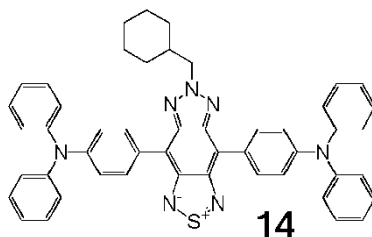
30

Se hizo reaccionar el compuesto 4 (330 mg, 0,5 mmoles) con tosilato de trietilenglicol monometil éter (640 mg, 2 mmoles) en presencia de carbonato de potasio (0,7 g, 5 mmoles) en DMF seco (10 ml) a  $130^\circ\text{C}$  durante dos horas. Se realizó un seguimiento de la reacción mediante CCF y CL-EM. La reacción se vertió en agua y se extrajo con DCM y después se secó ( $\text{MgSO}_4$  anh.) y se sometió a evaporación giratoria. La cromatografía de columna (gel de sílice/DCM y gradualmente hasta acetato de etilo al 2,5%) rindió compuesto 12 puro en forma de un sólido azul marino oscuro (320 mg, rendimiento: 78% de isómero Bt-2 puro). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,36 (d,  $J=8,8\text{Hz}$ , 4H), 7,22-7,33 (m, 20H), 7,08 (t,  $J=7,3\text{Hz}$ , 4H), 5,06 (t,  $J=5,6\text{ Hz}$ , 2H), 4,30 (t,  $J=5,8\text{ Hz}$ , 2H), 3,66-3,68 (m, 2H), 3,56-3,58 (m, 2H), 3,49-3,52 (m, 2H), 3,36-3,39 (m, 2H), 3,25 (s, 3H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=616\text{ nm}$  (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=758\text{ nm}$  (diclorometano).

40

Compuesto 14

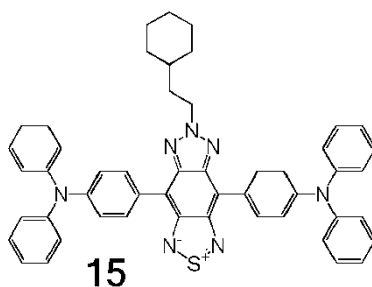
La síntesis del compuesto 14 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes.



5 Se hizo reaccionar el compuesto 4 (660 mg, 1 mmol) siguiendo el procedimiento para el compuesto 5 aunque con tosilato de alcohol ciclohexilmetílico (preparado tal como en el procedimiento general, 1,1 eq., 5 eq.) en DMF seco (10 ml) a 120°C durante 1 hora. Se llevó a cabo un seguimiento de la reacción mediante CCF (material de partida de color violeta, producto de color azul oscuro). Tras el tratamiento final y la cromatografía de columna, se obtuvo compuesto 14 en forma de un sólido azul oscuro (320 mg, rendimiento: 42%, isómero Bt-2). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,37 (d, J=8,8Hz, 4H), 4,22-4,33 (m, 20H), 7,08 (t, J=7,3 Hz, 4H), 4,70 (d, J=7,4 Hz, 2H), 2,33 (m, 1H), 1,66-1,76 (m, 4H), 1,11-1,28 (m, 6H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=612 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=739 nm (diclorometano).

15 Compuesto 15

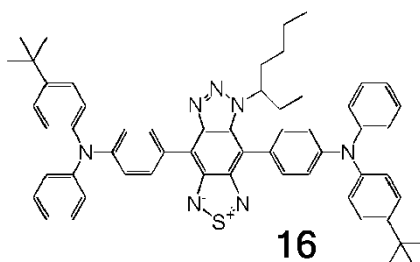
La síntesis del compuesto 15 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes.



20 Se preparó el compuesto 15 de manera similar al compuesto 14. Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=612 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=696 nm (diclorometano).

25 Compuesto 16

La síntesis del compuesto 16 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes.

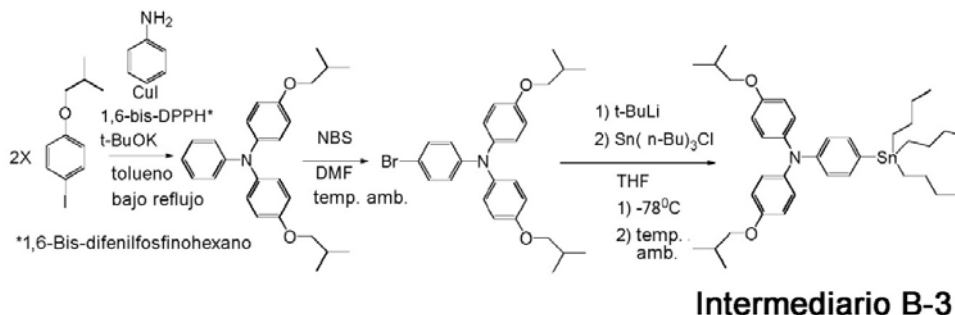


30 El compuesto 16 se preparó a partir del isómero Bt-1 del compuesto 5 utilizando un procedimiento de reacción similar al del compuesto 9. Se llevó a cabo un seguimiento de la reacción mediante CCF (material de partida inicialmente azul, posteriormente producto violeta de polaridad más baja). Purificado mediante cromatografía de columna (en hexano/acetato de etilo - 4:1), rindiendo el compuesto 16. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) isómero Bt-1: δ 8,31 (d, J=8,8 Hz, 2H), 8,20 (d, J=8,8 Hz, 2H), 7,71 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 7,41 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,14-7,33 (m, 20 H), 3,48 (d, J = 5,5 Hz, 2H), 1,2-1,7 (m, 14 H), 1,32 (s, 18H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=546 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=685 nm (diclorometano).

35

Intermediario B-3

La síntesis de intermediario B-3 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



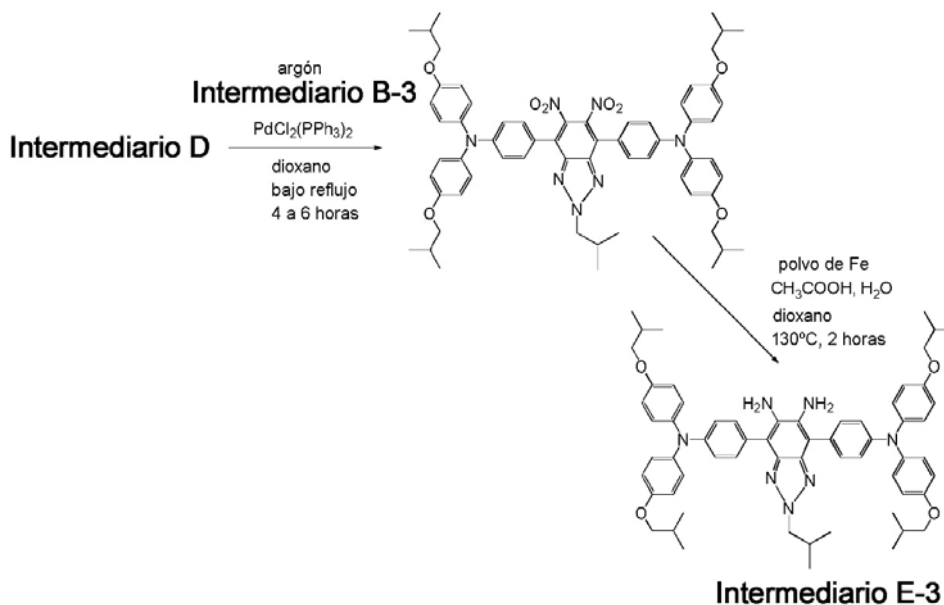
5

Se preparó el intermediario B-3 de manera similar al procedimiento utilizado para el intermediario B.

Intermediario E-3

10

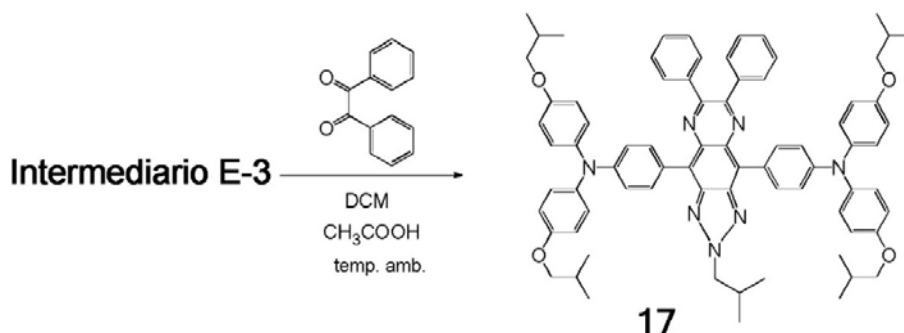
La síntesis de intermediario E-3 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



15 Se preparó el intermediario E-3 de manera similar al procedimiento utilizado para el intermediario E, excepto en que se utilizó el intermediario B-3 en lugar del intermediario B.

Compuesto 17

20 La síntesis de compuesto 17 se llevó a cabo según el esquema a continuación:

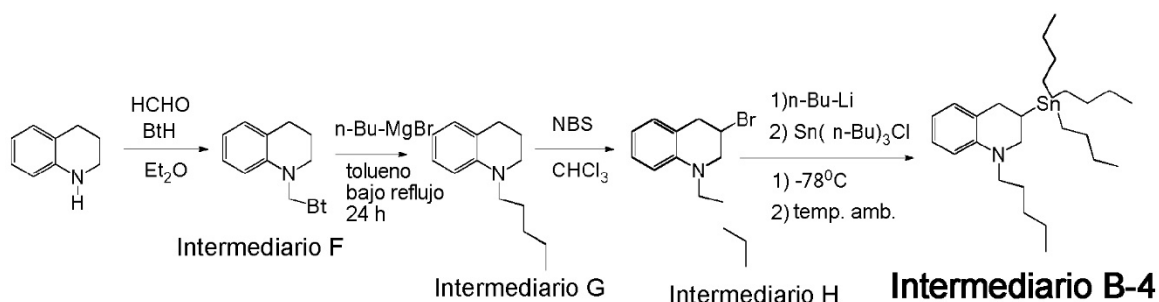


Se preparó el compuesto 17 a partir del intermediario E-3 mediante la reacción con bencilo (1,2 eq.) en DCM en

presencia de ácido acético a temperatura ambiente durante una hora. La cromatografía de columna (DCM/hexano - 2:1) rindió el compuesto 17 en forma de un sólido rojo. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,04 (d,  $J=8,8$  Hz, 4H), 7,97 (d,  $J=7,3$  Hz, 2H), 7,65 (m, 4H), 7,52 (t,  $J=7,7$  Hz, 2H), 7,30 (m, 4H), 7,19 (d,  $J=8,8$  Hz, 6H), 7,12 (d,  $J=8,8$  Hz, 4H), 6,87 (d,  $J=8,8$  Hz, 8H), 4,68 (d,  $J=7,3$  Hz, 2H), 3,72 (d,  $J=6,2$  Hz, 8H), 2,66 (m, 1H), 2,08 (m, 4H), 1,04 (2 dobletes solapados, 30H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=553$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=688$  nm (diclorometano).

#### Intermediario B-4

La síntesis del intermediario B-4 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



Se preparó el intermediario B-4 de manera similar al procedimiento utilizado para el intermediario B. A una solución de tetrahidroquinolina y benzotriazol en etanol, se añadió formaldehído, al 37% en agua, en partes bajo agitación. Tras una hora, se formó un precipitado pesado de intermediario F, que se separó, se lavó con etanol y se secó.

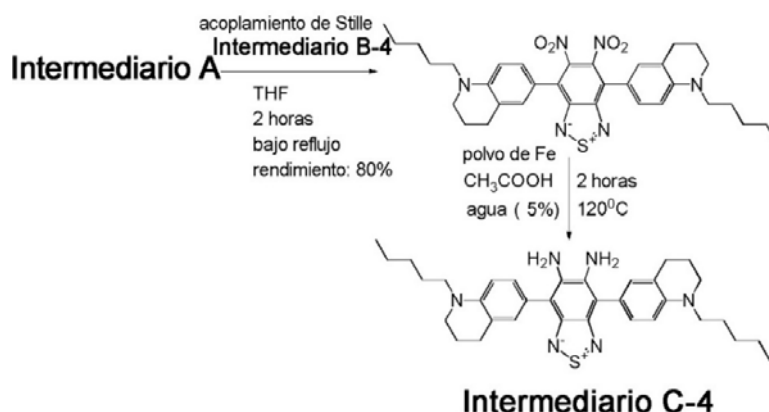
A una solución de intermediario F en tolueno se añadió reactivo de Grignard (solución en éter) en partes (1,2 eq.) y la mezcla de reacción se dejó bajo agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Se llevó a cabo un seguimiento de la reacción mediante CCF (hexano/acetato de etilo-4:1). A continuación, la reacción se sometió a tratamiento final con agua, se secó ( $\text{MgSO}_4$  anhidro), se evaporó y la cromatografía de columna rindió el intermediario G en forma de aceite (10,8 g, 64%). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,03(t,  $J=7,4$ Hz, 1H), 6,92 (d,  $J=7,0$ Hz, 1H), 6,50-6,57 (m, 2H), 3,25 (t,  $J=5,5$ Hz, 2H), 3,21 (t,  $J=7,7$ Hz, 2H), 2,74 (t,  $J=6,2$ Hz, 2H), 1,93 (m, 2H), 1,56 (m, 2H), 1,33 (m, 4H), 0,90 (t,  $J=7,0$ Hz, 3H).

El intermediario G se bromuró con NBS (1 eq.) a temperatura ambiente en cloroformo durante una hora. Para el tratamiento final, se añadió hexano y el sólido se separó, se filtró, y después el filtrado se lavó con agua y se secó, proporcionando el intermediario H en forma de un aceite (rendimiento: 72%). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,08 (dd,  $J=8,8$  y 2,6 Hz, 1H), 7,01 (d,  $J=2,6$ Hz, 1H), 6,39(d,  $J=8,8$ Hz, 1H), 3,24 (t,  $J=5,5$  Hz, 2H), 3,18 (t,  $J=7,7$ Hz, 2H), 2,70 (t,  $J=6,4$  Hz, 2H), 1,90 (m, 2H), 1,54 (m, 2H), 1,30 (m, 4H), 0,90 (t,  $J=7,3$  Hz, 3H).

Se sometió a litiación el intermediario H con n-BuLi (1,1 eq.) y se hizo reaccionar con cloruro de tributilestaño (1,15 eq.) a  $-78^\circ\text{C}$  y después se dejó durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla se extrajo con éter, se lavó con agua y se secó, obteniendo producto en bruto que se utilizó directamente para la etapa siguiente. Se obtuvo el intermediario B-4 en forma de un aceite amarillento. Rendimiento de aproximadamente 100% aunque puro al 80% según CL-EM. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,11 (d,  $J=7,7$  Hz, 1H), 6,98 (s, 1H), 6,54 (d,  $J=6,1$  Hz, 1H), 3,25 (t,  $J=5,9$  Hz, 2H), 3,20 (t,  $J=7,7$  Hz, 2H), 2,97 (t,  $J=6,2$  Hz, 2H), 1,93 (m, 2H), 1,54 (m, 8H), 1,30 (m, 10H), 0,90 (t,  $J=7,3$  Hz, 3H), 0,88 (t,  $J=7,3$  Hz, 9H).

#### Intermediario C-4

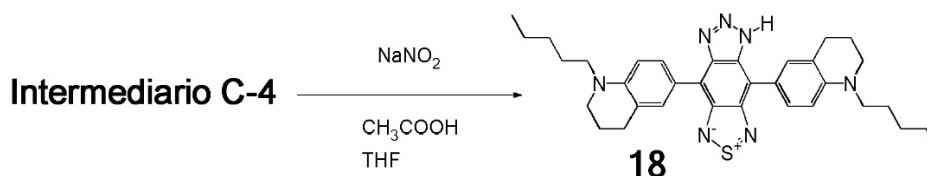
La síntesis de intermediario C-4 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



5 Se preparó el intermediario C-4 de manera similar al procedimiento utilizado para el intermediario C, excepto en que se utilizó el intermediario B-4 en lugar del intermediario B.

Compuesto 18

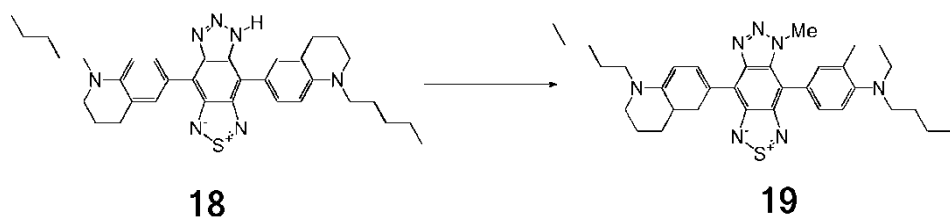
10 La síntesis de compuesto 18 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



15 El compuesto 18 se preparó siguiendo el procedimiento para el compuesto 4 excepto en que se utilizó el intermediario C-4 en lugar del intermediario C. La cromatografía de columna con DCM seguido de acetato de etilo al 5% en DCM rindió compuesto 18 puro en forma de un sólido azul oscuro. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,13-8,30 (2bs, 2H), 7,51-7,69 (2bs, 2H), 6,76 (d, J=8,1Hz, 2H), 3,39 (m, 4H), 3,32 (m, 4H), 2,90 (bs, 4H), 2,01 (m, 4H), 1,58-1,70 (m, 4H), 1,30-1,40 (m, 8H), 1,13(m, 4H), 0,93 (t, J=7,0Hz, 6H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=614 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=777 nm (diclorometano).

20 Compuesto 19

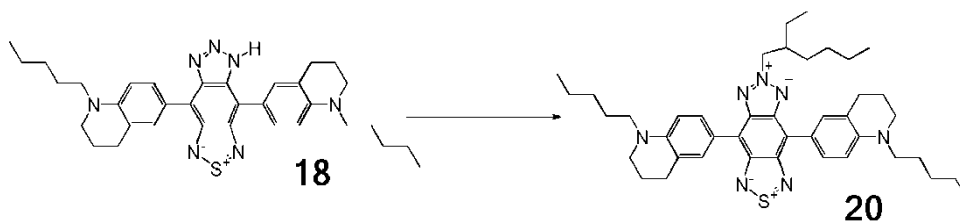
La síntesis de compuesto 19 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



25 El compuesto 19 se obtuvo a partir del compuesto 18 mediante alquilación con metanosulfonato de metilo en presencia de carbonato de potasio en DMF a 65°C durante 3 horas. El tratamiento final con agua, la extracción con acetato de etilo, el secado y la evaporación del solvente proporcionaron el producto en bruto, que se purificó mediante cromatografía de columna (gel de sílice-hexano/acetato de etilo-4:1), proporcionando un producto aceitoso azul oscuro, el compuesto 19. Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=633 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=769 nm (diclorometano).

Compuesto 20

35 La síntesis de compuesto 20 se llevó a cabo según el esquema a continuación:

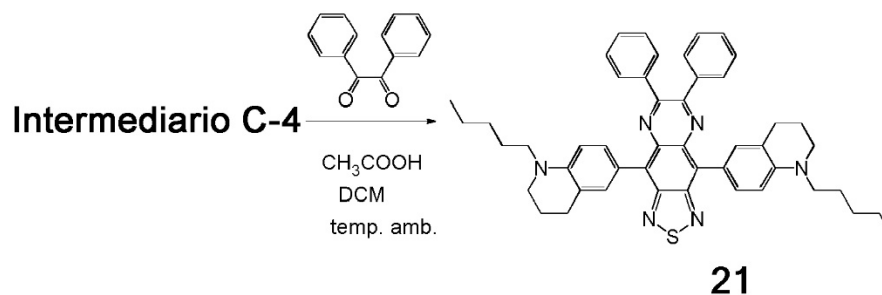


Se obtuvo el compuesto 20 a partir de compuesto 18 mediante alquilación con 2-etilhexil-4-metilbencenosulfonato en DMF a 80°C en DMF en presencia de carbonato de potasio. El tratamiento final siguió el mismo procedimiento que el del Compuesto 5, rindiendo el compuesto 20. Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=667$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=812$  nm (diclorometano).

#### Compuesto 21

10

La síntesis de compuesto 21 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



21

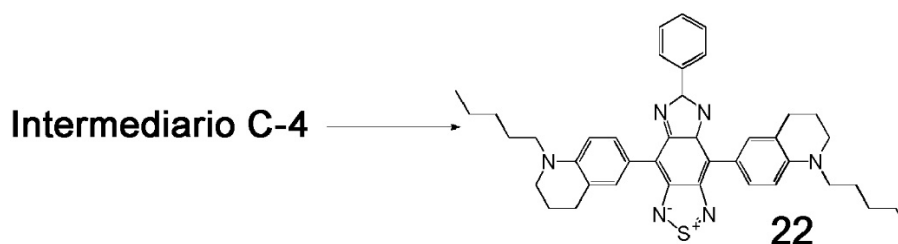
Se preparó el compuesto 21 a partir del intermediario C-4 mediante la reacción con bencilo (1,2 eq.) en DCM en presencia de ácido acético a temperatura ambiente durante una hora. La cromatografía de columna (DCM/hexano-2:1) proporcionó compuesto 21 puro en forma de un sólido verdoso-azul. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,84 (d,  $J=8,4$  Hz, 2H), 7,77 (s, 2H), 7,67 (d,  $J=6,6$  Hz, 4H), 7,25 (m, 6H), 6,80 (d,  $J=8,6$  Hz, 2H), 3,39 (m, 8H), 2,96 (t,  $J=6,0$  Hz, 4H), 2,06 (m, 4H), 1,69 (m, 4H), 1,39 (m, 8H), 0,94 (t,  $J=6,8$  Hz, 6H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=686$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=817$  nm (diclorometano).

20

#### Compuesto 22

25

La síntesis de compuesto 22 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



22

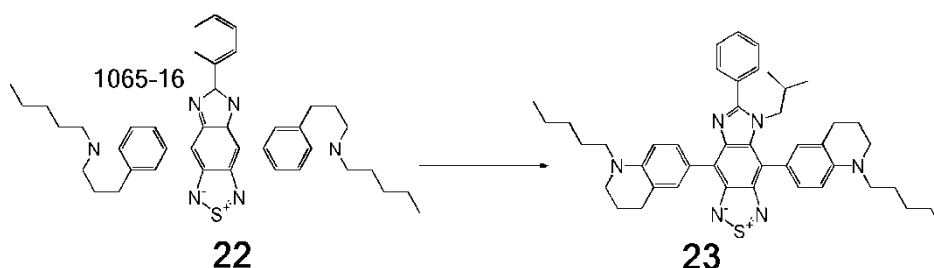
Se preparó el compuesto 22 a partir de intermediario C-4 mediante la reacción con cloruro de benzoilo (1,2 eq.) en tolueno bajo reflujo durante dos horas. El tratamiento final y la cromatografía de columna (DCM solo, punto superior) produjo compuesto 22 de color azul violeta puro. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9,42 (bs, 2H), 8,11 (m, 4H), 8,03 (bs, 2H), 7,51 (m, 6H), 6,77 (bs, 2H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=541$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=687$  nm (diclorometano).

30

#### Compuesto 23

35

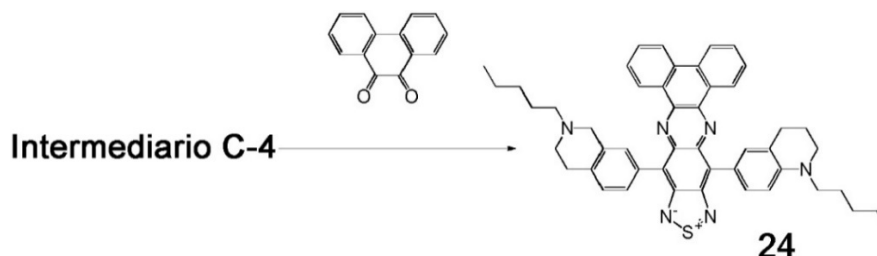
La síntesis de compuesto 23 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



Se obtuvo el compuesto 23 mediante alquilación del compuesto 22 bajo condiciones estándares. El producto se caracterizó únicamente mediante CCF y CL-EM debido a la pequeña cantidad obtenida. Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=686$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=817$  nm (diclorometano).

#### Compuesto 24

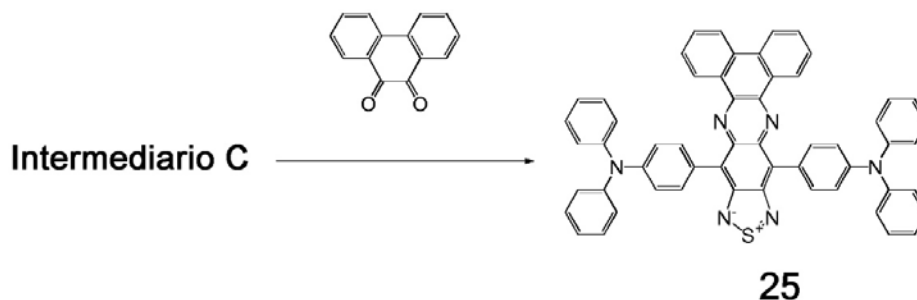
La síntesis de compuesto 24 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



Se obtuvo el compuesto 24 a partir de intermediario C-4 mediante la reacción con fenantrenoquinona (1,2 eq.) en DCM en presencia de ácido acético (al 20% en volumen). La mezcla de reacción se dejó a temperatura ambiente durante la noche. Se eliminó DCM mediante evaporación y se trituró el residuo con agua. El sólido obtenido se separó, se lavó con metanol, se secó y se purificó mediante cromatografía de columna (DCM/hexano, 1:1), proporcionó un producto azul oscuro, compuesto 24. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9,11 (d,  $J=7,7$  Hz, 2H), 8,43 (d,  $J=8,1$  Hz, 2H), 7,97 (d,  $J=8,4$  Hz, 2H), 7,90 (s, 2H), 7,23 (t,  $J=7,0$  Hz, 2H), 7,62 (t,  $J=7,7$  Hz, 2H), 6,88 (d,  $J=8,8$  Hz, 2H), 3,45 (m, 8H), 2,99 (t,  $J=6,0$  Hz, 4H), 2,10 (m, 4H), 1,74 (m, 4H), 1,42 (m, 8H), 0,97 (t,  $J=6,6$  Hz, 6H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=767$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=830$  nm (diclorometano).

#### Compuesto 25

La síntesis de compuesto 25 se llevó a cabo según el esquema a continuación:

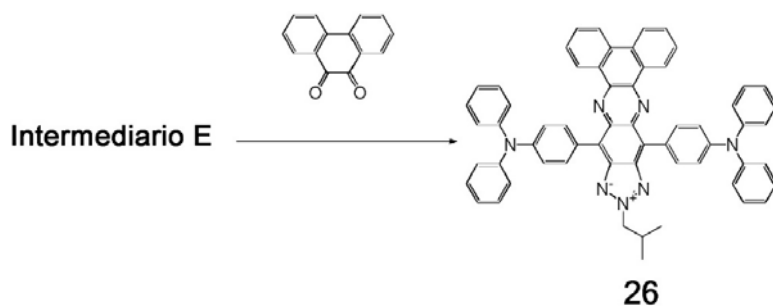


Se preparó el compuesto 25 a partir del intermediario C mediante la reacción con fenantrenoquinona de manera similar al procedimiento descrito para el compuesto 24. La cromatografía de columna en DCM/hexano (1:1) proporcionó producto puro de compuesto 25. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9,03 (d,  $J=8,1$  Hz, 2H), 8,44 (d,  $J=8,1$  Hz, 2H), 8,07 (d,  $J=8,8$  Hz, 4H), 7,76 (t,  $J=7,0$  Hz, 2H), 7,64 (t,  $J=7,4$  Hz, 2H), 7,28-740 (m, 20 H), 7,06-7,14 (m, 4H), 3,45 (m, 8H), 2,99 (t,  $J=6,0$  Hz, 4H), 2,10 (m, 4H), 1,74 (m, 4H), 1,42 (m, 8H), 0,97 (t,  $J=6,6$  Hz, 6H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=665$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=810$  nm (diclorometano).

#### Compuesto 26

La síntesis de compuesto 26 se llevó a cabo según el esquema a continuación:

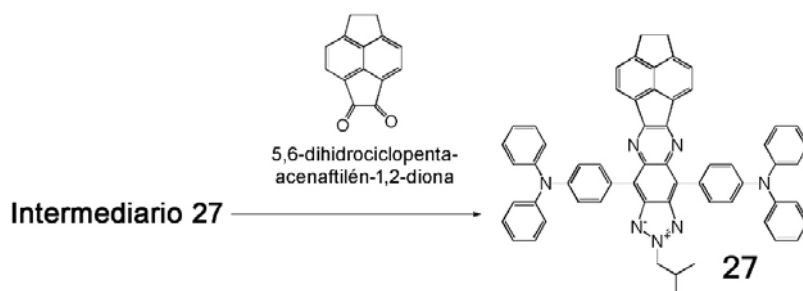




Se preparó el compuesto 26 a partir de intermediario E utilizando el mismo procedimiento que el indicado para el compuesto 25. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9,09 (d,  $J=7,7$  Hz, 2H), 8,46 (d,  $J=8,1$  Hz, 2H), 8,22 (d,  $J=8,8$  Hz, 4H), 7,74 (t,  $J=7,0$  Hz, 2H), 7,64 (t,  $J=7,4$  Hz, 2H), 7,33-7,38 (m, 20 H), 7,07-7,12 (m, 4H), 4,76 (d,  $J=7,3$  Hz, 2H), 2,71 (m, 1H), 1,06 (d,  $J=6,6$  Hz, 6H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=589$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=716$  nm (diclorometano).

#### Compuesto 27

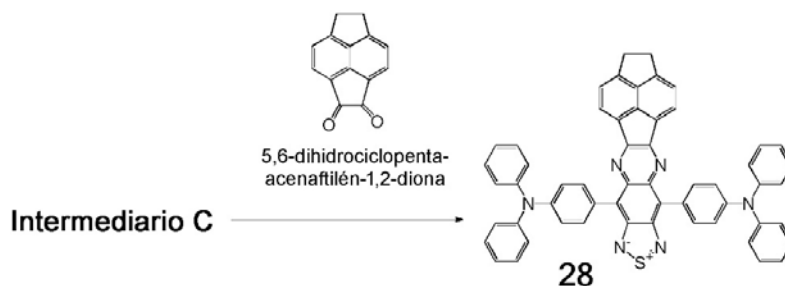
La síntesis de compuesto 27 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



Se preparó el compuesto 27 a partir de intermediario E utilizando el mismo procedimiento que el indicado para el compuesto 24, excepto en que se utilizó 6,6-dihidrociclopentaacenaftileno-1,2-diona como el reactivo. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,23 (d,  $J=7,0$  Hz, 2H), 8,13 (d,  $J=8,8$  Hz, 4H), 7,59 (d,  $J=7,3$  Hz, 2H), 7,30-7,35 (m, 20H), 7,06-7,10 (m, 4H), 4,70 (d,  $J=7,3$  Hz, 2H), 3,62 (s, 4H), 2,67 (m, 1H), 1,04 (d,  $J=7,0$ , 6H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=517$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=640$  nm (diclorometano).

#### Compuesto 28

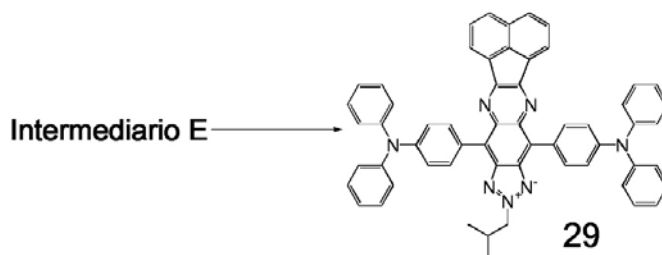
La síntesis de compuesto 28 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



Se preparó el compuesto 28 a partir de intermediario C utilizando el mismo procedimiento que el indicado para el compuesto 24, excepto en que se utilizó 6,6-dihidrociclopentaacenaftileno-1,2-diona como el reactivo. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,25 (d,  $J=7,0$  Hz, 2H), 7,96 (d,  $J=8,4$  Hz, 4H), 7,62 (d,  $J=7,3$  Hz, 2H), 7,30-7,40 (m, 20H), 7,06-7,10 (m, 4H), 3,63 (s, 4H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=592$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=736$  nm (diclorometano).

#### Compuesto 29

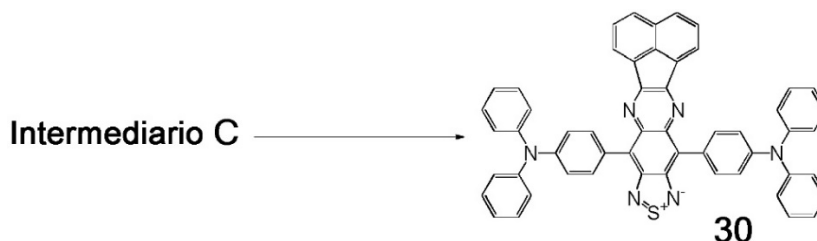
La síntesis de compuesto 29 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



Se preparó el compuesto 29 a partir del intermediario E y acenaftenoquinona en una mezcla de ácido acético y DCM (1:1) que se agitó a temperatura ambiente durante una hora. La cromatografía de columna en hexano/acetato de etilo (4:1) proporcionó compuesto 29. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,29 (d,  $J=7,0$  Hz, 2H), 8,11 (d,  $J=8,4$  Hz, 4H), 8,06 (d,  $J=8,4$  Hz, 2H), 7,80 (t,  $J=8,0$  Hz, 2H), 7,30-7,35 (m, 20H), 7,08 (t,  $J=6,5$  Hz, 4H), 4,70 (d,  $J=7,0$  Hz, 2H), 2,66 (m, 1H), 1,04 (d,  $J=7,0$  Hz, 6H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=525$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=660$  nm (diclorometano).

### 10 Compuesto 30

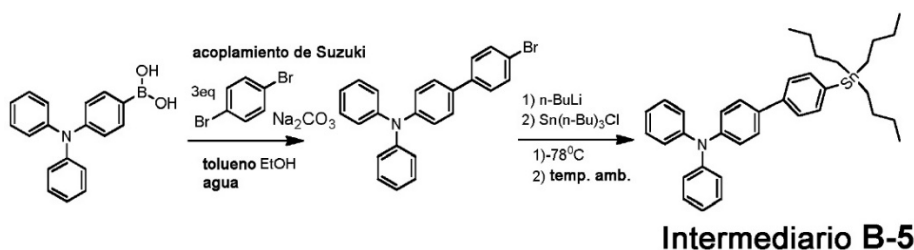
La síntesis de compuesto 30 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



15 Se preparó el compuesto 30 a partir del intermediario C y acenaftenoquinona en una mezcla de ácido acético y DCM (1:1) que se agitó a temperatura ambiente durante una hora. La cromatografía de columna en hexano/acetato de etilo (4:1) proporcionó compuesto 30. Se llevó a cabo un seguimiento de la reacción mediante CCF. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,31 (d,  $J=7,0$  Hz, 2H), 8,11 (d,  $J=8,4$  Hz, 2H), 7,96 (d,  $J=8,4$  Hz, 4H), 7,82 (t,  $J=8,0$  Hz, 2H), 7,30-7,35 (m, 20H), 7,10 (m, 4H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=598$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=756$  nm (diclorometano).

### Intermediario B-5

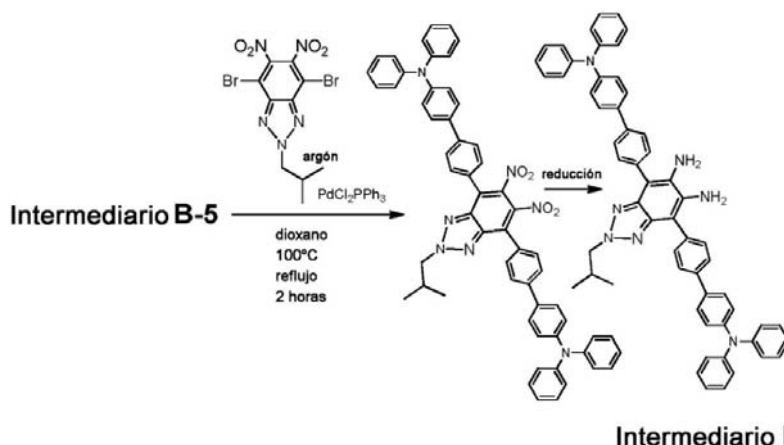
25 La síntesis de intermediario B-5 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



Se preparó el intermediario B-5 de manera similar al procedimiento utilizado para el intermediario B.

### 30 Intermediario E-5

La síntesis de intermediario E-5 se llevó a cabo según el esquema a continuación:

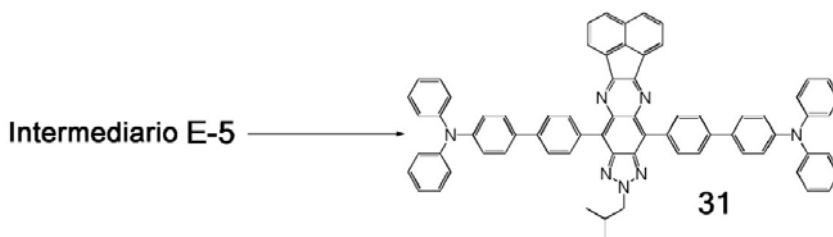


Se preparó el intermediario E-5 de manera similar al procedimiento utilizado para el intermediario E.

5

### Compuesto 31

La síntesis de compuesto 31 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



10

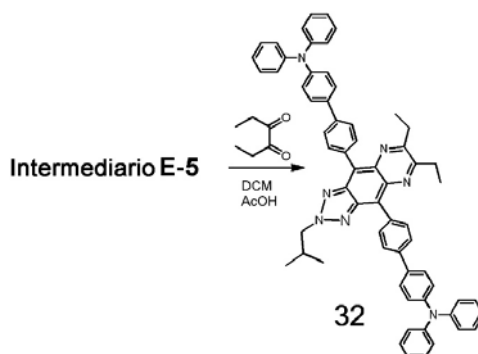
Se preparó el compuesto 31 a partir del intermediario E-5 y acenaftenoquinona en una mezcla de ácido acético y DCM (1:1) que se agitó a temperatura ambiente durante una hora. La cromatografía de columna en hexano/acetato de etilo (4:1) proporcionó compuesto 31. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,31 (d, J=7,0 Hz, 2H), 8,23 (d, J=8,4 Hz, 4H), 8,07 (d, J=8,0 Hz, 2H), 7,86 (d, J=8,4 Hz, 4H), 7,80 (t, J=8,0 Hz, 2H), 7,67 (t, J=8,8 Hz, 4H), 7,30 (m, 8H), 7,20 (m, 12H), 7,06 (t, J=7,3 Hz, 4H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=471 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=623 nm (diclorometano).

15

### Compuesto 32

20

La síntesis de compuesto 32 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



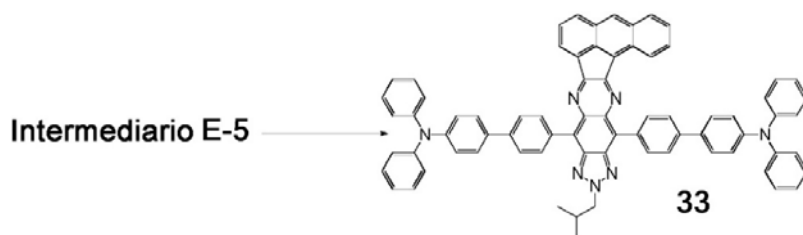
25

Se preparó el compuesto 32 mediante la reacción del intermediario E-5 con 3,4-hexanodiona durante una hora en DCM:AcOH (1:1) a temperatura ambiente. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,18 (d, J=8,4 Hz, 4H), 8,76 (d, J=7,0 Hz, 4H), 7,60 (d, J=7,7 Hz, 4H), 7,25 (m, 6H), 7,16 (m, 14 H), 4,03 (m, 4H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=446 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=545 nm (diclorometano).

### Compuesto 33

30

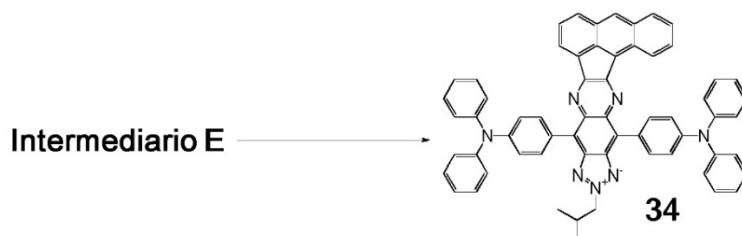
La síntesis de compuesto 33 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



Se preparó compuesto **33** mediante la reacción del intermediario E-5 con acenaftenoquinona durante una hora en DCM:AcOH (1:1) a temperatura ambiente. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,66 (s, 1H), 8,38 (d,  $J=8,3$  Hz, 2H), 8,34 (d,  $J=6,6$  Hz, 1H), 8,26 (d,  $J=8,0$ Hz, 2H), 8,20 (d,  $J= 8,0$  Hz, 2H), 7,92 (d,  $J=8,4$  Hz, 2H), 7,87 (d,  $J=8,4$  Hz, 2H), 7,28-7,30 (m, 8H), 7,18-7,22 (m, 20H), 7,05-7,08 (m, 4H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=476$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}= 623$  nm (diclorometano).

#### Compuesto 34

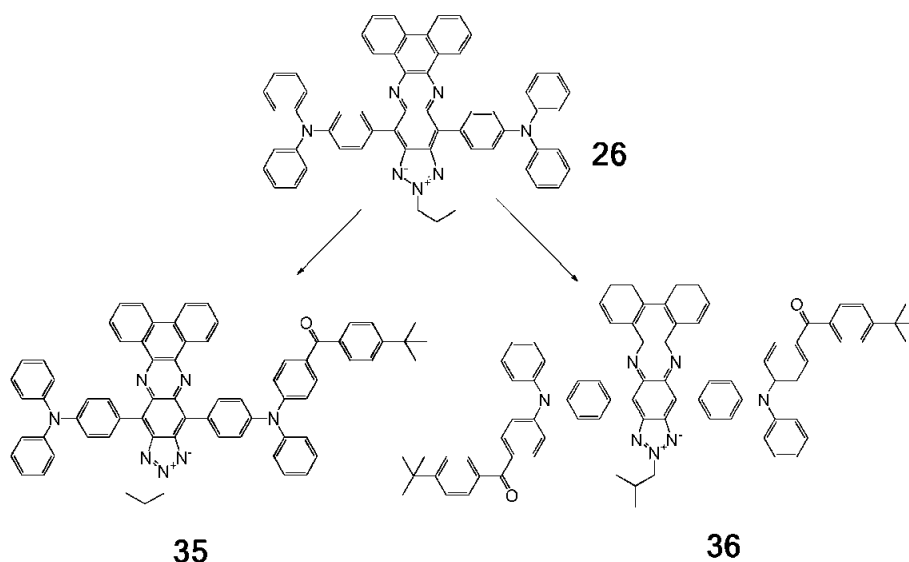
La síntesis de compuesto **34** se llevó a cabo según el esquema a continuación:



Se preparó compuesto **34** mediante la reacción del intermediario E con acenaftenoquinona durante una hora en DCM:AcOH (1:1) a temperatura ambiente. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9,45 (m, 1H), 8,65 (s, 1H), 8,32 (d,  $J=6,6$  Hz, 1H), 8,14-8,25 (3 dobletes, 6H), 7,62 (m, 2H), 7,28-7,42 (m, 20H), 7,08-7,13 (m, 4H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=524$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=658$  nm (diclorometano).

#### Compuestos 35 y 36

Se llevó a cabo la síntesis del compuesto **35** y del compuesto **36** según el esquema a continuación:



Se preparó el compuesto **35** y el compuesto **36** a partir del compuesto **26** mediante la reacción con cloruro de 4-terc-butilbenzoilo (8 eq.) mediante reflujo durante la noche en DCM en presencia de cloruro de cinc anhidro (8 eq.).

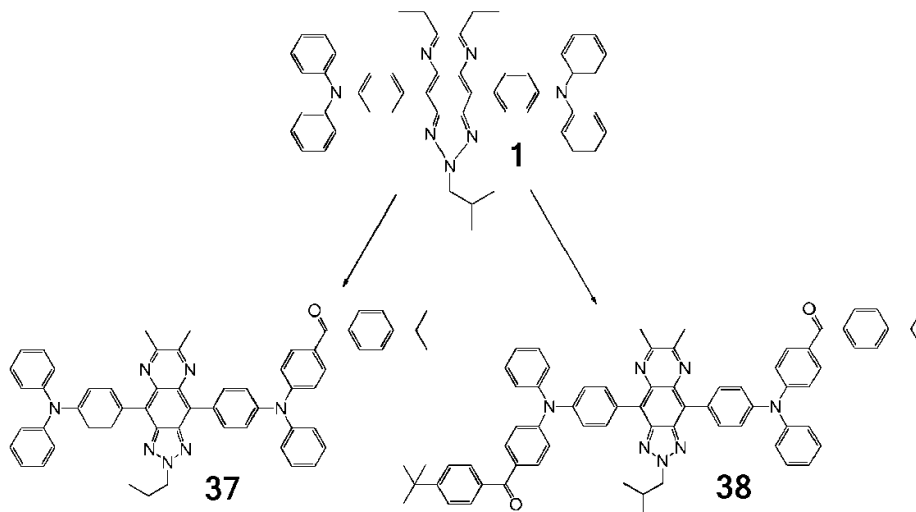
RMN  $^1\text{H}$  para el compuesto **35** (primer isómero aislado, eluido con DCM, monosustituido (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9,09 (t,  $J=8,4$  Hz, 2H), 8,47 (d,  $J=8,1$  Hz, 2H), 8,28 (d,  $J=8,4$  Hz, 2H), 8,23 (d,  $J=8,4$ Hz, 2H), 7,65-7,81 (m, 10H), 7,49 (t,  $J=8,4$  Hz, 6H), 7,28-7,42 (m, 12H), 7,08-7,13 (m, 3H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=581$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=669$  nm (diclorometano).

RMN  $^1\text{H}$  para el compuesto **36** (segundo isómero aislado, eluido con DCM más MeOH al 2%, bis-sustituido) (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9,08 (d,  $J=8,0$  Hz, 2H), 8,48 (d,  $J=8,1$  Hz, 2H), 8,28 (d,  $J=8,4$  Hz, 4H), 7,80 (d,  $J=8,8$  Hz, 4H), 7,77 (d,  $J=8,0$  Hz, 4H), 7,66 (t,  $J=7,3$  Hz, 2H), 7,49 (d,  $J=8,1$  Hz, 4H), 7,48 (d,  $J=8,0$  Hz, 4H), 7,41 (m, 8H), 7,29 (d,  $J=8,8$  Hz, 4H), 7,22 (m, 2H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=570$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=693$  nm (diclorometano).

5

### Compuestos **37** y **38**

Se llevó a cabo la síntesis del compuesto **37** y del compuesto **38** según el esquema a continuación:



10

Se preparó el compuesto **37** y el compuesto **38** a partir del compuesto **1** mediante la reacción con cloruro de 4-terc-butilbenzoilo (8 eq.) mediante reflujo durante la noche en DCM en presencia de cloruro de cinc anhidro (8 eq.). Se aislaron dos isómeros.

15

RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **37** (éste fue el primero aislado, menos polar) RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,13 (d,  $J=8,4$  Hz, 2H), 8,07 (d,  $J=8,0$  Hz, 2H), 7,75 (d,  $J=8,4$  Hz, 4H), 7,48 (d,  $J=8,0$  Hz, 2H), 7,18-7,37 (m, 19H), 7,05 (m, 2H), 4,68 (d,  $J=7,5$  Hz, 2H), 3,01 (q,  $J=7,3$  Hz, 4H), 2,65 (m, 1H), 1,39 (t,  $J=7,3$  Hz, 6H), 1,35 (s, 9H), 1,02 (d,  $J=6,6$  Hz, 6H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=475$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=614$  nm (diclorometano).

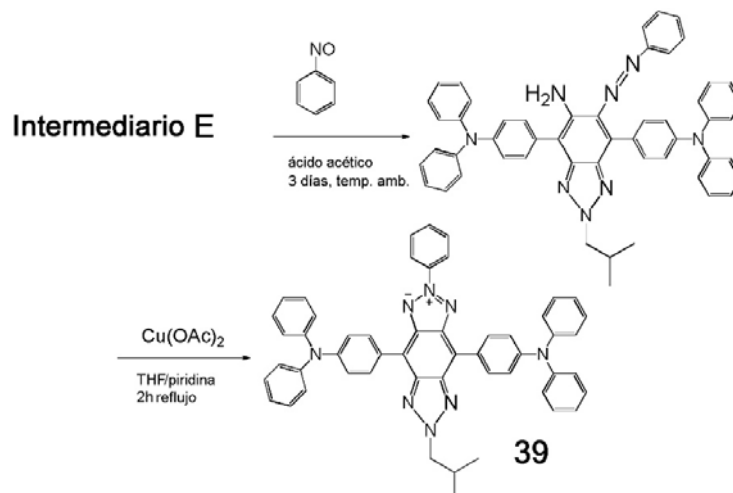
20

El compuesto **38** fue el segundo isómero (bis-sustituido) aislado, más polar. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,13 (d,  $J=8,4$  Hz, 2H), 7,75 (d,  $J=8,8$  Hz, 4H), 7,48 (d,  $J=8,4$  Hz, 2H), 7,26-7,40 (m, 24H), 7,20 (d,  $J=8,4$  Hz, 2H), 4,69 (d,  $J=7,3$  Hz, 2H), 3,02 (q,  $J=7,0$  Hz, 4H), 2,66 (m, 1H), 1,39 (t, 7,3 Hz, 6H), 1,36 (s, 18H), 1,03 (d,  $J=7,0$  Hz, 6H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=474$  nm (diclorometano), fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=606$  nm (diclorometano).

25

### Compuesto **39**

La síntesis de compuesto **39** se llevó a cabo según el esquema a continuación:

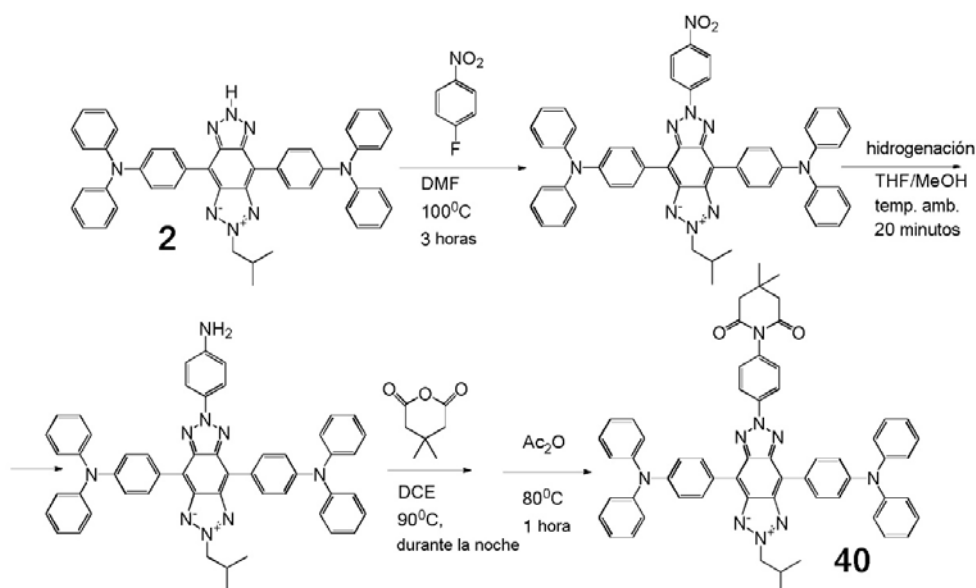


30

Se obtuvo el compuesto **39** en dos etapas. En primer lugar, se hizo reaccionar el intermediario **E** con nitrobenzoceno en ácido acético y se protegió del aire (nitrógeno) durante tres días. Se realizó un seguimiento de la reacción mediante CCF y CL-EM. Tras el tratamiento final, la solución se calentó bajo reflujo en una mezcla de piridina y THF (1:1) en presencia de acetato de cobre (II) durante dos horas. El tratamiento final con agua, la extracción con DCM, el secado y la evaporación del solvente proporcionaron el producto en bruto en forma de un sólido violeta. Se purificó mediante cromatografía de columna con DCM/hexano (1:1) con el fin de obtener el compuesto **39**. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,56 (d, 7,7 Hz, 2H), 7,58 (t,  $J=7,7$  Hz, 2H), 7,48-7,52 (m, 2H), 7,00-7,40 (dos multipletes ensanchados, 27 H), 14,67 (bs, 2H), 2,70 (m, 1H), 1,06 (d,  $J=7,0$ , 6H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=559$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=671$  nm (diclorometano).

#### Compuesto 40

La síntesis de compuesto **40** se llevó a cabo según el esquema a continuación:



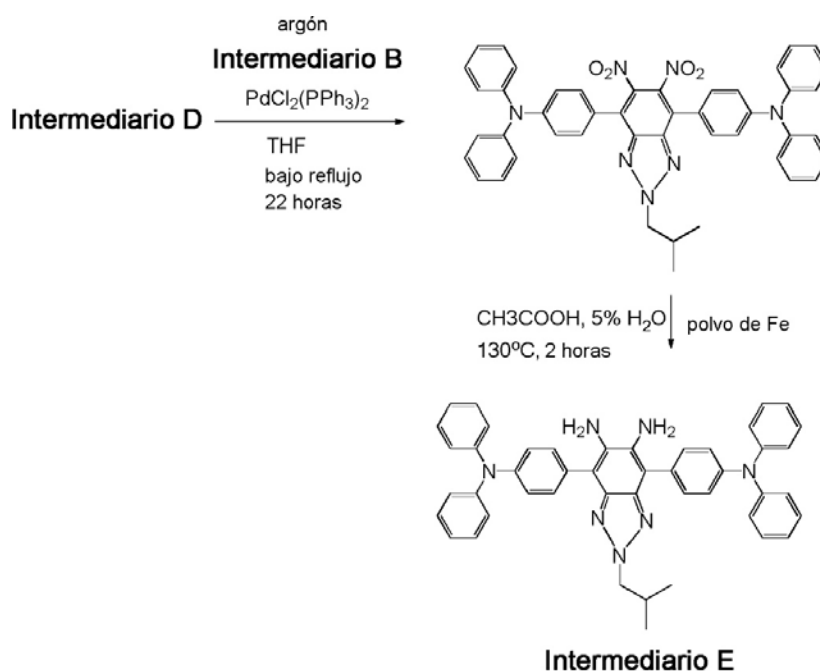
Se preparó el compuesto **40** a partir de compuesto **2** en tres etapas. En primer lugar, se hizo reaccionar el compuesto **2** con 1-fluoro-4-nitrobenzoceno, proporcionando el compuesto nitro en forma de sólido azul. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,75 (d, 9,2 Hz, 2H), 8,68 (d, 8,8 Hz, 4H), 7,24-7,34 (m, 20H), 7,09 (t,  $J=7,3$  Hz, 4H), 4,67 (d,  $J=7,3$  Hz, 2H), 2,69 (m, 1H), 1,06 (d,  $J=6,6$  Hz, 6H).

A continuación se redujo el compuesto nitro mediante hidrogenación a 50 psi durante 20 minutos en una mezcla de THF y MeOH y después se filtró a través de Celite y se eliminó el solvente, proporcionando el compuesto amino en forma de un sólido violeta. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,73 (d, 8,8 Hz, 4H), 8,35 (d, 8,8 Hz, 2H), 7,22-7,32 (m, 20H), 7,07 (t,  $J=7,3$  Hz, 4H), 6,80 (d,  $J=8,8$  Hz, 2H), 4,66 (d,  $J=7,3$  Hz, 2H), 4,0 (bs, 2H), 2,69 (m, 1H), 1,05 (d,  $J=7,0$  Hz, 6H).

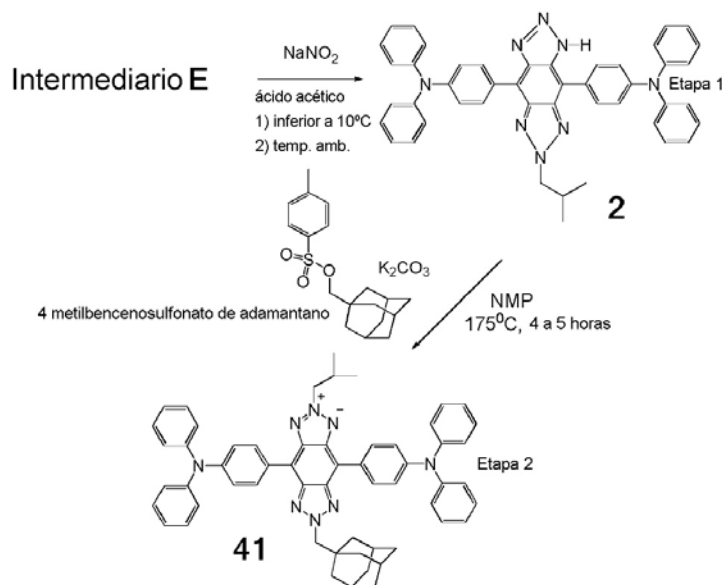
A continuación, el compuesto amino se calentó a 110°C durante 20 horas con anhídrido glutárico; la temperatura se redujo a 80°C y tras la adición de cloruro de acetilo, la solución se calentó durante una hora. El tratamiento final con agua, la extracción con acetato de etilo, la evaporación del solvente y la cromatografía de columna (DCM/hexano - 3:2) rindiendo compuesto **40** puro en forma de un sólido violeta. RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,70 (bs, 2H), 8,65 (d,  $J=8,8$  Hz, 2H), 7,20-7,33 (m, 24H), 7,07 (t,  $J=7,0$  Hz, 4H), 4,67 (d,  $J=7,3$  Hz, 2H), 2,7 (s, 4H), 1,24 (s, 6H), 1,05 (d,  $J=6,6$  Hz, 6H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=566$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=678$  nm (diclorometano).

#### Compuesto 41

La síntesis de compuesto **41** se llevó a cabo según el esquema a continuación:



- Etapa 1: en un matraz de reacción de tres cuellos dotado de una entrada de argón y barra de agitación magnética se introdujo dioxano (200 ml), intermediario B (25,4 g, 45 mmoles) y se burbujeó argón durante aproximadamente 10 minutos antes de añadir cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II) (5% molar respecto al intermediario B, 1,60 g, 2,25 mmoles). La reacción se agitó bajo argón durante 10 minutos antes de añadir intermediario D (8,6 g, 25 mmoles) en una porción. A continuación, la mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 4 a 6 horas. Se realizó un seguimiento de la reacción mediante CL-EM y CCF. Se enfrió y se vertió en MeOH (500 ml) bajo agitación. Se formó rápidamente un sólido de color naranja oscuro que se separó mediante filtración, se lavó con MeOH adicional y se secó, proporcionando 4,4'-(2-isobutil-5,6-dinitro-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4,7-diil)bis(N,N-difenilaminilina) (13,3 g, 62%, pureza según CL-EM de 90%)
- Etapa 2: se calentó 4,4'-(2-isobutil-5,6-dinitro-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-4,7-diil)bis(N,N-difenilaminilina) de anteriormente, en bruto tal como se encontraba (calculado para 15,9 mmoles) y polvo de hierro (8,7 g, 160 mmoles) y se agitó en una mezcla de ácido acético glacial (50 ml), dioxano (100 ml - para la solubilidad) y 5 ml de agua (para evitar la formación del producto secundario imidazol) a 130°C durante 2 horas. Se realizó un seguimiento de la reacción mediante CL-EM y CCF. Se enfrió y se vertió en 500 ml de agua helada y se agitó con recuperador de barra magnética (para eliminar el polvo de hierro no reaccionado junto con la barra magnética, que también se encontraba cubierta de partículas de hierro). La filtración y el lavado con agua, seguido de MeOH, proporcionó 14,9 g de producto en bruto en forma de sólido de color oliva tras el secado en horno de vacío (pureza según CL-EM: 82%). La cromatografía de columna rápida (DCM, gel de sílice) proporcionó 8,2 g de intermediario E puro (4,7-bis(4-(difenilamino)fenil)-2-isobutil-2h-benzo[d][1,2,3]triazol-5,6-diamina). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7,51(δ, J= 8,4 Hz, 4H, ), 7,28(m, 12H), 7,19 (m, 8H), 7,05(t, J=7,4Hz, 4H), 4,37 (d, J=7,7Hz, 2H), 2,45 (m, 1H, i-Bu), 0,91 (d, J=7,0 Hz, 6H, i-Bu).



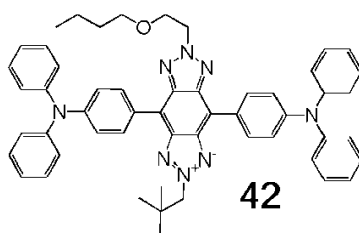
Para obtener compuesto 41, se disolvió intermediario E (8,2 g, 11,7 mmoles) en 120 ml de THF y 30 ml de ácido acético y se enfrió en un baño de hielo/agua. A continuación, se añadió gota a gota una solución de NaNO<sub>3</sub> (24 mmoles, 1,65 g) en 20 ml de agua. El color de la mezcla de reacción se tornó rápidamente de color naranja profundo. Se dejó la mezcla de reacción bajo agitación durante una hora a temperatura ambiente. a continuación, la solución se vertió en 400 ml de agua helada, que produjo un sólido naranja-parduzco que se separó mediante filtración, se lavó, se secó y se purificó mediante cromatografía de columna (gel de sílice-DCM/hexano - 3:2), proporcionando 4,4'-(6-isobutil-1,6-dihidrobenzo[1,2-d:4,5-d']bis([1,2,3]triazol)-4,8-diil)bis(N,N-difenilaminina) en forma de sólido naranja (4,95, 58%). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,5 (bs, 1H), 7,9 (bs, 1H), 7,2-7,3 (m, 24H), 7,08 (t, J=7,3 Hz, 4H), 4,65 (d, J=7,4 Hz, 2H), 2,64 (m, 1H), 1,01 (d, J=6,5 Hz, 6H).

Se sintetizó 4-metilbencenosulfonato de adamantano mediante la reacción de alcohol adamantílico (20,5 g, 123 mmoles) con cloruro p-toluenosulfónico (23,6 g, 123 mmoles) en 75 ml de DCM habitual en presencia de 25 ml de trietilamina durante 48 horas a temperatura ambiente. Se añadió más DCM (100 ml) y la capa orgánica se lavó con agua (3x100 ml). El secado (MgSO<sub>4</sub>) y la evaporación del solvente proporcionaron 34,5 g de aceite de color de té que, bajo trituración con hexano, proporcionó 4-metilbencenosulfonato de adamantano sólido blanco (30,5 g, 76%).

A continuación, se disolvió 4,4'-(6-isobutil-1,6-dihidrobenzo[1,2-d:4,5-d']bis([1,2,3]triazol)-4,8-diil)bis(N,N-difenilaminina) (4,9 g, 7 mmoles) en NMP (50 ml). Se añadió carbonato de potasio (4,2 g, 30 mmoles), seguido de 4-metilbencenosulfonato de adamantano (2,7 g, 8,4 mmoles) y la mezcla de reacción se calentó a 175°C durante 4 a 5 horas. Se realizó un seguimiento de la reacción mediante CL-EM y CCF. Se formaron dos isómeros; el principal era el producto deseado (isómero Bt-2) y era de polaridad menor. Con un tiempo más largo y una temperatura más elevada, se formó más del producto secundario de polaridad más alta (isómero Bt-1). Después de consumirse prácticamente la totalidad del material de partida, se enfrió la mezcla de reacción, se vertió en agua helada (400 ml) y se dejó bajo agitación, permitiendo la formación de un fino precipitado. Se filtró el sólido, se lavó con agua y se secó, proporcionando 6,9 g de producto violeta oscuro en bruto. La cromatografía de columna (gel de sílice, DCM/hexano - 3:2) proporcionó compuesto 41 (2-((3r 5r 7r)-adamantán-1-ilmetil)-4,8-bis(4-(difenilamino)fenil)-6-isobutil-2H-benzo[1,2-d:4,5-d']bis([1,2,3]triazol)-6-io-5-uro) (2,42 g, 40%). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, tolueno-d<sub>3</sub>): δ 9,15 (d, J=8,7 Hz, 4H), 7,41 (d, J=8,8Hz, 4H), 7,13, m, 8H, solapado con tolueno), 7,02 (8H, solapado con tolueno), 6,84 (t, J=7,3 Hz, 4H), 4,25(bs, 4H, 2xCH<sub>2</sub>), 2,40 (m, 1H), 1,72 (bs, 3H), 1,51 (bs, 6H), 1,46 (bs, 3H), 1,36 (bs, 3H), 0,70 (d, J=7,0Hz, 6H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=520 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=610 nm (diclorometano).

#### Compuesto 42

La síntesis del compuesto 42 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes.

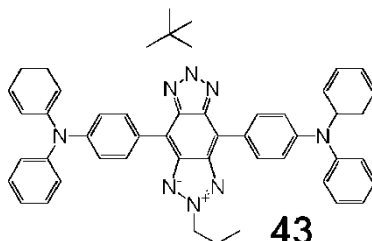




Se preparó el compuesto 42 a partir de compuesto 6 mediante alquilación con 2-butoxiel-tosilato durante una hora a 100°C. La mezcla se vertió en agua y el sólido obtenido se separó, se lavó con agua, seguido de MeOH, se secó y se purificó mediante cromatografía de columna (DCM/hexano), proporcionando un producto en forma de sólido rojo, compuesto 42. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,59 (d, J=8,8 Hz, 4H), 7,38 (t, J=7,7 Hz, 8H), 7,12-7,16 (m, 16H), 5,07 (t, J=5,1 Hz, 2H), 4,73 (s, 2H), 4,11 (t, J=5,1 Hz, 2H), 3,40 (m, 2H), 1,36 (m, 2H), 1,10 (m, 2H), 1,06 (s, 9H), 0,65 (t, J=7,3 Hz, 3H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=522 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=616 nm (diclorometano).

#### Compuesto 43

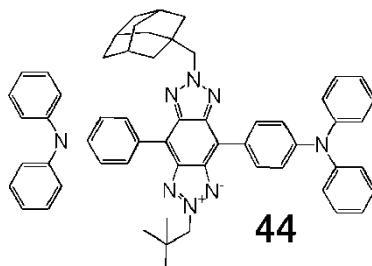
10 La síntesis del compuesto 43 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes.



15 Se preparó el compuesto 43 de manera similar al procedimiento indicado para el compuesto 42, excepto en que se utilizó tosilato de neopentilo. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 8,61 (d, J=8,8 Hz, 4H), 8,16 (s, 4H), 7,33 (m, 8H), 7,08-7,35 (m, 14H), 4,67 (s, 4H), 1,06 (s, 18H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=522 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=613 nm (diclorometano).

#### Compuesto 44

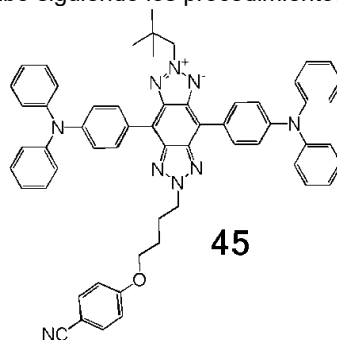
20 La síntesis del compuesto 44 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes.



25 Se preparó el compuesto 44 de manera similar al procedimiento indicado para el compuesto 42, excepto en que se utilizó tosilato de adamantilo. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, tolueno-d<sub>3</sub>): δ 9,18 (d, J=8,8 Hz, 4H), 7,42 (d, J=8,8 Hz, 4H), 7,08-7,15 (m, 8H, solapado con tolueno), 7,00-7,04 (m, 8H, solapado con tolueno), 6,84 (t, J=7,3Hz, 4H), 4,28 (s, 2H), 4,24 (s, 2H), 1,72 (bs, 3H), 1,50 bs, 2H), 1,46 (bs, 2H), 1,38 (bs, 2H), 1,35 (bs, 2H), 0,88 (s, 9H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=521 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=611 nm (diclorometano).

#### Compuesto 45

30 La síntesis del compuesto 45 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:

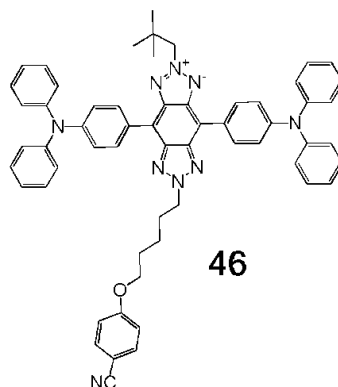


35 Se preparó el compuesto 45 mediante alquilación del compuesto 7 con 1,4-dibromobutano seguido de la reacción con 4-cianofenol bajo condiciones estándares. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, tolueno-d<sub>3</sub>): δ 9,10 (d, J=9,2 Hz, 4H), 7,41 (d, 8,8

Hz, 4H), 7,14 (d, J=7,7 Hz, 8H), 7,05 (d, J=7,3 Hz, 8H), dos protones solapados con tolueno, 6,87 (t, J=7,3 Hz, 4H), 6,25 (d, J=8,8 Hz, 2H), 4,40 (t, J=7,1 Hz, 2H), 4,29 (s, 2H), 3,14 (t, J=6,2 Hz, 2H), 1,35 (m, 4H), 0,88 (s, 9H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\max}$ =519 nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\max}$ =616 nm (diclorometano).

#### 5 Compuesto 46

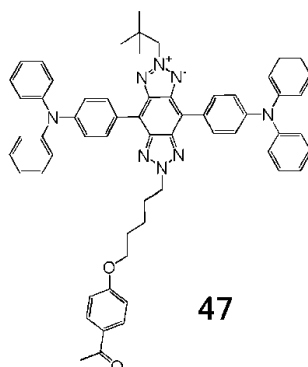
La síntesis del compuesto 46 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:



10 Se preparó el compuesto 46 de manera similar al procedimiento descrito para el compuesto 45, excepto en que se llevó a cabo la alquilación con 1,5-dibromopentano. Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\max}$ =520 nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\max}$ =613 nm (diclorometano).

#### 15 Compuesto 47

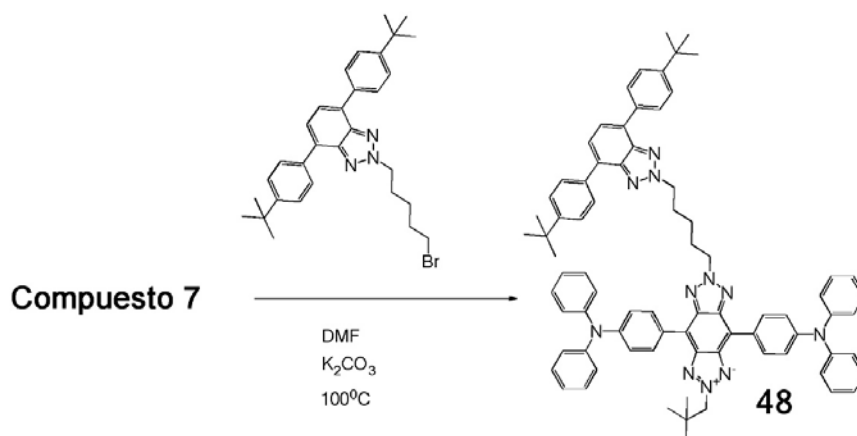
La síntesis del compuesto 47 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:



20 Se preparó el compuesto 47 a partir del compuesto 46 y se hizo reaccionar adicionalmente con 4-hidroxiacetofenona a 130°C durante cinco horas (seguimiento mediante CL-EM y CCF). La cromatografía de columna (DCM/hexano - 3:2) proporcionó el producto compuesto 47 puro. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,62 (d, J=8,8 Hz, 4H), 7,85 (d, J=8,8 Hz, 2H), 7,18-7,24 (m, 20H), 7,06 (t, J=7,3 Hz, 4H), 6,84 (d, J=8,8 Hz, 2H), 4,90 (t, J=7,3 Hz, 2H), 4,66 (s, 2H), 4,00 (t, J=4,8 Hz, 2H), 2,5 (s, 3H), 2,32 (m, 2H), 1,90 (m, 2H), 1,63 (m, 2H), 1,13 (s, 9H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\max}$ =520 nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\max}$ =614 nm (diclorometano).

#### 30 Compuesto 48

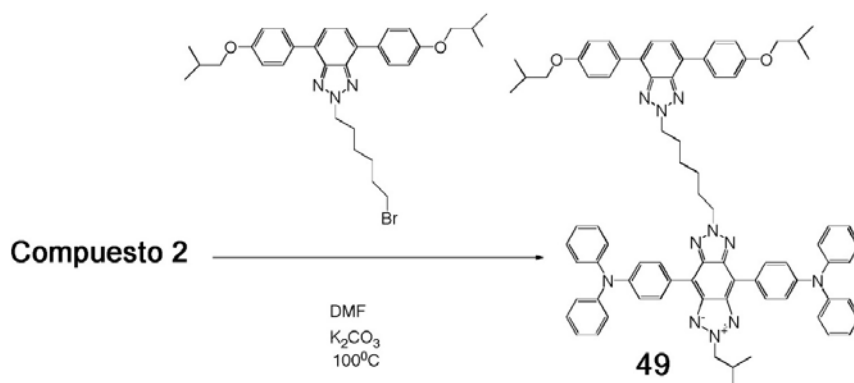
La síntesis de compuesto 48 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



Se preparó el compuesto **48** según el esquema anterior, con dos cromóforos conectados. Uno de los cromóforos, el más pequeño, sirvió de protector interno de UV, para mejorar la estabilidad del cromóforo original. Se aislaron dos isómeros (Bt(2)- Bt(2) de polaridad más baja y Bt(1)-Bt(2) de polaridad más alta. Se informa de uno predominante. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, tolueno-d<sub>3</sub>) para el compuesto **48** (Bt-2- Bt-2), isómero: δ 9,09 (d, J= 9,1 Hz, 4H), 8,22 (J=8,8 Hz, 4H), 7,59 (s, 2H), 7,47 (d, J=8,4 Hz, 4H), 7,40 (d, J=9,1 Hz, 4H), 7,12 (m, 8H) y 7,02 (m, 8H) solapado con tolueno, 6,84 (t, J=7,3 Hz, 4H), 4,25 (m, 4H), 1,70 (m, 4H), 1,30 (s, 18H), 0,88 (s, 9H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=521 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=613 nm (diclorometano).

#### Compuesto 49

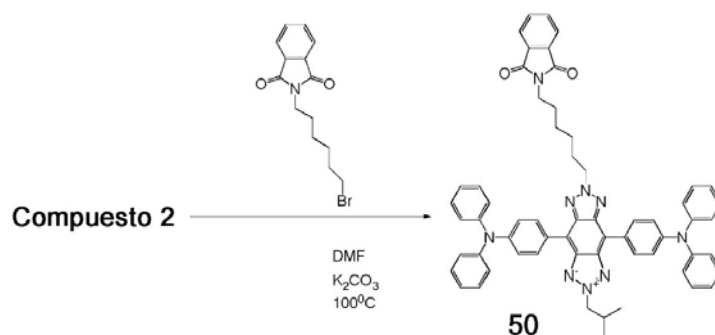
La síntesis de compuesto **49** se llevó a cabo según el esquema a continuación:



Se preparó el compuesto **49** según el esquema anterior, con dos cromóforos conectados. Uno de los cromóforos, el más pequeño, sirvió de protector interno de UV, para mejorar la estabilidad del cromóforo original. Se aislaron dos isómeros (Bt(2)- Bt(2) de polaridad más baja y Bt(1)-Bt(2) de polaridad más alta. Se informa de uno predominante. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) para el compuesto **49** (Bt-2- Bt-2), isómero: δ 8,59 (d, J= 8,8 Hz, 4H), 7,96 (d, J=8,8 Hz, 4H), 7,52 (s, 2H), 7,19-7,27, m, 30H), 7,04 (t, J=7,0 Hz, 4H), 7,0 (d, J=8,8 Hz, 4H), 4,83 (t, J=7,2 Hz, 2H), 4,75 (t, J=7,2 Hz, 2H), 4,65 (d, J=7,3 Hz, 2H), 3,75 (d, J=6,6 Hz, 4H), 1,05 (m, 1H), 2,08-2,23 (m, 8H), 1,02 (2 dobletes, 18H).

#### Compuesto 50

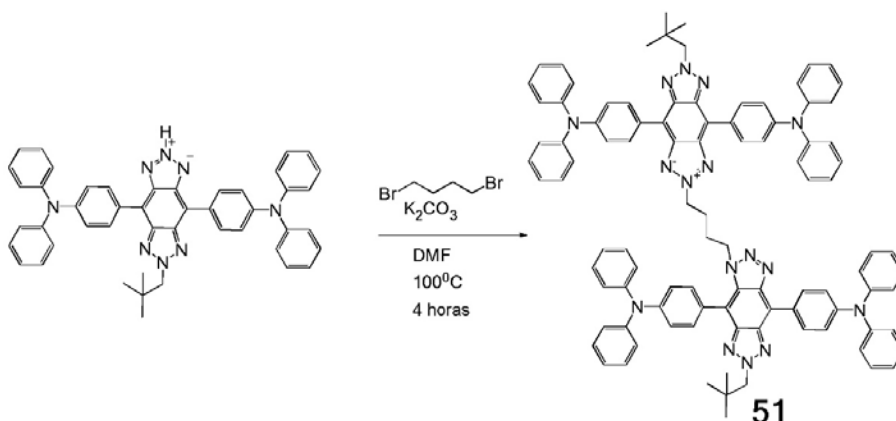
La síntesis de compuesto **50** se llevó a cabo según el esquema a continuación:



Se preparó el compuesto 50 según el esquema anterior, con dos cromóforos conectados. Uno de los cromóforos, el más pequeño, sirvió de protector interno de UV, para mejorar la estabilidad del cromóforo original. Se aislaron dos isómeros (Bt(2)- Bt(2) de polaridad más baja y Bt(1)-Bt(2) de polaridad más alta. Se informa de uno predominante. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para el compuesto 50 (Bt-2- Bt(2), isómero:  $\delta$  8,59 (d, J= 8,8 Hz, 4H), 7,79 (m, 2H), 7,67 (m, 2H), 7,15-7,34 (m, 20H), 7,05 (t, J=7,3 Hz, 4H), 4,83 (t, J=7,0 Hz, 2H), 4,65 (d, J=7,3 Hz, 2H), 3,66 (t, J=7,0 Hz, 2H), 2,67 (m, 1H), 2,22 (m, 2H), 1,68 (m, 2H), 1,4-1,5 (m, 4H), 1,03 (d, J=6,6 Hz, 6H).

#### 10 Compuesto 51

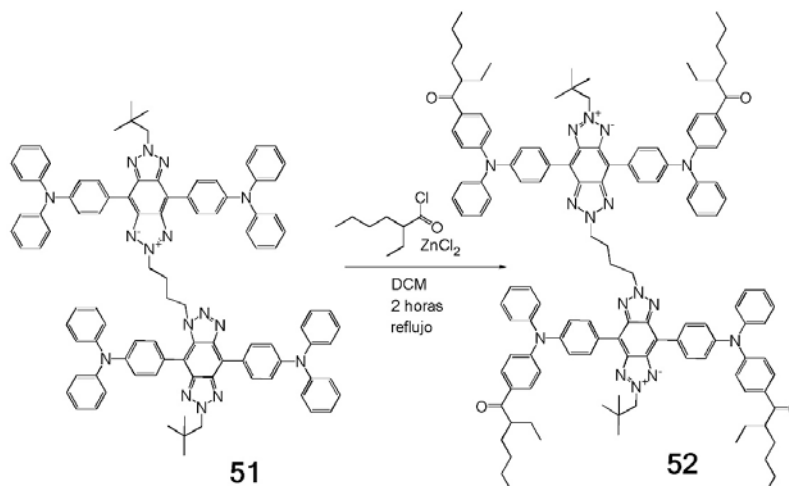
La síntesis de compuesto 51 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



15 Se preparó el compuesto 51 según el esquema anterior, utilizando el procedimiento de alquilación estándar.

#### Compuesto 52

20 La síntesis de compuesto 52 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



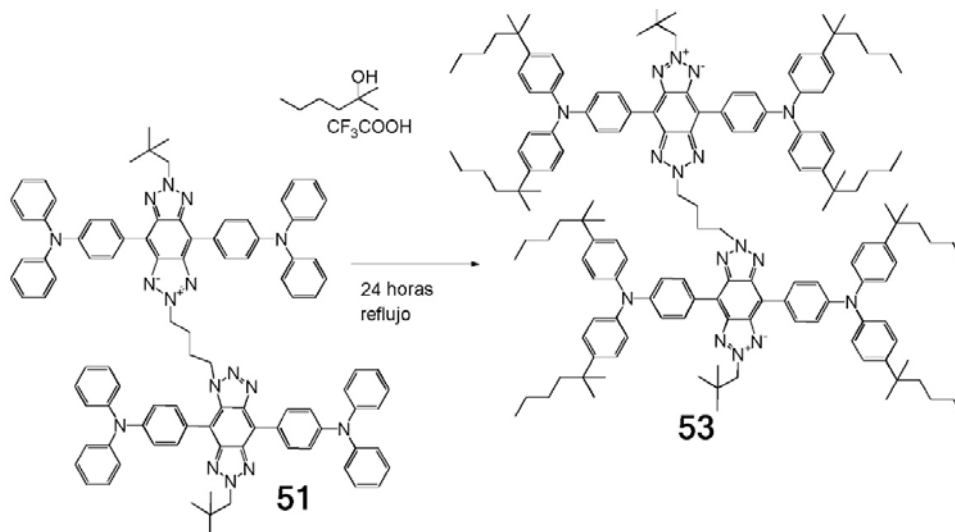
Se obtuvo el compuesto 52 mediante acilación del compuesto 51. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,64 (d, J=8,8 Hz,

6H), 7,84 (d, J=8,8 Hz, 6H), 7,11-7,35 (m, 40H), 4,99 (bs, 4H), 4,66 (bs, 4H), 3,27 (m, 4H), 2,39 (bs, 4H), 1,72-1,80 (m, 8H), 1,45-1,62 (m, 8H), 1,21-1,28 (m, 16H), 1,13 (s, 18H), 0,86 (m, 24 H -8 tripletes solapados)

Compuesto 53

5

La síntesis de compuesto 53 se llevó a cabo según el esquema a continuación:

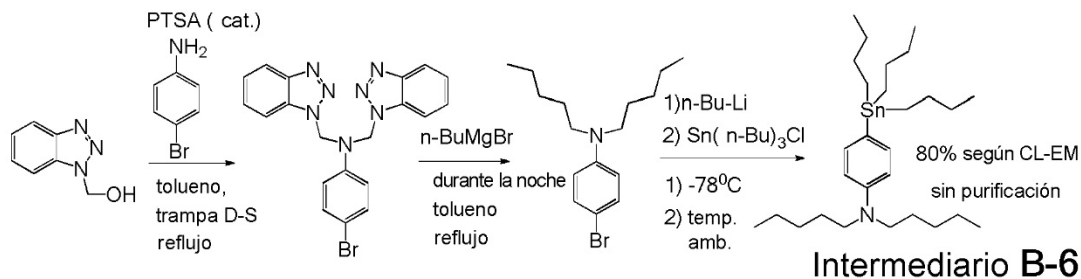


10 Se obtuvo el compuesto 53 mediante alquilación del compuesto 51 (1194-26B). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 9,08 (d, J=8,8 Hz, 8H), 7,48 (8,8 Hz, 8H), 7,21 (d, J=8,4 Hz, 16H), 7,11 (m, 8H), 6,98 (m, 8H), 4,29 bs, 8H), 1,51-1,55 (m, 8H), 1,20 (s, 66H), 1,45-0,80 (multipletes, 68H).

Intermediario B-6

15

La síntesis de intermediario B-6 se llevó a cabo según el esquema a continuación:

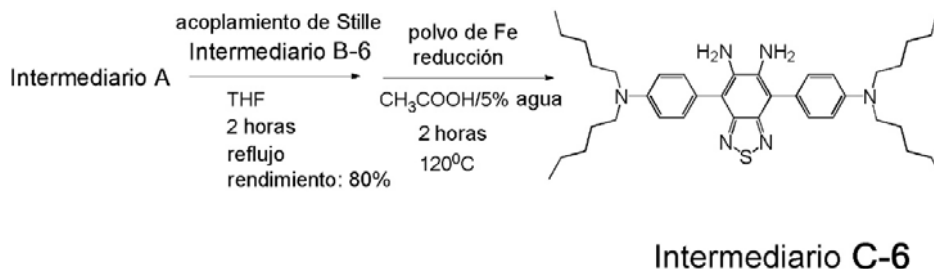


20 Se preparó el intermediario B-6 siguiendo un procedimiento similar al indicado para el intermediario B.

Intermediario C-6

25

La síntesis de intermediario C-6 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



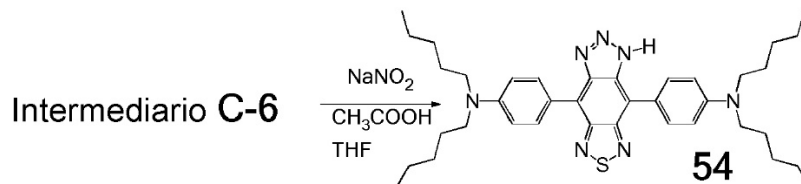
Se preparó el intermediario C-6 siguiendo un procedimiento similar al indicado para el intermediario C, excepto en que se utilizó el intermediario B-6 en lugar del intermediario B.

30

Compuesto 54

La síntesis de compuesto 54 se llevó a cabo según el esquema a continuación:

5



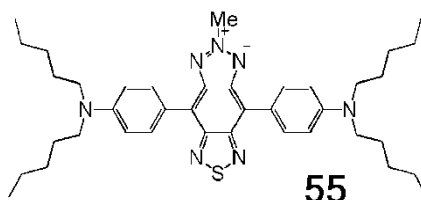
10

Se preparó el compuesto 54 siguiendo el mismo procedimiento que para el compuesto 4, excepto en que se utilizó el intermediario C-6 en lugar de intermediario C. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta$  8,47 bs, 2H), 7,84 (bs, 2H), 6,88 (b, 4 H), 3,37 (m, 8H), 1,64-1,74 (m, 8H), 1,31-1,41(m, 16H), 0,94 (t, J =7,0 Hz, 12H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}$ =602 nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}$ =742 nm (diclorometano).

Compuesto 55

15

La síntesis del compuesto 55 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:



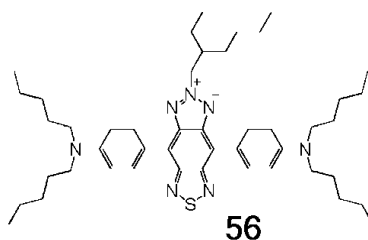
20

Se preparó el compuesto 55 a partir del compuesto 54 mediante alquilación con metanosulfonato de metilo en presencia de carbonato de potasio en DMF a 65°C durante 3 horas. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,31 (d, J=9,2 Hz, 4H), 6,85 (d, J=9,2 Hz, 4H), 3,36 (m, 8H), 2,15 (s, 3H), 1,68 (m, 8H), 1,53 (m, 8H), 1,36 (m, 8H), 0,93 (t, J=6,6 Hz, 12 H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}$ =645 nm (diclorometano), fluorometría: 798 nm (diclorometano).

25

Compuesto 56

La síntesis del compuesto 56 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:



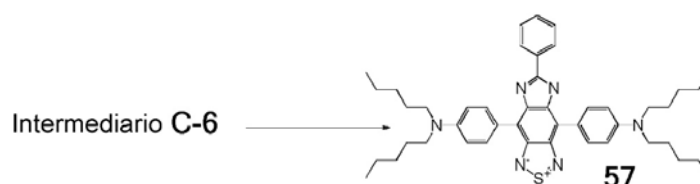
30

Se preparó compuesto 56 a partir del compuesto 54 mediante alquilación con tosilato de 2-etilhexanol (preparado según el procedimiento general) en presencia de carbonato de potasio (4 eq.) en DMF a 65°C durante 3 horas. RMN  $^1\text{H}$  - no RMN, no muestra). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}$ =659 nm (diclorometano), fluorometría: 812 nm (diclorometano). Muestra pequeña, caracterizada únicamente mediante CL-EM.

35

Compuesto 57

La síntesis de compuesto 57 se llevó a cabo según el esquema a continuación:

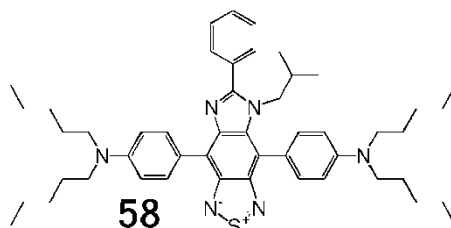


40

- 5 Se preparó el compuesto 57 a partir del intermediario C-6 mediante reacción con cloruro de benzoilo (1,1 eq.) en tolueno bajo reflujo durante una hora. El tratamiento final con bicarbonato sódico frío y agua, evaporación del solvente seguido de cromatografía de columna (DCM/hexano - 3:2) proporcionó el producto puro en forma de aceite violeta, compuesto 57. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CHCl<sub>3</sub>): δ 9,42 (s, 1H), 8,33 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 8,14 (m, 2H), 7,78 (d, J = 8,1 Hz, 2H), 7,52(m, 3H), 6,86 (m, 2 H), 3,37 (t, J=7,3 Hz, 8H), 1,57-1,72 (m, 8H), 1,25-1,44 (m, 16H), 0,91 (t, J = 7,3 Hz, 12H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=537 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=675 nm (diclorometano).

#### Compuesto 58

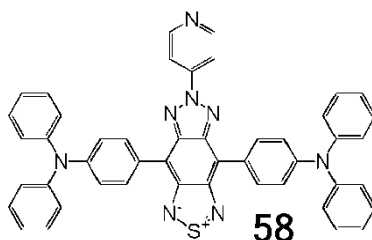
- 10 La síntesis del compuesto 58 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:



- 15 Se preparó el compuesto 58 mediante alquilación del compuesto 57 con tosilato de alcohol isobutílico en DMF (bajo condiciones estándares) a 90°C durante la noche. Se confirmó la estructura mediante CL-EM; se obtuvo una muestra muy pequeña. Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=516 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=668 nm (diclorometano).

#### Compuesto 59

- 20 La síntesis del compuesto 59 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:

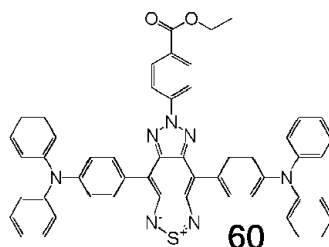


- 25 Se preparó el compuesto 59 a partir del compuesto 4 mediante la reacción con 4-cloropiridina (2 eq.) en quinolina a 190°C durante la noche. El tratamiento final con solución de carbonato sódico y DCM, después se secó la capa orgánica, se sometió a evaporación giratoria y se diluyó con metanol hasta formarse el precipitado. Se cromatografió con DCM-acetato de etilo al 2,5%. Se obtuvo producto puro en forma de un sólido azulado-verde. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,87 (d, J=5,9 Hz, 2H), 8,45 (m, 6H, dos dobletes solapados), 7,2-7,4 (m, 20H), 7,11 (t, J=7,4 Hz, 4 H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=684 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=820 nm (diclorometano).

30

#### Compuesto 60

La síntesis del compuesto 60 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:



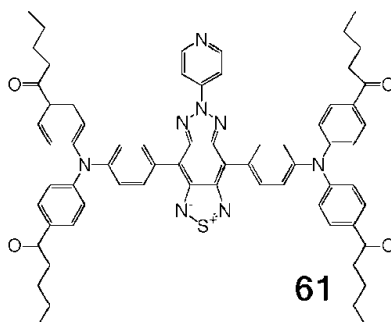
35

- 40 Se preparó el compuesto 60 de manera similar al compuesto 59 excepto en que se utilizó 4-fluoroetilbenzoato (4 eq.). El tiempo de reacción era de 4 días. El enfriamiento y la dilución con metanol proporcionó el producto en bruto que se purificó mediante cromatografía de columna (hexano-acetato de etilo, 4:1). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,36 (d, J=8,8 Hz, 4H), 7,22-7,40 (m, 22 H), 7,08 (t, J=7,0 Hz, 6H), 4,95 (q, J=7,3 Hz, 2H), 1,83 (t, J=7,3 Hz, 3H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=607 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=751 nm (diclorometano).

Compuesto 61

La síntesis del compuesto 61 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:

5



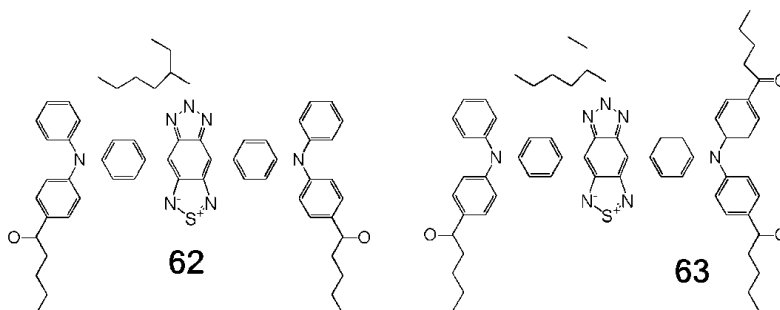
10

Se preparó el compuesto 61 a partir del compuesto 59 mediante acilación con cloruro de valerilo en presencia de cloruro de cinc en DCM anhidro bajo reflujo durante cuatro horas. La mezcla de reacción se enfrió, se vertió en bicarbonato sódico helado y se agitó durante 30 minutos. Se lavó la capa orgánica con bicarbonato sódico, seguido de agua, se secó y se evaporó el solvente. La cromatografía de columna (DCM - acetato de etilo 2,5%-20%) proporcionó el producto puro. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,92 (m, 2H), 8,56 (d, J=8,8 Hz, 4H), 8,48 (d, J = 6,2 Hz, 2H), 7,94 (d, J= 8,8Hz, 4H), 7,41 (d, J= 8,4 Hz,4H), 7,28 (m, 14H), 2,95 (t, J=7,7 Hz, 8H), 1,74 (m, 8H), 1,44 (m, 8H), 0,97 (t, J =7,3 Hz, 12H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=632 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=794 nm (diclorometano).

15

Compuestos 62 y 63

20 Se llevó a cabo la síntesis del compuesto 62 y el compuesto 63 siguiendo los procedimientos a continuación.

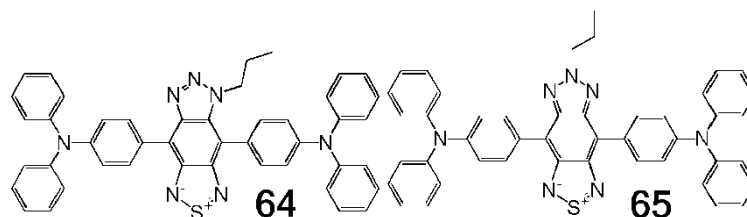


25

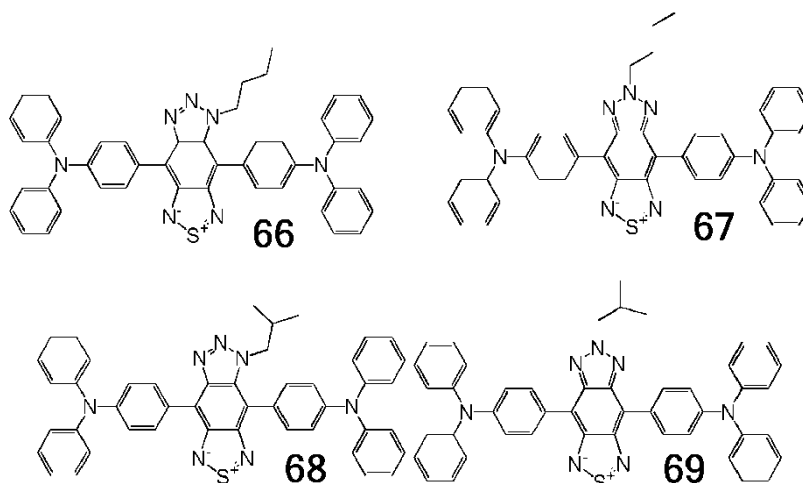
Se prepararon los compuestos 62 y 63 a partir de compuesto 5 utilizando un procedimiento similar al indicado para el compuesto 61. Los espectros de UV-vis de los compuestos 62 y 63 eran iguales: λ<sub>max</sub>=588/586 nm (diclorometano), fluorimetría: λ<sub>max</sub>=688/682 nm (diclorometano), respectivamente.

Compuestos 64 a 69

30 La síntesis de los compuestos 64, 65, 66, 67, 68 y 69 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:







- 5 Se prepararon los compuestos 64, 65, 66, 67, 68 y 69 siguiendo el procedimiento general de alquilación del benzotriazol tal como se ha indicado para el compuesto 3. Sus propiedades ópticas son prácticamente idénticas. Sólo se presenta a continuación un conjunto de datos de RMN como representativo de dos isómeros de benzotriazol formado en una proporción diferente según la temperatura de la reacción. El benzotriazol-1 (como compuesto 66) se forma predominantemente a una temperatura más alta y el benzotriazol-2 (como compuesto 67), a una temperatura más baja.

10 RMN <sup>1</sup>H para el isómero de compuesto 66 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,35 (d, J=8,4 Hz, 2H), 7,46 (d, J=8,4 Hz, 2H), 7,18-7,34 (m, 18H), 7,08 (m, 6H), 4,51 (t, J=7,8 Hz, 2H), 1,54 (m, 2H), 1,14 (m, 2H), 0,82 (t, J=7,3 Hz, 3H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=536 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=681 nm (diclorometano).

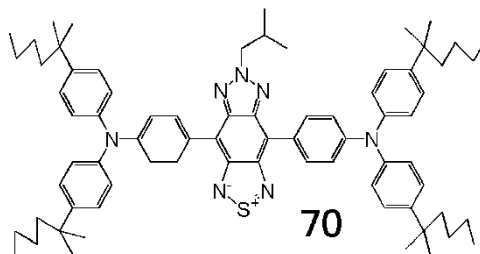
15 RMN <sup>1</sup>H para el isómero de compuesto 67 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,92 8,36 (d, J=8,8 Hz, 4H), 7,22-7,32 (m, 20H), 7,08 (t, J=7,3 Hz, 4H), 4,88 (t, J=7,3 Hz, 2H), 2,22 (m, 2H), 1,46 (m, 2H), 1,00 (t, J=7,3 Hz, 3H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=603 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=747 nm (diclorometano).

20 Se preparó el compuesto 68 por analogía con el compuesto 66. También se separaron dos isómeros. RMN <sup>1</sup>H para el isómero de compuesto 68 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,35 (d, J=8,8 Hz, 2H), 7,46 (d, J=8,8 Hz, 2H), 7,15-7,39 (m, 20H), 7,09 (m, 4H), 4,35 (d, J=7,4 Hz, 2H), 1,73 (m, 1H), 1,14 (m, 2H), 0,69 (d, J=6,6 Hz, 6H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=529 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=681 nm (diclorometano).

25 RMN <sup>1</sup>H para el isómero de compuesto 69 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,36 (d, J=8,8 Hz, 4H), 7,22-7,32 (m, 20H), 7,08 (t, J=7,3 Hz, 4H), 4,69 (d, J=7,3 Hz, 2H), 2,69 (m, 1H), 1,04 (d, J=7,0 Hz, 6H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=604 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=750 nm (diclorometano).

#### Compuesto 70

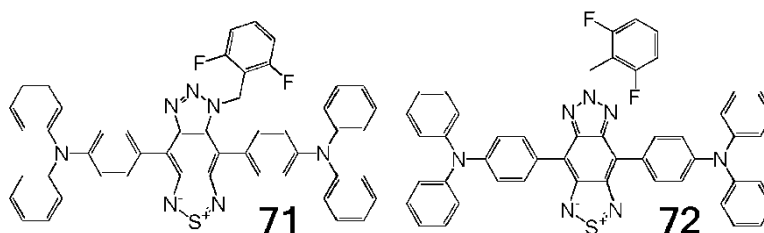
- 30 La síntesis del compuesto 70 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:



- 35 Se preparó el compuesto 70 a partir del compuesto 69 mediante alquilación con 2-metil-2-hexanol (12 eq.) en TFA bajo reflujo durante seis horas. Se realizó un seguimiento de la reacción mediante CCF, en la que el punto azul desapareció y el verde oscuro de polaridad más baja indicaba la presencia de producto. La evaporación y cromatografía de columna (DCM/hexano - 2:3) proporcionó producto tetraalquilado puro. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,35 (d, J= 8,4 Hz, 4H), 7,24 (m, 12H), 7,15 (d, J=8,4 Hz, 8H), 4,68 (d, J = 7,3 Hz, 2H), 2,70 (m, 1H), 1,59 (t, J=6,0 Hz, 8H), 1,29 (s, 24H), 1,26 (m, 8H), 1,09 (m, 8H), 1,04 (d, 6,6 Hz, 6H), 0,86 (t, J=7,3 Hz, 12 H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=626 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=787 nm (diclorometano).
- 40

Compuestos 71 y 72

Se llevó a cabo la síntesis del compuesto 71 y del compuesto 72 siguiendo los procedimientos a continuación.



5

Se prepararon los compuestos 71 y 72 mediante la reacción del compuesto 4 con bromuro de 2,6-difluorobencilo (1,5 eq.) en presencia de carbonato de potasio (5 eq.) en DMF durante una hora a 130°C. Se formaron dos isómeros. Por primera vez se formó benzotriazol-2 como predominante, probablemente debido a la voluminosidad del bromuro utilizado. La mejor manera de asignar los isómeros formados es por posición del grupo metileno unido al benzotriazol. El benzotriazol-2 se sitúa campo abajo respecto al benzotriazol-1. Se separan fácilmente debido a la diferente polaridad y color.

Isómero Bt(1) del compuesto 71: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.35 (d, J=9.1 Hz, 2H), 7.38 (d, J=8.4 Hz, 2H), 7.17-7.35 (m, 21H), 7.09 (m, 4H), 6.79 (t, J=8.1 Hz, 2H), 5.69 (s, 2H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=535 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=684 nm (diclorometano).

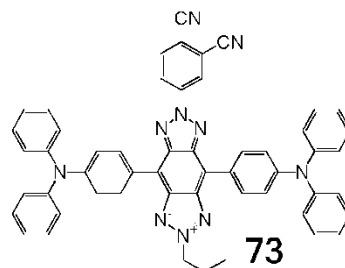
Isómero Bt(2) del compuesto 72: (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,36 (d, J=8,8 Hz, 4H), 7,30 (t, J=8,4 Hz, 8H), 7,21-7,25 (m, 13H), 7,08 (t, J=7,3 Hz, 4H), 6,98 (t, J=8,4 Hz, 2H), 6,14 (s, 2H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=612 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=764 nm (diclorometano).

20

Compuesto 73

La síntesis del compuesto 73 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:

25



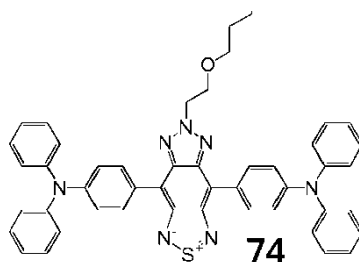
Se obtuvo el compuesto 73 haciendo reaccionar el compuesto 2 con 4-fluorobenzonitrilo (2 eq.) mediante calentamiento en DMF durante una hora en presencia de carbonato de potasio (5 eq.). Sólo se formó isómero benzotriazol-2. (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 9,01 (d, J=2,2 Hz, 1H), 8,93 (dd, J=2,2 y 8,8 Hz, 1H), 8,62 (d, J=8,8 Hz, 4H), 8,02 (d, J=8,8 Hz, 1H), 7,23-7,34 (m, 20H), 7,10 (t, J=7,3 Hz, 4H), 4,67 (d, J=7,3 Hz, 2H), 2,69 (m, 1H), 1,06 (d, J=6,6 Hz, 6H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=626 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=783 nm (diclorometano).

30

Compuesto 74

35

La síntesis del compuesto 74 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:



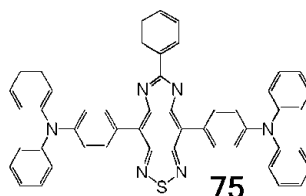
Se obtuvo el compuesto 74 a partir del compuesto 4 mediante alquilación con tosilato de 2-butoxietanol (2 eq.) en presencia de carbonato de potasio (5 eq.) en DMF a 80°C durante 30 minutos. Bajo dicha condición sólo se formó

40

isómero benzotriazol-2. El vertido en agua proporcionó un sólido que se separó mediante filtración, se lavó con agua, seguido de metanol, se secó y se sometió a cromatografía de columna (DCM/hexano - 3:2), proporcionando producto puro en forma de sólido azul oscuro. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,36 (d,  $J=8,8$  Hz, 4H), 7,22-7,32 (m, 20H), 7,08 (t,  $J=8,8$  Hz, 4H), 5,05 (t,  $J=5,9$  Hz, 2H), 4,21 (t,  $J=5,9$  Hz, 2H), 3,48 (t,  $J=6,6$  Hz, 2H), 1,48 (m, 2H), 1,24 (m, 2H), 0,77 (t,  $J=7,3$  Hz, 3H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=606$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=752$  nm (diclorometano).

#### Compuesto 75

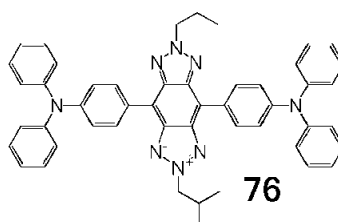
La síntesis del compuesto 75 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:



Se preparó el compuesto 75 a partir del intermediario C mediante reacción con cloruro de benzoilo en tolueno bajo reflujo durante una hora. El tratamiento final con  $\text{NaHCO}_3$  helado, el secado y la eliminación del solvente, seguidos de la cromatografía de columna (DCM/hexano - 3:2) proporcionó el producto puro en forma de un sólido rosa. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9,48 (s, 1H), 8,36 (d,  $J=8,8$  Hz, 2H), 8,14 (m, 2H), 7,81 (d,  $J=8,4$  Hz, 2H), 7,54 (bs, 3H), 7,2-7,4 (m, 22H), 7,10 (m, 4H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=502$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=637$  nm (diclorometano).

#### Compuesto 76

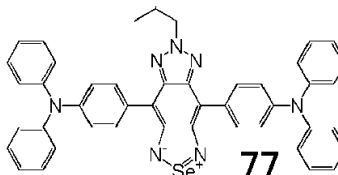
La síntesis del compuesto 76 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:



Se preparó el compuesto 76 a partir de compuesto 2 mediante alquilación con tosilato preparado a partir de alcohol isobutílico siguiendo el mismo procedimiento utilizado para el compuesto 3. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,61 (d,  $J=8,8$  Hz, 4H), 7,16-7,36 (m, 20H), 7,06 (t,  $J=7,2$  Hz, 4H), 4,66 (d,  $J=7,0$  Hz, 4H), 2,67 (m, 2H), 1,03 (d,  $J=6,6$  Hz, 12H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=512$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=611$  nm (diclorometano).

#### Compuesto 77

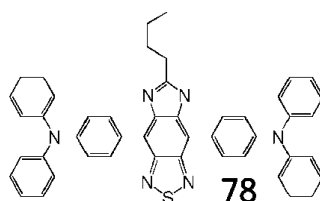
La síntesis del compuesto 77 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:



El compuesto 77 se preparó a partir del intermediario E mediante la reacción con óxido de selenio disuelto en agua caliente añadida a la solución de intermediario E en etanol caliente. La mezcla de reacción se calentó bajo reflujo durante cinco horas. Tras el enfriamiento, se separó el sólido, se lavó con metanol y se secó. La cromatografía de columna con DCM proporcionó el producto puro en forma de un sólido verde oscuro. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,25 (d,  $J=8,4$  Hz, 4H), 7,22-7,32 (m, 20H), 7,07 (t,  $J=7,0$  Hz, 4H), 4,63 (d,  $J=7,3$  Hz, 2H), 2,68 (m, 1H), 1,04 (d,  $J=6,6$  Hz, 6H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=669$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=807$  nm (diclorometano).

#### Compuesto 78

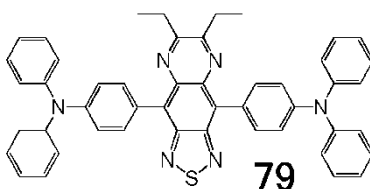
La síntesis del compuesto 78 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:



Se preparó el compuesto 78 a partir del intermediario C mediante reacción con cloruro de valerilo (1,1 eq.) en tolueno bajo reflujo durante dos horas. La cromatografía de columna sin tratamiento final (DCM/hexano - 3:2) proporcionó el producto puro en forma de sólido violeta. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,20 (bs, J=2H), 7,75 (bs, 2H), 7,20-7,29 (m, 20H), 2,94 (t, J=8,0 Hz, 2H), 1,83-1,90 (m, 2H), 1,46-1,54 (m, 2H), 0,98 (t, J=7,3 Hz, 3H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=480 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=622 nm (diclorometano).

#### Compuesto 79

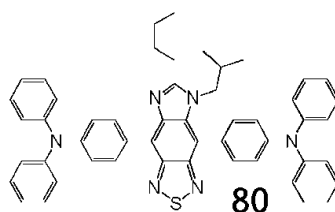
La síntesis del compuesto 79 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:



Se preparó el compuesto 79 a partir del intermediario C y 3,4-hexanodiona utilizando el mismo procedimiento utilizado para el compuesto 1, a temperatura ambiente en DCM en presencia de ácido acético (se requieren 15 minutos adicionales). La evaporación del solvente y la trituration con metanol proporcionó el producto puro en forma de un sólido violeta. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7,89 (d, J=8,8 Hz, 4H), 7,24-7,30 (m, 20H), 7,06 (t, J= 7,0 Hz, 4H), 3,01 (q, J=7,0 Hz, 4H), 1,38 (t, J=7,3 Hz, 6H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=561 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=725 nm (diclorometano).

#### Compuesto 80

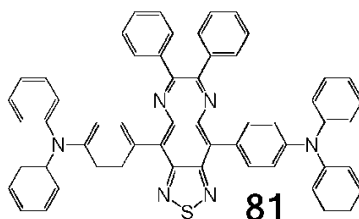
La síntesis del compuesto 80 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:



Se obtuvo el compuesto 80 a partir de compuesto 78 (siguiendo el procedimiento estándar para la alquilación con tosilato de alcohol isobutílico durante cuatro horas a 120°C). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=472 nm (diclorometano), fluorimetría: λ<sub>max</sub>=616 nm (diclorometano).

#### Compuesto 81

La síntesis del compuesto 81 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:



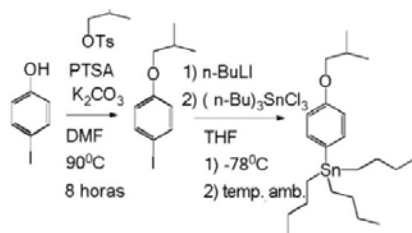
Se obtuvo el compuesto 81 a partir del intermediario C con bencilo en DCM en presencia de ácido acético y se agitó durante una hora a temperatura ambiente. La cromatografía de columna (DCM/hexano) proporcionó el producto puro en forma de un sólido azul oscuro. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7,96 (d, J=8,4 Hz, 4H), 7,65 (d, J=7,3 Hz, 4H), 7,25-

7,34 (m, 26H), 7,09 (t, J = 7,3 Hz, 4H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\max}$ =609 nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\max}$ =777 nm (diclorometano).

#### Intermediario B-7

5

La síntesis de intermediario B-7 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



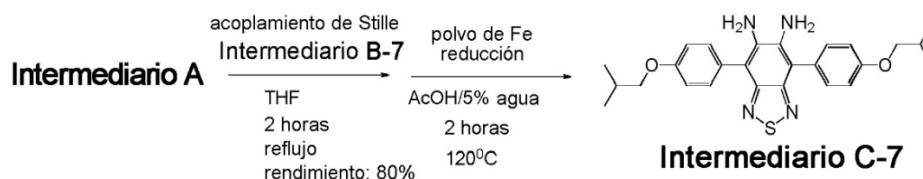
#### Intermediario B-7

10 El intermediario B-7 se preparó de manera similar al procedimiento utilizado para el intermediario B. En la primera etapa, se alquiló 4-yodofenol con tosilato de alcohol isobutílico con un rendimiento próximo al cuantitativo. El producto en bruto se utilizó directamente para la preparación de derivado estanio siguiendo el procedimiento general.

#### Intermediario C-7

15

La síntesis de intermediario C-7 se llevó a cabo según el esquema a continuación:

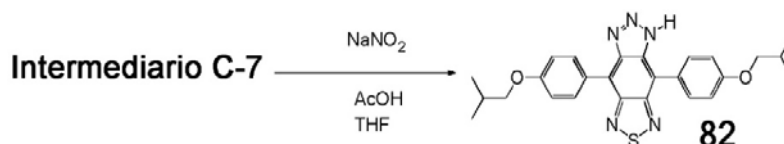


20 Se preparó el intermediario C-7 de manera similar al procedimiento utilizado para el intermediario C. El producto en bruto del intermediario B-7 (aceite amarillento) se utilizó para el acoplamiento de Stille con intermediario A (5 horas bajo reflujo en THF). El tratamiento final con agua y DCM, la evaporación del solvente y la trituración con MeOH proporcionaron el derivado nitro en forma de un sólido amarillento. Se redujo con polvo de hierro (10 eq.) a 130°C en ácido acético con 5% de agua a 130°C durante dos horas. El vertido en agua proporcionó un sólido amarillento-verde que se secó y se lavó a través de una capa de gel de sílice para eliminar las partículas de hierro (DCM/hexano, 1:1). Se llevó a cabo el seguimiento de todas las etapas mediante CCF y CL-EM (pureza superior a 80%). El producto en bruto se ciclizó a benzotriazol bajo condiciones estándares. La purificación mediante cromatografía de columna proporcionó un sólido rojizo-naranja.

#### Compuesto 82

30

La síntesis de compuesto 82 se llevó a cabo según el esquema a continuación:

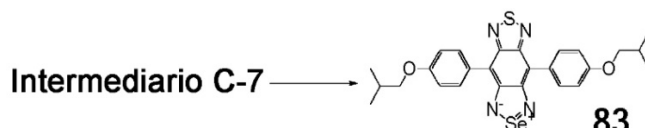


35 Se preparó el compuesto 82 utilizando el intermediario C-7. RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8,39 (bs, 2H), 7,86 (bs, 2H), 7,06 (d, J=8,1 Hz, 4H), 3,81 (d, J = 6,2 Hz, 4H), 2,14 (m, 2H), 1,05 (d, J=6,6 Hz, 6H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\max}$ =490 nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\max}$ =603 nm (diclorometano).

#### Compuesto 83

40

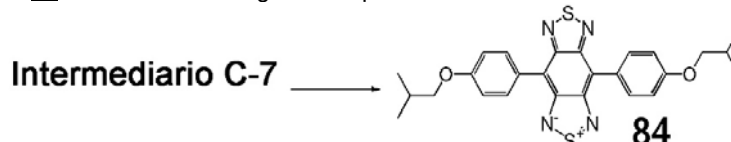
La síntesis de compuesto 83 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



Se preparó el compuesto **83** a partir del intermediario **C-7** mediante reacción con óxido de selenio en una mezcla de etanol y agua (2:1) mediante reflujo durante una hora. La evaporación del solvente proporcionó un sólido que se separó, se lavó con agua seguido de metanol y se secó, proporcionando un sólido verde oscuro puro. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,08 (d,  $J=8,4\text{Hz}$ , 4H), 7,15(d,  $J=8,4\text{Hz}$ , 4H)), 3,85 (d,  $J =6,6\text{ Hz}$ , 4H), 2,16 (m, 2H), 1,06 (d,  $J=6,6\text{ Hz}$ , 6H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=674\text{ nm}$  (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=806\text{ nm}$  (diclorometano).

#### Compuesto 84

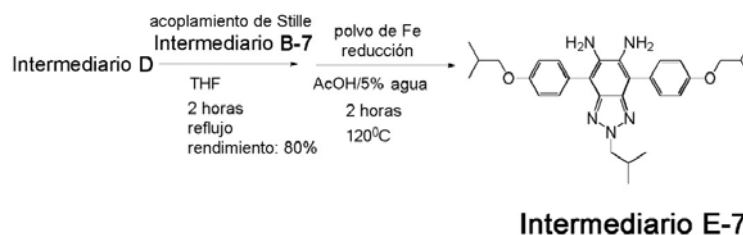
La síntesis de compuesto **84** se llevó a cabo según el esquema a continuación:



Se preparó el compuesto **84** a partir del intermediario **C-7** mediante reacción con tionilpiridina en piridina seca en presencia de cloruro de trimetilsililo durante cuatro horas a  $80^\circ\text{C}$ . La cromatografía de columna (DCM/hexano) proporcionó el producto puro. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,16 (d,  $J=8,8\text{Hz}$ , 4H), 7,16 (d,  $J=9,1\text{Hz}$ , 4H), 3,85 (d,  $J =6,7\text{ Hz}$ , 4H), 2,16 (m, 2H), 1,06 (d,  $J=6,6\text{ Hz}$ , 6H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=605\text{ nm}$  (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=732\text{ nm}$  (diclorometano).

#### Intermediario E-7

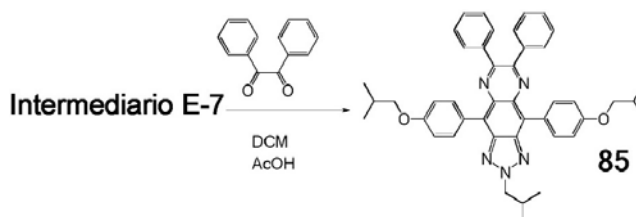
La síntesis de intermediario **E-7** se llevó a cabo según el esquema a continuación:



Se preparó el intermediario **E-7** de manera similar al procedimiento utilizado para el intermediario **E**.

#### Compuesto 85

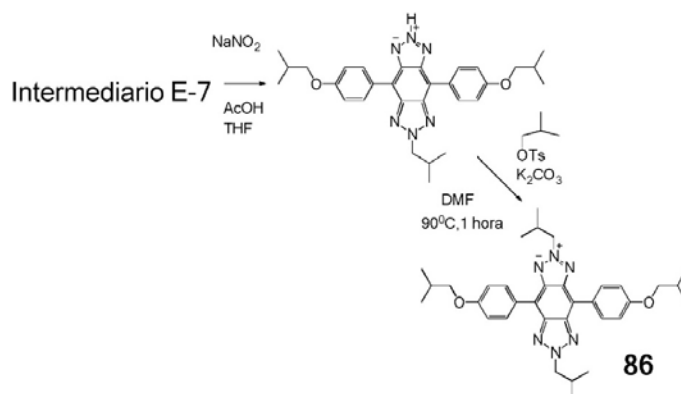
La síntesis de compuesto **85** se llevó a cabo según el esquema a continuación:



Se obtuvo el compuesto **85** en forma de sólido rojo y se preparó partiendo del intermediario **E-7** utilizando el mismo procedimiento que el utilizado para el compuesto **81** con benzilo (proporción molar 1:1) en DCM a temperatura ambiente en presencia de ácido acético. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,11 (d,  $J=8,4\text{ Hz}$ , 4H), 7,63 (d,  $J=7,7\text{ Hz}$ , 4H), 7,30 (m, 6H), 7,14 (d,  $J =8,8\text{ Hz}$ , 4H), 4,70 (d,  $J=7,3\text{ Hz}$ , 2H), 4,12 (m, 2H), 3,86 (d,  $J = 6,6\text{ Hz}$ , 4H), 2,15 (m, 1H), 1,08 (d,  $J = 7,0\text{Hz}$ , 12 H), 1,03 (d,  $J =6,6\text{ Hz}$ , 6H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=477\text{ nm}$  (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=577\text{ nm}$  (diclorometano).

#### Compuesto 86

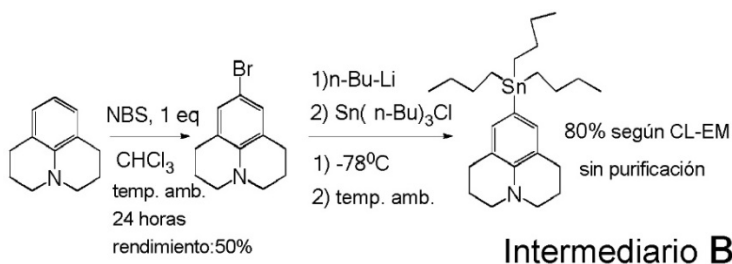
La síntesis de compuesto **86** se llevó a cabo según el esquema a continuación:



5 Se preparó el compuesto 86 de manera similar al compuesto 85, excepto en que en primer lugar se preparó benzotriazol a partir del intermediario E-7 y después se alquiló con tosilato de alcohol isobutilico bajo condiciones estándares. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,54 (d, J=8,8Hz, 4H), 7,11 (d, J=8,8 Hz, 4H), 4,67 (d, J=7,3 Hz, 2H), 4,12 (m, 4H), 3,83 (d, J =6,6 Hz, 4H), 2,68 (m, 2H), 2,15 (m, 2H), 1,05 (d, J=6,6 Hz, 12H), 1,04 (d, J=7,0 Hz, 12H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=471 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=537 nm (diclorometano).

10 Intermediario B-8

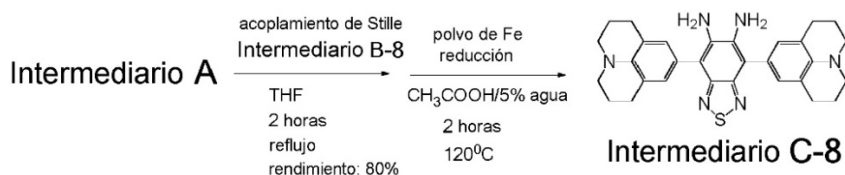
La síntesis de intermediario B-8 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



15 Se preparó el intermediario B-8 de manera similar al procedimiento utilizado para el intermediario B.

20 Intermediario C-8

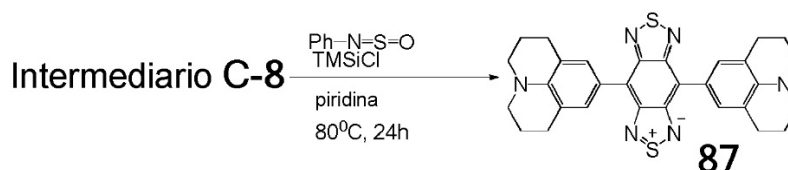
La síntesis de intermediario C-8 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



Se preparó el intermediario C-8 de manera similar al procedimiento utilizado para el intermediario C.

25 Compuesto 87

La síntesis de compuesto 87 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



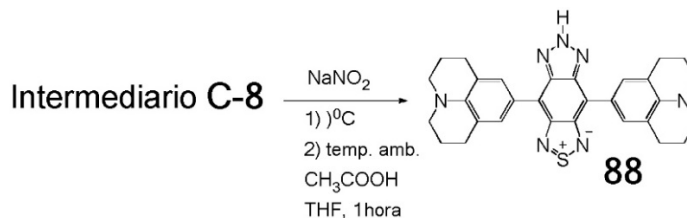
30 Se preparó el compuesto 86 mediante la reacción del intermediario C-8 con tionil-anilina (0,8 ml por cada mmol) en presencia de cloruro de trimetilsililo (3 eq.) en piridina seca a 80°C. El tratamiento final con agua proporcionó sólido verdoso oscuro-azul en bruto que se purificó mediante cromatografía de columna (DCM/THF al 5%), proporcionando

el producto puro. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7,71 (s, 4H), 3,26 (t, J=5,5 Hz, 8H), 2,90 (t, J=6,2 Hz, 8H), 2,04 (m, 8H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=801 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=831 nm (diclorometano).

Compuesto 88

5

La síntesis de compuesto 88 se llevó a cabo según el esquema a continuación:

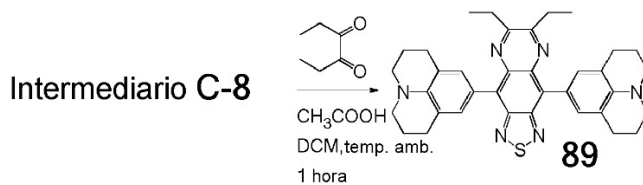


10

Se preparó el compuesto 88 a partir del intermediario C-8 siguiendo el mismo procedimiento utilizado para el compuesto 2. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 6,94 (s, 4H), 3,18 (t, J=5,5 Hz, 8H), 2,82 (t, J = 6,4 Hz, 8H), 2,00 (, 8H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=602 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=742 nm (diclorometano).

Compuesto 89

La síntesis de compuesto 89 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



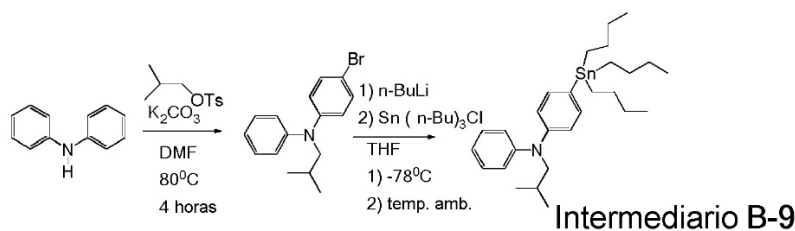
20

La síntesis del compuesto 89 se llevó a cabo según el esquema a continuación: El producto obtenido era un sólido azul. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7,53 (s, 4H), 7,57 (t, J=5,5 Hz, 8H), 2,98 (q, J = 7,5 Hz, 4H), 2,88 (t, J = 6,6 Hz, 8H), 2,04 (m, 8H), 1,40 (t, J = 7,3 Hz, 6H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=622 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=757 nm (diclorometano).

25

Intermediario B-9

La síntesis de intermediario B-9 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



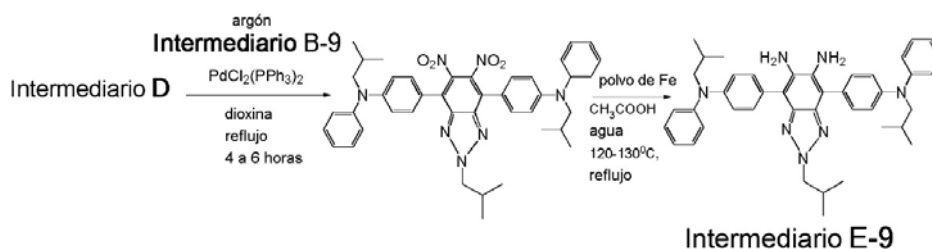
30

Se preparó el intermediario B-9 de manera similar al procedimiento utilizado para el intermediario B.

Intermediario E-9

35

La síntesis de intermediario E-9 se llevó a cabo según el esquema a continuación:

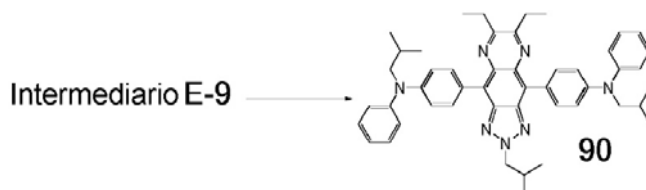




Se preparó el intermediario E-9 siguiendo el método general utilizado para el intermediario E. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,39 (t,  $J=8,8$  Hz, 8H), 7,24 (d,  $J=9,2$  Hz, 4H), 7,17 (t,  $J=7,3$  Hz, 2H), 6,85 (d,  $J=9,2$  Hz, 4H), 4,54 (d,  $J=7,3$  Hz, 2H), 3,57 (d,  $J=7,3$  Hz, 4H), 2,51 (m, 1H), 2,09 (m, 2H), 0,96 (d,  $J=6,6$  Hz, 12 H), 0,93 (d,  $J=6,6$  Hz, 6H).

#### 5 Compuesto 90

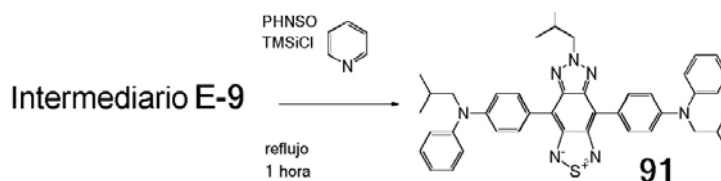
La síntesis de compuesto 90 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



10 Se preparó el compuesto 90 a partir del intermediario E-9 siguiendo el mismo procedimiento utilizado para el compuesto 1. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,05 (d, 8,8 Hz, 4H), 7,32 (t,  $J=8,6$  Hz, 4H), 7,24, (t,  $J=7,3$  Hz, 4H), 7,09 (d,  $J=8,8$  Hz, 4H), 7,03 (t,  $J=7,5$  Hz, 2H), 4,67 (d,  $J=7,3$  Hz, 2H), 3,63 (d,  $J=7,3$  Hz, 4H), 2,99 (q,  $J=7,3$  Hz, 4H), 2,67 (m, 1H), 2,16 (m, 2H), 1,39 (t,  $J=7,3$  Hz, 6H), 1,01 (d,  $J=6,6$  Hz, 12H), 1,04 (d,  $J=6,6$  Hz, 6H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=492$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=627$  nm (diclorometano).

#### 15 Compuesto 91

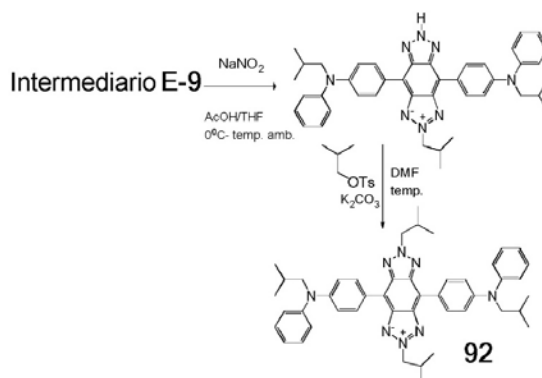
La síntesis de compuesto 91 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



25 Se preparó el compuesto 91 a partir del intermediario E-9 siguiendo el mismo procedimiento utilizado para el compuesto 87. El producto obtenido era un sólido azul. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,32 (d, 9,2 Hz, 4H), 7,35 (t,  $J=8,4$  Hz, 4H), 7,24, (d,  $J=9,2$  Hz, 4H), 7,09 (d,  $J=9,2$  Hz, 6H), 4,67 (d,  $J=7,3$  Hz, 2H), 3,63 (d,  $J=7,3$  Hz, 4H), 2,67 (m, 1H), 2,16 (m, 2H), 1,39 (t,  $J=7,3$  Hz, 6H), 1,04 (d,  $J=6,6$  Hz, 12H), 1,00 (d,  $J=6,6$  Hz, 6H). Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=616$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=781$  nm (diclorometano).

#### 30 Compuesto 92

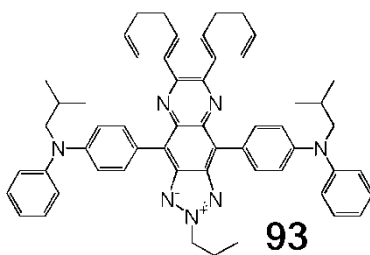
La síntesis de compuesto 92 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



35 Se preparó el compuesto 92 a partir del intermediario E-9 siguiendo el mismo procedimiento utilizado para el compuesto 3. Se aisló el producto en una cantidad pequeña y se caracterizó únicamente mediante CL-EM. Espectro de UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}=521$  nm (diclorometano); fluorimetría:  $\lambda_{\text{max}}=618$  nm (diclorometano).

#### 40 Compuesto 93

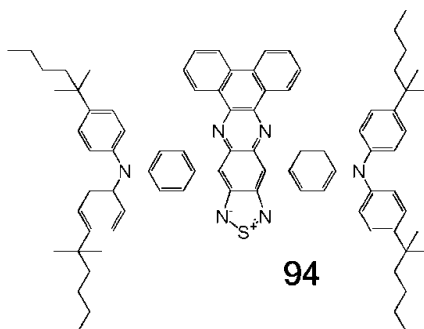
La síntesis del compuesto 93 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:



Se preparó el compuesto 93 a partir del intermediario E-9 siguiendo el mismo procedimiento utilizado para el compuesto 1 con (DCM/ácido acético, temperatura ambiente, 1 hora) aunque utilizando fenantrenoquinona (1,1 eq.). RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 9,12 (, J=7,7 Hz, 2H), 8,47 (d, J=8,1 Hz, 2H), 8,22 (d, J=8,4 Hz, 4H), 7,73 (t, J=7,4 Hz, 2H), 7,64 (t, J= 7,7 Hz, 2H), 7,22-7,40 (m, 12H), 7,09 (t, J=8,4 Hz, 2H), 4,76 (d, J=7,3 Hz, 2H), 3,72 (d, J=7,3 Hz, 4H), 2,73 (m, 1H), 2,23 (m, 2H), 1,07 (d, J=6,6 Hz, 18H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=604 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=745 nm (diclorometano).

#### Compuesto 94

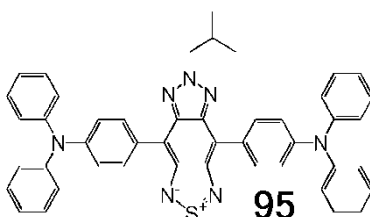
La síntesis del compuesto 94 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:



Se preparó el compuesto 94 a partir de compuesto 25 siguiendo un procedimiento similar al utilizado para el compuesto 70. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 9,00 (d, J=8,0 Hz, 2H), 8,47 (d, J=8,0Hz, 2H), 8,03 (d, J=8,4 Hz, 4H), 7,77(t, J=7,0 Hz, 2H), 7,65 (t,J= 7,7 Hz, 2H), 7,22-34 (m, 20H), 1,60-1,68 (m, 8H), 1,32 (s, 24H), 1,23-1,32(m, 8H), 1,12-1,16 (m, 8H), 0,85 (t, J=7,3 Hz, 12H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=707 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=821 nm (diclorometano).

#### Compuesto 95

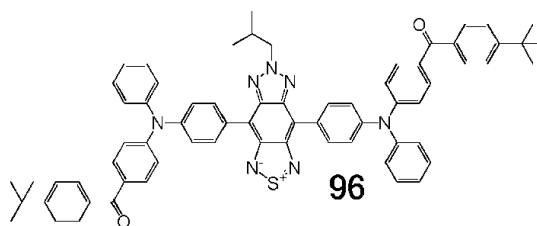
La síntesis del compuesto 95 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:



El compuesto 95 es igual al compuesto 69. Se preparó el compuesto 95 a partir del intermediario C mediante reacción con tionil-anilina en presencia de cloruro de trimetilsililo en piridina seca a 80°C durante dos horas. También se preparó el mismo compuesto mediante alquilación del compuesto 4 con tosilato de isobutilo tal como se indica para el compuesto 5.

#### Compuesto 96

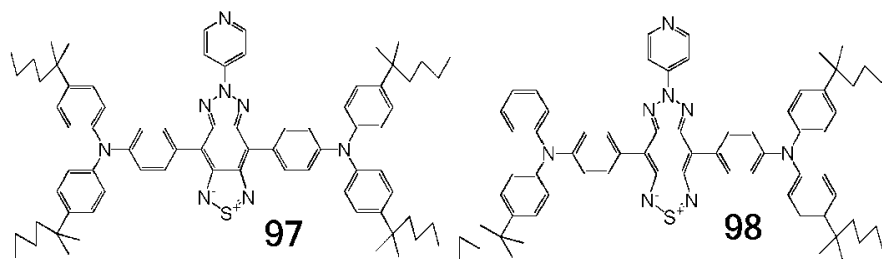
La síntesis del compuesto 96 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:



Se preparó el compuesto 96 a partir del compuesto 95 haciendo reaccionar cloruro de 4-terc-butilbenzoilo en presencia de cloruro de cinc en DCM bajo reflujo durante 24 horas. El tratamiento final con bicarbonato sódico, el lavado de la capa orgánica con agua, el secado, la evaporación del solvente y la cromatografía de columna (DCM-acetato de etilo al 2,5%) produjeron el producto puro en forma de un sólido azul oscuro. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8,42 (d, J= 8,8 Hz, 4H), 7,93 (d, J=8,8 Hz, 2H), 7,73 (d, J=8,8 Hz, 4H), 7,72(d, J=8,4Hz, 4H), 7,50 (d, J=8,4 Hz, 4H), 7,35-7,47 (m, 10H), 7,31 (d, J=7,7 Hz, 2H), 7,17-7,23 (m, 6H), 4,71 (d, J=7,3 Hz, 2H), 2,67 (m, 1H), 1,31-1,38 (24H, 6Me e i-Bu). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=587 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=725 nm (diclorometano).

#### Compuestos 97 y 98

Se llevó a cabo la síntesis del compuesto 97 y del compuesto 98 siguiendo los procedimientos a continuación.

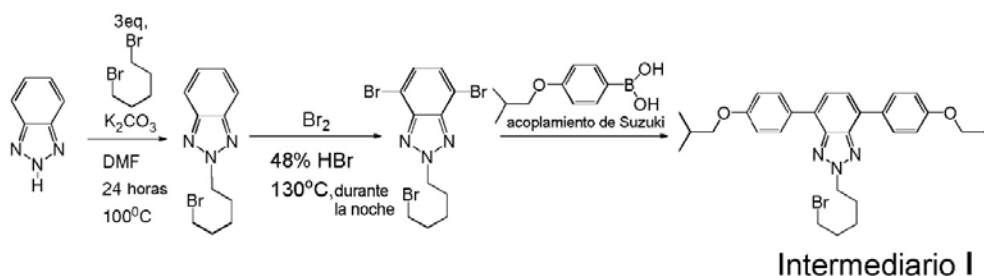


Se prepararon los compuestos 97 y 98 siguiendo el mismo procedimiento que el utilizado para el compuesto 70, utilizando el compuesto 59 como el material de partida.

RMN <sup>1</sup>H para el compuesto 97 (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8,88 (d, J= 6,2 Hz, 2H), 8,48 (d, J=6,2 Hz, 2H), 8,44 (d, J=8,8 Hz, 4H), 7,27 (d, J=8,8Hz, 6H), 2,26 (d, 8,8 Hz, 12H), 7,18 (d, J=8,8 Hz, 6H), 1,60 (m, 8H), 1,30 (s, 24H), 1,23-1,31(m, 8H), 1,06-1,14 (m, 8H) 0,87 (t, J=7,0 Hz, 12H). Espectro de UV-vis: λ<sub>max</sub>=706 nm (diclorometano); fluorimetría: λ<sub>max</sub>=808 nm (diclorometano).

#### Intermediario I

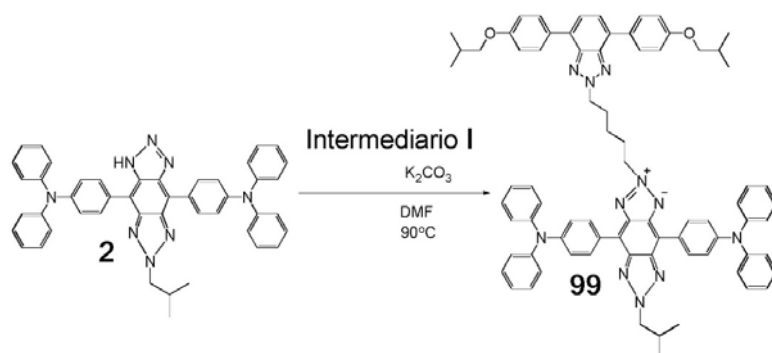
La síntesis de intermediario I se llevó a cabo según el esquema a continuación:



Se preparó el intermediario I tal como se ha presentado anteriormente. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7,99 (d, J=8,8 Hz, 4H), 7,55 (s, 2H), 7,04 (d, J=8,8 Hz, 4H), 4,78 (t, J=7,0 Hz, 2H), 3,79 (d, J=6,6 Hz, 4H), 3,39 (t, J=7,0 Hz, 2H), 2,11-2,18 (m, 4H), 1,85 (m, 2H), 1,50 (m, 2H), 1,04 (d, J=6,6 Hz, 12 H).

#### Compuesto 99

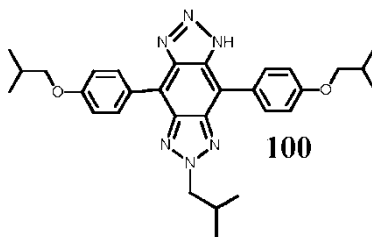
La síntesis de compuesto 99 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



5 Se obtuvo el compuesto 99 a partir del compuesto 2 y del intermediario I (1099-65) utilizando condiciones de alquilación estándares. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7,97 (m, 8H), 7,52 (s, 2H), 6,90-7,35 (m, 28H), 4,76 (m, 6H), 3,79 (d,  $J=6,6$  Hz, 2H), 3,75 (d,  $J=6,6$  Hz, 4H), 2,67 (m, 1H), 2,05-2,25 (m, 6H), 1,52 (m, 2H), 1,03 (m, 18H, 3 dobletes solapados).

#### 10 Compuesto 100

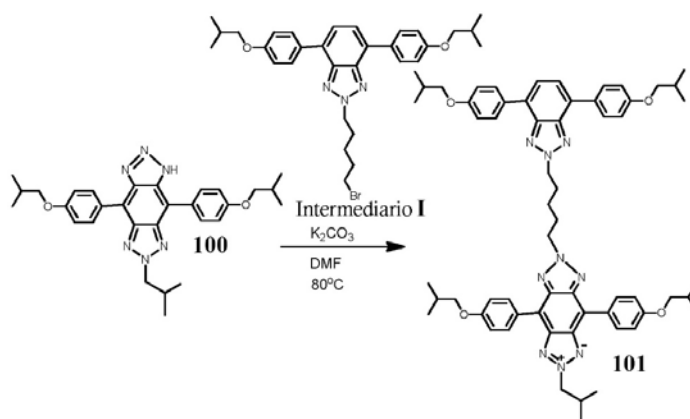
La síntesis del compuesto 100 se llevó a cabo siguiendo los procedimientos siguientes:



15 Se preparó el compuesto 100 utilizando el intermediario B-7 mediante la reacción con el intermediario D siguiendo el mismo procedimiento que el utilizado para el compuesto 2.

#### 20 Compuesto 101

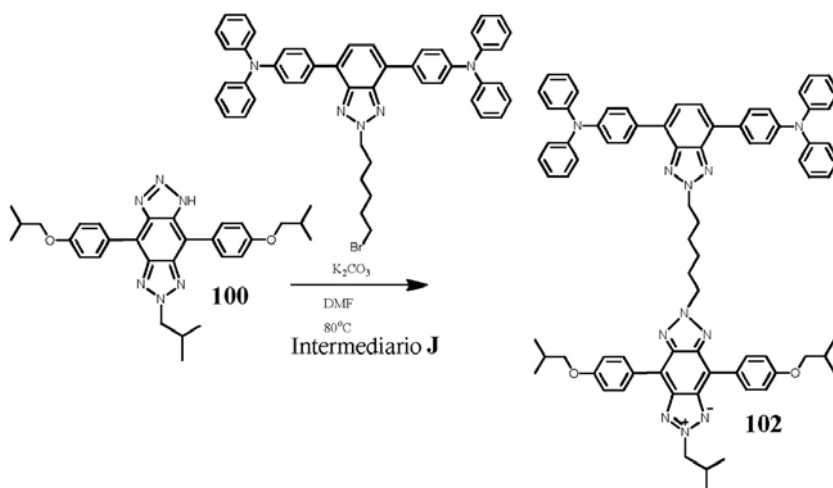
La síntesis de compuesto 101 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



25 Se preparó el compuesto 101 tal como se ha presentado en el esquema anteriormente, utilizando las mismas condiciones que las utilizadas para el compuesto 3. Se llevó a cabo fácilmente un seguimiento de la reacción mediante CCF. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,52 (d,  $J=8,8$  Hz, 4H), 7,96 (d,  $J=8,8$  Hz, 4H), 7,52 (s, 2H), 4,85 (d,  $J=7,3$  Hz, 2H), 4,77 (d,  $J=7,0$  Hz, 2H), 4,66 (d,  $J=7,3$  Hz), 3,80 (d, 6,6 Hz, 4H), 3,75 (d,  $J=6,2$  Hz, 4H), 1,68 (m, 1H), 2,05-2,25 (m, 8H), 1,51 (bs, 2H), 1,03 (3 dobletes solapados).

#### 30 Compuesto 102

La síntesis de compuesto 102 se llevó a cabo según el esquema a continuación:



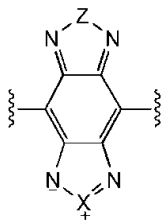
Se preparó el compuesto **102** de manera similar al compuesto **100** y al compuesto **101**. Se preparó el intermediario **J** de manera análoga al intermediario **I** aunque utilizando 1,6-dibromohexano para la alquilación del benzotriazol y después un acoplamiento de Stille con el intermediario **B** (en lugar de acoplamiento de Suzuki). RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,52 (d, J=8,8 Hz, 4H), 7,97 (d, J=8,8 Hz, 4H), 7,58 (s, 2H), 7,25 (m, 8H), 7,16 (m, 12H), 7,09 (d, 8,8 Hz, 4H), 7,02 (t, J=7,3 Hz, 4H), 4,84 (t, J=7,0, 2H), 4,78 (t, =7,3 Hz, 2H), 4,67 (d, J=7,3 Hz, 2H), 3,80 (d, J=6,6 Hz, 4H), 2,67 (m, 1H), 2,13-2,23 (m, 6H), 1,52 (bs, 4H), 1,04 (d, J=7,0 Hz, 18H).

- 5
- 10 Aunque la descripción anterior ha demostrado, descrito e indicado las nuevas características fundamentales de las presentes enseñanzas, se entenderá que el experto en la materia podrá llevar a cabo diversas omisiones, sustituciones y cambios en la forma del detalle de la invención tal como se ha ilustrado, así como los usos de la misma, sin apartarse del alcance de las presentes enseñanzas. En consecuencia, el alcance de las presentes enseñanzas no debe considerarse limitada a la memoria anteriormente proporcionada sino que debe considerarse
- 15 definida por las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Cromóforo representado por la fórmula I:

5  $D_1\text{-Het}(\text{L-Het})_i\text{D}_2$   
(I) en la que Het es:



10 en la que:

i es 0 o un número entero comprendido en el intervalo de 1 a 100;

X se selecciona de entre el grupo que consiste en  $-\text{N}(\text{A}_0)-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{Se}-$  y  $-\text{Te}-$ ;

15 Z se selecciona de entre el grupo que consiste en  $-\text{N}(\text{R}_a)-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{Se}-$  y  $-\text{Te}-$ ;

Ao se selecciona de entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo sustituido opcionalmente, alquenilo sustituido opcionalmente, heteroalquilo sustituido opcionalmente, arilo sustituido opcionalmente, heteroarilo sustituido opcionalmente, amino sustituido opcionalmente, amido sustituido opcionalmente, amido cíclico sustituido opcionalmente, imido cíclico sustituido opcionalmente, alcoxi sustituido opcionalmente, acilo sustituido opcionalmente, carboxi sustituido opcionalmente, y carbonilo sustituido opcionalmente;

20  $\text{R}_a$  se selecciona de entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo sustituido opcionalmente, alcoxilquilo sustituido opcionalmente, alquenilo sustituido opcionalmente, heteroalquilo sustituido opcionalmente, heteroalquenilo sustituido opcionalmente, arilo sustituido opcionalmente, arilalquilo sustituido opcionalmente, heteroarilo sustituido opcionalmente, cicloalquilo sustituido opcionalmente, cicloalquenilo sustituido opcionalmente, cicloheteroalquilo sustituido opcionalmente, cicloheteroalquenilo sustituido opcionalmente, amino sustituido opcionalmente, amido sustituido opcionalmente, amido cíclico sustituido opcionalmente, imido cíclico sustituido opcionalmente, alcoxi sustituido opcionalmente, carboxi sustituido opcionalmente y carbonilo sustituido opcionalmente;

30  $\text{D}_1$  y  $\text{D}_2$  se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en hidrógeno, alcoxi sustituido opcionalmente, ariloxi sustituido opcionalmente, aciloxi sustituido opcionalmente, alcoxiarilo, amino sustituido opcionalmente, amido sustituido opcionalmente, amido cíclico sustituido opcionalmente, imido cíclico sustituido opcionalmente,  $-\text{aril-NR}'\text{R}''$ ,  $-\text{aril-aril-NR}'\text{R}''$  y  $-\text{heteroaril-heteroaril-R}'$ ; en el que  $\text{R}'$  y  $\text{R}''$  se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en alquilo sustituido opcionalmente, alquenilo sustituido opcionalmente, arilo sustituido opcionalmente, o uno o ambos de entre  $\text{R}'$  y  $\text{R}''$  forma un anillo heterocíclico fusionado con arilo al que se une N, con la condición de que  $\text{D}_1$  y  $\text{D}_2$  no sean ambos hidrógenos y  $\text{D}_1$  y  $\text{D}_2$  no sean tiofeno sustituido opcionalmente o furano sustituido opcionalmente y

40 L se selecciona independientemente de entre el grupo que consiste en alquilo sustituido opcionalmente, arilo sustituido opcionalmente, heteroarilo sustituido opcionalmente, amino, amido, imido, alcoxi sustituido opcionalmente, acilo, carboxi, con la condición de que L no sea tiofeno sustituido opcionalmente o furano sustituido opcionalmente.

45 2. Cromóforo según la reivindicación 1, en el que  $\text{D}_1$  y  $\text{D}_2$ , cada uno independientemente, se selecciona de entre el grupo que consiste en alcoxiarilo,  $-\text{aril-NR}'\text{R}''$  y  $-\text{aril-aril-NR}'\text{R}''$ , en los que  $\text{R}'$  y  $\text{R}''$  se seleccionan independientemente de entre el grupo que consiste en alquilo y arilo sustituidos opcionalmente con alquilo, alcoxi o  $-\text{C}(=\text{O})\text{R}$ , en el que R es arilo sustituido opcionalmente o alquilo sustituido opcionalmente, o uno o ambos de  $\text{R}'$  y  $\text{R}''$  forma un anillo heterocíclico fusionado con arilo al que se encuentra unido el N.

50 3. Cromóforo según la reivindicación 1 o 2, en el que

X se selecciona de entre el grupo que consiste en  $-\text{N}(\text{A}_0)-$  y  $-\text{Se}-$ , y  
Z se selecciona de entre el grupo que consiste en  $-\text{N}(\text{R}_a)-$ ,  $-\text{S}-$  y  $-\text{Se}-$ .

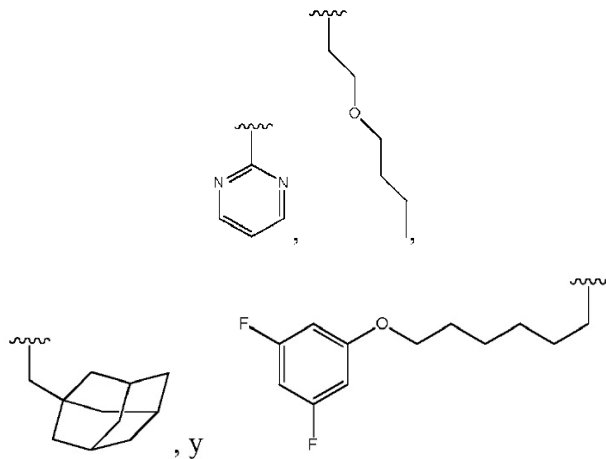
55 4. Cromóforo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que:

Ao se selecciona de entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $\text{C}_{1-10}$  sustituido opcionalmente, heteroarilo sustituido opcionalmente y alcoxilquilo sustituido opcionalmente.

5. Cromóforo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que:

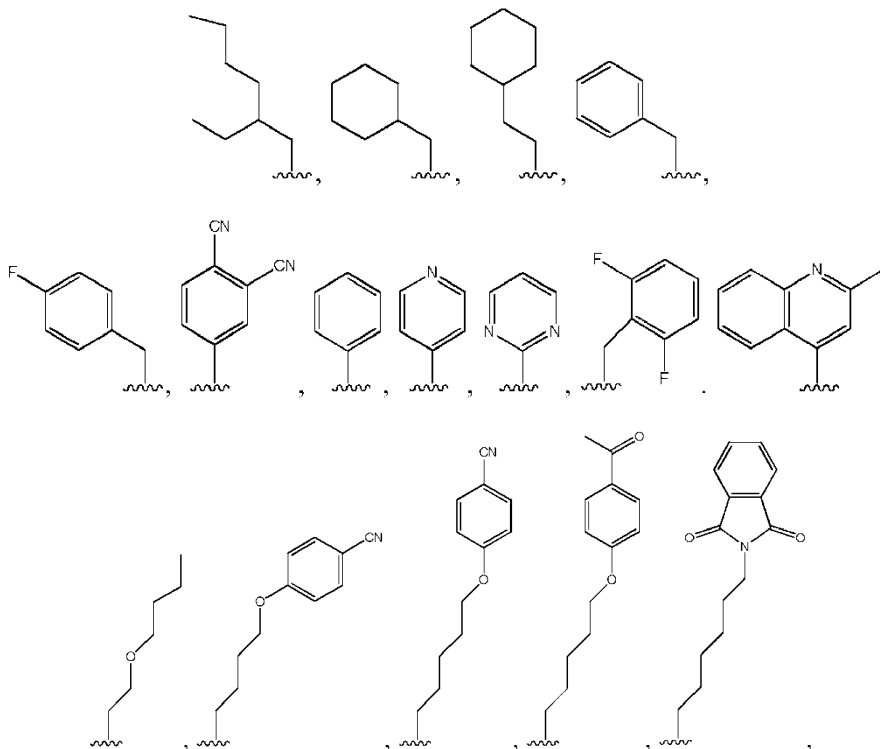
Ao se selecciona de entre el grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo y hexilo.

5

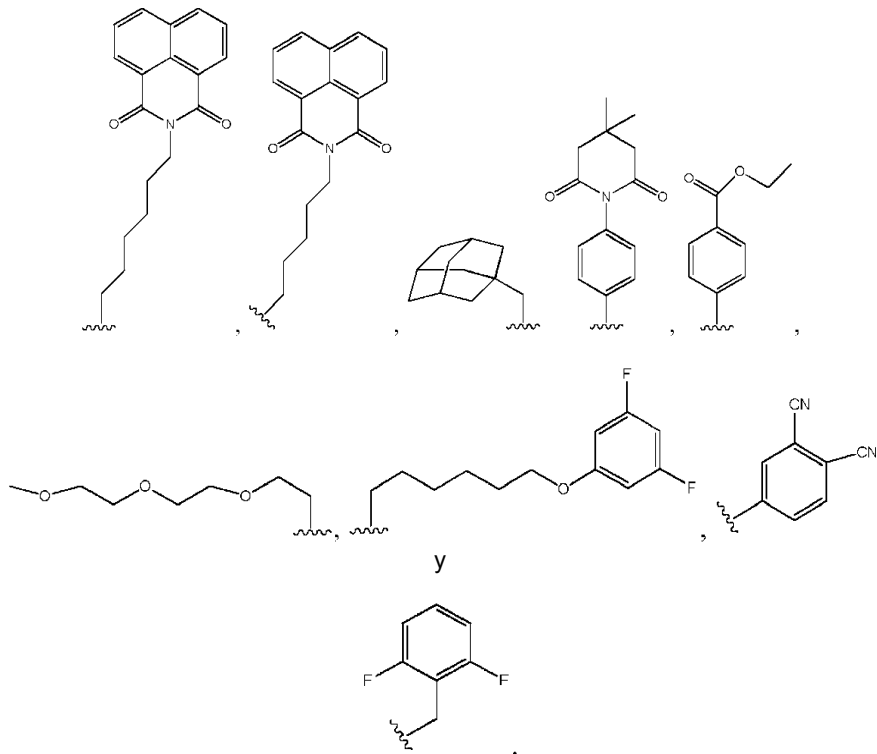


10 6. Cromóforo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que  $R_a$  se selecciona de entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_{1-10}$  sustituido opcionalmente, arilo sustituido opcionalmente, heteroarilo sustituido opcionalmente y alcoxilquilo sustituido opcionalmente.

15 7. Cromóforo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que  $R_a$  se selecciona de entre el grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo,



20

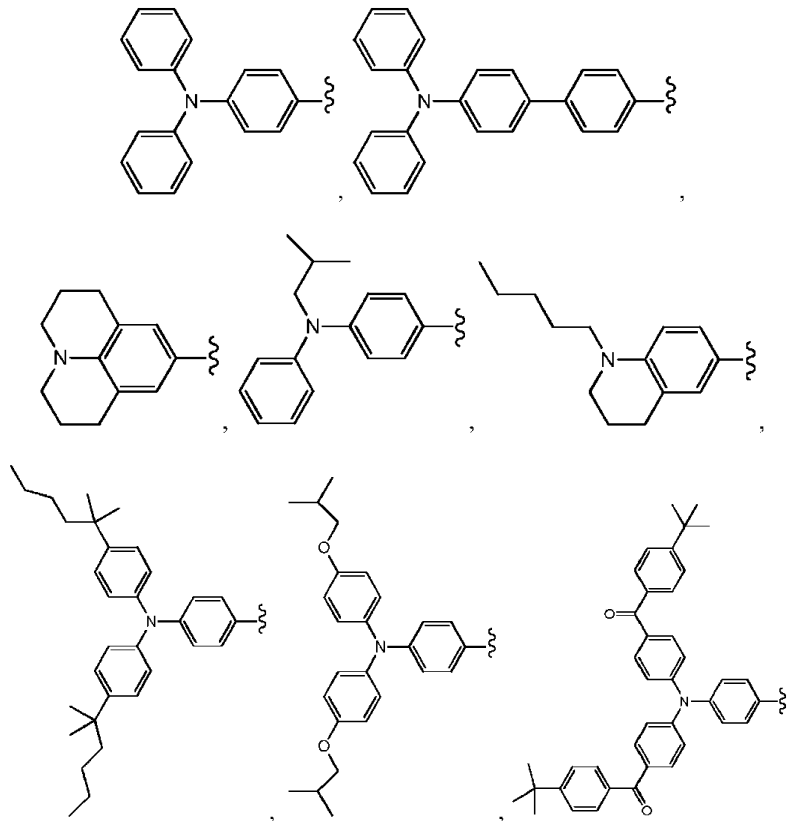


5

8. Cromóforo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que:

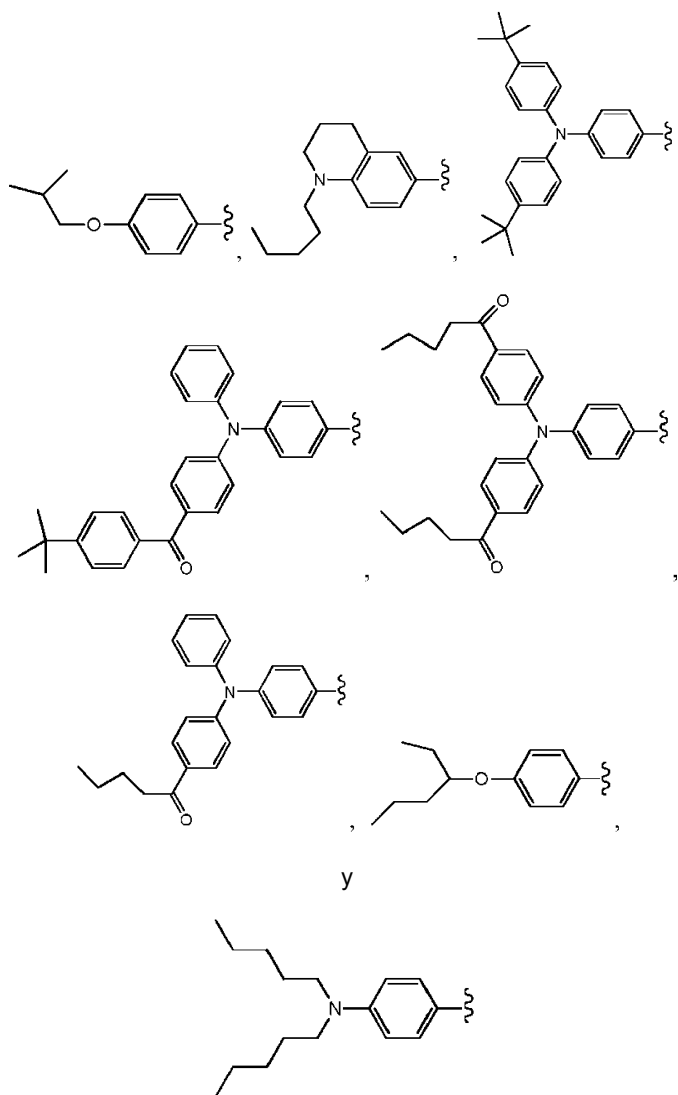
10

D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> se seleccionan, cada uno independientemente, de entre el grupo que consiste en las estructuras siguientes:



15





5

y

10

9. Medio luminiscente de conversión de longitudes de onda que comprende una matriz de polímero ópticamente transparente y por lo menos un pigmento luminiscente que comprende un cromóforo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Medio luminiscente de conversión de longitudes de onda según la reivindicación 9, en el que la matriz de polímero comprende una sustancia seleccionada de entre el grupo que consiste en tereftalato de polietileno, metacrilato de polimetilo, butiral de polivinilo, acetato de etilvinilo, etileno tetrafluoroetileno, poliimida, policarbonato amorfo, poliestireno, sol-gel de siloxano, poliuretano, poliacrilato y combinaciones de los mismos.
11. Medio luminiscente de conversión de longitudes de onda según la reivindicación 9 o 10, en el que el índice de refracción del material de matriz de polímero se encuentra comprendido en el intervalo de entre aproximadamente 1,4 y aproximadamente 1,7.
12. Medio luminiscente de conversión de longitudes de onda según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el pigmento luminiscente se encuentra presente en la matriz de polímero en una cantidad comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 0,01% en peso y aproximadamente 3% en peso.
13. Módulo fotovoltaico que comprende por lo menos un dispositivo fotovoltaico o celda solar y un medio luminiscente de conversión de longitudes de onda según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que el medio luminiscente de conversión de longitudes de onda se sitúa de manera que la luz incidente pasa a través del medio luminiscente de conversión de longitudes de onda hasta alcanzar el dispositivo fotovoltaico o celda solar.

35

14. Módulo fotovoltaico según la reivindicación 13, en el que el medio luminiscente de conversión de longitudes de onda es una película con un grosor comprendido en el intervalo de entre aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$  y aproximadamente 1 mm.
- 5 15. Módulo fotovoltaico según la reivindicación 13 o 14, en el que el dispositivo fotovoltaico o celda solar comprende por lo menos un dispositivo seleccionado de entre el grupo que consiste en una celda solar de sulfuro de cadmio/teluro de cadmio, una celda solar de diselenuro de cobre, indio y galio, una celda solar de silicio amorfo, una celda solar de silicio microcristalino o una celda solar de silicio cristalino.
- 10 16. Módulo fotovoltaico según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, que comprende además un líquido o adhesivo óptico de igual índice de refracción que se utiliza para unir el medio luminiscente de conversión de longitudes de onda a una superficie de incidencia de la luz del dispositivo fotovoltaico o celda solar.
- 15 17. Método para mejorar el rendimiento de un dispositivo fotovoltaico o celda solar, que comprende aplicar un medio luminiscente de conversión de longitudes de onda según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 directamente sobre la cara de incidencia de la luz del dispositivo fotovoltaico o celda solar o encapsular el medio luminiscente de conversión de longitudes de onda en el dispositivo fotovoltaico o celda solar.