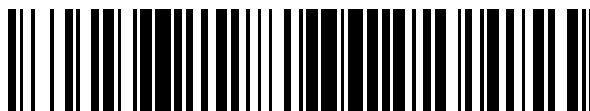


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 995**

51 Int. Cl.:

C09K 9/02	(2006.01)
G02B 5/23	(2006.01)
G02C 7/10	(2006.01)
G03C 1/73	(2006.01)
C07D 311/92	(2006.01)
C07D 498/10	(2006.01)
C07D 493/04	(2006.01)
C07D 495/04	(2006.01)
C07D 409/06	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2004** E 11001433 (9)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018** EP 2360224

54 Título: **Compuestos fotocromicos**

30 Prioridad:

01.07.2003 US 484100 P

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

21.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HE, MENG;
KELLAR, TERRY A. II;
KUMAR, ANIL y
BLAKBURN, FORREST R.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkingen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 704 995 T3

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

DESCRIPCIÓN

Compuestos fotocromicos

5 **Antecedentes**

Diversas realizaciones no limitantes descritas en la presente memoria se refieren en general a compuestos fotocromicos. Otras realizaciones se refiere a dispositivos y elementos preparados usando los compuestos fotocromicos divulgados en la presente memoria.

10 Los compuestos fotocromicos convencionales tienen al menos dos estados, un primer estado que tiene un primer espectro de absorción y un segundo estado que tiene un segundo espectro de absorción que difiere del primer espectro de absorción y que son capaces de cambiar entre los dos estados en respuesta a al menos radiación actínica. Además, los compuestos fotocromicos convencionales pueden ser térmicamente reversibles. Es decir, los compuestos fotocromicos convencionales son capaces de cambiar entre un primer estado y un segundo estado en respuesta a al menos radiación actínica y volver de nuevo al primer estado en respuesta a energía térmica. Tal como se usa en la presente memoria "radiación actínica" significa radiación electromagnética, tal como, pero sin limitación, radiación visible y ultravioleta que es capaz de provocar una respuesta. Más específicamente, los compuestos fotocromicos convencionales pueden sufrir una transformación en respuesta a radiación actínica de un isómero a otro, presentando cada isómero un espectro de absorción característico, y pueden volver de nuevo de forma adicional al primer isómero en respuesta a energía térmica (es decir, reversibles térmicamente). Por ejemplo, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles convencionales son en general capaces de cambiar de un primer estado, por ejemplo un "estado transparente," a un segundo estado, por ejemplo un "estado coloreado," en respuesta a radiación actínica y volver de nuevo al estado "transparente" en respuesta a energía térmica.

25 Los compuestos dicroicos son compuestos que son capaces de absorber uno de dos componentes polarizados del plano ortogonal de la radiación transmitida más fuertemente que el otro. Por lo tanto, los compuestos dicroicos son capaces de polarizar de forma lineal la radiación transmitida. Como se usa en la presente memoria, "polarizar de forma lineal" significa limitar las vibraciones del vector eléctrico de las ondas de luz hacia una dirección o plano. Sin embargo, aunque los materiales dicroicos son capaces de absorber de forma preferente uno de los dos componentes polarizados del plano ortogonal de la radiación transmitida, si las moléculas del compuesto dicroico no están situadas o dispuestas de forma adecuada, no se conseguirá una polarización lineal neta de la radiación transmitida. Es decir, debido al posicionamiento aleatorio de las moléculas del compuesto dicroico, la absorción selectiva por las moléculas individuales se anulará entre sí de modo que no se consiga un efecto de polarización lineal neto o total. Por lo tanto, generalmente es necesario adecuar la posición o la disposición de las moléculas del compuesto dicroico con otro material para formar un elemento de polarización lineal convencional, tal como un filtro de polarización lineal o lentes para gafas de sol.

40 Al contrario de los compuestos dicroicos, generalmente no es necesario colocar o disponer las moléculas de los compuestos fotocromicos convencionales para formar un elemento fotocromico convencional. Por lo tanto, por ejemplo, los elementos fotocromicos convencionales, tales como lentes para gafas fotocromicas, pueden formarse, por ejemplo, mediante revestimiento por rotación de una solución que contiene un compuesto fotocromico convencional y un material "hospedador" sobre la superficie de la lente y curando de forma adecuada el revestimiento o capa resultante sin disponer el compuesto fotocromico en una orientación concreta. Además, incluso si las moléculas del compuesto fotocromico convencional estuvieran situadas o dispuestas de forma adecuada tal como se ha descrito anteriormente con respecto a los compuestos dicroicos, debido a que los compuestos fotocromicos convencionales no demuestran fuertemente dicroísmo, los elementos fabricados a partir de los mismos generalmente son fuertemente polarizantes de forma lineal.

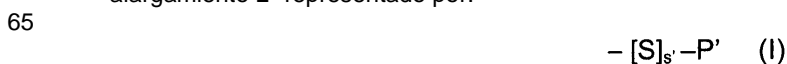
50 Sería ventajoso proporcionar compuestos fotocromicos, tales como, pero sin limitación, compuestos fotocromicos térmicamente reversibles, que puedan exhibir propiedades fotocromicas y/o dicroicas útiles en al menos un estado y que pueden usarse en varias aplicaciones para conferir propiedades fotocromicas y/o dicroicas.

55 Los documentos JP 7 062337 A y KR 2000 0059500 A divulgan compuestos fotocromicos en los que el grupo fotocromico es un pirano y un agente de alargamiento comprende un enlace de mesógeno con dicho pirano por medio de diversas unidades de espaciador que incluyen, por ejemplo, enlaces de éter, enlaces de éster o grupos alquilenos.

Sumario de la invención

60 La presente invención se refiere a un compuesto fotocromico que comprende:

- (a) al menos un grupo fotocromico seleccionado entre un pirano, una oxazina y un fúlgido; y
- (b) al menos un agente de alargamiento L² unido a al menos un grupo fotocromico, el al menos un agente de alargamiento L² representado por:



en donde:

(i) P' es un grupo elegido entre radicales de esteroide, radicales de terpenoide, radicales de alcaloide y mesógenos de cristal líquido; y

(ii) s' se escoge entre 0 y 20, y cada S se escoge independientemente para cada aparición entre una unidad de espaciador escogida entre:

(A) $-(\text{CH}_2)_g-$, $-(\text{CF}_2)_h-$, $-\text{Si}(\text{CH}_2)_g-$, $-\text{Si}[(\text{CH}_3)_2\text{O}]_h-$, en las que g se escoge independientemente para cada aparición entre 1 y 20; h es un número entero de 1 a 16 inclusive;

(B) $-\text{N}(\text{Z})-$, $-\text{C}(\text{Z})=\text{C}(\text{Z})-$, $-\text{C}(\text{Z})=\text{N}-$, $-\text{C}(\text{Z}')-\text{C}(\text{Z}')-$, en donde Z está seleccionado independientemente en cada aparición entre hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo y arilo, y Z' se escoge independientemente para cada aparición entre alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo y arilo; y

(C) $-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{S}-$, $-\text{S}(\text{O})-$, $-\text{S}(\text{O})(\text{O})-$, residuo alquilenos C_1-C_{24} de cadena lineal o ramificada, estando dicho residuo alquilenos C_1-C_{24} no sustituido, mono-sustituido por ciano o halo, o polisustituido por halo;

con la condición de que cuando dos unidades de espaciador que comprenden heteroátomos están unidas juntas, dichas unidades de espaciador se unen de forma que los heteroátomos no están directamente unidos unos a otros.

Breve descripción de distintas vistas de los dibujos

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

La **Fig. 1** muestra un espectro promedio con dos diferencias de absorción obtenido para un compuesto fotocromático de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria usando el MÉTODO DE CELDA.

Descripción detallada

Tal como se usan en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, los artículos "un," "uno", "una", y "el", "la" incluyen referencias en plural, a menos que se limite de forma expresa e inequívoca a una referencia.

Además, aunque que los intervalos numéricos y parámetros que exponen el alcance amplio de la invención son aproximaciones, tal como se ha analizado anteriormente, los valores numéricos expuestos en la sección de Ejemplos se informan con la mayor precisión posible. Debería entenderse, sin embargo, que dichos valores numéricos contienen de forma inherente ciertos errores resultantes del equipo de medición y/o de las técnicas de medición.

Se describirán a continuación diversas realizaciones no limitantes de la invención. Una realización no limitante proporciona un compuesto fotocromático, térmicamente reversible adaptado para tener al menos un primer estado y un segundo estado, en el que el compuesto fotocromático, térmicamente reversible tiene una relación promedio de absorción mayor de 2,3 en al menos un estado, tal y como viene determinado de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA, que se describe con detalle más adelante. Además, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el compuesto fotocromático térmicamente reversibles, tiene una relación promedio de absorción mayor de 2,3 en estado activado, tal y como viene determinado de acuerdo con el MÉTODO CELULAR. Como se usa en la presente memoria, la expresión "compuesto fotocromático" incluye compuestos fotocromáticos tanto térmicamente reversibles como no térmicamente reversibles (o fotorreversibles). Como se usa en la presente memoria con respecto a los compuestos fotocromáticos, la expresión "estado activado" se refiere al compuesto fotocromático cuando se ha expuesto a suficiente radiación actínica para provocar que la al menos una porción del compuesto fotocromático cambie de estado. Además, como se usa en la presente memoria, el término "compuesto" significa una sustancia formada por la unión de dos o más elementos, los componentes, ingredientes o partes e incluye, sin limitación, moléculas y macromoléculas (por ejemplo polímeros u oligómeros) formadas por la unión de dos o más elementos, los componentes, ingredientes o partes.

En términos generales, el MÉTODO DE CELDA de medición de la relación de intervalo de absorción promedio de un compuesto fotocromático implica obtener un espectro de absorción para el compuesto fotocromático, en un estado activado o inactivado, en cada una de las dos direcciones de polarización ortogonales mientras que el compuesto fotocromático está al menos parcialmente alineado en un medio de cristal líquido alineado que está contenido dentro de un ensamblaje de celda. Más específicamente, el conjunto de celda comprende dos sustratos de vidrio opuestos que están separados 20 micrómetros +/- 1 micrómetro. Los sustratos se sellan a lo largo de dos bordes opuestos para formar la celda. La superficie interior de cada uno de los sustratos de vidrio se recubre con un revestimiento de poliimida, cuya superficie se ha ordenado al menos parcialmente por frotamiento. El alineamiento del compuesto fotocromático se consigue introduciendo el compuesto fotocromático y un medio de cristal líquido en el ensamblaje de celda y permitiendo que el medio de cristal líquido se alinee con la superficie de poliimida frotada. Debido a que el compuesto fotocromático está contenido dentro del medio de cristal líquido, el alineamiento del medio de cristal líquido provoca que el compuesto fotocromático se alinee. Se apreciará por los expertos en la materia que la elección del medio de cristal líquido y la temperatura usados durante el ensayo pueden afectar a la relación de absorción medida. Por

consiguiente, como se explicará con más detalle en los ejemplos, para los propósitos del MÉTODO DE CELDA, se tomaron las mediciones de relación de absorción a temperatura ambiente (22,8 °C +/- 0,5 °C o más) (73 °F +/- 0,5 °F o más) y el medio de cristal líquido es Licristal® E7 (que se presenta como una mezcla de compuestos de cristal líquido de cianobifenilo y cianoterfenilo).

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

Por ejemplo, con referencia a la Fig. 1, se muestra el espectro promedio de diferencia de absorción (generalmente indicado por **10**) en un plano de polarización que se obtiene para un compuesto fotocromático de acuerdo con una realización no limitante divulgada en la presente memoria. El espectro promedio de absorción (generalmente indicado por **11**) es el espectro promedio de diferencia de absorción para el mismo compuesto fotocromático en el plano de polarización ortogonal.

Basándose en la diferencia promedio de los espectros de absorción obtenida para el compuesto fotocromático, la relación promedio de absorción para el compuesto fotocromático se obtiene como sigue. La relación de absorción del compuesto fotocromático en cada longitud de onda en un intervalo predeterminado de longitudes de onda que corresponden a $\lambda_{\text{max-vis}} \pm 5$ nanómetros (generalmente indicada como **14** en la Fig. 1), en la que $\lambda_{\text{max-vis}}$ es la longitud de onda a la cual el compuesto fotocromático tiene la absorbancia promedio más elevada en cualquier plano, se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

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

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

La relación promedio de absorción ("AR") para el compuesto fotocromático se calcula posteriormente promediando las relaciones de absorción individuales obtenidas para las longitudes de onda dentro del intervalo predeterminado de longitudes de onda (es decir, $\lambda_{\text{max-vis}} \pm 5$ nanómetros) de acuerdo con siguiente ecuación:

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

50 en la que, AR es el intervalo promedio de absorción para el compuesto fotocromático, AR_{λ_i} son relaciones de absorción individuales (como se determina anteriormente en la Ec. 1) para cada longitud de onda dentro del intervalo predeterminado de longitudes de onda (es decir, $\lambda_{\text{max-vis}} \pm 5$ nanómetros), y n_i es el número de relaciones de absorción individuales promediadas.

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

Como se ha comentado anteriormente, las realizaciones no limitantes del presente documento proporcionan un compuesto fotocromico térmicamente reversible que tiene una relación promedio de absorción mayor de 2,3 en al menos un estado tal como se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA. Por lo tanto, el compuesto fotocromico térmicamente reversible de acuerdo con la presente realización no limitante puede mostrar tanto propiedades fotocromicas útiles como propiedades dicroicas útiles. Es decir, el compuesto fotocromico térmicamente reversible, puede ser térmicamente un compuesto foto-dicroico, térmicamente reversible. Como se usa en la presente memoria con respecto a los compuestos fotocromicos descritos en la presente memoria, el término "fotocromico-dicroico" significa que presenta propiedades tanto fotocromicas como dicroicas en determinadas condiciones, siendo dichas propiedades detectables al menos con instrumentación.

De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles pueden ser compuestos fotocromicos-dicroicos térmicamente reversibles que tienen una relación promedio de absorción que varía de 4 a 20, de 3 a 30 o de 2,5 a 50 en al menos un estado, tal como se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA. Se apreciará por los expertos en la materia que cuanto mayor sea la relación promedio de absorción del compuesto fotocromico, mayor será la polarización lineal del compuesto fotocromico. Por lo tanto, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles pueden tener cualquier relación promedio de absorción requerida para conseguir un nivel deseado de polarización lineal.

Otra realización no limitante proporciona un compuesto fotocromico, térmicamente reversible que está libre de oxazinas y se adapta para tener al menos un primer estado y un segundo estado, en donde el compuesto fotocromico tiene una relación promedio de absorción de al menos 1,5 en al menos un estado, tal como se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA. Además, de acuerdo con esta realización no limitante, el promedio de la relación promedio de absorción puede variar de 1,5 a 50 en al menos un estado, tal como se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA.

Además, junto con al menos un agente de alargamiento (L), los compuestos fotocromicos de acuerdo con las realizaciones no limitantes divulgados en la presente memoria pueden comprender además al menos un grupo representado por medio de R^1 que está directamente unido a PC. Además, aunque no es necesario, como se ha analizado anteriormente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el al menos un agente de alargamiento (L) puede estar unido directamente a PC a través de al menos un grupo representado por R^1 . Es decir, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, L puede ser un sustituyente sobre al menos un grupo R^1 que está unido a PC.

De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria, R^1 puede escogerse independientemente para cada aparición entre:

(i) hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , alquilideno C_2-C_{12} , alquilidino C_2-C_{12} , vinilo, cicloalquilo C_3-C_7 , haloalquilo C_1-C_{12} , alilo, halógeno y bencilo que no está sustituido o está mono-sustituido con al menos uno de alquilo C_1-C_{12} y alcoxi C_1-C_{12} ;

(ii) fenilo que está mono-sustituido en la posición para con al menos un sustituyente escogido entre: alcoxi C_1-C_7 , alquilenilo C_1-C_{20} de cadena lineal o ramificada, polioxialquilenilo C_1-C_4 de cadena lineal o ramificada, alquilenilo C_3-C_{20} cíclico, fenileno, naftileno, alquilo C_1-C_4 sustituido con fenileno, mono- o poli-uretanoalquilenilo(C_1-C_{20}), mono- o poli-esteralquilenilo(C_1-C_{20}), mono- o poli-carbonatoalquilenilo(C_1-C_{20}), polisilanileno, polisiloxanileno y mezclas de los mismos, en donde el al menos un sustituyente está conectado con un grupo arilo de un material fotocromico;

(iii) $-CH(CN)_2$ y $-CH(COOX_1)_2$, en la que X_1 se escoge entre al menos uno de un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} que no está sustituido o está mono-sustituido con fenilo, fenilalquilo(C_1-C_{12}) que está mono-sustituido con alquilo C_1-C_{12} o alcoxi C_1-C_{12} y un grupo arilo que no está sustituido, está mono o disustituido, en el que cada sustituyente arilo se escoge independientemente entre alquilo C_1-C_{12} y alcoxi C_1-C_{12} ;

(iv) $-CH(X_2)(X_3)$, en donde:

(A) X_2 se escoge entre al menos uno de un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} y un grupo arilo que no está sustituido, está mono o disustituido, en el que cada sustituyente arilo se escoge independientemente entre alquilo C_1-C_{12} y alcoxi C_1-C_{12} ; y

(B) X_3 se escoge entre al menos uno de $-COOX_1$, $-COX_1$, $-COX_4$, y $-CH_2OX_5$, en donde:

(1) X_4 se escoge entre al menos uno de morfolino, piperidino, amino que no está sustituido, mono- o di-sustituido con alquilo C_1-C_{12} , y un grupo no sustituido, mono o di-sustituido escogido entre fenilamino y difenilamino, en el que cada sustituyente está escogido independientemente entre alquilo C_1-C_{12} o alcoxi C_1-C_{12} ; y

(2) X_5 se escoge entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, hidrógeno, $-C(O)X_2$, alquilo C_1-C_{12} que no está sustituido o está mono-sustituido con alcoxi (C_1-C_{12}) o fenilo, fenilalquilo(C_1-C_{12}) que está mono-sustituido con alcoxi(C_1-C_{12}), y un grupo arilo que no está sustituido, está mono o disustituido, en el que cada sustituyente arilo se escoge independientemente entre alquilo C_1-C_{12} y alcoxi C_1-C_{12} ;

(v) un grupo arilo no sustituido, mono-, di-, o tri-sustituido, tal como fenilo, naftilo, fenantrilo o pirenilo; 9-julolidinilo; o un grupo heteroaromático no sustituido, mono- o di-sustituido escogido entre piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazoilo, benzopiridilo, indolinilo y fluorenilo; en donde los sustituyentes están seleccionados independientemente en cada aparición entre:

- 5 (A) un agente de alargamiento representado por medio de la Fórmula I anterior;
- (B) $-C(O)X_6$, en la que X_6 se escoge entre al menos uno de: un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, hidrógeno, alcoxi C_1-C_{12} , fenoxi que no está sustituido, mono- o di-sustituido con alquilo C_1-C_{12} o alcoxi C_1-C_{12} , un grupo arilo que no está sustituido, mono- o di-sustituido con alquilo C_1-C_{12} o alcoxi C_1-C_{12} , un grupo amino que no está sustituido, mono- o di-sustituido con alquilo C_1-C_{12} , y un grupo fenilamino que no está sustituido, mono- o di-sustituido con alquilo C_1-C_{12} o alcoxi C_1-C_{12} ;
- 10 (C) arilo, haloarilo, cicloalquilarilo C_3-C_7 , y un grupo arilo que está mono- o di-sustituido con alquilo C_1-C_{12} o alcoxi C_1-C_{12} ;
- (D) alquilo C_1-C_{12} , cicloalquilo C_3-C_7 , cicloalquil C_3-C_7 oxialquilo(C_1-C_{12}), arilalquilo(C_1-C_{12}), ariloxialquilo(C_1-C_{12}), mono- o di-alquil(C_1-C_{12})arilalquilo(C_1-C_{12}), mono- o di-alcoxi(C_1-C_{12})arilalquilo(C_1-C_{12}), haloalquilo y monoalcoxi(C_1-C_{12})alquilo(C_1-C_{12});
- 15 (E) alcoxi C_1-C_{12} , cicloalcoxi C_3-C_7 , cicloalquioxialcoxi(C_1-C_{12}), arilalcoxi(C_1-C_{12}), ariloxialcoxi(C_1-C_{12}), mono- o di-alquil(C_1-C_{12})arilalcoxi(C_1-C_{12}) y mono- o di-alcoxi(C_1-C_{12})arilalcoxi(C_1-C_{12});
- (F) amido, amino, mono o dialquilamino, diarilamino, piperazino, N-alquil(C_1-C_{12})piperazino, N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahidroquinolino, tetrahidroisoquinolino, pirrolidilo, hidroxil, acriloxil, metacriloxil y halógeno;
- 20 (G) $-OX_7$ y $-N(X_7)_2$, en la que X_7 se escoge entre:

25 (1) un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , acilo C_1-C_{12} , fenilalquilo(C_1-C_{12}), fenilalquilo(C_1-C_{12}) con sustitución de monoalquilo(C_1-C_{12}), fenilalquilo(C_1-C_{12}) con sustitución de monoalcoxi(C_1-C_{12}); alcoxi C_1-C_{12} alquilo(C_1-C_{12}); cicloalquilo C_3-C_7 ; cicloalquilo C_3-C_7 sustituido con monoalquilo(C_1-C_{12}), haloalquilo C_1-C_{12} , alilo, benzoilo, benzoilo monosustituido, naftoilo o naftoilo monosustituido, en el que cada uno de dichos sustituyentes de benzoilo y naftoilo se escogen independientemente entre alquilo C_1-C_{12} y alcoxi C_1-C_{12} ;

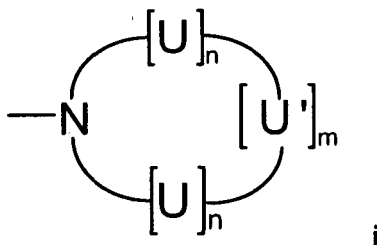
30 (2) $-CH(X_8)X_9$, en la que X_8 se escoge entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, hidrógeno o alquilo C_1-C_{12} ; y X_9 se escoge entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, $-CN$, $-CF_3$, o $-COOX_{10}$, en la que X_{10} se escoge entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, hidrógeno o alquilo C_1-C_{12} ;

35 (3) $-C(O)X_6$; y

(4) trialquil(C_1-C_{12})sililo, trialcoxi(C_1-C_{12})sililo, dialquil(C_1-C_{12})(alcoxi C_1-C_{12})sililo, o dialcoxi(C_1-C_{12})(alquil C_1-C_{12})sililo;

40 (H) $-SX_{11}$, en la que X_{11} se escoge entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, alquilo C_1-C_{12} , un grupo arilo que no está sustituido, o está mono- o di-sustituido con alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} o halógeno;

(I) un anillo que contiene nitrógeno representado por la Fórmula i:

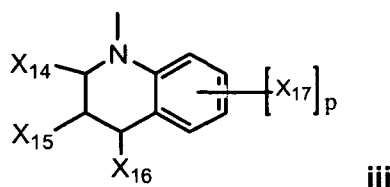
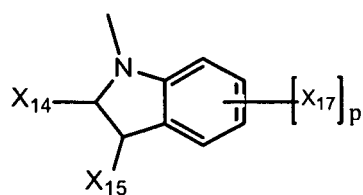


45 en donde:

(1) n es un número entero escogido entre 0, 1, 2 y 3, con la condición de que si n es 0, U' es U y cada U se escoge independientemente para cada aparición entre $-CH_2-$, $-CH(X_{12})-$, $-C(X_{12})_2-$, $-CH(X_{13})-$, $-C(X_{13})_2-$ y $-C(X_{12})(X_{13})-$, en la que X_{12} se escoge entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior y alquilo C_1-C_{12} y X_{13} se escoge entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, fenilo y naftilo y

50 (2) U' se escoge entre U, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-NH-$, $-N(X_{12})-$ o $-N(X_{13})-$ y m es un número entero escogido entre 1, 2 y 3; y

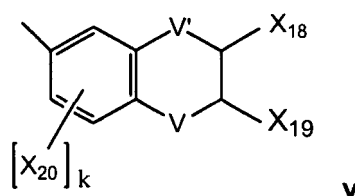
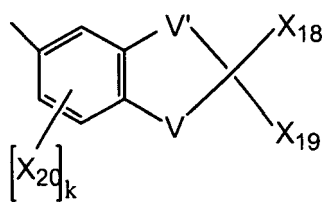
55 (J) un grupo representado por una de las Fórmulas ii o iii:



5 en donde X_{14} , X_{15} , y X_{16} se escoge independientemente para cada aparición entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, alquilo C_1 - C_{12} , fenilo y naftilo, o X_{14} y X_{15} juntos forman un anillo de 5 a 8 átomos de carbono; p es un número entero escogido entre 0, 1 o 2, y X_{17} se escoge independientemente para cada aparición entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, alquilo C_1 - C_{12} , alcoxi C_1 - C_{12} y halógeno;

10 (vi) un grupo sin sustituir o monosustituido seleccionado entre pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolidinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo y acridinilo, en el que cada sustituyente se escoge independientemente entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, alquilo C_1 - C_{12} , alcoxi C_1 - C_{12} , fenilo, hidroxilo, amino y halógeno;

(vii) un grupo representado por una de las Fórmulas iv o v:



15

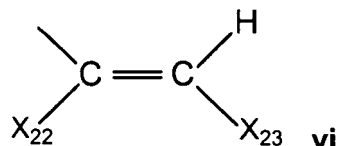
en donde

20 (A) V' se escoge independientemente en cada fórmula entre -O-, -CH-, alquilenilo C_1 - C_6 y cicloalquilenilo C_3 - C_7 ,
 (B) V se escoge independientemente en cada fórmula entre -O- o -N(X_{21})-, donde X_{21} es entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, hidrógeno, alquilo C_1 - C_{12} y acilo C_2 - C_{12} , con la condición de que si V es -N(X_{21})-, V' es -CH₂-,

25 (C) X_{18} y X_{19} se escogen cada uno independientemente entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, hidrógeno y alquilo C_1 - C_{12} y

(D) k se escoge entre 0, 1 y 2 y cada X_{20} se escoge independientemente para cada aparición entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, alquilo C_1 - C_{12} , alcoxi C_1 - C_{12} , hidroxilo y halógeno;

30 (viii) un grupo representado por la Fórmula vi:



en donde

35 (A) X_{22} se escoge entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, hidrógeno y alquilo C_1 - C_{12} y

40 (B) X_{23} se escoge entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior o un grupo no sustituido, mono- o di-sustituido escogido entre naftilo, fenilo, furanilo y tienilo, en el que cada sustituyente se escoge independientemente para cada aparición entre alquilo C_1 - C_{12} , alcoxi C_1 - C_{12} y halógeno;

(ix) -C(O) X_{24} , en la que X_{24} se escoge entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, hidroxilo, alquilo C_1 - C_{12} , alcoxi C_1 - C_{12} , fenilo que no está sustituido o está mono-sustituido con alquilo C_1 - C_{12} o alcoxi C_1 - C_{12} , amino que está sin sustituir, mono- o di-sustituido con al menos uno de alquilo C_1 - C_{12} , fenilo, bencilo y naftilo;

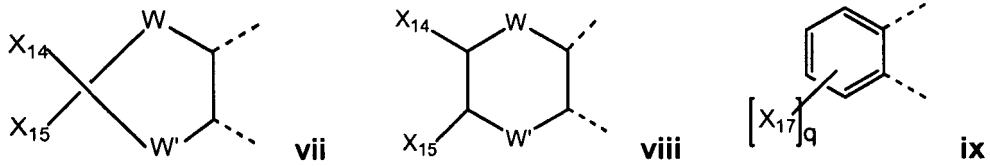
45 (x) -OX₇ y -N(X₇)₂, en donde X_7 es como se ha expuesto anteriormente;

(xi) -SX₁₁, en donde X_{11} es como se ha expuesto anteriormente;

(xii) el anillo que contiene el nitrógeno representado por la Fórmula iv, que se ha expuesto anteriormente;

(xiii) el grupo representado por una de las Fórmulas v o vi, que se han expuesto anteriormente; y

(xiv) los grupos R¹ inmediatamente adyacentes junto a un grupo representado por medio de una de las Fórmulas vii, viii y ix:



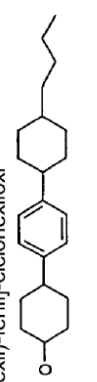
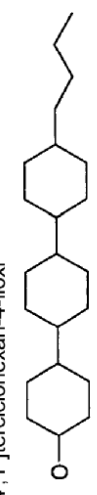
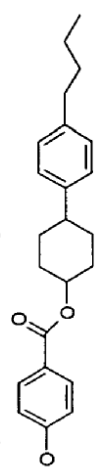
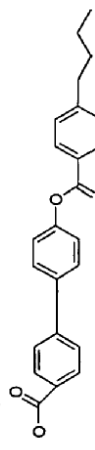
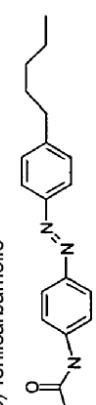
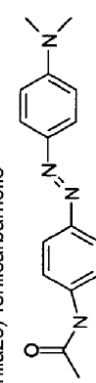
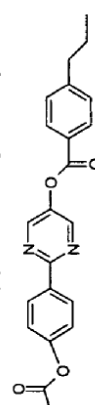
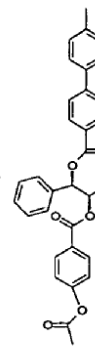
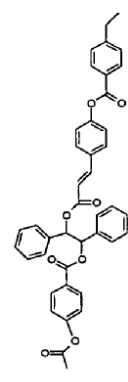
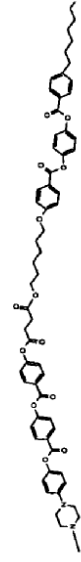
- 5 en donde
- (A) W y W' se escogen independientemente para cada aparición entre -O-, -N(X₇)-, -C(X₁₄)-, -C(X₁₇)-, (en donde X₇, X₁₄, y X₁₇ son como se ha explicado anteriormente),
- 10 (B) X₁₄, X₁₅ y X₁₇ son como se ha explicado anteriormente y
- (C) q es un número entero escogido entre 0, 1, 2, 3 y 4.

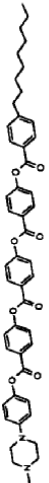
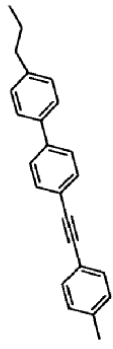
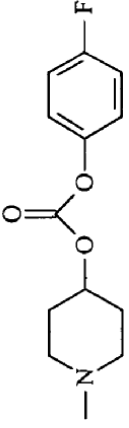
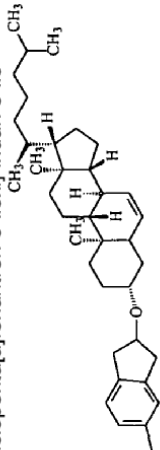
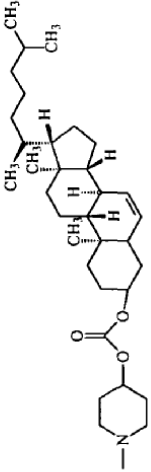
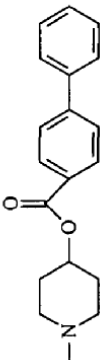
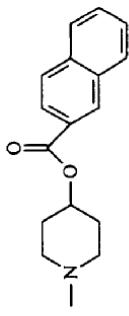
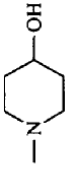
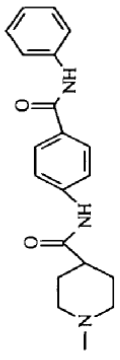
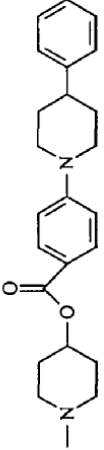
Otra realización no limitante proporciona un compuesto fotocromico que comprende:

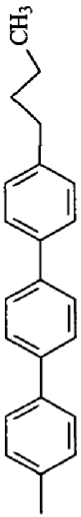
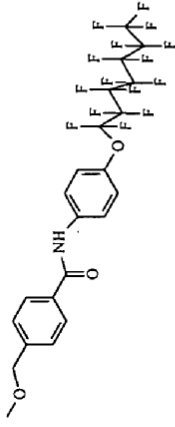

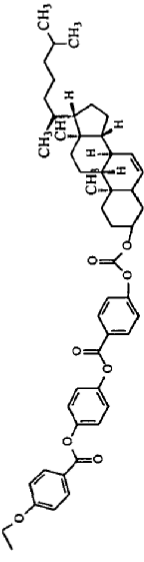
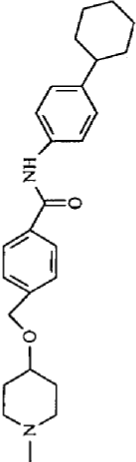
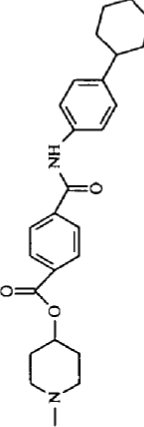


- 15 (a) al menos un grupo fotocromico seleccionado entre un pirano, una oxazina y un fúlgido; y
- (b) al menos un agente de alargamiento (L) unido a al menos un grupo fotocromico, en donde el al menos un agente de alargamiento está seleccionado entre uno de los siguientes compuestos enumerados (y representados gráficamente) a continuación en la Tabla I.

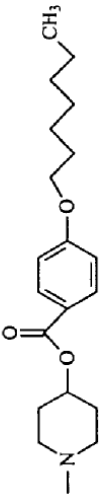
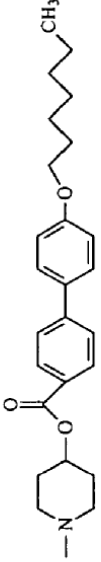
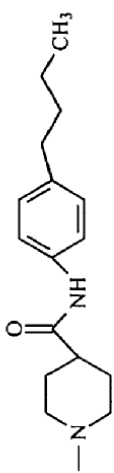
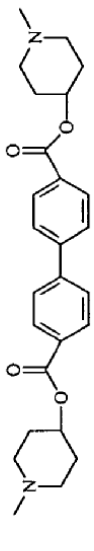
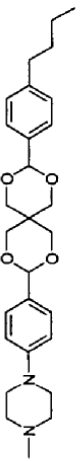
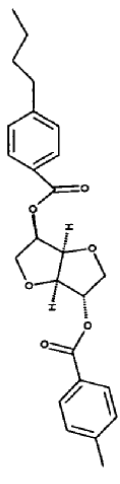
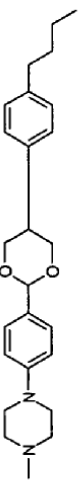
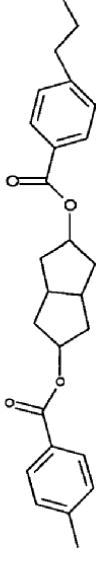
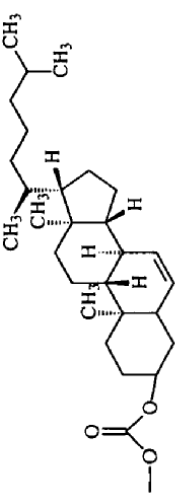
20

Tabla I:

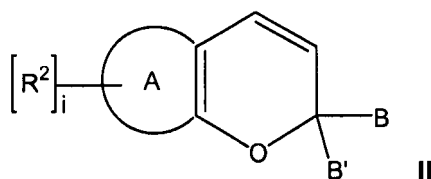
<p>(1) 4-[4-(4-butil-ciclohexil)-fenil]-ciclohexiloxi</p> 	<p>(2) 4''-butil-[1,1':4',1'']terciclohexan-4-iloxi</p> 
<p>(3) 4-[4-(4-butil-fenil)-ciclohexiloxycarbonil]-fenoxi</p> 	<p>(4) 4'-(4-butil-benzo(oxi))-bifenil-4-carboniloxi</p> 
<p>(5) 4-(4-pentil-fenilazo)-fenilcarbamoilo</p> 	<p>(6) 4-(4-dimetilamino-fenilazo)-fenilcarbamoilo</p> 
<p>(7) éster {4-[5-(4-propil-benzoiloxi)-pirimidin-2-il]-fenilico}</p> 	<p>(8) éster {4-[2-(4'-metil-bifenil-4-carboniloxi)-1,2-difenil-etoxicarbonil]-fenililico}</p> 
<p>(9) éster [4-(1,2-difenil-2-{3-[4-(4-propil-benzo(oxi))-fenil]-acrililoxi}-etoxicarbonil)-fenililico]</p> 	<p>(10) 4-[4-(4-[4-[3-(6-[4-(4-nonil-benzoiloxi)-fenoxicarbonil]-fenoxi)-hexiloxicarbonil]-propioniloxil]-benzoiloxil)-benzoiloxi]-fenil]-piperazin-1-ilo</p> 

<p>(11) {4-[4-(4-[4-(4-nonil-benzoiloxi)-benzoiloxi]-benzoiloxi)-benzoiloxi]-fenil]-piperazin-1-ilo}</p> 	<p>(12) 4-(4'-propil-bifenil-4-iletinil)-fenilo</p> 
<p>(13) 4-(4-fluoro-fenoxicarboniloxi)-piperidin-1-ilo</p> 	<p>(14) 2-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxi]-indan-5-ilo</p> 
<p>(15) 4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-piperidin-1-ilo</p> 	<p>(16) 4-(bifenil-4-carboniloxi)-piperidin-1-ilo</p> 
<p>(17) 4-(naftalen-2-carboniloxi)-piperidin-1-ilo</p> 	<p>(18) 4-hidroxi-piperidin-1-ilo</p> 
<p>(19) 4-(4-fenilcarbamoil-fenilcarbamoil)-piperidin-1-ilo</p> 	<p>(20) 4-(4-(4-fenilpiperidin-1-il)-benzoiloxi)-piperidin-1-ilo</p> 

<p>(21) 4-butil-[1,1':4,1''terfenil-4-ilo</p> 	<p>(22) 4-(4-pentadecafluorheptiloxi-fenilcarbamoil)-benciloil</p> 
<p>(23) 4-(3-piperidin-4-il-propil)-piperidin-1-ilo</p> 	<p>(24) 4-(4-[4-(17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-ilo)carbamoil]-benciloil)-fenoicarbamoil)-fenoimetil</p> 
<p>(25) 4-[4-(4-ciclohexil-fenilcarbamoil)-benciloil]-piperidin-1-ilo</p> 	<p>(26) 4-[4-(4-ciclohexil-fenilcarbamoil)-benciloil]-piperidin-1-ilo</p> 
<p>(27) N-(4-(4-pentil-bencilideno-amino)-fenil)-acetamidilo</p> 	<p>(28) 4-(3-piperidin-4-il-propil)-piperidin-1-ilo</p> 

<p>(29) 4-(4-hexiloxi-benzoiloxi)-piperidin-1-ilo]</p> 	<p>(30) 4-(4'-hexiloxi-bifenil-4-carboniloxi)-piperidin-1-ilo</p> 
<p>(31) 4-(4-butil-fenilcarbamoil)-piperidin-1-ilo</p> 	<p>(32) éster bifenil-4,4'-dicarboxílico de ácido bis-[1-Nombre del Grupo C]-piperidin-4-ílico]</p> 
<p>(33) 4-(4-(9-(4-butilfenil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undec-3-il)fenil)piperazin-1-ilo</p> 	<p>(34) 4-(6-(4-butilfenil)carboniloxi-(4,8-dioxabicciclo[3.3.0]oct-2-il)oxicarbonil)fenil</p> 
<p>(35) 1-{4-[5-(4-butil-fenil)-[1,3]dioxan-2-il]-fenil}-4-metil-piperazin-1-ilo</p> 	<p>(36) 4-(7-(4-propilfenilcarboniloxi)bicciclo[3.3.0]oct-2-il)oxicarbonil)fenilo</p> 
<p>(37) 4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-ilo]oxicarboniloxi</p> 	

Otra realización no limitante divulgada en la presente memoria proporciona un compuesto fotocromico representado por la Fórmula II:



5 En referencia a la Fórmula II, A es un anillo aromático o un anillo aromático condensado seleccionado entre: nafto, benzo, fenantro, fluoranteno, anteno, quinolino, tieno, furo, indolo, indolino, indeno, benzofuro, benzotieno, tiofeno, nafto indenocondensado, nafto heterociclocondensado y benzo heterociclocondensado. Además, de acuerdo con
10 diversas realizaciones no limitantes, B y B' pueden escogerse cada uno independientemente entre:

(i) hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, alquilideno C₂-C₁₂, alquilidino C₂-C₁₂, vinilo, cicloalquilo C₃-C₇, haloalquilo C₁-C₁₂, alilo, halógeno y bencilo que no está sustituido o está mono-sustituido con al menos uno de alquilo C₁-C₁₂ y alcoxi C₁-C₁₂;

(ii) fenilo que está mono-sustituido en la posición para con al menos un sustituyente escogido entre: alcoxi C₁-C₇, alquilenilo C₁-C₂₀ de cadena lineal o ramificada, polioxialquilenilo C₁-C₄ de cadena lineal o ramificada, alquilenilo C₃-C₂₀ cíclico, fenileno, naftileno, alquilo C₁-C₄ sustituido con fenileno, mono- o poli-uretanoalquilenilo(C₁-C₂₀), mono- o poli-esteralquilenilo(C₁-C₂₀), mono- o poli-carbonatoalquilenilo(C₁-C₂₀), polisilanileno, polisiloxanileno y mezclas de los mismos, en donde el al menos un sustituyente está conectado con un grupo arilo de un material fotocromico;

(iii) -CH(CN)₂ y -CH(COOX₁)₂, en donde X₁ es como se ha expuesto anteriormente;

(iv) -CH(X₂)(X₃), en la que X₂ y X₃ son como se ha explicado anteriormente;

(v) un grupo arilo no sustituido, mono-, di-, o tri-sustituido, tal como fenilo, naftilo, fenantrilo o pirenilo; 9-julolidinilo; o un grupo heteroaromático no sustituido, mono- o di-sustituido escogido entre piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazoilo, benzopiridilo, indolinilo y fluorenilo; en donde los sustituyentes se seleccionan independientemente en cada ocasión entre:

(A) un agente de alargamiento L como se ha definido anteriormente;

(B) -C(O)X₆, en donde X₆ es como se ha expuesto anteriormente;

(C) arilo, haloarilo, cicloalquilarilo C₃-C₇, y un grupo arilo que está mono- o di-sustituido con alquilo C₁-C₁₂ o alcoxi C₁-C₁₂;

(D) alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquil C₃-C₇ oxialquilo(C₁-C₁₂), arilalquilo(C₁-C₁₂), ariloxialquilo(C₁-C₁₂), mono- o di-alquil(C₁-C₁₂)arilalquilo(C₁-C₁₂), mono- o di-alcoxi(C₁-C₁₂)arilalquilo(C₁-C₁₂), haloalquilo y monoalcoxi(C₁-C₁₂)alquilo(C₁-C₁₂);

(E) alcoxi C₁-C₁₂, cicloalcoxi C₃-C₇, cicloalquiloxialcoxi(C₁-C₁₂), arilalcoxi(C₁-C₁₂), ariloxialcoxi(C₁-C₁₂), mono- o di-alquil(C₁-C₁₂)arilalcoxi(C₁-C₁₂) y mono- o di-alcoxi(C₁-C₁₂)arilalcoxi(C₁-C₁₂);

(F) amido, amino, mono o dialquilamino, diarilamino, piperazino, N-alquil(C₁-C₁₂)piperazino, N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahidroquinolino, tetrahidroisoquinolino, pirrolidilo, hidroxilo, acriloxilo, metacriloxilo y halógeno;

(G) -OX₇ y -N(X₇)₂, en donde X₇ es como se ha expuesto anteriormente;

(H) -SX₁₁, en donde X₁₁ es como se ha expuesto anteriormente;

(I) el nitrógeno que contiene un anillo representado por la Fórmula i, que se ha expuesto anteriormente; y

(J) el grupo representado por una de las Fórmulas ii o iii, que se han expuesto anteriormente;

(vi) un grupo sin sustituir o monosustituido seleccionado entre pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrodilililo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo y acridinilo, en donde cada sustituyente está seleccionado independientemente entre un agente de alargamiento L, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, fenilo, hidroxilo, amino o halógeno;

(vii) el grupo representado por una de las Fórmulas iv o v, que se han expuesto anteriormente; y

(viii) el grupo representado por la Fórmula vi, que se ha expuesto anteriormente.

50 Como alternativa, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria, B y B' juntos pueden formar: (a) fluoren-9-ilideno no sustituido, mono- o di-sustituido, en el que cada uno de dichos sustituyentes de dicho fluoren-9-ilideno se escogen entre alquilo C₁-C₄, C₁-C₄alcoxi, flúor y cloro; (b) un anillo de hidrocarburo espiro monocíclico C₃-C₁₂ saturado, por ejemplo, ciclopropilideno, ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno, ciclonoilideno, ciclodecilideno, cicloundecilideno, ciclododecilideno; (c) anillos de hidrocarburo espiro-bicíclicos C₇-C₁₂ saturados, por ejemplo, biciclo[2.2.1]heptilideno, es decir, norbornilideno, 1,7,7-trimetil biciclo[2.2.1]heptilideno, es decir, bornilideno, biciclo[3.2.1]octilideno, biciclo[3.3.1]nonan-9-ilideno, biciclo[4.3.2]undecano; o (d) anillos de hidrocarburo espiro-tricíclicos C₇-C₁₂ saturados, por ejemplo, triciclo[2.2.1.0^{2,6}]heptilideno, triciclo[3.3.1.1^{3,7}]decilideno, es decir, adamantilideno, y triciclo[5.3.1.1^{2,6}]dodecilideno. Además, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes analizadas con más detalle a continuación, B y B' juntos
60 pueden formar indolino o benzoindolino que no está sustituido o está sustituido con al menos un grupo representado

por R².

Haciendo referencia de nuevo a la Fórmula II, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, "i" puede ser un número entero escogido entre 0 hasta las posiciones totales disponibles de A, y cada R² puede escogerse independientemente en cada aparición entre:

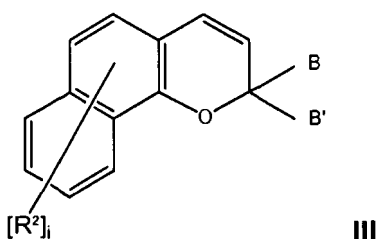
- (i) un grupo representado por B como se ha expuesto anteriormente;
- (ii) -C(O)X₂₄, en donde X₂₄ es como se ha expuesto anteriormente;
- (iii) -OX₇ y -N(X₇)₂, en donde X₇ es como se ha expuesto anteriormente;
- (iv) -SX₁₁, en donde X₁₁ es como se ha expuesto anteriormente;
- (v) el anillo que contiene el nitrógeno representado por la Fórmula i (anterior);
- (vi) el grupo representado por una de las Fórmulas ii o iii (anteriores);
- (vii) los grupos R² inmediatamente adyacentes juntos forman un grupo representado por una de las Fórmulas vii, viii o ix, que se han expuesto anteriormente; y
- (viii) un agente de alargamiento L como se ha definido anteriormente.

Adicionalmente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento, el compuesto fotocromico representado por la Fórmula II comprende al menos un agente de alargamiento (L) como se ha definido anteriormente.

Por lo tanto, por ejemplo, en la Fórmula II, "i" puede ser al menos 1 y al menos uno de los grupos R² pueden ser un agente de alargamiento L. Adicional o alternativamente, el compuesto fotocromico puede comprender al menos un grupo R², al menos un grupo B, o al menos un grupo B' que está sustituido con un agente de alargamiento L. Por ejemplo, aunque de manera no limitante en la presente memoria, en una realización no limitante, el compuesto fotocromico representado por la Fórmula II puede comprender un grupo B que comprende un grupo fenilo que está monosustituido con un agente de alargamiento L.

Además, aunque de manera no limitante en el presente documento, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria, el agente de alargamiento (L) puede estar unido a un grupo fotocromico (por ejemplo, el grupo pirano de Fórmula II) en cualquier posición de forma que L se extienda o alargue el grupo fotocromico en un estado activado tal que la relación de absorción del grupo fotocromico extendido (es decir, el compuesto fotocromico) se mejore en comparación con el grupo fotocromico no extendido. Por lo tanto, por ejemplo y sin limitación, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes en donde el compuesto fotocromico se representa mediante la Fórmula II, L puede unirse directamente al grupo pirano, por ejemplo, en la que i es al menos 1 y R² es L, o puede unirse indirectamente al grupo pirano, por ejemplo, como un sustituyente o un grupo R², el grupo B o B' de forma que L extienda el grupo pirano en estado activado de forma que la relación de absorción del compuesto fotocromico se mejore en comparación con el grupo pirano extendido.

Aunque sin limitarse al presente documento, en una realización no limitante en donde A es nafto, el compuesto fotocromico puede ser un nafto[1,2-b]pirano como se muestra generalmente en la Fórmula III:

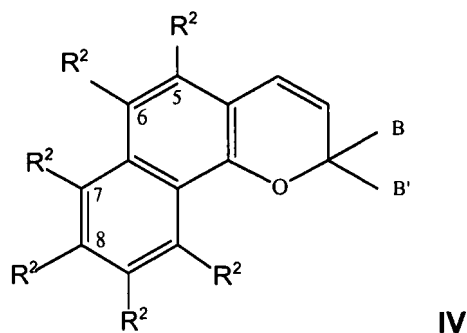


en la que al menos un R² comprende L y/o al menos un grupo B o B' está sustituido con L. Por ejemplo, de acuerdo con esta realización no limitante, al menos un grupo R² puede ser L y/o al menos un grupo B, B' o R² puede estar sustituido con L como se ha comentado con anterioridad.

Aunque sin limitarse al presente documento, por ejemplo el nafto[1,2-b]pirano mostrado en la Fórmula III puede extenderse, en la posición 8 escogiendo el sustituyente R² en la posición-8 (que está indicada a continuación en la Fórmula IV) a L o un grupo que está sustituido con L. Además, se contempla que puede lograrse un efecto similar al alargamiento del nafto[1,2-b]pirano en la posición 8, por ejemplo y sin limitación, escogiendo el sustituyente R² en la posición-7 para que sea L o un grupo sustituido con L, siempre que esa sustitución alargue el nafto[1,2-b]pirano en una dirección que sea generalmente paralela a la dirección de la extensión de la posición 8. Es más, se contempla que el nafto [1,2-b] pirano se puede extender en la dirección general de la extensión de la posición-8 escogiendo dos o más de los sustituyentes R² para que sean L o un grupo sustituido con L, siempre que esa sustitución alargue el nafto[1,2-b]pirano en una dirección que sea generalmente paralela a la dirección de la extensión de la posición 8. Sin embargo, los expertos en la técnica apreciarán que los compuestos fotocromicos divulgados en la presente memoria se pueden extender en cualquier posición por medio de sustitución con un agente de alargamiento L y/o un grupo R²

sustituido con un agente de alargamiento L, y/o en cualquier dirección deseada por medio de numerosas combinaciones de sustituciones de posiciones disponibles con un agente de alargamiento L o grupos R² sustituidos con un agente de alargamiento L.

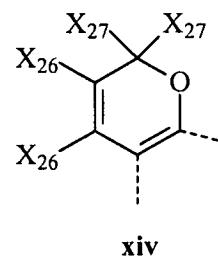
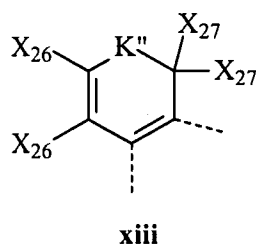
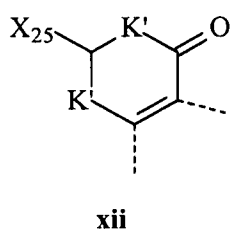
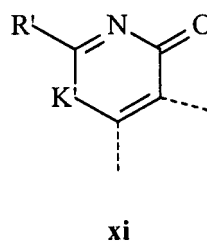
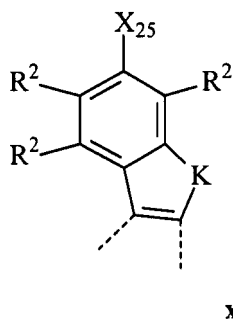
- 5 Por ejemplo, aunque de manera no limitante en la presente memoria, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el compuesto fotocromico puede ser un nafto[1,2-b]pirano representado por la Fórmula IV:



10 en donde:

(a) al menos uno de: el sustituyente R² en la posición 6, el sustituyente R² en la posición 8, B y B' comprenden un agente de alargamiento L;

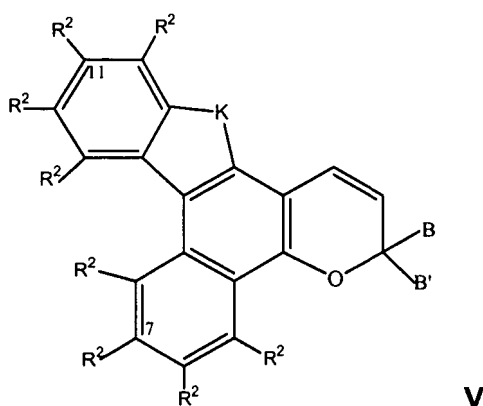
- 15 (b) el sustituyente R² en la posición-6 junto con el sustituyente R² en la posición-5 forman un grupo representado por una de la Fórmula x a Fórmulas xiv:



20 en donde K se escoge entre -O-, -S-, -N(X₇)-; y un C sin sustituir o un C sustituido con alquilo, hidroxilo, alcoxi, oxo o arilo; K' es -C-, -O- o -N(X₇)-; K'' se escoge entre -O- o -N(X₇)-; X₂₅ es un grupo representado por R² (que se explica con detalle a continuación); X₂₆ se pueden escoger entre hidrógeno, alquilo, arilo o formar juntos benzo o nafto; y cada uno de X₂₇ se escoge entre alquilo y arilo o juntos son oxo; siempre que al menos uno de: el sustituyente R² en la posición 8, X₂₅, K, K', K'', B o B' comprenda un agente de alargamiento L; o

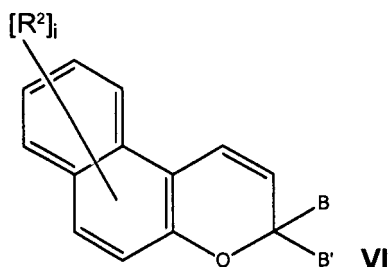
- 25 (c) el sustituyente R² en la posición-6 junto con el sustituyente R² en la posición-7 forman un grupo aromático escogido entre benceno y nafto, siempre que al menos uno de: el sustituyente R² en la posición 8, B y B' comprenda un agente de alargamiento L.

30 Además, de acuerdo con una realización no limitante específica, en la que el sustituyente R² en la posición-5 y el sustituyente R² en la posición-6 (que se han mostrado anteriormente en la Fórmula IV) juntos forman un grupo indeno, y el compuesto fotocromico puede ser un nafto [1,2-b] pirano condensado con indeno representado por medio de la Fórmula V:



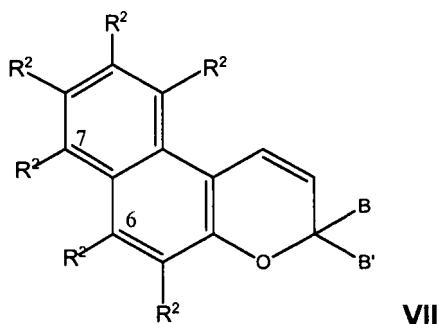
5 en donde K es como se ha expuesto anteriormente y al menos uno de: el sustituyente R^2 en la posición 11, el sustituyente R^2 en la posición 7, K, B y B' comprenden un agente de alargamiento L. Además, de acuerdo con una realización específica no limitante, al menos uno de: el sustituyente R^2 en la posición 11 y el sustituyente R^2 en la posición-7 es un agente de alargamiento L.

10 Haciendo referencia de nuevo a la Fórmula II anterior, de acuerdo con otras realizaciones no limitantes en donde A es nafto, el compuesto fotocromico puede ser un nafto[2,1-b]pirano como se muestra generalmente en la Fórmula VI:



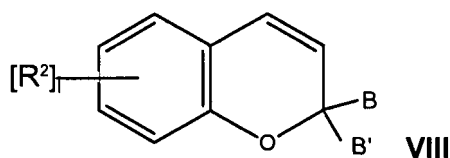
15 en el que al menos uno de: B, B' o al menos un R^2 comprende un agente de alargamiento L. Además, como se ha expuesto anteriormente con respecto a nafto[1,2-b]piranos, los nafto [2,1-b] piranos divulgados en la presente memoria se pueden extender a cualquier posición por medio de sustitución con un grupo L o grupo L sustituido con R^2 , y/o en cualquier dirección deseada por medio de numerosas combinaciones de sustituciones de posiciones disponibles con grupos L o grupos L sustituidos con R^2 .

20 Por ejemplo, aunque de manera no limitante en la presente memoria, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el compuesto fotocromico puede ser un nafto[2,1-b]pirano representado por la Fórmula VII:



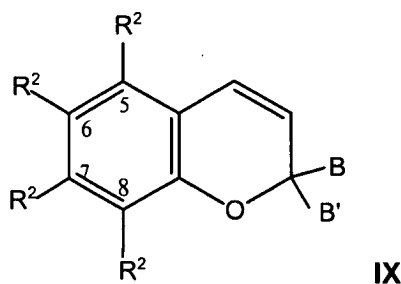
25 en el que al menos uno de: el sustituyente R^2 en la posición 6, el sustituyente R^2 en la posición 7, B y B' comprende un agente de alargamiento L. Más específicamente, de acuerdo con una realización no limitante, al menos uno de: el sustituyente R^2 en la posición-6 y el sustituyente R^2 en la posición-7 es un agente de alargamiento L.

30 Haciendo referencia de nuevo a la Fórmula II anterior, de acuerdo con otras realizaciones no limitantes más, A puede ser benzo, el compuesto fotocromico puede ser un benzopirano representado por la Fórmula VIII:



en el que al menos uno de: B, B' o al menos un R² comprende un agente de alargamiento L. Además, como se ha analizado anteriormente con respecto a los naftopiranos, los benzopiranos divulgados en la presente memoria se pueden extender a cualquier posición por medio de sustitución con L o un grupo L sustituido con R², y/o en cualquier dirección deseada por medio de numerosas combinaciones de posiciones disponibles con grupos L o R sustituidos con L.

Por ejemplo, aunque de manera no limitante en la presente memoria, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el compuesto fotocromico puede ser un benzopirano representado por la Fórmula IX:



en donde:

(a) al menos uno de: el sustituyente R² en la posición 5, el sustituyente R² en la posición 7, B o B' comprenda un agente de alargamiento L; o

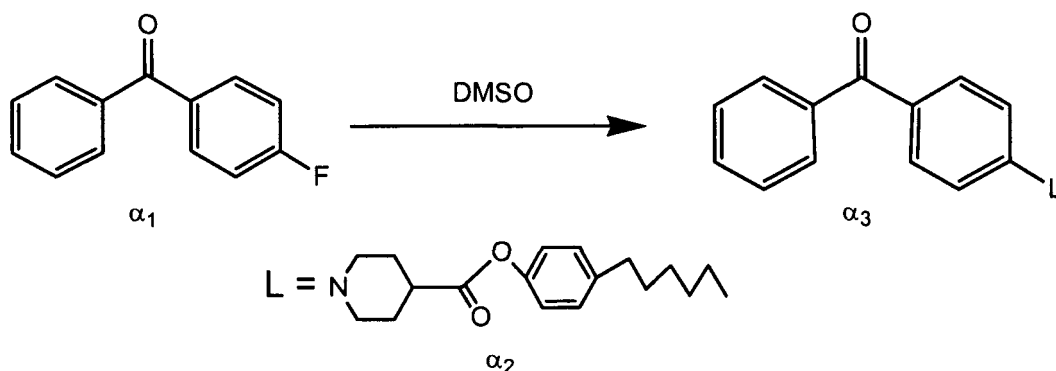
(b) al menos uno de: el sustituyente R en la posición-5 y el sustituyente R² en la posición-7, junto con un sustituyente de R² inmediatamente adyacente, (es decir, el sustituyente R² en la posición-7 junto con un sustituyente R² en las posiciones-6 u 8, o el sustituyente R² en la posición-5 junto con un sustituyente R en la posición-6) forman un grupo representado por medio de la Fórmula x a xiv (explicadas con anterioridad), con la condición de que únicamente uno de sustituyente de R² en la posición-5 y sustituyente R² en la posición-7 se unen junto con el sustituyente R² en la posición-6, y con la condición de que al menos uno de: el sustituyente R² en la posición 5, el sustituyente R² en la posición-7, X₂₅, K, K', K'', B o B' comprenda un agente de alargamiento L.

Además, el compuesto fotocromico de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria y representadas generalmente mediante la Fórmula II (anterior) pueden tener una relación promedio de absorción de al menos 1,5 en un estado activado según se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, los piranos fotocromicos pueden tener una relación promedio de absorción que varía de 4 a 20, de 3 a 30, o de 2,5 a 50, en estado activado, tal y como viene determinado por el MÉTODO DE CELDA. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes más, los piranos fotocromicos pueden tener una relación promedio de absorción de 1,5 a 50 en un estado activado según se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA.

Una secuencia de reacción general para la formación de un compuesto fotocromico de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes se divulgan en la presente memoria y generalmente viene representada por la Fórmula II anterior, en la que B es un grupo fenilo sustituido y B' es un grupo fenilo no sustituido, se muestra a continuación en la Secuencia de Reacción A.

Secuencia de reacción A

Parte 1:

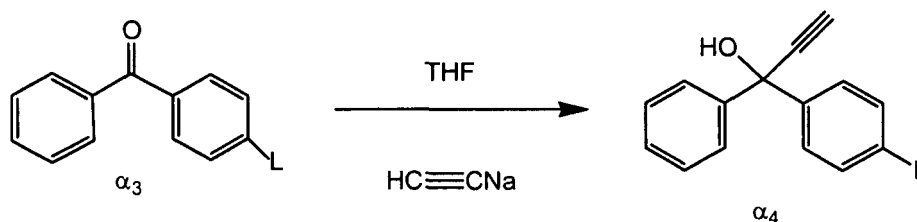


5

En la Secuencia de reacción A, la Parte 1, 4-fluorobenzofenona, que se representa por la Fórmula α_1 , se puede hacer reaccionar bajo nitrógeno en el disolvente anhidro sulfóxido de dimetilo (DMSO) con un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula α_2 , para formar una cetona con sustitución de L representada por medio de la Fórmula α_3 . Los expertos en la materia apreciarán que la 4-fluorobenzofenona puede comprarse o prepararse mediante los métodos de Friedel-Crafts conocidos en la técnica. Por ejemplo, véase la publicación Friedel-Crafts y Related Reactions. George A. Olah, Interscience Publishers, 1964, Vol. 3, capítulo XXXI (Aromatic Ketone Synthesis) y "Regioselective Friedel-Crafts Acylation of 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline y Related Nitrogen Heterocycles: Effect on NH Protective Groups y Ring Size" por Ishihara, Yugi *et al*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, páginas 3401 a 3406, 1992.

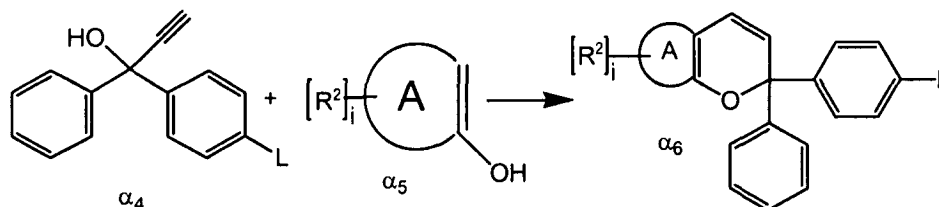
15

Parte 2:



20 Como se representa en la Parte 2 de la Secuencia de reacción A, la cetona con sustitución de L representada por medio de la Fórmula α_3 se puede hacer reaccionar con acetiluro de sodio en un disolvente apropiado, tal como pero sin limitación tetrahidrofurano anhidro (THF), para formar el alcohol propargílico correspondiente (representado por medio de la Fórmula α_4).

25 Parte 3:



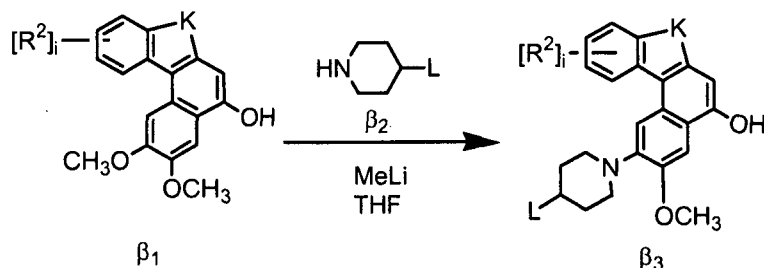
En la Parte 3 de la Secuencia de reacción A, el alcohol propargílico representado por medio de la Fórmula α_4 se puede acoplar con un grupo A con sustitución hidroxilada (representado por la Fórmula α_5) para formar el pirano fotocromático representado por la Fórmula α_6 de acuerdo con una realización no limitante divulgada en la presente memoria. Opcionalmente, el grupo A puede estar sustituido con uno o más grupos R^2 , cada uno de los cuales puede comprender un agente de alargamiento L que es igual o diferente a los restantes sustituyentes L. Los ejemplos no limitantes de los grupos A y R^2 que son apropiados para su uso junto con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria se han explicado anteriormente con detalle. Los ejemplos no limitantes de las secuencias de reacción generales para formar grupos A hidroxilados que están sustituidos con al menos un agente de alargamiento L, se muestran a continuación en las Secuencias de reacción B, C y D.

35

Las secuencias de reacción B, C y D representan tres secuencias de reacción generales distintas para formar grupos

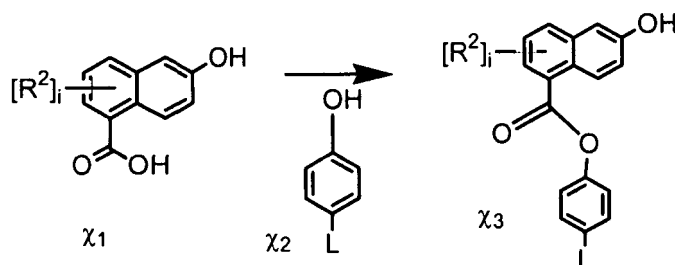
A hidroxilados que están sustituidos con al menos un agente de alargamiento L, que pueden usarse en la formación de piranos fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria. Por ejemplo, aunque de manera no limitante en la presente memoria, como se ha analizado en la Secuencia de reacción A, el grupo A hidroxilado sustituido con L puede acoplarse con alcohol propargilico para formar un pirano fotocromico de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria. Además, tal como se ha tratado anteriormente, opcionalmente, el grupo A también puede estar sustituido con uno o más grupos R² adicionales, comprendiendo cada uno de ellos un agente de alargamiento L que es igual o diferente para los L restantes.

Secuencia de reacción B



En la Secuencia de reacción B, el grupo A hidroxilado representado por medio de la Fórmula β_1 se hace reaccionar con la piperidina sustituida con L representada por la Fórmula β_2 en presencia de un alquil litio, tal como, pero sin limitación, metillitio (MeLi), en tetrahidrofurano anhidro para producir el grupo R² sustituido con L unido al grupo A hidroxilado representado por la Fórmula β_3 . Además, tal como se ha indicado anteriormente, el grupo A también puede estar sustituido con uno o más grupos R² adicionales, cada uno de los cuales también puede comprender un agente de alargamiento L que es igual o diferente para los L restantes. Además, K puede seleccionarse entre -O-, -S-, -N(X₇)- o carbono que está sustituido o no sustituido. Por ejemplo, K puede ser un carbono que está disustituido con metilo o puede sustituirse con un grupo etilo y un grupo hidroxilo.

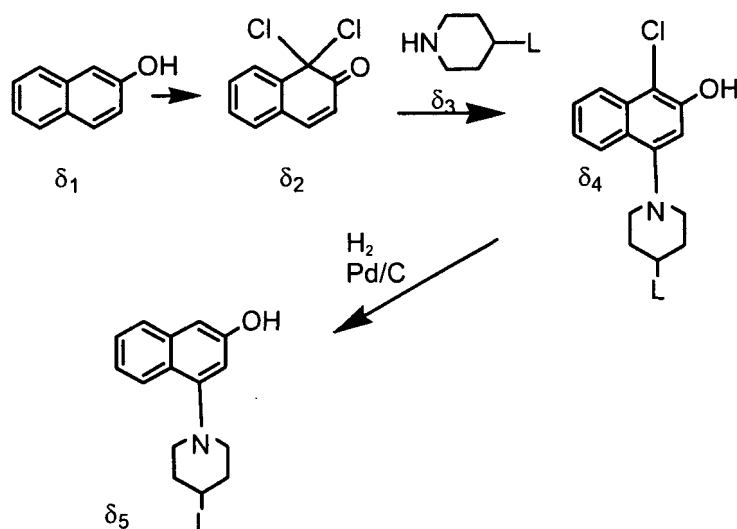
Secuencia de reacción C



En la Secuencia de reacción C, el grupo A hidroxilado sustituido con R² representado por medio de la Fórmula X₁ se hace reaccionar con el fenol sustituido con L representado por medio de la Fórmula X₂ en una reacción de esterificación en presencia de dicitohexilcarbodiimida en cloruro de metileno para producir el grupo R² sustituido con L unido al grupo A hidroxilado representado por medio de la Fórmula X₃. Además, como se indica en la Secuencia de reacción C, el grupo representado por la Fórmula X₃ opcionalmente puede estar sustituido con uno o más grupos R² adicionales, cada uno de los cuales también puede comprender un agente de alargamiento L que es igual o diferente para los L restantes.

En la Secuencia de reacción D (a continuación), el naftol con sustitución hidroxi representado por medio de la Fórmula δ_1 se hace reaccionar con cloro para formar el compuesto representado por la Fórmula δ_2 . El compuesto representado por la Fórmula δ_2 se hace reaccionar con la piperidina con sustitución de L representada por la Fórmula δ_3 para formar el material representado por la Fórmula δ_4 . El material representado por la Fórmula δ_4 se reduce en una atmósfera de hidrógeno sobre un catalizador de paladio sobre carbono para formar el grupo R² sustituido con L unido al grupo A hidroxilado representado por la Fórmula δ_5 .

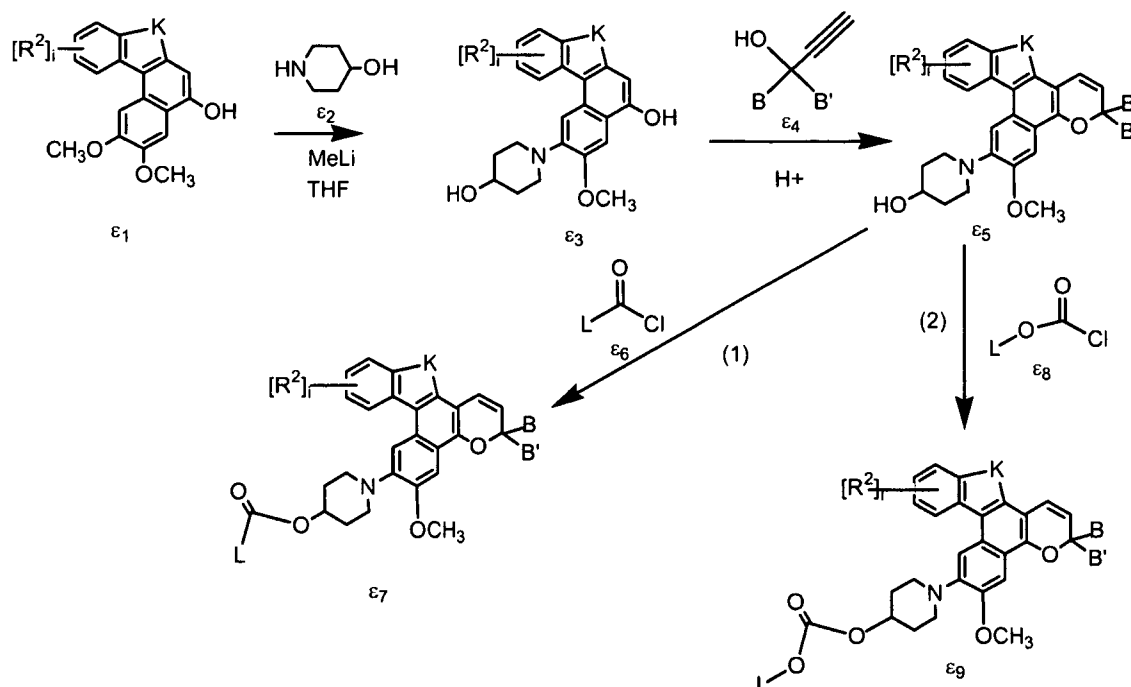
Secuencia de reacción D



- 5 Las Secuencias de reacción E y F muestran dos métodos diferentes de formación de un naftopirano sustituido con un agente de alargamiento L para formar un naftopirano fotocromico de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria.

Secuencia de reacción E

10



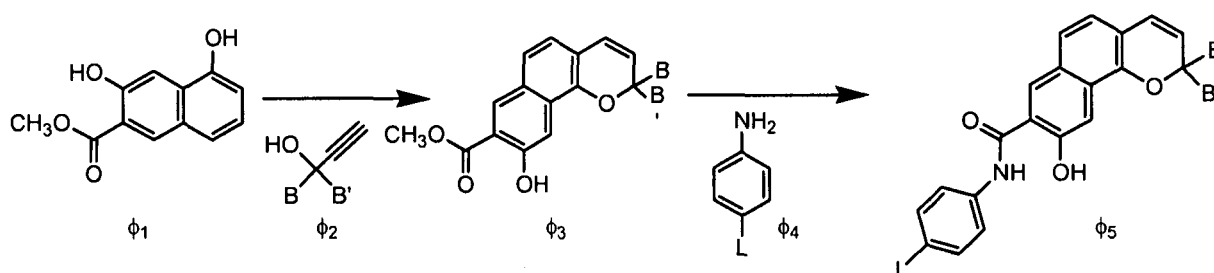
15

20

En la Secuencia de reacción E, el grupo A con sustitución de hidroxí representado por la Fórmula ϵ_1 , que está opcionalmente sustituido con al menos un grupo R^2 , se hace reaccionar con la piperidina con sustitución hidroxí representada por la Fórmula ϵ_2 en presencia de un alquil litio, tal como, pero sin limitación, metilítio (MeLi), en tetrahidrofurano anhídrido para producir el 4-hidroxí piperidinilo unido al grupo A hidroxilado representado por la Fórmula ϵ_3 . El compuesto representado por la Fórmula ϵ_3 posteriormente se acopla con el alcohol propargílico representado por la Fórmula ϵ_4 para formar el 4-hidroxí piperidinilo unido al naftopirano condensado con indeno representado por la Fórmula ϵ_5 . El naftopirano representado por la Fórmula ϵ_5 se puede hacer reaccionar posteriormente, tal como se indica por la ruta (1) Secuencia de reacción E, en una reacción de acetilación usando una amina terciaria, tal como, pero sin limitación, trietilamina, en un disolvente, tal como, pero sin limitación, cloruro de metileno, con el compuesto con sustitución de L representado por la Fórmula ϵ_6 para producir el piperidinilo con sustitución de L unido al naftopirano condensado con indeno de acuerdo con una realización no limitante divulgada en la presente memoria y representada

- por la Fórmula ϵ_7 . Como alternativa, como viene indicado en el mecanismo (2), el naftopirano representado por la Fórmula ϵ_5 se puede hacer reaccionar con el compuesto con sustitución de L representado por la Fórmula ϵ_8 para producir el piperidinilo con sustitución de L unido al naftopirano condensado con indeno de acuerdo con una realización no limitante divulgada en la presente memoria y representada por la Fórmula ϵ_9 . Además, tal como se ha indicado en
- 5 la Secuencia de reacción E, el piperidinilo con sustitución de L unido a naftopiranos condensados con indeno representados por la Fórmula ϵ_7 y Fórmula ϵ_9 pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos R^2 adicionales, cada uno de los cuales puede comprender un agente de alargamiento L que es igual o diferente a los L restantes.
- 10 En la Secuencia de reacción F (a continuación), el grupo A hidroxilado representado por la Fórmula Φ_1 se acopla con el alcohol propargílico representado por la Fórmula Φ_2 para producir el naftopirano representado por la Fórmula Φ_3 . El naftopirano de la Fórmula Φ_3 se hace reaccionar posteriormente con la fenilamina con sustitución de L de Fórmula Φ_4 para producir la fenilamina con sustitución de L ligada al naftopirano representado por la Fórmula Φ_5 de acuerdo con
- 15 diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria. Los ejemplos no limitantes de grupos de sustituyente B y B' apropiados se han explicado anteriormente con detalle.

Secuencia de reacción F



- 20 Aunque sin limitarse al presente documento, en el grupo A sustituido con hidroxilado representado por las Fórmulas β_1 y ϵ_1 (que se han explicado en las Secuencias de Reacción B y E, respectivamente), K puede ser un carbono que está disustituido con metilo para formar 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. Los expertos en la técnica reconocerán distintos métodos para fabricar dicho grupo A sustituido con hidroxilado. Por ejemplo, y sin limitación, un
- 25 método de formación de 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol se explica en la etapa 2 del Ejemplo 9 de la patente de Estados Unidos N.º 6,296,785. Más específicamente, como se explica en la etapa 2 del Ejemplo 9 de la patente de Estados Unidos N.º 6,296,785, un método no limitante para formar 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol es como se muestra a continuación:

- 30 **Etapas 1:** Se añaden 1,2-dimetoxibenceno (92,5 gramos) y una solución de cloruro de benzoilo (84,3 gramos) en 500 mililitros (ml) de cloruro de metileno a un matraz de reacción equipado con embudo de adición bajo atmósfera de nitrógeno. Se le añade cloruro de aluminio anhidro sólido (89,7 gramos) a la mezcla de reacción con enfriamiento ocasional de la mezcla de reacción en un baño de hielo/agua. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 3 horas. La mezcla resultante se vierte en 300 ml de una mezcla 1:1 de hielo y ácido clorhídrico
- 35 1N y se agita vigorosamente durante 15 minutos. La mezcla se extrae dos veces con 100 ml de cloruro de metileno. Las fases orgánicas se combinan y se lavan con 50 ml de hidróxido sódico al 10 por ciento en peso seguido de 50 ml de agua. El disolvente de cloruro de metileno se retira por evaporación rotatoria para dar un sólido de color amarillo. La recristalización del etanol al 95 por ciento proporciona 147 gramos de agujas de color beis que tienen un punto de fusión de 103-105 °C. Se cree que el producto que tiene una estructura consistente con 3,4-
- 40 dimetoxibenzofenona.

- Etapas 2:** Se añaden t-butoxido de potasio (62 gramos) y 90 gramos del producto procedente de la Etapa 1 anterior, a una matraz de reacción que contiene 300 ml de tolueno en una atmósfera de nitrógeno. Se calienta a reflujo la mezcla y se le añade succinato de dimetilo (144,8 gramos) gota a gota durante 1 hora. La mezcla se calienta a reflujo durante 5 horas y se enfría a temperatura ambiente. Se le añaden 300 ml de agua a la mezcla de reacción
- 45 y se agita vigorosamente durante 20 minutos. Se separan las fases acuosa y orgánica y la fase orgánica se extrae tres veces con porciones de 100 ml de agua. Las fases acuosas combinadas se lavan tres veces con porciones de 50 ml de cloroformo. La fase acuosa se acidifica a pH 2 con ácido clorhídrico 6N y se forma un precipitado que se elimina por filtración. Se extrae la fase acuosa con tres porciones de 100 ml de cloroformo. Los extractos orgánicos se combinan y se concentran por evaporación rotatoria. Se cree que el aceite resultante tiene una estructura consistente con una mezcla de los ácidos (E y Z) 4-(3,4-dimetoxifenil)-4-fenil-3-metoxicarbonil-3-butenoidos.
- 50 **Etapas 3:** Se añaden el producto de la Etapa 2 anterior (8,6 gramos), 5 ml de anhídrido acético y 50 ml de tolueno a una matraz de reacción en atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calienta a 110 °C durante 6 horas y se enfría a temperatura ambiente y los disolventes (tolueno y anhídrido acético) se eliminan por evaporación rotatoria. El residuo se disuelve en 300 ml de cloruro de metileno y 200 ml de agua. Se le añade carbonato sódico
- 55 sólido a la mezcla bifásica hasta que cesa el burbujeo. Se separan las fases y la fase acuosa se extrae con dos porciones de 50 ml de cloruro de metileno. Las fases orgánicas se combinan y el disolvente (cloruro de metileno) se elimina por evaporación rotatoria para producir un aceite espeso de color rojo. El aceite se disuelve en metanol

templado y se enfría a 0 °C durante 2 horas. Los cristales resultantes se recogen por filtración al vacío y se lavan con metanol frío para producir 5 gramos de un producto que tiene un punto de fusión de 176-177 °C. Se cree que el producto sólido recuperado tiene una estructura consistente con una mezcla de 1-(3,4-dimetoxifenil)-2-metoxicarbonil-4-acetoxinaftaleno y 1-fenil-2-metoxicarbonil-4-acetoxi-6,7-dimetoxinaftaleno.

5 Etapa 4: Se combinan cinco (5) gramos de la mezcla del producto de la anterior Etapa 3, 5 ml de ácido clorhídrico 12M y 30 ml de metanol en un matraz de reacción y se calientan a reflujo durante 1 hora. La mezcla de reacción se enfría y el precipitado resultante se recoge por filtración al vacío y se lava con metanol frío. El producto se purifica por filtración a través de un lecho de gel de sílice usando una mezcla 2:1 de hexano y acetato de etilo como eluyente. La concentración del filtrado por evaporación rotatoria proporciona 3 gramos de un sólido de color beis que se cree que tiene una estructura consistente con 1-fenil-2-metoxicarbonil-6,7-dimetoxinaft-4-ol.

10 Etapa 5: Se carga un matraz de reacción con 2,8 gramos del producto de la anterior Etapa 4 en una atmósfera de nitrógeno. Se le añade tetrahidrofurano anhidro (40 ml) al matraz. La mezcla de reacción se enfría en un baño de hielo seco/acetona y se le añaden gota a gota 41 ml de una solución de cloruro de metil magnesio (1M en tetrahidrofurano) durante 15 minutos. La mezcla de reacción de color amarillo resultante se agita a 0 °C durante 2 horas y se calienta lentamente a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vierte en 50 ml de una mezcla de hielo/agua. Se añade éter (20 ml) y se separan las fases. La fase acuosa se extrae con dos porciones de 20 ml de éter y las porciones orgánicas se combinan y se lavan con 30 ml de agua. La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentra por evaporación rotatoria. El aceite resultante se transfiere dentro de un recipiente de reacción (ajustado con un purgador Dean-Stark) que contiene 50 ml de tolueno al que se añaden dos gotas de ácido dodecibenceno sulfónico. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 2 horas y se enfría. El tolueno se retira mediante evaporación rotatoria para producir 2 gramos del compuesto deseado.

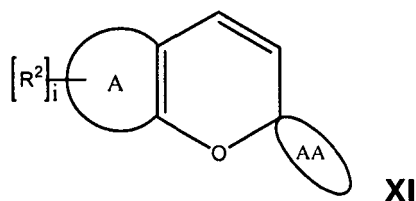
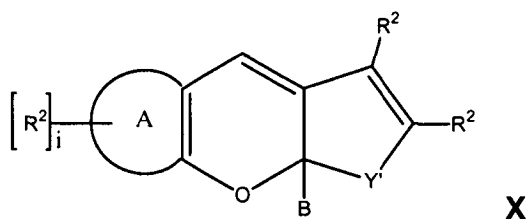
Además, los expertos en la materia apreciarán que el mismo procedimiento tal como se describe anteriormente puede seguirse esencialmente para formar 7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol, excepto en la Etapa 1, puede usarse benceno en lugar de 1,2-dimetoxibenceno para formar benzofenona, que se usa en lugar de la 3,4-dimetoxibenzofenona en el resto de la reacción. Uno de dichos procedimientos se expone en el Ejemplo 9 de la patente de los Estados Unidos 6.296.785 B1.

Además, sin limitarse al presente documento, en el grupo A con sustitución de hidroxil representado por las Fórmulas β_1 y ϵ_1 , (que se explican en las Secuencias de Reacción B y E, respectivamente), K puede ser un carbono que está sustituido con un grupo etilo y un grupo hidroxil para formar 7-etil-2,3-dimetoxi-7H-benzo[c]fluoren-5,7-diol. Los expertos en la técnica reconocerán distintos métodos para fabricar dicho grupo A sustituido con hidroxil. Por ejemplo, y sin limitación, un método para formar 7-etil-2,3-dimetoxi-7H-benzo[c]fluoren-5,7-diol es como sigue:

35 Etapa 1: Se añade 1-fenil-2-metoxicarbonil-6,7-dimetoxinaft-4-ol (que se puede producir como se indica en las Etapas 1-4 anteriores) (20,0 gramos) a un matraz de reacción que contienen 150 ml de una solución acuosa al 10 por ciento de hidróxido de sodio y 15 ml de metanol. La mezcla se calienta a reflujo durante 3 horas y se enfría. La fase acuosa se lava dos veces con cloruro de metileno, 50 ml cada vez y las fases orgánicas combinadas se extraen con 100 ml de agua. Las fases acuosas se combinan y se acidifican a pH 2 con una solución acuosa de ácido clorhídrico 6N. La fase acuosa se extrae cuatro veces con porciones de 50 ml de cloruro de metileno. Las fases de cloruro de metileno se combinan y se concentran por evaporación rotatoria. El aceite resultante se cristaliza en etanol (95 %) para producir 12,0 gramos de un sólido de color beis que se cree que tiene una estructura consistente con ácido 1-fenil-4-hidroxi-6,7-dimetoxi-2-naftoico.

45 Etapa 2: El producto procedente de la Etapa 1 anterior (6,0 gramos), 100 ml de tolueno y 20 miligramos de ácido dodecibenceno sulfónico se añaden a un matraz de reacción equipado con una trampa de Dean-Stark. La mezcla resultante se calienta a reflujo durante 5 horas. Se forma un precipitado de color rojo oscuro. Se añaden dos porciones más de ácido dodecibenceno sulfónico (50 miligramos y 500 miligramos) a la mezcla en reflujo a intervalos de 3 horas. La mezcla se enfría y el sólido se recoge por filtración al vacío. Se elimina el material de partida sin reaccionar mediante digestión en acetonitrilo hirviendo. La mezcla se filtra al vacío para producir 4,45 gramos de un producto que se cree que tiene una estructura consistente con 2,3-dimetoxi-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoren-7-ona. Etapa 3: Se añade el producto de la anterior Etapa 2 (3,0 gramos) a un matraz de reacción seco en una atmósfera de nitrógeno. Se añade tetrahidrofurano anhidro (50 ml) y la mezcla de reacción se enfría en un baño de hielo seco/acetona. Se añade gota a gota cloruro de etil magnesio (7,2 ml de una solución de tetrahidrofurano 2M) durante una hora y la reacción se calienta lentamente a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vierte en un matraz que contiene 100 gramos de hielo y esta mezcla se acidifica a pH 3 con una solución de ácido clorhídrico 6N. Las fases se separan y la fase acuosa se extrae cuatro veces con porciones de 50 ml de éter dietílico. Las fases orgánicas se combinan y los disolventes (éter y tetrahidrofurano) se eliminan por evaporación rotatoria. El residuo se somete a cromatografía sobre gel de sílice usando una mezcla 3:1 v/v de hexano y acetato de etilo como eluyente. Se recogen las fracciones que contienen el producto, se concentran por evaporación rotatoria y se recristalizan en etanol (95 %) produciendo 1,5 gramos del producto deseado.

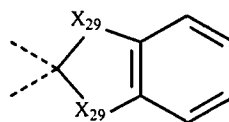
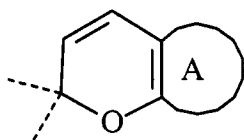
Como se ha analizado anteriormente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria, los compuestos fotocromáticos pueden ser compuestos fotocromáticos no térmicamente reversibles. Por ejemplo, una realización no limitante proporciona un compuesto fotocromático no térmicamente reversible representado por una de Fórmula X y Fórmula XI:



5 en donde:

(a) A está seleccionado entre nafto, benzo, fenantro, fluoranteno, anteno, quinolino, tieno, furo, indolo, indolino, indeno, benzofuro, benzotieno, tiofeno, nafto indenocondensado, nafto heterociclocondensado y benzo heterociclocondensado;

10 (b) AA es un grupo representado por una de las Fórmulas xv y xvi:



15 en la que X₂₉ se escoge independientemente en cada aparición entre -C(R^{''})(R^{'''})-, -O-, -S-, y -N(R^{'''})-, donde R^{''} se escoge independientemente para cada aparición entre hidrógeno, un alquilo sustituido o sin sustituir, cicloalquilo, arilalquilo o juntos forman cicloalquilo que está sustituido o sin sustituir; R^{'''} se escoge independientemente para cada aparición entre un grupo alquilo, arilo o arilalquilo que no está sustituido o está sustituido con al menos uno de:

- 20 (i) -CH(CN)₂ o -CH(COOX₁)₂ en la que X₁ es como se ha explicado con anterioridad;
 (ii) -CH(X₂)(X₃), en la que X₂ y X₃ son como se ha explicado con anterioridad;
 (iii) -C(O)X₂₄, en donde X₂₄ es como se ha expuesto anteriormente; y
 (iv) halógeno, hidroxí, éster o amina;

25 (c) Y' se escoge entre: -(Y₁)C=C(Y₂)-, -O-, -S-, -S(O)(O)-, y -N(X₇)-, en la que Y₁ e Y₂ juntos forman benzo, nafto, fenantro, furo, tieno, benzofuro, benzotieno e indolo; y X₇ es como se ha explicado con anterioridad;

(d) B es como se ha explicado con anterioridad;

(e) i es un número entero escogido entre 0 a 4, y cada R² se escoge independientemente para cada aparición entre los grupos R² explicados con anterioridad;

30 donde el agente de alargamiento L se escoge independientemente para cada aparición entre un compuesto como se ha definido con anterioridad.

35 Adicionalmente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria, el compuesto fotocromático representado en cualquiera de las Fórmulas X o XI comprende al menos un agente de alargamiento (L) tal como se ha definido anteriormente.

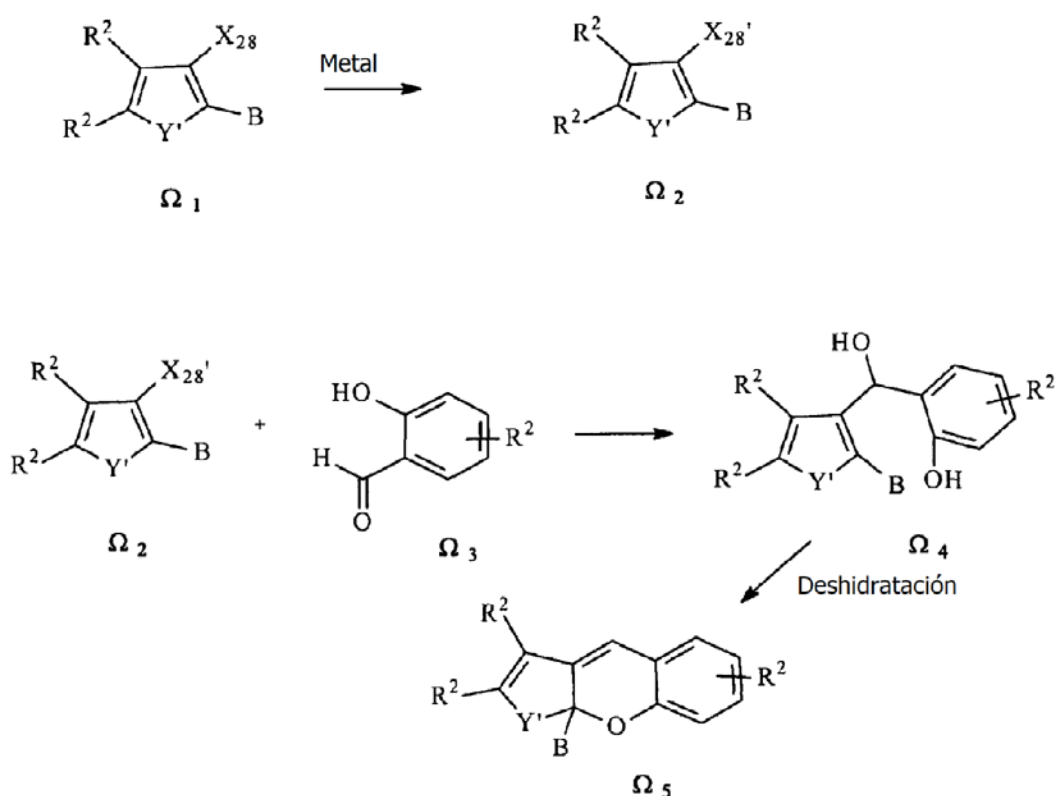
40 Por lo tanto, por ejemplo, en cualquiera de las Fórmulas X o XI, "i" puede ser al menos 1 y al menos uno de los grupos R² pueden ser un agente de alargamiento L. Adicional o alternativamente, el compuesto fotocromático puede comprender al menos un grupo R² que está sustituido con un agente de alargamiento L. Además, aunque de manera no limitante en la presente memoria, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria, el agente de alargamiento (L) puede unirse a un grupo fotocromático en cualquier posición disponible de forma que L extienda o alargue el grupo fotocromático en estado activado, de forma que la relación de absorción del grupo fotocromático extendido (es decir, el compuesto fotocromático) mejore en comparación con el grupo fotocromático no extendido. Por lo tanto, por ejemplo y sin limitación, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes en donde el compuesto fotocromático se representa por la Fórmula X, L puede unirse directamente al grupo pirano, por ejemplo, en

la que i es al menos 1 y R^2 es L, o puede unirse indirectamente al grupo pirano, por ejemplo, como sustituyente sobre un grupo R^2 o B de forma que L extienda el grupo pirano en estado activado de manera que la relación de absorción del compuesto fotocromico mejore en comparación con el grupo pirano no extendido. Además, por ejemplo y sin limitación, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes en donde el compuesto fotocromico se representa por la Fórmula XI, L puede unirse directamente al grupo pirano, por ejemplo, en la que i es al menos 1 y R^2 es L, o puede unirse indirectamente al grupo pirano, por ejemplo, como sustituyente sobre un grupo R^2 o AA de forma que L extienda el grupo pirano en estado activado, de manera que la relación de absorción del compuesto fotocromico mejore en comparación con el grupo pirano no extendido.

5
10 Por ejemplo, aunque de manera no limitante en la presente memoria, una secuencia general de reacción para formar un compuesto fotocromico no térmicamente reversible representado por la Fórmula X anterior (en donde A es benzo) es como sigue:

Secuencia de reacción W

15



En la Parte 1 de la Secuencia de reacción W, X_{28} es un halógeno tal como Br, I y Cl; y el metal está seleccionado entre Li, Mg, Zn y Sn; y $X_{28'}$ es una sal metálica, tal como: LiX_{28} , MgX_{28} , ZnX_{28} , y SnX_{28} . Además, en la Parte A de la Secuencia de reacción W, el B y el compuesto sustituido con halógeno representado por la Fórmula Ω_1 se hace reaccionar con un metal en una reacción de intercambio metálico de halógeno en un disolvente de tipo éter tal como, pero sin limitación, tetrahidrofurano para producir el compuesto metalado representado por la Fórmula Ω_2 .

20

En la Parte 2 de la Secuencia de reacción W, el compuesto metalado representado por la Fórmula Ω_2 se hace reaccionar con un derivado de salicilaldehído sustituido con R^2 (representado por la Fórmula Ω_3) en un disolvente de tipo éter (tal como pero sin limitación tetrahidrofurano) para producir el compuesto de diol representado por la Fórmula Ω_4 . Tras ello, el compuesto de diol representado por la Fórmula Ω_4 se deshidrata con agentes de deshidratación, tal como pero sin limitación, sulfato de magnesio, sulfato sódico, P_2O_5 , tamices moleculares, ácidos p-toluen sulfónicos para producir el compuesto fotocromico térmicamente reversible de acuerdo con una realización no limitante divulgada en la presente memoria y representada por la Fórmula Ω_5 . Además, como se ha analizado anteriormente con respecto a la Fórmula X, al menos un grupo R^2 del compuesto fotocromico representado por la Fórmula Ω_5 , puede ser un agente de alargamiento L, o al menos un grupo R^2 , B o Y' pueden comprender un grupo que está sustituido con un agente de alargamiento L.

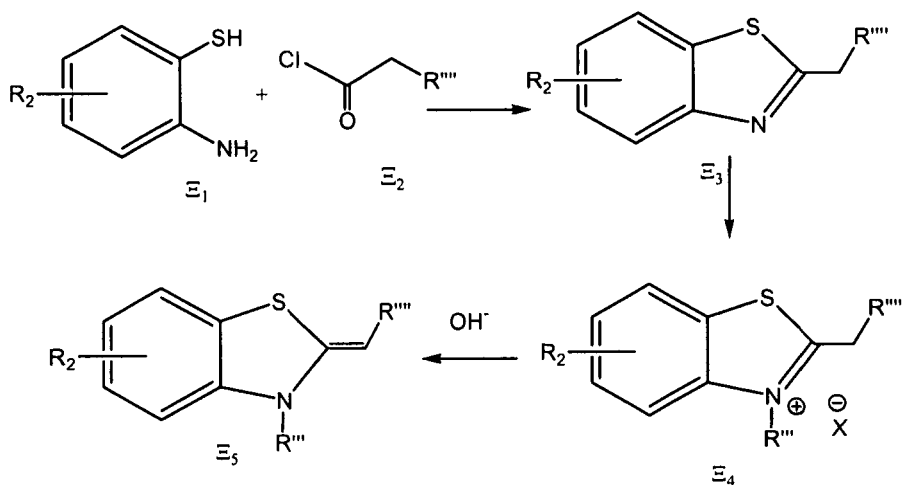
30

35 Por ejemplo, aunque de manera no limitante en la presente memoria, una secuencia de reacción general para formar

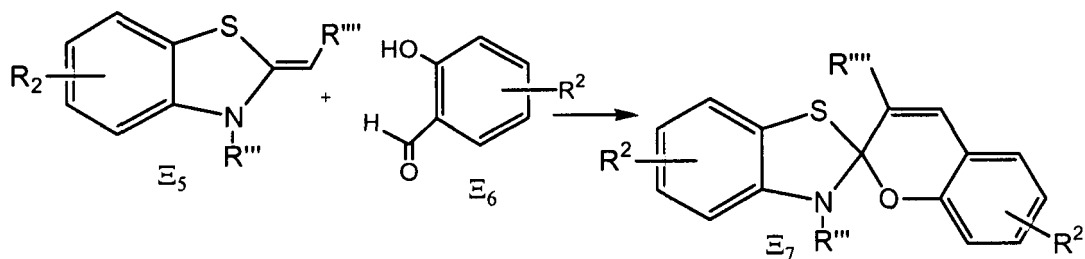
un compuesto fotocromico no térmicamente reversible representado por la Fórmula XI anterior es como sigue:

Secuencia de reacción X

5 Parte 1



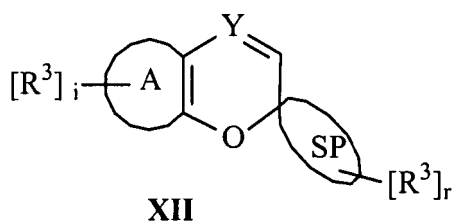
10 Parte 2



15 En la Parte 1 de la Secuencia de reacción X, se condensa un ortoaminotiofenol representado por la Fórmula Ξ_1 con un cloruro de ácido representado por la Fórmula Ξ_2 , donde R'''' se escoge entre hidrógeno, un alquilo sustituido o sin sustituir, cicloalquilo y arilalquilo, en un disolvente tal como, pero sin limitación, cloroformo para formar un derivado de benzotiazol representado por la Fórmula Ξ_3 . El derivado de benzotiazol representado por la Fórmula Ξ_3 se hace reaccionar con un haluro de alquilo, tosilato o metilsulfonato, con o sin disolventes, para formar una sal cuaternaria de benzotiazolio representada por la Fórmula Ξ_4 . La sal cuaternaria de benzotiazolio representada por medio de la Fórmula Ξ_4 se hace reaccionar posteriormente con una base, tal como amina o hidróxido (que se muestra) para dar el derivado de benzotiazolina representado por la Fórmula Ξ_5 .

25 En la Parte 2 de la Secuencia de reacción X, el derivado de benzotiazolina representado por la Fórmula Ξ_5 se condensa con un derivado de salicilaldehído sustituido con R^2 (representado por la Fórmula Ξ_6) para producir el compuesto fotocromico no térmicamente reversible de acuerdo con una realización no limitante divulgada en la presente memoria y representado por la Fórmula Ξ_7 . Como se ha analizado anteriormente con respecto a la Fórmula XI anterior, en el compuesto fotocromico representado por la Fórmula Ξ_7 , al menos un grupo R^2 puede ser un agente de alargamiento L (representado por la Fórmula I anterior) o puede ser un grupo sustituido con un agente de alargamiento L.

30 Otra realización no limitante proporciona un compuesto fotocromico representado por la Fórmula XII:



en donde:

(a) A está seleccionado entre nafto, benzo, fenantro, fluoranteno, anteno, quinolino, tieno, furo, indolo, indolino, indeno, benzofuro, benzotieno, tiofeno, nafto indenocondensado, nafto heterociclocondensado y benzo heterociclocondensado;

(b) Y es C o N;

(c) SP es un grupo espiro seleccionado entre indolino y bencindolino; y

(d) i es un número entero seleccionado entre 0 y el número total de posiciones disponibles en A, r es un número entero seleccionado entre 0 y el número total de posiciones disponibles en SP, con la condición de que la suma de $i + r$ sea al menos uno, y cada R^3 se escoja independientemente para cada aparición entre:

(i) un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior;

(ii) hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , alquilideno C_2-C_{12} , alquilidino C_2-C_{12} , vinilo, cicloalquilo C_3-C_7 , haloalquilo C_1-C_{12} , alilo, halógeno y bencilo que no está sustituido o está mono-sustituido con al menos uno de alquilo C_1-C_{12} y alcoxi C_1-C_{12} ;

(iii) fenilo que está mono-sustituido en la posición para con al menos un sustituyente escogido entre: alcoxi C_1-C_7 , alquileo C_1-C_{20} de cadena lineal o ramificada, polioxialquileo C_1-C_4 de cadena lineal o ramificada, alquileo C_3-C_{20} cíclico, fenileno, naftileno, alquilo C_1-C_4 sustituido con fenileno, mono- o poliuretanoalquileo (C_1-C_{20}), mono- o poli-esteralquileo (C_1-C_{20}), mono- o poli-carbonatoalquileo (C_1-C_{20}), polisilanileno, polisiloxanileno y mezclas de los mismos, en donde el al menos un sustituyente está conectado con un grupo arilo de un material fotocromático;

(iv) $-CH(CN)_2$ y $-CH(COOX_1)_2$, en donde X_1 es como se ha expuesto anteriormente;

(v) $-CH(X_2)(X_3)$, en la que X_2 y X_3 son como se ha explicado con anterioridad;

(v) un grupo arilo no sustituido mono-, di-, o tri-sustituido tal como fenilo, naftilo, fenantrilo o pirenilo; 9-julolidinilo; o un grupo heteroaromático no sustituido, mono- o di-sustituido escogido entre piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazolo, benzopiridilo, indolinilo y fluorenilo; en donde cada sustituyente está seleccionado independientemente en cada ocasión entre:

(A) un agente de alargamiento representado por medio de la Fórmula I anterior; y

(B) $-C(O)X_6$, en donde X_6 es como se ha expuesto anteriormente;

(C) arilo, haloarilo, cicloalquilarilo C_3-C_7 , y un grupo arilo que está mono- o di-sustituido con alquilo C_1-C_{12} o alcoxi C_1-C_{12} ;

(D) alquilo C_1-C_{12} , cicloalquilo C_3-C_7 , cicloalquil C_3-C_7 oxialquilo (C_1-C_{12}), arilalquilo (C_1-C_{12}), ariloxialquilo (C_1-C_{12}), mono- o di-alquil (C_1-C_{12}) arilalquilo (C_1-C_{12}), mono- o di-alcoxi (C_1-C_{12}) arilalquilo (C_1-C_{12}), haloalquilo y monoalcoxi (C_1-C_{12}) alquilo (C_1-C_{12});

(E) alcoxi C_1-C_{12} , cicloalcoxi C_3-C_7 , cicloalquiloalcoxi (C_1-C_{12}), arilalcoxi (C_1-C_{12}), ariloxialcoxi (C_1-C_{12}), mono- o di-alquil (C_1-C_{12}) arilalcoxi (C_1-C_{12}) y mono- o di-alcoxi (C_1-C_{12}) arilalcoxi (C_1-C_{12});

(F) amido, amino, mono o dialquilamino, diarilamino, piperazino, N-alquil (C_1-C_{12}) piperazino, N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pirrolidilo, hidroxilo, acriloxilo, metacriloxilo y halógeno;

(G) $-OX_7$ y $-N(X_7)_2$, en donde X_7 es como se ha expuesto anteriormente;

(H) $-SX_{11}$, en donde X_{11} es como se ha expuesto anteriormente;

(I) un anillo que contiene nitrógeno representado por la Fórmula i, que se ha expuesto anteriormente; y

(J) un grupo representado por una de las Fórmulas ii o iii, que se han expuesto anteriormente;

(vi) un grupo sin sustituir o monosustituido seleccionado entre pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrodilililo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo o acridinilo, en donde cada sustituyente está seleccionado independientemente entre un agente de alargamiento L, alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} , fenilo, hidroxilo, amino o halógeno;

(viii) un grupo representado por una de las Fórmulas iv o v, que se han expuesto anteriormente;

(ix) un grupo representado por la Fórmula vi, que se ha expuesto anteriormente;

(x) $-C(O)X_{24}$, en donde X_{24} es como se ha expuesto anteriormente;

(xi) $-OX_7$ y $-N(X_7)_2$, en donde X_7 es como se ha expuesto anteriormente;

(xii) $-SX_{11}$, en donde X_{11} es como se ha expuesto anteriormente;

(xiii) un anillo que contiene nitrógeno representado por la Fórmula i, que se ha expuesto anteriormente;

(xiv) un grupo representado por una de las Fórmulas ii o iii, que se han expuesto anteriormente; y

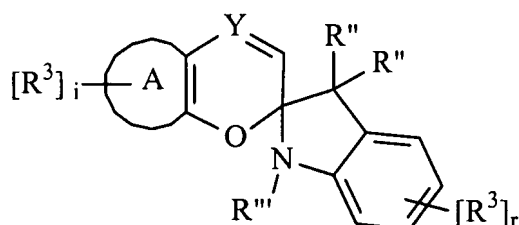
(xv) grupos R^3 inmediatamente adyacentes juntos forman un grupo representado por una de las Fórmulas vii, viii o ix, que se han expuesto con anterioridad.

Adicionalmente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria, el compuesto fotocromático representado por la Fórmula XII comprende al menos un agente de alargamiento (L) como se ha definido anteriormente.

Como se ha analizado anteriormente con respecto a los compuestos fotocromáticos generalmente representados por la Fórmula II divulgados en la presente memoria, los compuestos fotocromáticos representados generalmente por la Fórmula XII pueden extenderse en cualquier posición por medio de sustitución con, un grupo L o un grupo L sustituido

con R^3 y/o en cualquier dirección deseada por medio de combinaciones de sustituciones de posiciones disponibles con grupos L o grupo L sustituido con R^3 . Por lo tanto, por ejemplo, aunque de manera no limitante en la presente memoria, los compuestos fotocromicos generalmente representados por la Fórmula XII pueden extenderse por medio de sustitución del grupo SP con un grupo L o grupo R^3 sustituido con L, y/o sustituyendo el grupo A con L o un grupo R^3 sustituido con L, para proporcionar una relación promedio de absorción deseada del compuesto fotocromico.

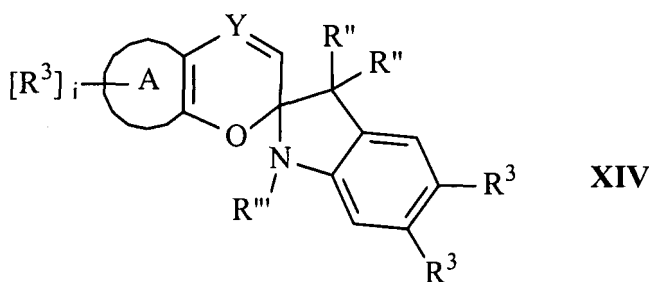
Como se ha analizado anteriormente en referencia a la Fórmula XII, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria, el grupo SP puede ser indolino. Más específicamente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria, el compuestos fotocromico puede representarse por la Fórmula XIII:



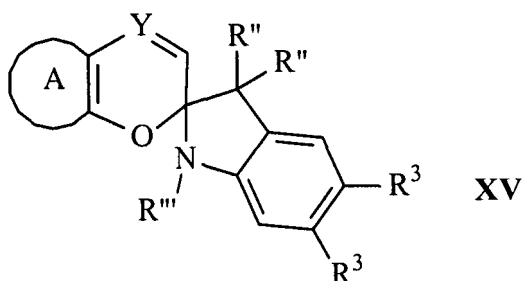
XIII

donde cada R'' se escoge independientemente para cada aparición entre hidrógeno, un alquilo sustituido o sin sustituir, cicloalquilo, arilalquilo o juntos forman cicloalquilo que está sustituido o sin sustituir; R''' se escoge entre un grupo alquilo, arilo o arilalquilo que no está sustituido o está sustituido con al menos uno de: (i) $-\text{CH}(\text{CN})_2$ o $-\text{CH}(\text{COOX}_1)_2$; (ii) $-\text{CH}(\text{X}_2)(\text{X}_3)$; y (iii) $-\text{C}(\text{O})\text{X}_{24}$ (en donde X_1 , X_2 , X_3 , y X_{24} son como se ha explicado anteriormente); y (iv) halógeno, hidroxilo, éster o amina; y en la que al menos uno de i y r es al menos 1, y al menos un R^3 comprende L.

Por ejemplo, aunque de manera no limitante en la presente memoria, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria en donde el grupo SP es indolino, el compuesto fotocromico puede representarse por al menos una de Fórmula XIV y Fórmula XV:



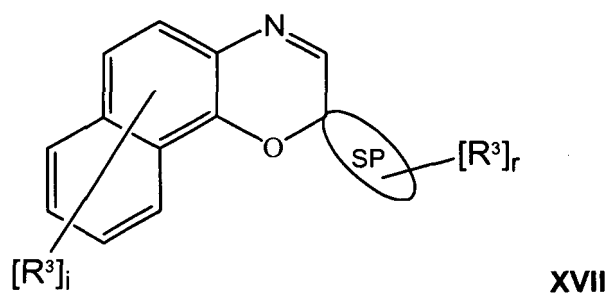
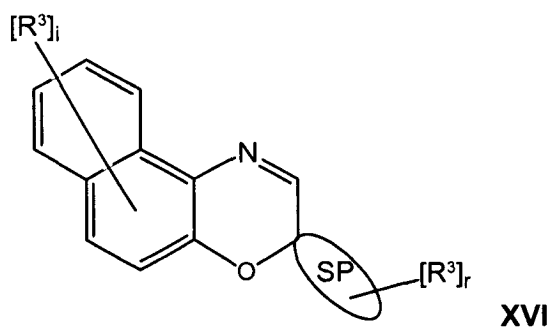
XIV



XV

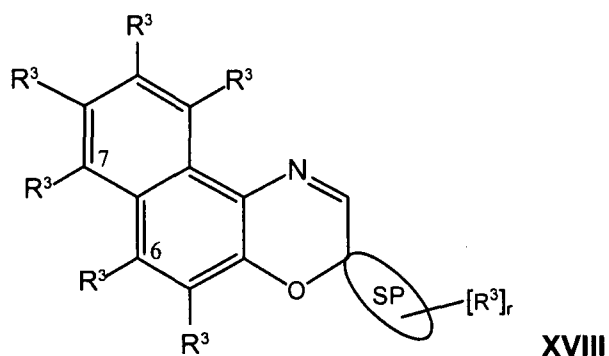
en la que, para cada fórmula, al menos un R^3 comprende L. Además, de acuerdo con una realización no limitante, al menos un R^3 es L. Como se ha comentado anteriormente con respecto a la Fórmula XII, Y en las Fórmulas XIV y XV puede seleccionarse entre C o N. Por ejemplo, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, Y puede ser C y el compuesto fotocromico puede ser un espiro(indolin)pirano. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, Y puede ser N y el compuesto fotocromico puede ser una espiro(indolin)oxazina.

Haciendo referencia de nuevo a la Fórmula XII anterior, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, A puede ser nafto, Y puede ser N y el compuesto fotocromico puede ser una espiro-naftoxazina representada por una de Fórmula XVI o Fórmula XVII:



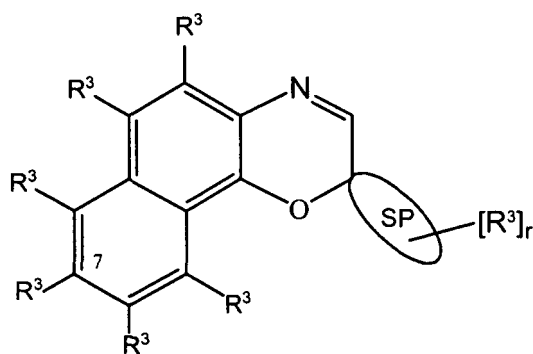
5 en la que, para cada fórmula, al menos un R³ comprende un agente de alargamiento L. Por lo tanto, la espiro-naftoxazina de acuerdo con estas realizaciones no limitantes divulgadas puede extenderse por medio de sustitución del grupo □ con un agente de alargamiento L o un grupo R³ sustituido con un agente de alargamiento, y/o sustituyendo la una o más posiciones disponibles sobre el grupo nafto con un agente de alargamiento L o un grupo R³ sustituido con L para proporcionar una relación promedio de absorción deseada.

10 Por ejemplo, aunque de manera no limitante en la presente memoria, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el compuesto fotocromico puede representarse por la Fórmula XVIII:



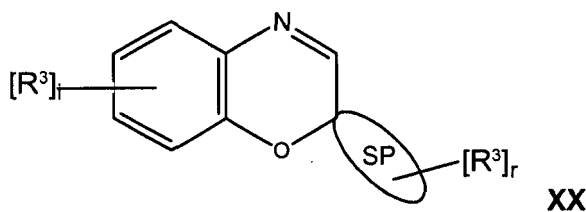
15 en el que al menos uno de: el R³ en la posición-6 o el R³ en la posición-7 comprende un agente de alargamiento L-. Además, de acuerdo con una realización específica no limitante, al menos uno del grupo R³ en la posición-6 o el grupo R³ en la posición-7 de la Fórmula XVIII es un agente de alargamiento L.

20 De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, el compuesto fotocromico puede representarse por la Fórmula XIX:

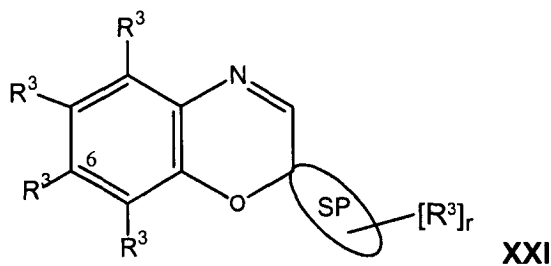


en la que al menos el R³ de la posición-7 comprende un agente de alargamiento L. Además, de acuerdo con una realización específica no limitante, el grupo R³ de la posición-7 es un agente de alargamiento L.

5 Haciendo referencia de nuevo a la Fórmula XII anterior, de acuerdo con otras realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria, A puede ser benzo, Y puede ser N y el compuesto fotocromático puede representarse por la Fórmula XX:



en la que el menos un R³ comprende un agente de alargamiento L. Más específicamente, de acuerdo con una realización no limitante, el compuesto fotocromático puede comprender la Fórmula XXI:



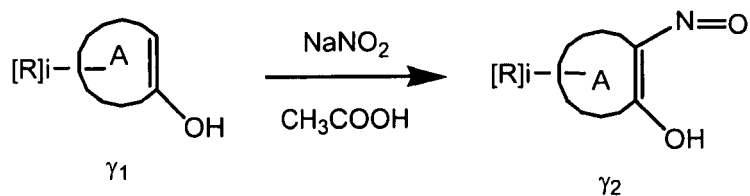
en la que al menos el grupo R³ en la posición-6 comprende el agente de alargamiento L. Además, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el grupo R³ de la posición-6 es un agente de alargamiento L.

20 Además, el compuesto fotocromático de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria y generalmente representadas por la Fórmula XII puede tener una relación promedio de absorción mayor de 2,3 en un estado activado según se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, el compuesto fotocromático divulgado en la presente memoria y generalmente representado por la Fórmula XII puede tener una relación promedio de absorción que varía de 4 a 20, de 3 a 30 o de 2,5 a 50 en un estado activado según se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA.

25 Una secuencia de reacción general para sintetizar compuestos fotocromáticos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria y generalmente representadas por la Fórmula XII y más específicamente representadas por la Fórmula XIII, en donde Y es N y SP es indolino se representa a continuación en la Secuencia de reacción G.

Secuencia de reacción G

Parte 1: Proceso general de nitrosación



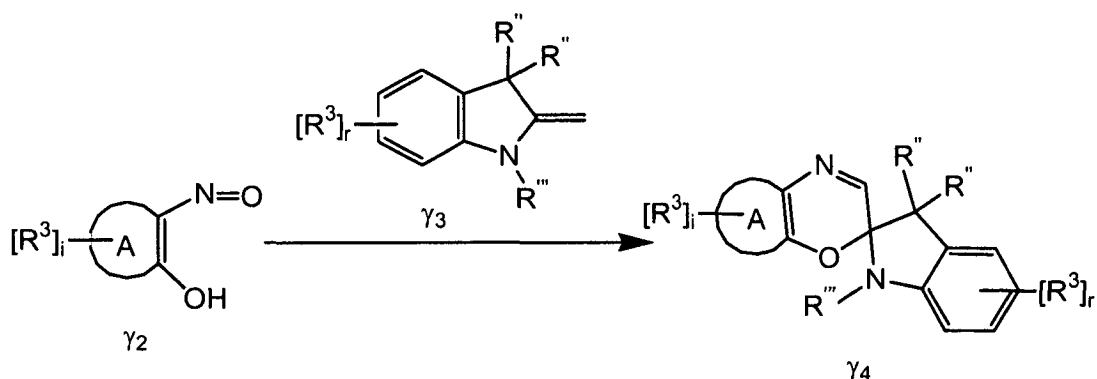
5

Secuencia de Reacción G, la Parte 1 muestra un proceso general de nitrosación en el que el grupo A hidroxilado representado por la Fórmula γ_1 se hace reaccionar con nitrito sódico en presencia de un ácido, tal como, pero sin limitación, ácido acético, para producir el grupo A con sustitución nitroso representado por la Fórmula γ_2 . Los ejemplos no limitantes adecuados incluyen nafto, benzo, fenantro, fluoranteno, anteno, quinolino, nafto indenocondensado, nafto heterociclocondensado y benzo heterociclocondensado. Opcionalmente, el grupo A puede estar sustituido con uno o más grupos R^3 , comprendiendo cada uno de ellos un agente de alargamiento L que es igual o diferente para los L restantes. Los ejemplos no limitantes de los grupos sustituyentes R^3 son apropiados para su uso junto con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria se explican con detalle anteriormente con respecto a la Fórmula XII.

10

15

Parte 2: Reacción general de acoplamiento



20

En la Parte 2 de la Secuencia de reacción G, el grupo A con sustitución nitroso representado por la Fórmula γ_2 se acopla con una base de Fischer representada por la Fórmula γ_3 . El acoplamiento se realiza en un disolvente, tal como pero sin limitación, etanol absoluto, y se calienta en condiciones de reflujo para producir oxazina fotocromica representada por la Fórmula γ_4 de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria.

25

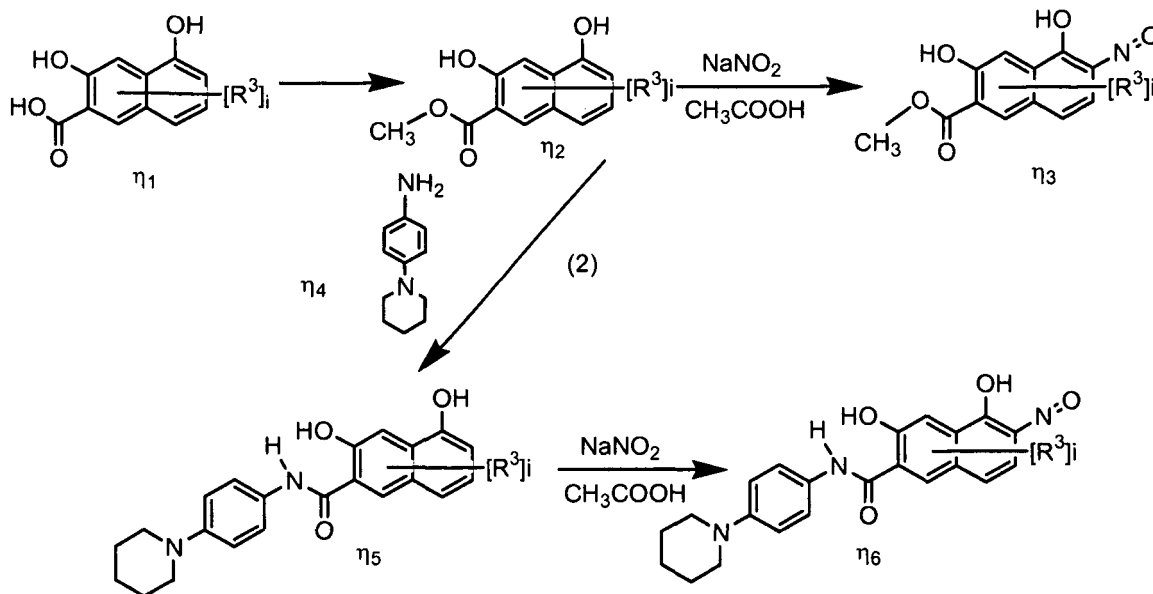
Como se ha analizado anteriormente con respecto a la Fórmula XVIII, en la Fórmula γ_3 cada R'' se escoge independientemente para cada aparición entre hidrógeno, un alquilo sustituido o sin sustituir, cicloalquilo, arilalquilo o juntos forman cicloalquilo que está sustituido o sin sustituir; R''' se escoge entre un grupo alquilo, arilo o arilalquilo que no está sustituido o está sustituido con al menos uno de: (i) $-\text{CH}(\text{CN})_2$ o $-\text{CH}(\text{COOX}_1)_2$; (ii) $-\text{CH}(\text{X}_2)(\text{X}_3)$; y (iii) $-\text{C}(\text{O})\text{X}_{24}$ (en donde X_1 , X_2 , X_3 , y X_{24} son como se ha explicado anteriormente); y (iv) halógeno, hidroxilo, éster o amina. Posibles sustituyentes R^3 se han comentado anteriormente con detalle con respecto a la Fórmula XII.

30

El proceso general de nitrosación mostrado en la Parte 1 de la Secuencia general G se expone más específicamente en las dos secuencias siguientes (Secuencias de reacción H e I), que generalmente representan dos procesos de síntesis de nitroso fenol para producir grupos A nitroso sustituidos, que puede estar opcionalmente sustituido con al menos un R^3 , que puede usarse en reacciones de acoplamiento para producir los productos de oxazina de la presente invención. Como se ilustra en la ruta (2) de las Secuencias H e I, antes de reaccionar con NaNO_2 , el compuesto intermedio también puede hacerse reaccionar con uno o más reactivos diferentes para formar un agente de alargamiento L en el grupo A.

40

Secuencia de reacción H

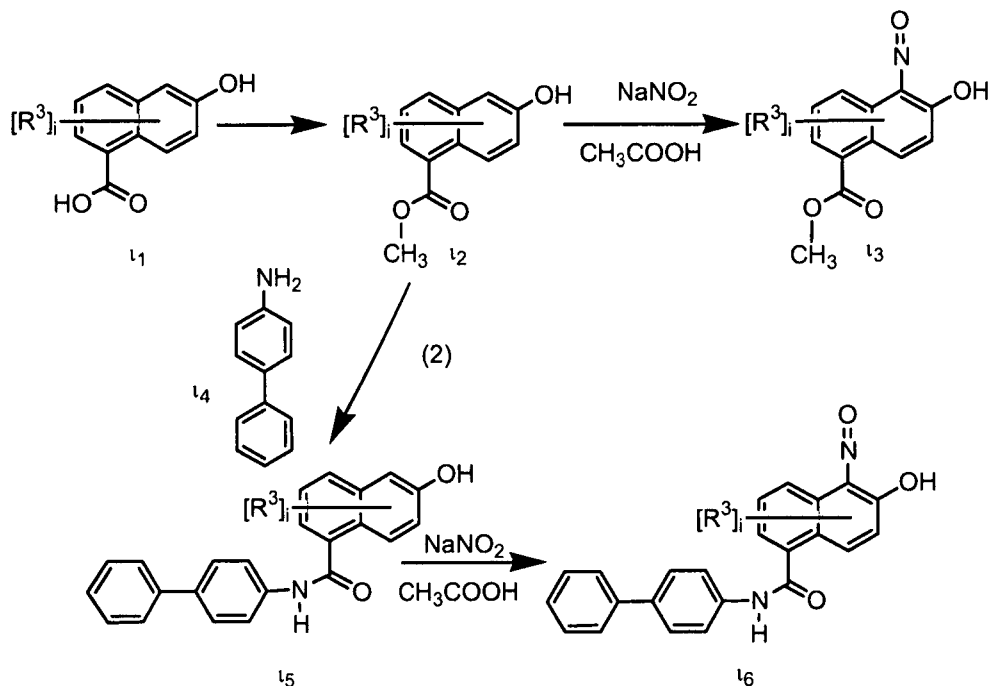


- 5 Más específicamente, en la Secuencia de reacción H, el ácido carboxílico del grupo A hidroxilado representado por la Fórmula η₁ se convierte en éster de grupo A hidroxilado representado por la Fórmula η₂. El éster del grupo A hidroxilado representado por la Fórmula η₂ puede hacerse reaccionar posteriormente con nitrito sódico en presencia de un ácido, tal como, pero sin limitación, ácido acético, para producir el grupo A con sustitución nitroso de Fórmula η₃. Como alternativa, como se muestra en el Mecanismo (2), se puede hacer reaccionar un éster del grupo A hidroxilado representado por la Fórmula η₂ con 4-piperidinoanilina (representada por la Fórmula η₄) en condiciones básicas para producir el compuesto sustituido con L representado por la Fórmula η₅. El compuesto sustituido con L representado por la Fórmula η₅ se somete posteriormente a la reacción de nitrosación para producir el L y el grupo A con sustitución nitroso representado por la Fórmula η₆. Además, el L y el grupo A con sustitución nitroso opcionalmente pueden estar sustituidos con uno o más grupos R³, cada uno de los cuales puede comprender un agente de alargamiento L que es igual o distinto de los L restantes.

Como se ha analizado anteriormente con respecto a la Secuencia de reacción H, en la Secuencia de Reacción I (siguiente) el ácido carboxílico del grupo A hidroxilado representado por la Fórmula η₁ se convierte en éster del grupo A hidroxilado representado por la Fórmula η₂. El éster del grupo A hidroxilado representado por la Fórmula η₂ se puede hacer reaccionar posteriormente con nitrito sódico en presencia de un ácido, tal como, pero sin limitación, ácido acético, para producir el grupo A con sustitución nitroso de Fórmula η₃. Como alternativa, como se muestra en el Mecanismo (2), el éster del grupo A hidroxilado representado por la Fórmula η₂ se puede hacer reaccionar con 4-fenil-anilina (representada por la Fórmula η₄) en condiciones básicas para producir la 4-fenil-anilina sustituida con L representada por la Fórmula η₅. La 4-fenil-anilina sustituida con L representada por la Fórmula η₅ se somete posteriormente a reacción de nitrosación para producir L y el grupo A con sustitución nitroso representado por la Fórmula η₆. Como se ha comentado anteriormente, los (grupos A nitroso sustituidos (sustituidos con I)), opcionalmente pueden estar sustituidos con uno o más de grupos R³, cada uno de los cuales puede comprender un agente de alargamiento L que es igual o distinto de los L restantes.

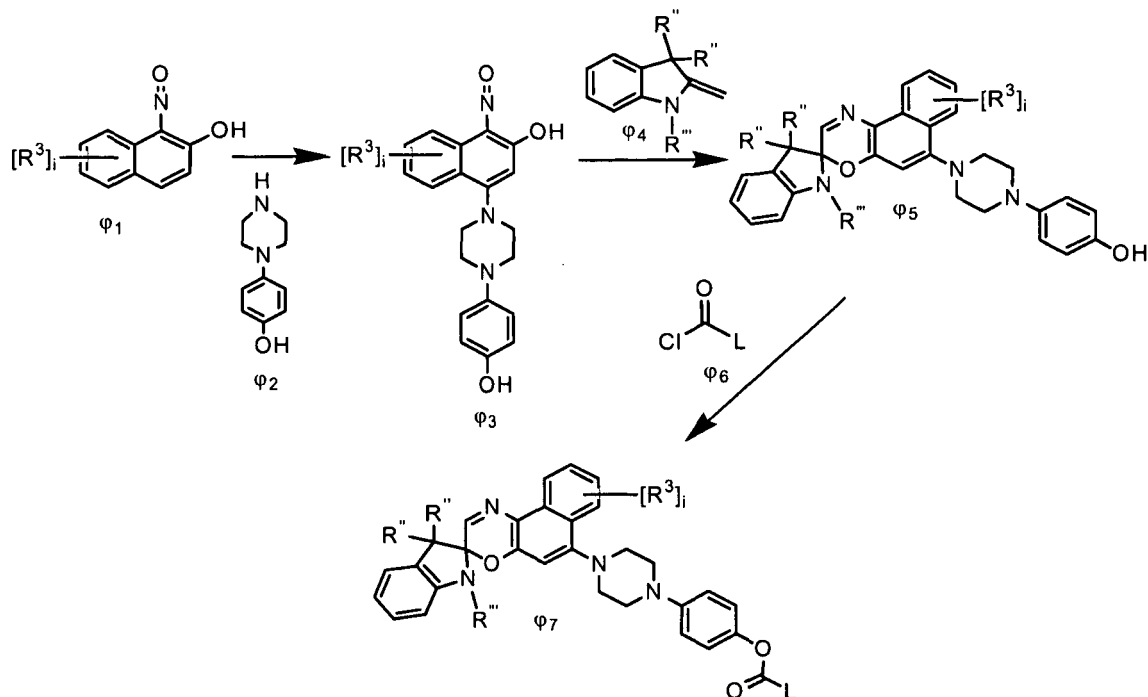
30

Secuencia de reacción I



- 5 Secuencias de reacción más específicas para sintetizar los compuestos fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones divulgadas en la presente memoria y generalmente representadas por la Fórmula XII anterior, y más específicamente representadas por la Fórmula XIII anterior, en donde Y es N y SP es indolino se representan a continuación en las Secuencias de reacción J y K.
- 10 En la Secuencia de reacción J (a continuación), se hace reaccionar un nitrosofenol representado por la Fórmula φ_1 en metanol con un agente de alargamiento L, que es un piperazino fenol (representado por la Fórmula φ_2), para formar el nitrosoaftol con sustitución de L representado por la Fórmula φ_3 . Como se representa en la Secuencia de reacción J, el nitrosoaftol sustituido con L puede además sustituirse con uno o más grupos R, cada uno de los cuales puede comprender un agente de alargamiento L que es igual o diferente a los restantes sustituyentes L. EL nitrosofenol con sustitución L representado por la Fórmula φ_3 se acopla posteriormente por medio de calentamiento con una base de Fischer representada por la Fórmula φ_4 para producir la naftoxazina sustituida con L representada por la Fórmula φ_5 .
- 15

Secuencia de reacción J



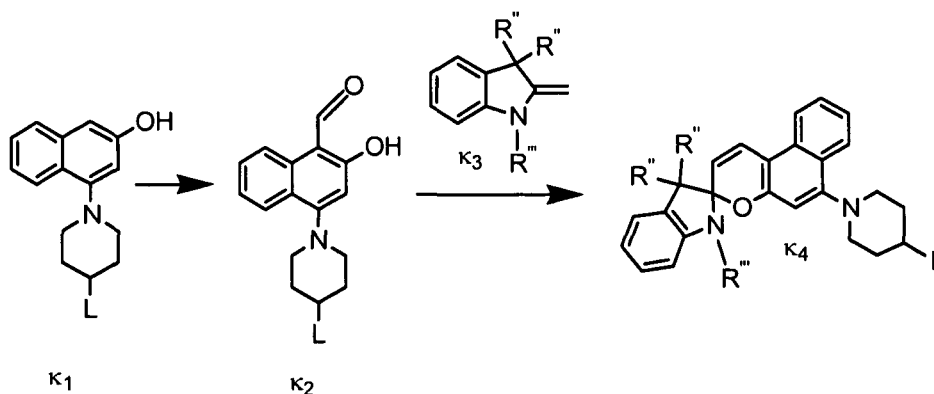
- 5 Con referencia continuada a la Secuencia de reacción J, la naftoxazina con sustitución de L representada por la Fórmula φ₅ se puede extender de forma adicional haciendo reaccionar con otro compuesto sustituido con L representado por la Fórmula φ₆ para producir una naftoxazina representada por la Fórmula φ₇ de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria. Además, como se ha analizado anteriormente y se ha representado en la Secuencia de reacción J, la naftoxazina representada por la Fórmula φ₇ opcionalmente puede estar sustituida con uno o más grupos R³, comprendiendo cada uno de ellos un agente de alargamiento L que es igual o diferente para los L restantes.
- 10

Como se ha ilustrado anteriormente en la Secuencia de reacción J, generalmente tras acoplamiento de nitrosfenol con la base de Fischer, la naftoxazina resultante puede además hacerse reaccionar con uno o más de otros reactivos para extender la naftoxazina con el agente de alargamiento L. Sin embargo, los expertos en la materia apreciarán que, adicionalmente o como alternativa, antes del acoplamiento del nitrosfenol con la base de Fischer, el nitrosfenol puede hacerse reaccionar para sustituir el nitrosfenol con uno o más de los agentes de alargamiento L (por ejemplo como se muestra en las Secuencias de reacción H e I anteriores). Además, dichos nitrosfenoles con sustitución de L se pueden acoplar con una base de Fischer para formar una naftoxazina con sustitución de L como se muestra generalmente en la Secuencia de Reacción K, a continuación.

15

20

Secuencia de reacción K

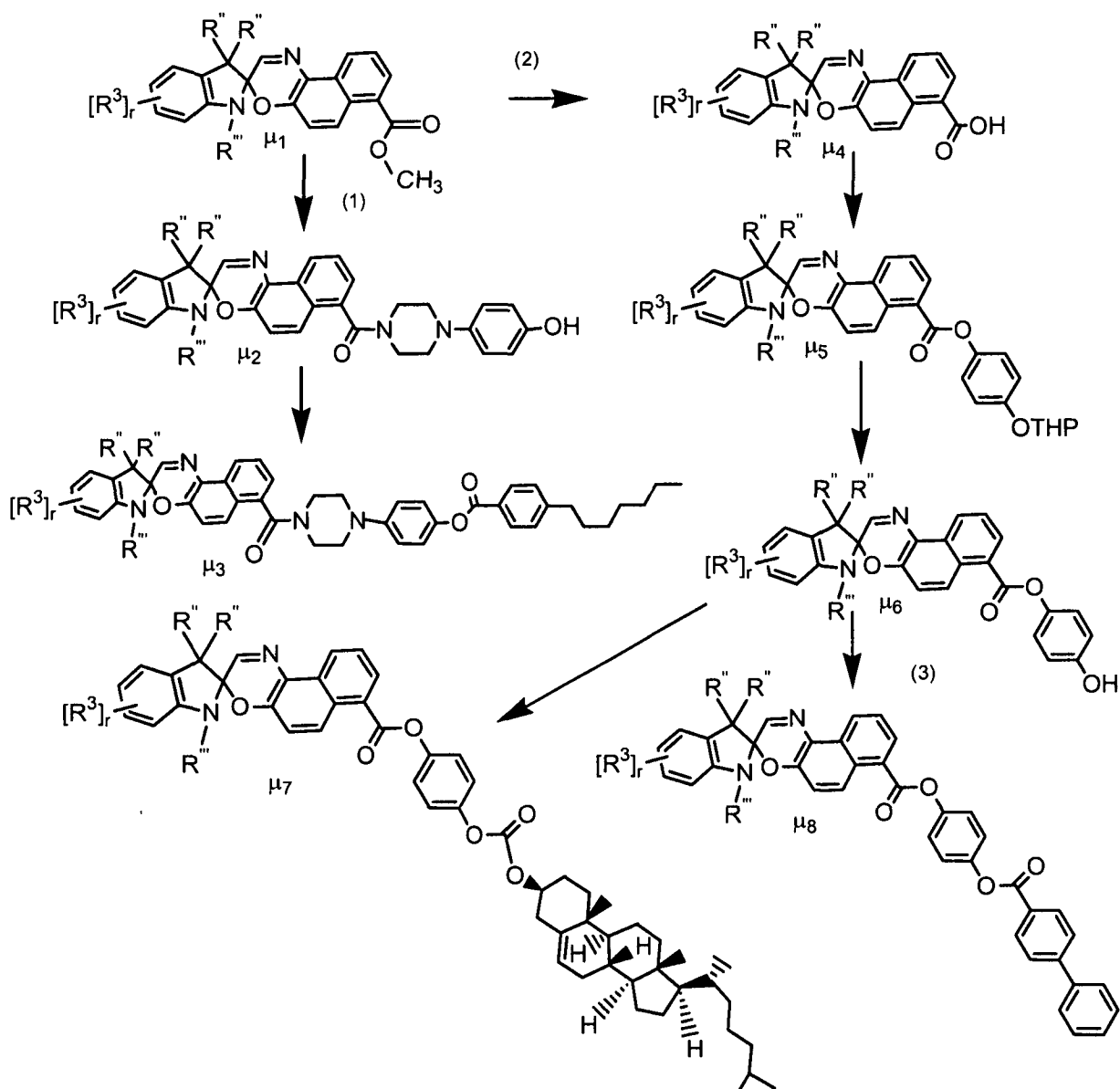


- 25 Más específicamente, en la Secuencia de reacción K, se hace reaccionar un piperidinilnaftol sustituido con L representado por la Fórmula κ₁ con trialcoximatano y se calienta para formar L y naftol sustituido con formilo representado por la Fórmula κ₂. El compuesto representado por la Fórmula κ₂ se hace reaccionar posteriormente con

la base de Fischer (representada por la Fórmula κ_3) para producir el espironaftopirano con sustitución de L representado por la Fórmula κ_4 de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria.

5 Como se ha analizado anteriormente, generalmente tras el acoplamiento del nitrosfenol con la base de Fischer (por ejemplo como se muestra en la Secuencia de Reacción J), la naftoxazina resultante puede además hacerse reaccionar con uno o más de otros reactivos para extender la naftoxazina con el agente de alargamiento L. Se proporcionan a continuación diversos ejemplos no limitantes de dicha extensión en la Secuencia de reacción generalizada M.

10 Secuencia de reacción M



15 Más específicamente, La secuencia de reacción M representa tres rutas de adición de un agente de alargamiento L a una naftoxazina para producir las oxazinas fotocromáticas de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria. En el primer mecanismo (1), la naftoxazina representada por la Fórmula μ_1 se hace reaccionar con hidroxifenilpiperazina para producir el material representado por la Fórmula μ_2 . El material representado por la Fórmula μ_2 se somete a benzoilación con cloruro de hexilbenzoilo para producir el material representado por la Fórmula μ_3 .

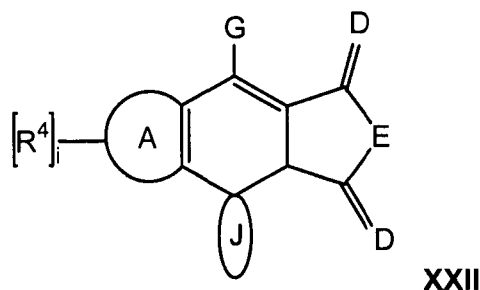
20 En el segundo mecanismo (2), el material representado por la Fórmula μ_1 experimenta hidrólisis y se convierte en el material de Fórmula μ_4 . En una reacción de esterificación con un material de tipo fenol en presencia de dicitohexilcarbodiimida en cloruro de metileno, el material representado por la Fórmula μ_4 se convierte en el material representado por la Fórmula μ_5 que tiene el grupo protector de tetrahidropirano. El material representado por la

Fórmula μ_5 se desprotege por medio de una solución diluida de ácido clorhídrico en un disolvente alcohólico, tal como, pero sin limitación, etanol, para formar el material representado por la Fórmula μ_6 . El material representado por la Fórmula μ_6 se hace reaccionar con un cloroforniato de colesterol para formar el material representado por la Fórmula μ_7 .

5 En el tercer mecanismo (3), el material representado por la Fórmula μ_6 se somete a benzoilación con cloruro de 4-fenilbenzoilo para formar el material representado por la Fórmula μ_8 .

Otra realización no limitante proporciona un compuesto fotocromico representado por la Fórmula XXII:

10



en donde

15 (a) A está seleccionado entre nafto, benzo, fenantro, fluoranteno, anteno, quinolino, tieno, furo, indolo, indolino, indeno, benzofuro, benzotieno, tiofeno, nafto indenocondensado, nafto heterociclocondensado y benzo heterociclocondensado;

(b) J es un anillo espiro alicíclico;

20 (c) cada D está seleccionado independientemente entre O, N(Z), C(X₄)₁, C(CN)₂, en donde Z está seleccionado independientemente en cada aparición entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo y arilo;

(d) G es un grupo seleccionado entre alquilo, cicloalquilo y arilo, que puede estar no sustituido o sustituido con al menos un sustituyente R⁴;

(e) E es -O- o es -N(R⁵)-, donde R⁵ se escoge entre:

25 (i) hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₂-C₁₂, alquino C₂-C₁₂, vinilo, cicloalquilo C₃-C₇, haloalquilo C₁-C₁₂, alilo, halógeno, y bencilo que no está sustituido o mono-sustituido con al menos uno de alquilo C₁-C₁₂ y alcoxi C₁-C₁₂;

30 (ii) fenilo que está mono-sustituido en la posición para con al menos un sustituyente escogido entre: alcoxi C₁-C₇, alquilenos C₁-C₂₀ de cadena lineal o ramificada, polioxialquilenos C₁-C₄ de cadena lineal o ramificada, alquilenos C₃-C₂₀ cíclicos, fenileno, naftileno, alquilo C₁-C₄ sustituido con fenileno, mono- o poliuretanoalquilenos (C₁-C₂₀), mono- o poli-esteralquilenos (C₁-C₂₀), mono- o poli-carbonatoalquilenos (C₁-C₂₀), polisilanileno, polisiloxanileno y mezclas de los mismos, en donde el al menos un sustituyente está conectado con un grupo arilo de un material fotocromico;

(iii) -CH(CN)₂ y -CH(COOX₁)₂, en donde X₁ es como se ha expuesto anteriormente;

35 (iv) -CH(X₂)(X₃)₁ en la que X₂ y X₃ son como se ha explicado anteriormente;

(v) un grupo arilo no sustituido, mono-, di-, o tri-sustituido, tal como fenilo, naftilo, fenantrilo o pirenilo; 9-julolidinilo; o un grupo heteroaromático no sustituido, mono- o di-sustituido escogido entre piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazoilo, benzopiridilo, indolinilo y fluorenilo; en donde los sustituyentes están seleccionados independientemente en cada aparición entre:

(A) un agente de alargamiento L como se ha definido anteriormente;

(B) -C(O)X₆, en donde X₆ es como se ha expuesto anteriormente;

45 (C) arilo, haloarilo, cicloalquilarilo C₃-C₇, y un grupo arilo que está mono- o di-sustituido con alquilo C₁-C₁₂ o alcoxi C₁-C₁₂;

(D) alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquiloxi C₃-C₇ alquilo (C₁-C₁₂), arilalquilo (C₁-C₁₂), ariloxialquilo (C₁-C₁₂), mono- o di-alquil (C₁-C₁₂) arilalquilo (C₁-C₁₂), mono- o di-alcoxi (C₁-C₁₂) arilalquilo (C₁-C₁₂), haloalquilo y monoalcoxi (C₁-C₁₂) alquilo (C₁-C₁₂);

50 (E) alcoxi C₁-C₁₂, cicloalcoxi C₃-C₇, cicloalquiloxialcoxi (C₁-C₁₂), arilalcoxi (C₁-C₁₂), ariloxialcoxi (C₁-C₁₂), mono- o di-alquil (C₁-C₁₂) arilalcoxi (C₁-C₁₂) y mono- o di-alcoxi (C₁-C₁₂) arilalcoxi (C₁-C₁₂);

(F) amido, amino, mono o dialquilamino, diarilamino, piperazino, N-alquil (C₁-C₁₂) piperazino, N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pirrolidilo, hidroxilo, acriloxilo, metacriloxilo y halógeno;

(G) -OX₇ y -N(X₇)₂, en donde X₇ es como se ha expuesto anteriormente;

55 (H) -SX₁₁, en donde X₁₁ es como se ha expuesto anteriormente;

(I) un anillo que contiene nitrógeno representado por la Fórmula i, que se ha expuesto anteriormente; y

(J) un grupo representado por una de las Fórmulas ii o iii, que se han expuesto anteriormente;

(vi) un grupo sin sustituir o monosustituido seleccionado entre pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrodilnilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo o acridinilo, en donde cada sustituyente está seleccionado independientemente entre un agente de alargamiento L, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, fenilo, hidroxilo, amino o halógeno;

(vii) un grupo representado por una de las Fórmulas iv o v, que se han expuesto anteriormente;

(viii) un grupo representado por la Fórmula vi, que se ha expuesto anteriormente; y

(ix) un agente de alargamiento L como se ha definido anteriormente; y

(f) i es un número entero escogido entre 0 hasta las posiciones totales disponibles en A, y cada R⁴ se escoge independientemente para cada aparición entre:

(i) un grupo representado por R⁵;

(ii) -C(O)X₂₄, en donde X₂₄ es como se ha expuesto anteriormente;

(iii) -OX₇ y -N(X₇)₂, en donde X₇ es como se ha expuesto anteriormente;

(iv) -SX₁₁, en donde X₁₁ es como se ha expuesto anteriormente;

(v) un anillo que contiene nitrógeno representado por la Fórmula i, que se ha expuesto anteriormente;

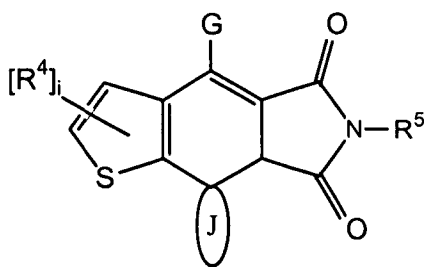
(vi) un grupo representado por una de las Fórmulas ii o iii, que se han expuesto anteriormente; y

(vii) los grupos R⁴ inmediatamente adyacentes juntos forman un grupo representado por una de las Fórmulas vii, viii o ix, que se han expuesto con anterioridad.

Adicionalmente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria, el compuesto fotocromático representado por la Fórmula XXII comprende al menos un agente de alargamiento (L) como se ha definido anteriormente.

Como se ha analizado con respecto a los compuestos fotocromáticos analizados anteriormente, los compuestos fotocromáticos generalmente representados por la Fórmula XXII se pueden extender en cualquier posición disponible por medio de sustitución con L o un grupo R⁴ sustituido con L, y/o en cualquier dirección deseada por medio de numerosas combinaciones de sustituciones de posiciones disponibles con L o grupos R⁴ sustituidos con L. De este modo, por ejemplo, aunque de manera no limitante en la presente memoria, los fúlgidos divulgados en la presente memoria pueden extenderse seleccionando al menos uno de D, G y al menos un R⁴ para que sean L o un grupo sustituido con L, para aumentar la relación promedio de absorción del fúlgido en al menos el estado activado. Además, aunque de manera no limitante en la presente memoria, como se analiza a continuación con más detalle, cuando E es -N(R⁵)-, R⁵ puede ser L o puede ser un grupo sustituido con L.

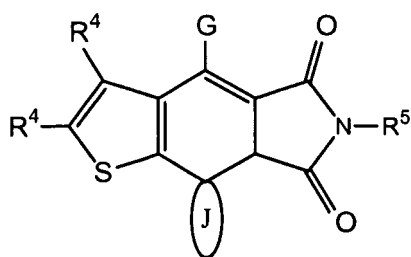
Por ejemplo, aunque de manera no limitante en la presente memoria, de acuerdo con una realización no limitante, A puede ser tiofeno, E puede ser -N(R⁵)-, cada D puede ser O y el compuesto fotocromático puede representarse por la Fórmula XXIII:



XXIII

en el que al menos uno de: R⁵, G, o al menos un R⁴ comprende un agente de alargamiento L.

Por lo tanto, de acuerdo con la realización no limitante anteriormente mencionada, el compuesto fotocromático se puede extender escogiendo al menos uno de R⁵, G o al menos un R⁴ para que sean L, o un grupo sustituido con L para mejorar la relación promedio de absorción del fúlgido en al menos el estado activado. Por ejemplo y sin limitación, de acuerdo con esta realización no limitante, el compuesto fotocromático puede representarse por la Fórmula XXIV:



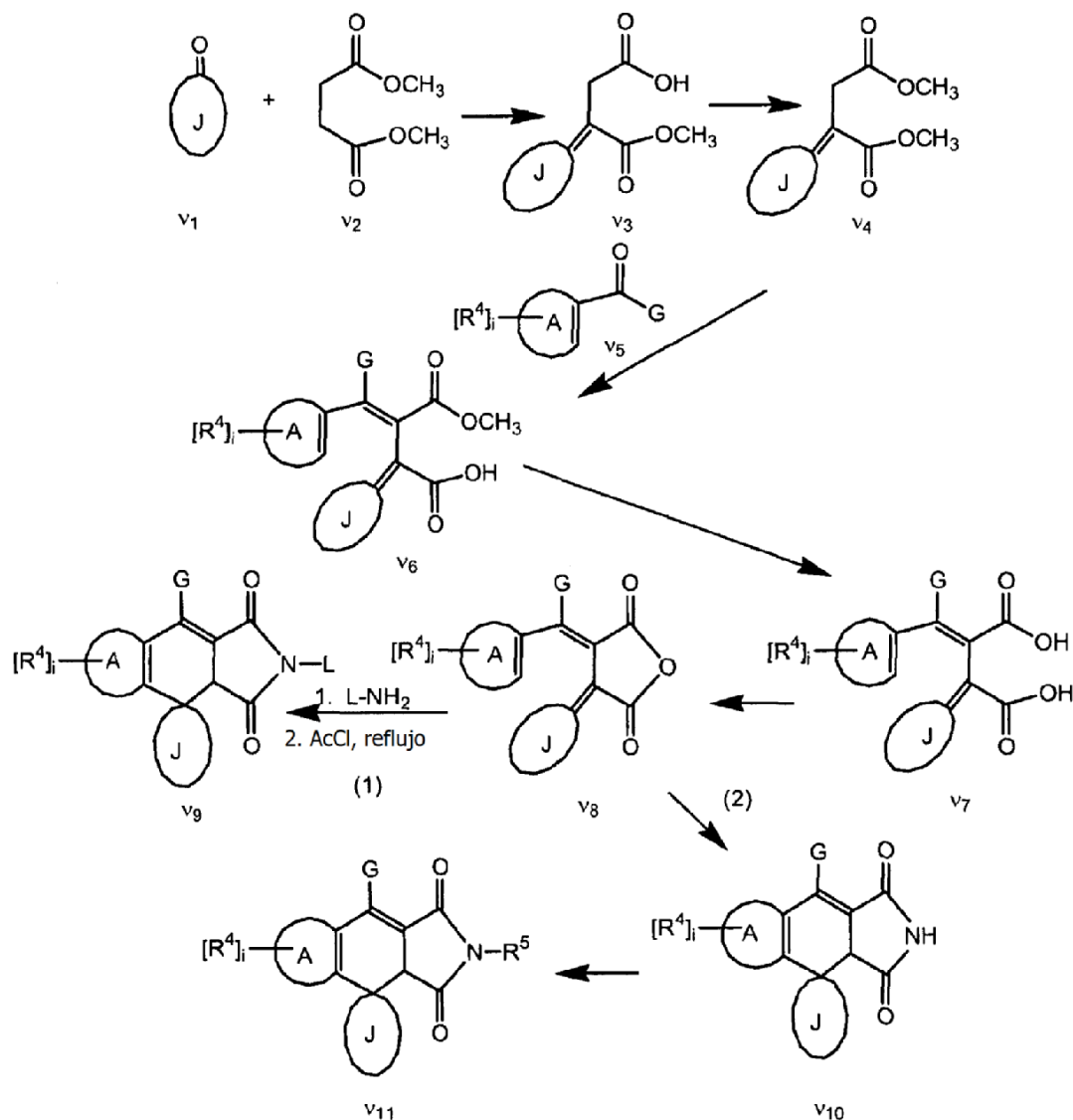
XXIV

en el que al menos uno de: R⁵, G o R⁴ es un agente de alargamiento L.

- 5 Además, los compuestos fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria y generalmente representados por la Fórmula XXII anterior pueden tener una relación promedio de absorción de al menos 1,5 en un estado activado como se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, los fúlgidos fotocromicos pueden tener una relación promedio de absorción que varía de 4 a 20, de 3 a 30, o de 2,5 a 50 en estado activado, tal y como viene determinado de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA.
- 10 De acuerdo con otras realizaciones no limitantes más, los fúlgidos fotocromicos pueden tener una relación promedio de absorción que varía de 1,5 a 50 en un estado activado según se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA.

- 15 Una secuencia de reacción general para sintetizar los compuestos fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria y generalmente representados por medio de la **Fórmula XXII** anterior, y más específicamente por la Fórmula XXIII anterior, en la que E es -N(R⁵)- y D es O se muestra a continuación en la Secuencia de Reacción N.

Secuencia de reacción N



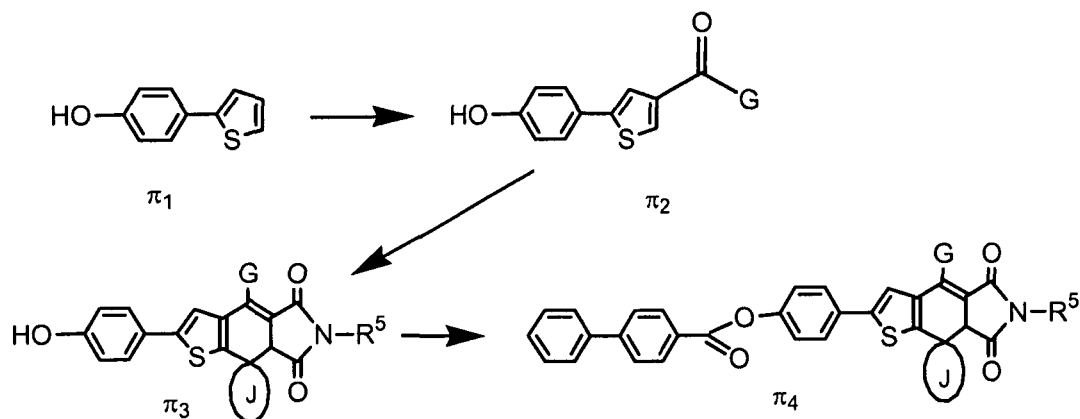
- 5 En la Secuencia de reacción N, se hace reaccionar una cetona alicíclica representada por la Fórmula v_1 con succinato de dimetil representado por la Fórmula v_2 en una Condensación de Stobbe para generar un producto de semi-éster representado por medio de la Fórmula v_3 . El producto de semiéster representado por la Fórmula v_3 se esterifica para formar el producto de diéster representado por medio de la Fórmula v_4 . El diéster de Fórmula v_4 se hace reaccionar con un grupo A sustituido con carbonilo representado por la Fórmula v_5 en la Condensación de Stobbe para producir el material de semi-éster representado por la Fórmula v_6 . Como viene indicado en la Fórmula v_5 , el grupo A sustituido con carbonilo también puede estar sustituido con uno o más grupos R^4 , cada uno de los cuales puede comprender un agente de alargamiento L que es igual o diferente para los restantes sustituyentes L. El material de semi-éster representado por la Fórmula v_7 se hidroliza para producir el material de diácido representado por la Fórmula v_7 . El diácido de Fórmula v_7 se hace reaccionar con cloruro de acetilo en un disolvente de éter y/o tetrahydrofurano para formar el anhídrido representado por la Fórmula v_8 .

- Como se muestra en el Mecanismo (1), el anhídrido de Fórmula v_8 se puede hacer reaccionar con un agente de alargamiento L sustituido con amina y posteriormente se puede hacer reaccionar con cloruro de acetilo en condiciones de reflujo para producir el compuesto de fulgimida fotocromico representado por la Fórmula v_9 de acuerdo con una realización no limitante divulgada en la presente memoria. Como alternativa, como se muestra en el Mecanismo (2), el anhídrido de Fórmula v_8 se puede hacer reaccionar con amoníaco seguido de cloruro de acetilo para producir el compuesto de fúlgido fotocromico con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria y representado por la Fórmula v_{10} . Además, el compuesto de fúlgido de Fórmula v_{10} se puede hacer reaccionar de forma adicional con una reaccionante apropiado para formar el compuesto de fúlgido fotocromico de Fórmula v_{11} de acuerdo

con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria, en la que el nitrógeno está sustituido con un grupo R⁵. Además, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el grupo R⁵ puede ser un agente de alargamiento L, o puede comprender un grupo sustituyente que está sustituido con un agente de alargamiento L.

- 5 Las secuencias de reacción P, Q y T ilustran tres esquemas de reacción generales para sustituir un agente de alargamiento L en distintas localizaciones en un fúlgido.

Secuencia de reacción P



10

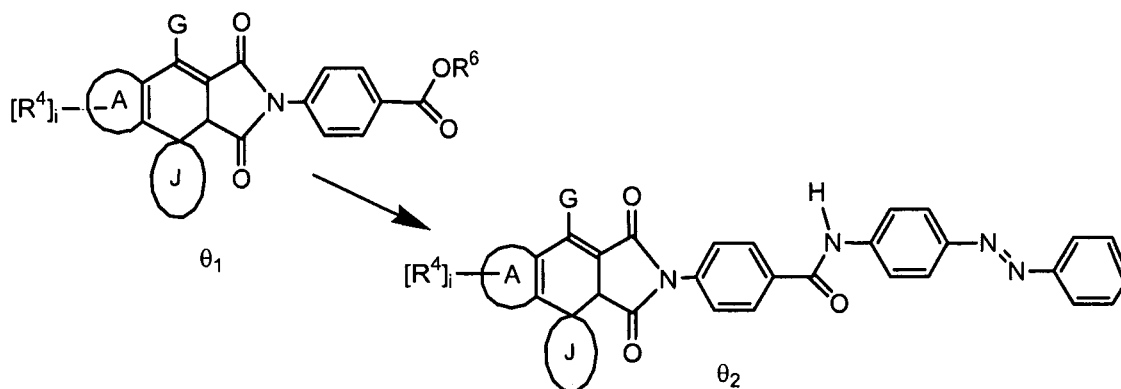
En la Secuencia de reacción P, el compuesto hidroxilado representado por la Fórmula π_1 experimenta reacción de Friedel-Crafts para formar el grupo con sustitución de carbonilo representado por la Fórmula π_2 . El material representado por la Fórmula π_2 se hace reaccionar como se ha descrito anteriormente para el material representado por la Fórmula π_5 en la Secuencia de Reacción N para formar el fúlgido condensado con tiofeno y sustituido con hidroxifenilo representado por la Fórmula π_3 en la Secuencia de Reacción P. El fúlgido representado por la Fórmula π_3 se somete a benzoilación con cloruro de 4-fenilbenzoilo para formar el compuesto fotocromico térmicamente reversible, de acuerdo con una realización no limitante divulgada en la presente memoria y representado por la Fórmula π_4 . En referencia adicional a la Fórmula XXII anterior, como se muestra en la Fórmula π_4 , el grupo A es tiofeno que está sustituido con un agente de alargamiento L. Como se ha analizado anteriormente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes (y como se muestra a continuación en la Secuencia de reacción Q), el grupo R⁵ de la Fórmula π_4 puede ser un agente de alargamiento L, o puede comprender otro grupo sustituyente que está sustituido con un agente de alargamiento L. Además, el grupo G también puede ser un agente de alargamiento L o puede ser otro grupo sustituyente que está sustituido con un agente de alargamiento L (por ejemplo, como se muestra a continuación en la Secuencia de Reacción T).

15

20

25

Secuencia de reacción Q



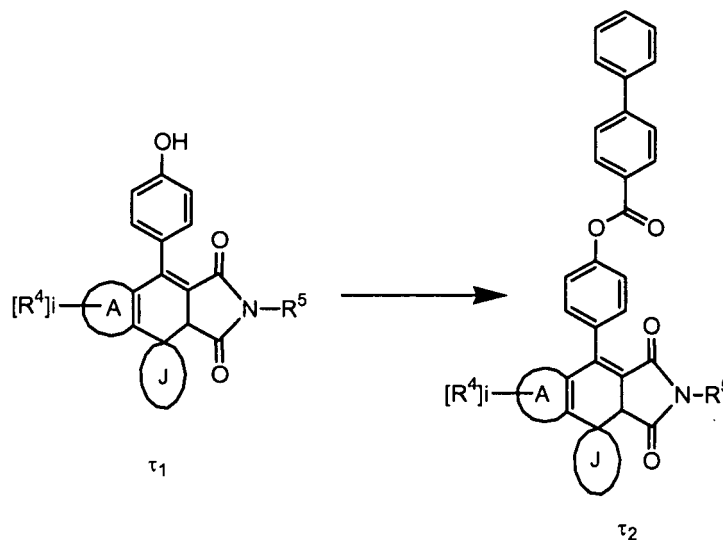
30

En la Secuencia de reacción Q, se puede preparar el fúlgido representado por la Fórmula θ_1 de acuerdo con la Secuencia de Reacción N modificaciones apropiadas que se reconocerá por parte de los expertos en la técnica. En referencia adicional a la Fórmula XXIII anterior, en la Fórmula θ_1 , el grupo R⁵ unido al átomo de nitrógeno es un éster metílico de ácido para-amino benzoico. El éster metílico de ácido para-amino benzoico se hace reaccionar posteriormente con 4-aminodiazobenceno, para formar el compuesto fotocromico, térmicamente reversible representado por la Fórmula θ_2 de acuerdo con una realización no limitante divulgada en la presente memoria. Como se ha analizado anteriormente en referencia a la Fórmula XXIII (anterior), el grupo R⁵ puede ser un agente de alargamiento L o puede ser otro grupo sustituyente que está sustituido con L. Además, como se ha comentado

35

previamente (y como se muestra en la Secuencia de Reacción P anterior) el grupo A de compuesto fotocromico, térmicamente estable representado por la Fórmula θ_2 , opcionalmente pueden estar sustituido con uno o más de grupos R^4 , cada uno de los cuales puede comprender un agente de alargamiento L que es igual o diferente a los restantes sustituyentes L. Además, como se muestra a continuación en la Secuencia de reacción T (a continuación), el grupo G de la Fórmula θ_2 también puede ser un agente de alargamiento L o puede ser otro grupo sustituyente que está sustituido con un agente de alargamiento L.

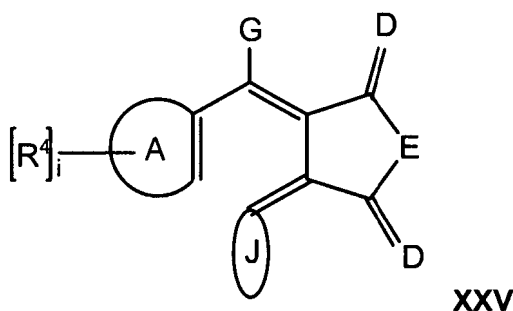
Secuencia de reacción T



10

En la Secuencia de reacción T, el fúlgido representado por la Fórmula τ_1 se puede preparar de acuerdo con la Secuencia de Reacción N con modificaciones apropiadas que se reconocerán por parte de los expertos en la técnica. El fúlgido representado por formula τ_1 se puede hacer reaccionar posteriormente con para-amino benzoilcloruro para formar el compuesto fotocromico, térmicamente reversible de acuerdo con una realización no limitante divulgada en la presente memoria y representada por la Fórmula τ_2 . Como se ha analizado anteriormente (y se ha representado en la Secuencia de reacción Q anterior), el grupo R^5 de compuesto fotocromico, térmicamente reversible representado por la Fórmula τ_2 puede ser un agente de alargamiento L o puede ser otro grupo sustituyente que está sustituido con L. Además, como se ha comentado previamente (y como se muestra en la Secuencia de Reacción P anterior) el grupo A de compuesto fotocromico, el compuesto fotocromico representado por la Fórmula τ_2 , opcionalmente pueden estar sustituido con uno o más de grupos R^4 , comprendiendo cada uno de ellos un agente de alargamiento L que es igual o diferente para los L restantes.

Como se ha analizado anteriormente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria, los grupos fotocromicos (PC) pueden ser grupos fotocromicos no térmicamente reversibles. Por ejemplo, de acuerdo con una realización no limitante, el grupo fotocromico puede ser un fúlgido no térmicamente reversible representado por la Fórmula XXV:



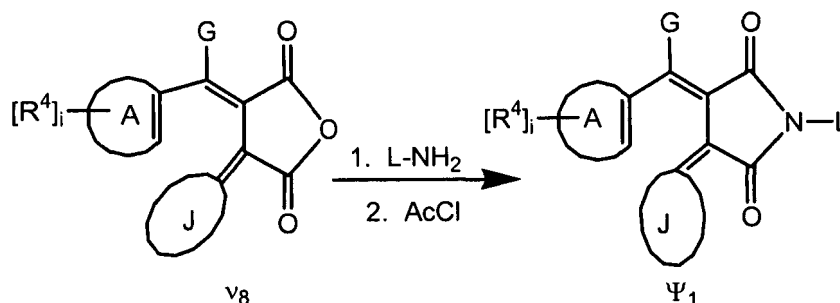
30

De acuerdo con esta realización no limitante, A, R^4 , i, J, G, D y E son como se ha expuesto anteriormente con respecto a la Fórmula XXII y siempre que el compuesto fotocromico no térmicamente reversible comprenda al menos un agente de alargamiento L tal como se ha definido anteriormente.

Por ejemplo, aunque de manera no limitante en la presente memoria, una secuencia de reacción general para formar un compuesto fotocromico no térmicamente reversible representado por la Fórmula XXV es análoga a la de la

Secuencia de reacción N expuesta anteriormente, excepto (como se muestra a continuación en la Secuencia de Reacción Y) el anhídrido de Fórmula v_8 se puede hacer reaccionar con un agente de alargamiento sustituido con amino y posteriormente se hace reaccionar con cloruro de acetilo en condiciones de reflujo para producir el compuesto fotocromico térmicamente reversible representado por la Fórmula Ψ_1 de acuerdo con una realización no limitante divulgada en la presente memoria.

Secuencia de reacción Y



Además, el compuesto de fulgimida fotocromico térmicamente reversible representado por la Fórmula v_1 puede estar sustituido con un agente de alargamiento L en secuencias de reacción similares a las Secuencias de Reacción P, Q y T (anteriores) con modificaciones adecuadas de los materiales de partida basadas en la divulgación anterior, que serán evidentes para los expertos en la técnica.

La presente invención proporciona a compuesto fotocromico que comprende (a) al menos un grupo fotocromico (PC) elegido entre piranos, oxazinas y fúlgidos; y (b) al menos un agente de alargamiento L^2 unido a al menos un grupo fotocromico, en el que L^2 se representa por la Fórmula XXVI:



en donde:

(i) P' es un grupo elegido entre radicales de esteroide, radicales de terpenoide, radicales alcaloides, y mesógeno de cristal líquido que bien está directamente unido a PC o indirectamente unido a PC a través de una o más unidades de espaciador (" S ") (descritas a continuación); y

(ii) s' se escoge entre 0 y 20 y cada S se escoge independientemente para cada aparición entre una unidad de espaciador escogida entre:

(A) $-(CH_2)_g-$, $-(CF_2)_h-$, $-\text{Si}(CH_2)_g-$, $-\text{Si}[(CH_3)_2O]_h-$, en las que g se escoge independientemente para cada aparición entre 1 y 20; h se escoge entre 1 y 16;

(B) $-\text{N}(Z)-$, $-\text{C}(Z)=\text{C}(Z)-$, $-\text{C}(Z)=\text{N}-$, $-\text{C}(Z')-\text{C}(Z')-$, en donde Z está seleccionado independientemente en cada aparición entre hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo y arilo, y Z' se escoge independientemente para cada aparición entre C_1-C_6 alquilo, cicloalquilo y arilo; y

(C) $-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{S}-$, $-\text{S}(\text{O})-$, $-\text{S}(\text{O})\text{O}-$, residuo alquilenos C_1-C_{24} de cadena lineal o ramificada, estando dicho residuo alquilenos C_1-C_{24} no sustituido, mono-sustituido por ciano o halo, o polisustituido por halo;

con la condición de que cuando dos unidades de espaciador que comprenden heteroátomos están unidas juntas, dichas unidades de espaciador se unen de forma que los heteroátomos no están directamente unidos unos a otros.

Los ejemplos no limitantes de grupos fotocromicos (PC) que son apropiados para su uso junto con los compuestos fotocromicos de acuerdo con esta realización no limitante se explican anteriormente con detalle. Además, de acuerdo con una realización no limitante, el grupo fotocromico PC es un grupo fotocromico térmicamente reversible.

Ejemplos no limitantes de radicales de esteroide a partir de los cuales se puede escoger P' es un compuesto colesteroico.

Además, aparte del al menos un agente de alargamiento L^2 , el compuesto fotocromico de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria puede comprender uno o más grupos R^1 sustituidos en una posición disponible sobre PC. Grupos R^1 apropiados se explican con detalle a continuación.

Otra realización no limitante proporciona un compuesto fotocromico seleccionado entre:

(a) 3-fenil-3-(4-(4-piperidinopiperidino)fenil)-13,13-dimetil-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;

(b) 3-fenil-3-(4-(4-bencilpiperidino)fenil)-13,13-dimetil-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;

- (c) 3-fenil-3-(4-(4-(3-piperidin-4-il-propil)piperidino)fenil)-13,13-dimetil-indeno[2',3':3,4]-nafto[1,2-b]pirano;
- (d) 3-fenil-3-(4-(4-(3-(1-(2-hidroxietyl)piperidin-4-il)propil)piperidino)fenil)-13,13-dimetil-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 5 (e) 3-fenil-3-(4-(4-fenilpiperazina)fenil)-13,13-dimetil-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (f) 3-fenil-3-(4-(4-bencilpiperazina)fenil)-13,13-dimetil-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (g) 3-fenil-3-(4-(4-hexiloximetil piperidino)fenil)-13,13-dimetil-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (h) 3-fenil-3-(4-(4-(4-butil-fenilcarbamoil)-piperidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano;
- 10 (i) 3-fenil-3-(4-pirrolidin-1-il-fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (j) 3-fenil-3-(4-pirrolidin-1-il-fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-([1,4']bipiperidinil-1"-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (k) 3-fenil-3-(4-([1,4']bipiperidinil-1'-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-([1,4']bipiperidinil-1'-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 15 (l) 3-fenil-3-(4-([1,4']bipiperidinil-1'-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-bencilpiperidin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (m) 3-fenil-3-(4-([1,4']bipiperidinil-1'-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(piperadin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (n) 3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 20 (o) 3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(bifenil-4-carboniloxi)-piperidin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (p) 3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-hexiloxi-benzoiloxi)-piperidin-1-il)indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano;
- (q) 3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-hexilbenzoiloxi)-piperidin-1-il)indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano;
- 25 (r) 3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4'-octiloxi-bifenil-4-carboniloxi)-piperidin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (s) 3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-piperidin-1-il)-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 30 (t) 3-fenil-3-(4-(4-pirrolidinilfenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-piperidin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (u) 3-fenil-3-(4-(1-hidroxi-piperidin-1-il)-fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 35 (v) 3-fenil-3-(4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-piperidin-1-il)-fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (w) 3-fenil-3-(4-(4-hexilbenzoiloxi)-piperidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-hexilbenzoiloxi)-piperidin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 40 (x) 3-fenil-3-(4-(4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-piperidin-1-il)-fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-piperidin-1-il)-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 45 (y) 3-fenil-3-(4-(4-(bifenil-4-carboniloxi)-piperidin-1-il)-fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-4-(4-(bifenil-4-carboniloxi)-piperidin-1-il)-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (z) 3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarbonil]-piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 50 (aa) 3-fenil-3-(4-(4-hexilbenzoiloxi)-piperadin-1-il)fenil)-13-hidroxi-13-etil-6-metoksi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (bb) 3-fenil-3-(4-(4-fluorobenzoiloxi)-piperadin-1-il)fenil)-13-hidroxi-13-etil-6-metoksi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (cc) 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-3-hidroxi-13-etil-6-metoksi-7-(4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-piperadin-1-il)-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 55 (dd) 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13-hidroxi-13-etil-6-metoksi-7-(4-hexilbenzoiloxi-piperadin-1-il)-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (ee) 3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-hexilbenzoiloxi)fenil)piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano;
- 60 (ff) 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13-hidroxi-13-etil-6-metoksi-7-(4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarbonil]-piperazin-1-il)-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (gg) 3-fenil-3-(4-(4-fenilpiperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)-4-oxo-butanoil)-piperazina-1-il)-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 65 (hh) 3-fenil-3-(4-(4-fenilpiperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-fluorobenzoiloxi)fenil)piperazin-1-

- il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (ii) 3-fenil-3-(4-(4-fenilpiperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-bifenilcarboniloxi)fenil)piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (jj) 3-fenil-3-(4-(4-fenilpiperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4'-octiloxi-bifenil-4-carboniloxi)fenil)piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano;
- 5 (kk) 3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-hexiloxifenilcarboniloxi)fenil)piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (ll) 3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-[17-(1,5-Dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-fenil)-piperidin-1-il)-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 10 (mm) 3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-(4-hexilbenzoiloxi)benzoiloxi)-fenil)piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (nn) 3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13-hidroxi-13-etil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-hexilbenzoiloxi)fenil)piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano;
- 15 (oo) 3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-(2-fluorobenzoiloxi)benzoiloxi)fenil)piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (pp) 3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-(4-fluorobenzoiloxi)benzoiloxi)-fenil)piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (qq) 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13-hidroxi-13-etil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-hexilbenzoiloxi)fenil)piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano;
- 20 (rr) 3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-(4-hexilbenzoiloxi)benzoiloxi)-benzoiloxi)fenil)piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano;
- (ss) 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-hexilbenzoiloxi)-indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano;
- 25 (tt) 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-hexilbenzoiloxi)benzoiloxi)-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (uu) 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-hexilbenzoiloxi)benzoiloxi)benzoiloxi)indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano;
- (vv) 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-(4-hexilbenzoiloxi)benzoiloxi)-benzoiloxi)benzoiloxi)-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 30 (ww) 3-fenil-3-(4-(4-metoxifenil)-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(3-fenilprop-2-inoiloxi)fenil)piperazin-1-il)-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (xx) 3-fenil-3-(4-(4-(4-hexilbenzoiloxi)fenil)piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-fenilpiperazin-1-il)-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 35 (yy) 3-fenil-3-(4-(4'-octiloxibifenil-4-carboniloxi)-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(fenil)-piperazin-1-il)-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (zz) 3-fenil-3-(4-(4-metoxifenil)piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(3-(4-hexilbenzoiloxifenil)piperazin-1-il)-indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano;
- (aaa) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-(4-metoxifenil)piperazin-1-il)fenil)-13-etil-13-hidroxi-6-metoksi-7-(4-(4-(4-hexilbenzoiloxi)fenil)piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 40 (bbb) 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxi]-13-etil-6-metoksi-7-(4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-piperadin-1-il)-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 45 (ccc) 3-fenil-3-(4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-piperidin-1-il)-fenil)-13-etil-13-hidroxi-6-metoksi-7-(4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-piperidin-1-il)-)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (ddd) 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-(3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]piran-7-il)-piperadin-1-il)oxicarbonil)fenil)fenil)caboniloxi)-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 50 (eee) 3-{4-[4-(4-metoksi-fenil)-piperazin-1-il]-fenil}-3-fenil-7-metoxicarbonil-3H-nafto[2,1-b]pirano;
- (fff) 3-{4-[4-(4-metoksi-fenil)-piperazin-1-il]-fenil}-3-fenil-7-hidroxicarbonil-3H-nafto[2,1-b]pirano;
- (ggg) 3-{4-[4-(4-metoksi-fenil)-piperazin-1-il]-fenil}-3-fenil-7-(4-fenil-(fen-1-oxi)carbonil)-3H-nafto[2,1-b]pirano;
- 55 (hhh) 3-{4-[4-(4-metoksi-fenil)-piperazin-1-il]-fenil}-3-fenil-7-(N-(4-(4-dimetilamino)fenil)diazenil)fenil)carbamoil-3H-nafto[2,1-b]pirano;
- (iii) 2-fenil-2-{4-[4-(4-metoksi-fenil)-piperazin-1-il]-fenil}-benzofuro[3',2':7,8] benzo[b]pirano;
- (jij) 2-fenil-2-{4-[4-(4-metoksi-fenil)-piperazin-1-il]-fenil}-benzotieno[3',2':7,8] benzo[b]pirano;
- (kkk) 7-(17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi)-2-fenil-2-(4-pirrolidin-1-il-fenil)-6-metoxicarbonil-2H-benzo[b]pirano;
- 60 (lll) 2-fenil-2-{4-[4-(4-metoksi-fenil)-piperazin-1-il]-fenil}-9-hidroxi-8-metoxicarbonil-2H-nafto[1,2-b]pirano;
- (mmm) 2-fenil-2-{4-[4-(4-metoksi-fenil)-piperazin-1-il]-fenil}-9-hidroxi-8-(N-(4-butil-fenil)carbamoil-2H-nafto[1,2-b]pirano;
- (nnn) 2-fenil-2-{4-[4-(4-metoksi-fenil)-piperazin-1-il]-fenil}-9-hidroxi-8-(N-(4-fenil)fenil)carbamoil-2H-nafto[1,2-b]pirano;
- 65 (ooo) 1,3,3-trimetil-6'-(4-etoxicarbonil)-piperidin-1-il)-espiro[indolin-2,3'-3H-nafto[2,1-b][1,4]oxazina];

- (ppp) 1,3,3-trimetil-6'-(4-[N-(4-butilfenil)carbamoil]-piperidin-1-il)-espiro[indolin-2,3'-3H-nafto[2,1-b][1,4]oxazina];
(qqq) 1,3,3-trimetil-6'-(4-(4-metoxifenil)piperazin-1-il)-espiro[indolin-2,3'-3H-nafto[2,1-b][1,4]oxazina];
(rrr) 1,3,3-trimetil-6'-(4-(4-hidroxifenil)piperazin-1-il)-espiro[indolin-2,3'-3H-nafto[2,1-b][1,4]oxazina];
(sss) 1,3,3,5,6-pentametil-7'-(4-(4-metoxifenil)piperazin-1-il)-espiro[indolin-2,3'-3H-nafto[2,1-b][1,4]oxazina];
5 (ttt) 1,3-dietil-3-metil-5-metoxi-6'-(4-(4'-Hexiloxi-bifenil-4-carboniloxi)-piperidin-1-il)-espiro[indolin-2,3'-3H-nafto[2,1-b][1,4]oxazina];
(uuu) 1,3-dietil-3-metil-5-[4-(4-pentadecafluoroheptiloxi-fenilcarbamoil)-benciloxi]-6'-(4-(4'-hexiloxi-bifenil-4-carboniloxi)-piperidin-1-il)-espiro[indolin-2,3'-3H-nafto[2,1-b][1,4]oxazina];
(vvv) 2-fenil-2-{4-[4-(4-metoxi-fenil)-piperazin-1-il]-fenil}-5-carbometoxi-8-(N-(4-fenil)fenil)carbamoil-2H-nafto[1,2-b]pirano;
10 (www) 2-fenil-2-{4-[4-(4-metoxi-fenil)-piperazin-1-il]-fenil}-5-carbometoxi-8-(N-(4-fenil)fenil)carbamoil-2H-fluoantheno[1,2-b]pirano;
(xxx) 2-fenil-2-{4-[4-(4-metoxi-fenil)-piperazin-1-il]-fenil}-5-carbometoxi-11-(4-{17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi}fenil)-2H-fluoantheno[1,2-b]pirano;
15 (yyy) 1-(4-carboxibutil)-6-(4-(4-propilfenil)carboniloxi)fenil-3,3-dimetil-6'-(4-etoxicarbonil)-piperidin-1-il)-espiro[(1,2-dihidro-9H-dioxolano[4',5':6,7]indolin-2,3'-3H-nafto[2,1-b][1,4]oxazina];
(zzz) 1-(4-carboxibutil)-6-(4-(4-propilfenil)carboniloxi)fenil-3,3-dimetil-7'-(4-etoxicarbonil)-piperidin-1-il)-espiro[(1,2-dihidro-9H-dioxolano[4',5':6,7]indolin-2,3'-3H-nafto[1,2-b][1,4]oxazina];
20 (aaaa) 1,3-dietil-3-metil-5-(4-{17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi}fenil)-6'-(4-(4'-hexiloxi-bifenil-4-carboniloxi)-piperidin-1-il)-espiro[indolin-2,3'-3H-nafto[2,1-b][1,4]oxazina];
(bbbb) 1-butil-3-etil-3-metil-5-metoxi-7'-(4-(4'-Hexiloxi-bifenil-4-carboniloxi)-piperidin-1-il)-espiro[indolin-2,3'-3H-nafto[1,2-b][1,4]oxazina];
25 (cccc) 2-fenil-2-{4-[4-(4-metoxi-fenil)-piperazin-1-il]-fenil}-5-metoxicarbonil-6-metil-2H-9-(4-(4-propilfenil)carboniloxi)fenil(1,2-dihidro-9H-dioxolano[4',5':6,7] nafto[1,2-b]pirano;
(dddd) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-(4-metoxifenil)piperazin-1-il)fenil)-13-etil-13-hidroxi-6-metoxi-7-(4-(4-propilfenil)carboniloxi)fenil-[1,2-dihidro-9H-dioxolano[4',5':6,7][indeno[2',3':3,4]]nafto[1,2-b]pirano;
(eeee) 3-fenil-3-(4-(4-metoxifenil)piperazin-1-il)fenil)-13-etil-13-hidroxi-6-metoxi-7-(4-(4-hexilfenil)carboniloxi)fenil)-[1,2-dihidro-9H-dioxolano[4',5':6,7][indeno[2',3':3,4]] nafto[1,2-b]pirano;
30 (ffff) 4-(4-((4-ciclohexilideno-1-etil-2,5-dioxopirrolin-3-ilideno)etil)-2-tienil)fenil-(4-propil)benzoato;
(gggg) 4-(4-((4-adamantan-2-ilideno-1-(4-(4-hexilfenil)carboniloxi)fenil)-2,5-dioxopirrolin-3-ilideno)etil)-2-tienil)fenil-(4-propil)benzoato;
(hhhh) 4-(4-((4-adamantan-2-ilideno-2,5-dioxo-1-(4-(4-(4-propilfenil)piperazinil)fenil)pirrolin-3-ilideno)etil)-2-tienil)fenilo (4-propil)benzoato;
35 (iiii) 4-(4-((4-adamantan-2-ilideno-2,5-dioxo-1-(4-(4-(4-propilfenil)piperazinil)fenil)pirrolin-3-ilideno)etil)-1-metilpirrol-2-il)fenil(4-propil)benzoato;
(jjjj) (4-propil)benzoato de 4-(4-((4-adamantan-2-ilideno-2,5-dioxo-1-(4-{17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi}fenil)pirrolin-3-ilideno)etil)-1-metilpirrol-2-il)fenilo;
40 (kkkk) benzoato de 4-(4-metil-5,7-dioxo-6-(4-(4-(4-propilfenil)piperazinil)fenil)spiro[8,7a-dihidrotiafen[4,5-f]isoindolo-8,2'-adamentane]-2-il)fenilo (4-propil)fenilo;
(llll) N-(4-{17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi}fenil)-6,7-dihidro-4-metil-2-fenilspiro(5,6-benzo[b]tiofenodicarboxiimido-7,2-triciclo[3.3.1.1]decano);
45 (mmmm) N-cianometil-6,7-dihidro-2-(4-(4-(4-propilfenil)piperazinil)fenil)-4-metilspiro(5,6-benzo[b]tiofenodicarboxiimido-7,2-triciclo[3.3.1.1]decano);
(nnnn) N-feniletil-6,7-dihidro-2-(4-(4-(4-hexilbenzoiloxi)fenil)piperazin-1-il)fenil-4-metilspiro(5,6-benzo[b]tiofenodicarboxiimido-7,2-triciclo[3.3.1.1] decano);
50 (oooo) N-feniletil-6,7-dihidro-2-(4-(4-(4-hexilbenzoiloxi)fenil)piperazin-1-il)fenil-4-ciclopropil espiro(5,6-benzo[b]tiofenodicarboxiimido-7,2-triciclo[3.3.1.1] decano);
(pppp) N-feniletil-6,7-dihidro-2-(4-(4-(4-hexilbenzoiloxi)fenil)piperazin-1-il)fenil-4-ciclopropil espiro(5,6-benzo[b]furodicarboxiimido-7,2-triciclo[3.3.1.1] decano);
(qqqq) N-cianometil-6,7-dihidro-4-(4-(4-(4-hexilbenzoiloxi)fenil)piperazin-1-il)fenil-2-fenilspiro(5,6-benzo[b]tiofenodicarboxiimido-7,2-triciclo[3.3.1.1] decano);
55 (rrrr) N-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarbonil-6,7-dihidro-2-(4-metoxifenil)fenil-4-metilspiro(5,6-benzo[b]tiofenodicarboxiimido-7,2-triciclo[3.3.1.1] decano);
(ssss) N-cianometil-2-(4-(6-(4-butilfenil)carboniloxi-(4,8-dioxabicyclo[3.3.0]oct-2-il))oxicarbonil)fenil-6,7-dihidro-4-ciclopropilspiro(5,6-benzo[b] tiofenodicarboxiimido-7,2-triciclo[3.3.1.1]decano);
60 (tttt) 6,7-dihidro-N-metoxicarbonilmetil-4-(4-(6-(4-butilfenil)carboniloxi-(4,8-dioxabicyclo[3.3.0]oct-2-il))oxicarbonil)fenil-2-fenilspiro(5,6-benzo[b]tiofenodicarboxiimido-7,2-triciclo[3.3.1.1] decano);
(uuuu) 3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-(4-(4-(4-(4-(4-(4-nonilfenilcarboniloxi)fenil)oxicarbonil)fenoxi)hexiloxi)benzoiloxi)fenil)piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano;
65 (vvvv) 3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13-hidroxi-13-etil-6-metoxi-7-(4-(4-(4-(4-(6-(4-(4-(4-(4-

memoria, el término "óptico" significa que pertenece o está asociado con la luz y/o la visión. Por ejemplo, aunque de manera no limitante en la presente memoria, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el elemento o dispositivo óptico puede seleccionarse entre elementos y dispositivos oftálmicos, elementos y dispositivos de visualización, ventanas, espejos y elementos y dispositivos pasivos de celdas de cristal líquido.

5 Como se usa en la presente memoria, el término "oftálmico" significa que pertenece o está asociado con el ojo y la visión. Los ejemplos no limitantes de elementos oftálmicos incluyen lentes correctivas y no correctivas, incluyendo las lentes de visión sencilla o de visión múltiple, que pueden ser lentes de visión múltiple segmentadas o no segmentadas (tales como, pero sin limitación, lentes bifocales, lentes trifocales y lentes progresivas), así como otros elementos
10 usados para corregir, proteger o mejorar (cosméticamente o de otro modo) la visión, incluyendo sin limitación, lentes de contacto, lentes intraoculares, lentes de aumento y lentes o visores protectores. Como se usa en la presente memoria el término "visualización" significa la representación visible o legible por máquinas de la información en palabras, números, símbolos, diseños o dibujos. Los ejemplos no limitantes de elementos y dispositivos de visualización incluyen pantallas, monitores y elementos de seguridad, incluyendo sin limitación, marcas de seguridad
15 y marcas de autenticación. Como se usa en la presente memoria, el término "ventana" significa una abertura para permitir la transmisión de radiación a través de la misma. Los ejemplos no limitantes de ventanas incluyen transparencias para automóviles y para aeronaves, filtros, obturadores, e interruptores ópticos. Como se usa en la presente memoria, el término "espejo" significa una superficie que refleja de forma especular una gran fracción de luz incidente.

20 Por ejemplo, en una realización no limitante, el material hospedador orgánico es un elemento oftálmico y más particularmente, es una lente oftálmica.

Además, se contempla que los compuestos fotocromáticos divulgados en la presente memoria pueden usarse solos o
25 junto con al menos un compuesto fotocromático orgánico complementario que tiene la menos un máximo de absorción activado dentro del intervalo de 300 nm a 1000 nm, ambos incluidos (o sustancias que lo contengan). Por ejemplo, el compuesto fotocromático divulgado en la presente memoria puede combinarse con al menos otro compuesto fotocromático orgánico convencional de manera que la combinación del compuesto fotocromático, cuando se activa, muestra un tono deseado. Los ejemplos no limitantes de compuestos fotocromáticos orgánicos convencionales incluyen
30 los piranos fotocromáticos, oxazinas, fúlgidos y fulgimidas explicados con anterioridad. Otros compuestos fotocromáticos complementarios incluyen, por ejemplo, ditizonatos metálicos fotocromáticos, por ejemplo ditizonato de mercurio, que se describen en la patente de Estados Unidos N.º 3.361.706.

Por ejemplo, se contempla que los compuestos fotocromáticos divulgados en la presente memoria puedan usarse solos
35 o junto con otro compuesto fotocromático orgánico convencional (como se ha analizado anteriormente), en cantidades o proporciones tales que el material hospedador orgánico en el cual se incorporan los compuestos fotocromáticos, o sobre el cual se aplican los materiales hospedadores orgánicos, puede mostrar un color o colores deseados, ya se encuentre en un estado activado o en un estado "blanqueado". De este modo, la cantidad de compuestos fotocromáticos usados no es crítica siempre que esté presente una cantidad suficiente para producir el efecto fotocromático deseado.
40 Como se usa en la presente memoria, la expresión "cantidad fotocromática" se refiere a la cantidad del compuesto fotocromático necesaria para producir el efecto fotocromático deseado.

Otra realización no limitante proporciona un artículo fotocromático que comprende un sustrato y un revestimiento al
45 menos parcial de una composición de revestimiento que tiene una cantidad fotocromática de un compuesto fotocromático que comprende (a) al menos un grupo fotocromático seleccionado entre piranos, oxazinas y fúlgidos; y (b) al menos un agente de alargamiento L representado por la Fórmula I y unido a al menos un grupo fotocromático, conectado con al menos una porción de al menos una superficie del mismo del sustrato. Además, aunque de manera no limitante en la presente memoria, al menos una porción del revestimiento al menos parcial puede estar al menos parcialmente configurado. Como se usa en la presente memoria, el término "configurado" significa fijado en una orientación deseada.
50

Por ejemplo, de acuerdo con la realización no limitante anteriormente mencionada, la composición de revestimiento puede seleccionarse entre, sin limitación, composiciones de revestimiento poliméricas, pinturas y tintas. Además, además de los compuestos fotocromáticos divulgados en la presente memoria, las composiciones de revestimiento de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes pueden comprender además al menos uno de los compuestos
55 fotocromáticos orgánicos convencionales que tienen al menos un máximo de absorción activado dentro del intervalo de 300 nm a 1000 nm, ambos incluidos.

Los ejemplos no limitantes de sustratos adecuados a los que se puede aplicar la composición de revestimiento que comprende la cantidad fotocromática de los compuestos fotocromáticos incluyen vidrio, mampostería, tejidos, cerámicas,
60 metales, madera, papel y materiales orgánicos poliméricos. Los ejemplos no limitantes de materiales orgánicos poliméricos adecuados se han expuesto anteriormente.

Otras realizaciones no limitantes más proporcionan elementos ópticos que comprenden un sustrato y un revestimiento al menos parcial que comprende al menos un compuesto fotocromático que comprende (a) al menos un grupo
65 fotocromático seleccionado entre piranos, oxazinas y fúlgidos; y (b) al menos un agente de alargamiento L representado por la Fórmula I y unido a al menos un grupo fotocromático, conectado a al menos una porción del sustrato. Los ejemplos

no limitantes de elementos ópticos incluyen, elementos oftálmicos, elementos de visualización, ventanas y espejos. Por ejemplo, de acuerdo con una realización no limitante, el elemento óptico es un elemento oftálmico y el sustrato es un sustrato oftálmico seleccionados entre lentes correctoras y no correctoras, lentes parcialmente formadas y preformas de lentes.

5 Aunque sin limitarse al presente documento, los elementos ópticos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria pueden comprender cualquier cantidad del compuesto fotocromático necesaria para conseguir las propiedades ópticas deseadas, tal como pero sin limitación, propiedades fotocromáticas y propiedades dicróicas.

10 Otros ejemplos no limitantes de sustratos que son adecuados para su uso junto con las realizaciones no limitantes anteriores incluyen sustratos no teñidos, sustratos teñidos, sustratos fotocromáticos, sustratos fotocromáticos teñidos, sustratos de polarización lineal, sustratos de polarización circular, sustratos de polarización elíptica y sustratos reflectantes. Como se usa en la presente memoria en referencia a los sustratos el término "no teñido" significa sustratos que están esencialmente libres de adiciones de agentes colorantes (tales como, pero sin limitación, tintes convencionales) y que tienen un espectro de absorción para radiación visible que no varía significativamente en respuesta a radiación actínica. Además, en referencia a los sustratos, el término "teñido" significa sustratos que tienen un agente colorante añadido (tal como, pero sin limitación, tintes convencionales) y un espectro de absorción para radiación visible que no varía significativamente en respuesta a radiación actínica.

20 Como se usa en la presente memoria la expresión "polarizar linealmente" con referencia a sustratos se refiere a sustratos que están adaptados para polarizar linealmente la radiación (es decir, confinar las vibraciones del vector eléctrico de ondas ligeras en una dirección). Como se usa en la presente memoria la expresión "polarización circular" en referencia a los sustratos se refiere a sustratos que están adaptados para polarizar circularmente la radiación. Como se usa en la presente memoria la expresión "polarización elíptica" en referencia a sustratos se refiere a sustratos que están adaptados para polarizar elípticamente la radiación. Como se usa en la presente memoria con el término "fotocromático", en referencia a sustratos, se refiere a sustratos que tienen un espectro de absorción para radiación visible que varía en respuesta a al menos radiación actínica y que es reversible térmicamente. Además, como se usa en la presente memoria en referencia a sustratos, la expresión "fotocromáticamente teñido" significa sustratos que contienen un agente colorante añadido así como un compuesto fotocromático y que tienen un espectro de absorción para radiación visible que varía en respuesta a al menos radiación actínica y es reversible térmicamente. Por lo tanto, por ejemplo, en una realización no limitante, el sustrato fotocromático teñido puede tener un primer color característico del agente colorante y un segundo color característico de la combinación del agente colorante y el compuesto fotocromático cuando se expone a radiación actínica.

35 Una realización no limitante específica proporciona un elemento óptico que comprende un sustrato y un revestimiento al menos parcial que comprende al menos un compuesto fotocromático que comprende (a) al menos un grupo fotocromático seleccionado entre piranos, oxazinas y fúlgidos; y (b) al menos un agente de alargamiento L representado por la Fórmula I y unido a al menos un grupo fotocromático conectado a al menos una parte del sustrato. Además, de acuerdo con esta realización no limitante, el al menos un compuesto fotocromático reversible térmicamente puede ser un compuesto dicróico fotocromático que tiene una relación promedio de absorción mayor de 2,3 en un estado activado según se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA.

45 Como se ha comentado anteriormente, los elementos ópticos de acuerdo con distintas realizaciones no limitantes divulgadas en la presente memoria pueden ser elementos de visualización, tal como, pero sin limitación, pantallas, monitores y elementos de seguridad. Por ejemplo, una realización no limitante proporciona un elemento de visualización que comprende un primer sustrato que tiene una primera superficie, un segundo sustrato que tiene una segunda superficie, en donde la segunda superficie del segundo sustrato está em frente y separada de la primera superficie del primer sustrato de tal forma que se define un espacio; y un material fluido que comprende al menos un compuesto fotocromático que comprende a) al menos un grupo fotocromático seleccionado entre piranos, oxazinas y fúlgidos; y (b) al menos un agente de alargamiento L representado por la Fórmula I y unido a al menos un grupo fotocromático ubicado dentro del espacio definido por la primera superficie del primer sustrato y la segunda superficie del segundo sustrato. Además, el al menos un compuesto fotocromático puede ser un compuesto fotocromático dicróico que tiene una relación promedio de absorción mayor de 2,3 en un estado activado según se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA.

55 Además, de acuerdo con esta realización no limitante, los sustratos primero y segundo pueden seleccionarse independientemente entre sustratos no teñidos, sustratos teñidos, sustratos fotocromáticos, sustratos fotocromáticos teñidos, sustratos de polarización lineal, sustratos de polarización circular, sustratos de polarización elíptica y sustratos reflectantes.

60 Otra realización no limitante proporciona un elemento de seguridad que comprende un sustrato y al menos un compuesto fotocromático que comprende (a) al menos un grupo fotocromático seleccionado entre piranos, oxazinas y fúlgidos; y (b) al menos un agente de alargamiento L representado por la Fórmula I y unido a al menos un grupo fotocromático conectado a al menos una parte del sustrato. Los ejemplos no limitantes de elementos de seguridad incluyen marcas de seguridad y marcas de autenticación que se conectan a al menos una porción del sustrato, tales

como y sin limitación: tarjetas de acceso y pases, por ejemplo, entradas, insignias, tarjetas de identificación o membresía, tarjetas de débito, etc.; instrumentos negociables e instrumentos no negociables, por ejemplo, letras de cambio, cheques, bonos, billetes, certificados de depósito, certificados de acciones, etc.; documentos gubernamentales, por ejemplo, monedas, licencias, tarjetas de identificación, tarjetas de beneficio, visados, pasaportes, certificados oficiales, escrituras, etc.; bienes de consumo, por ejemplo, software, discos compactos ("CD"), discos de video digital ("DVD"), accesorios, electrónica de consumo, artículos deportivos, coches, etc.; tarjetas de crédito; y etiquetas para mercancías, etiquetas y envases.

Aunque sin limitarse al presente documento, de acuerdo con esta realización no limitante, el elemento de seguridad puede conectarse a al menos una porción de un sustrato seleccionado entre un sustrato transparente y un sustrato reflectante. Como alternativa, de acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes en donde se requiere un sustrato reflectante, si el sustrato no es reflectante o suficientemente reflectante para la aplicación prevista, puede aplicarse primero un material reflectante a al menos una porción del sustrato antes de que la marca de seguridad se aplique al mismo. Por ejemplo, puede aplicarse un revestimiento de aluminio reflectante a la al menos una porción del sustrato antes de la formación del elemento de seguridad sobre el mismo. Es más, el elemento de seguridad puede conectarse a al menos una porción de un sustrato seleccionado entre sustratos no teñidos, sustratos teñidos, sustratos fotocromáticos, sustratos fotocromáticos teñidos, sustratos de polarización circular, sustratos de polarización lineal y sustratos de polarización elíptica.

Adicionalmente, de acuerdo con la realización no limitante anteriormente mencionada, el al menos compuesto fotocromático puede ser un compuesto fotocromático dicroico térmicamente reversible que tiene una relación promedio de absorción mayor de 2,3 en el estado activado según se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA.

Además, el elemento de seguridad de acuerdo con la realización no limitante anteriormente mencionada comprende uno o más revestimientos adicionales o láminas para formar un elemento de seguridad reflectante multicapa con características dependientes del ángulo de visión según se describe en la patente de los Estados Unidos 6.641.874.

Los artículos fotocromáticos y los elementos ópticos descritos anteriormente pueden formarse por métodos conocidos en la técnica. Aunque sin limitarse al presente documento, se contempla que los compuestos fotocromáticos divulgados en la presente memoria pueden conectarse a un sustrato u hospedador por incorporación en el material hospedador o aplicación sobre el hospedador o sustrato, tal como en forma de un revestimiento.

Por ejemplo, el compuesto fotocromático dicroico puede incorporarse en un material hospedador orgánico por disolución o dispersión del compuesto fotocromático dentro del material hospedador, por ejemplo, colándolo in situ mediante adición del compuesto fotocromático al material hospedador monomérico antes de la polimerización, embebiendo el compuesto fotocromático dentro del material hospedador por inmersión del material hospedador en una solución caliente del compuesto fotocromático o por transferencia térmica. Como se usa en la presente memoria el término "embeber" incluye la permeación del compuesto fotocromático solo en el material hospedador, la transferencia asistida por solvente del compuesto fotocromático en un polímero poroso, la transferencia de fase de vapor y otros métodos de transferencia.

Adicionalmente, el compuesto fotocromático divulgado en la presente memoria puede aplicarse al material hospedador orgánico u otro sustrato como parte de una composición de revestimiento (como se ha comentado anteriormente) o una lámina que comprende un compuesto fotocromático. Como se usa en la presente memoria el término "revestimiento" significa una película de soporte derivada de una composición fluida, que puede tener o no un espesor uniforme. Como se usa en la presente memoria, el término "lámina" significa una película preformada que tiene un espesor generalmente uniforme y capaz de autosustentarse.

Los métodos no limitantes de aplicación de composiciones de revestimiento que comprenden los compuestos fotocromáticos divulgados en la presente memoria incluyen los métodos conocidos en la técnica para aplicar revestimientos, tal como, revestimiento por centrifugado, revestimiento por pulverización, revestimiento por pulverización y centrifugado, recubrimiento con cortina, recubrimiento de flujo, revestimiento por inmersión, moldeo por inyección, fundición, revestimiento con rodillo, revestimiento por alambre y sobre-moldeo. De acuerdo con una realización no limitante, se aplica un revestimiento que comprende el compuesto fotocromático a un molde y se forma el sustrato en la parte superior del revestimiento (es decir, sobre-moldeo). Además, o como alternativa, primero puede aplicarse una composición de revestimiento sin el compuesto fotocromático al sustrato o material hospedador orgánico usando cualquiera de las técnicas anteriormente mencionadas y posteriormente embeberse con el compuesto fotocromático como se ha descrito anteriormente.

Los métodos no limitantes para la aplicación de láminas que comprenden el compuesto fotocromático divulgado en la presente memoria a un sustrato incluyen, por ejemplo, al menos uno de: laminación, fusión, fundición en molde y unión adhesiva de la lámina polimérica a la al menos una porción del sustrato. Como se usa en la presente memoria, la fundición en molde incluye diversas técnicas de fundición, tales como, pero sin limitación: sobre-moldeo, en donde la lámina se coloca en un molde y el sustrato se forma (por ejemplo por fundición) sobre al menos una porción del sustrato; y moldeo por inyección, en donde el sustrato se forma alrededor de la lámina. Además, se contempla que el compuesto fotocromático puede aplicarse a la lámina como un revestimiento, incorporado en la lámina por embebimiento o por otros métodos adecuados, ya sea antes o después de aplicar la lámina al sustrato.

Además, tal como se ha tratado anteriormente, los compuestos fotocromicos divulgados en la presente memoria pueden incorporarse o aplicarse solos o en combinacion con al menos otro compuesto fotocromico organico convencional, el cual tambien puede aplicarse o incorporarse en los materiales hospedadores y sustratos tal como se ha descrito anteriormente.

Ejemplos

Diversas realizaciones divulgadas en la presente memoria se ilustraran ahora en los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

Etapa 1

Se añadieron 4-fluorobenzofenona (64,5 g) y dimetilsulfóxido anhidro (DMSO) (200 ml) a un matraz de reaccion en una atmosfera de nitrógeno. Se añadió 1-fenilpiperazina (36,2 g) y la suspension se calentó a 180 °C. Después de 2 horas, se retiró el calor y la mezcla se vertió en 4 litros de agua. El precipitado se recogió por filtración al vacío, se lavó con agua, se secó al vacío y se recristalizó en acetona/metanol. Los datos de la CG/EM mostraron que el producto resultante (55 g, 89 % de rendimiento), recuperado en forma de cristales de color blanquecino, tiene una estructura consistente con 4-(4-fenilpiperazin-1-il)benzofenona.

Etapa 2

Se añadieron 4-(4-fenilpiperazin-1-il)benzofenona (55 g) de la Etapa 1 y dimetilformamida (DMF) (300 ml, saturado con acetileno) a un matraz de reaccion. Se añadió una suspension de acetiluro de sodio (64 g de una suspension de 18 por ciento en peso en tolueno, obtenida en Aldrich) a la mezcla con agitacion. Después de 20 minutos, la reaccion se vertió en una mezcla agitada de agua desionizada (3 l) y hexanos (500 ml). El sólido formado se recogió por filtración al vacío y se secó al vacío. Un espectro RMN mostró que el producto final (59 g, 99,7 % de rendimiento), un polvo de color blanquecino, tenía una estructura consistente con 1-fenil-1-(4-fenilpiperazin-1-il)fenil-prop-2-in-1-ol.

Etapa 3

Se añadieron N-fenilpiperazina (31,3 g, 187 milimoles (mmol)), 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol (40 g, 125 mmol) y THF (200 ml) a un matraz de fondo redondo de 2 litros equipado con un borboteador y se agitó magnéticamente a temperatura ambiente. Se añadió lentamente una solución de metil litio 1,6 M en etil éter (234 ml, 375 mmol) a la mezcla con un embudo de goteo en una atmosfera de nitrógeno. Se observaron desprendimiento de gas y ebullición del disolvente y se eliminaron del matraz por destilación 200 ml del disolvente. La mezcla restante se calentó a reflujo durante 10 horas y después se vertió en 400 ml de agua. Se añadió ácido clorhídrico (HCl) (3 N) a la mezcla con agitacion hasta que se obtuvo un valor de pH de 4-6. Después, se añadió acetato de etilo (300 ml) a la mezcla. El precipitado cristalino se recogió por filtración al vacío. La fase orgánica se separó, se secó y se concentró. El aceite resultante se cristalizó mediante la adición de acetato de etilo y se recogió por filtración al vacío. Los sólidos recuperados se combinaron y se lavaron con acetona. Se obtuvieron como producto cristales de color blanco (45,7 g). Se caracterizó por RMN y EM que el producto tiene una estructura consistente con 7,7-dimetil-2-(4-fenilpiperazin-1-il)-3-metoxi-7H-benzo[c]fluoren-5-ol.

Etapa 4

Se añadieron 1-fenil-1-(4-fenilpiperazin-1-il)fenil-prop-2-in-1-ol (1,84 g, 5 mmol) de la etapa 2, 7,7-dimetil-2-(4-fenilpiperazin-1-il)-3-metoxi-7H-benzo[c]fluoren-5-ol de la Etapa 3 (1,5 g, 3,33 mmol), tamices moleculares de 3 Å (2 g) y cloroformo (80 ml) a un matraz de 250 ml equipado con un embudo de adición y se agitó a temperatura ambiente. Se añadió gota a gota una solución de ácido trifluoroacético en cloroformo (0,3 M, 4 ml) al matraz de reaccion a través del embudo de goteo. Se obtuvo un color gris. La mezcla de reaccion resultante se calentó a reflujo durante 8 horas. Se retiraron los tamices moleculares por filtración sobre un lecho de Celite. La solución de cloroformo se lavó con una solución acuosa saturada de bicarbonato sódico, se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró. Se purificó el producto recuperado por cromatografía instantánea sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/hexanos 20/80). Se purificó adicionalmente el sólido recuperado por disolución en CHCl₃ y precipitación a partir de metanol para producir un sólido gris (2,1 g). Se identificó el producto final por medio de RMN por tener una estructura coherente con 3-fenil-3-(4-pirrolidin-1-il-fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

Ejemplo 2

Se siguieron los procedimientos de la Etapa 1, Se siguieron la etapa 2 y la etapa 4 del Ejemplo 1 exceptuando que en la Etapa 1, se usó 4-piperidinopiperidina en lugar de 1-fenilpiperazina y en la Etapa 4, se usó 7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol en lugar de 7,7-dimetil-2-(4-fenilpiperazin-1-il)-3-metoxi-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. El producto final recuperado era un sólido de color azul. El espectro de RMN mostró que el producto final tuvo una estructura coherente con 3-fenil-3-(4-(4-piperidinopiperidino)fenil)-13,13-dimetil-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

Ejemplo 3Etapa 1

Se añadieron 2,3-dimetoxi-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoren-7-ona, el producto de la Etapa 5 del Ejemplo 14 of la patente de Estados Unidos 6.296.785 (50,13 g, 0,164 mol) y THF (500 ml) a un matraz equipado con un borboteador en una atmósfera de nitrógeno y se agitó a temperatura ambiente. Se añadió lentamente y con precaución una solución de 25 por ciento en peso de cloruro de etilmagnesio en THF (124 ml, 0,36 mol) provocando el desprendimiento de gas. Se completó la adición en 30 minutos. La reacción fue exotérmica y provocó la ebullición de THF. Después de 10 minutos, se añadió lentamente y con agitación intensa una solución acuosa de HCl 3 N hasta obtener una mezcla ligeramente ácida. Se añadió una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio. La fase orgánica se separó y se extrajo la fase acuosa con acetato de etilo. Se combinaron las disoluciones orgánicas recuperadas, se secaron sobre magnesio y se concentraron. Los cristales precipitaron durante la evaporación del disolvente. Se añadió cloroformo para contribuir a la cristalización. Se recogió el producto por medio de filtración a vacío en forma de cristales blancos (47,7 g). El espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura coherente con 7-etil-2,3-dimetoxi-7H-benzo[c]fluoren-5,7-diol.

Etapa 2

Se añadieron N-fenilpiperazina (7,23 g, 44,6 mmol), 7-etil-2,3-dimetoxi-7H-benzo[c]fluoren-5,7-diol (10 g, 30 mmol) de la Etapa 1 y THF (200 ml) a un matraz y se agitó magnéticamente a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno. Se añadió una solución metil litio 1,6 M en éter etílico (93 ml, 149 mmol) a la mezcla lentamente por medio de un embudo de adición. Se destiló una cantidad de 100 ml de los disolventes a partir del matraz. La mezcla restante se calentó a reflujo durante 2 días. La mezcla de reacción resultante se vertió en un matraz que contenía agua (200 ml), se acidificó a pH 4 mediante la adición de HCl 3N. Se añadió acetato de etilo (100 ml) a la mezcla y se recogió el precipitado cristalino resultante por medio de filtración a vacío, se lavó con agua y acetona y se secó al aire. Se obtuvieron como producto cristales de color blanco (6,77 g). El espectro de RMN mostró que el producto resultante tenía una estructura coherente con 7-etil-3-metoxi-2-(4-fenil-piperazin-1-il)-7H-benzo[c]fluoren-5,7-diol.

Etapa 3

Se siguió el procedimiento de la Etapa 4 del Ejemplo 1 exceptuando que se usó 1-fenil-1-(4-(4-hidroxipiperidin-1-il)-fenil)-prop-2-in-1-ol del Ejemplo 6 en lugar de 1-fenil-1-(4-fenilpiperazin-1-il)fenil)-prop-2-in-1-ol y se usó 7-etil-3-metoxi-2-(4-fenil-piperazin-1-il)-7H-benzo[c]fluoren-5,7-diol en lugar de 7,7-dimetil-2-(4-fenilpiperazin-1-il)-3-metoxi-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. El espectro de RMN mostró que el producto resultante, un sólido negro, tenía una estructura coherente con 3-fenil-3-(4-(4-hidroxipiperadin-1-il)fenil)-13-hidroxi-13-etil-6-metoxi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

Etapa 4

Se añadieron el producto de la Etapa 3 (0,5 g, 0,66 mmol), 4-hexilbenzoilcloruro (0,42 g, 1,9 mmol) y piridina (10 ml) a un matraz de reacción y se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas. La mezcla resultante se vertió en vaso de precipitados que contenía 100 ml de agua. El precipitado resultante se disolvió en cloroformo, se secó sobre sulfato de magnesio, se concentró y se sometió a cromatografía instantánea a partir de gel de sílice usando como eluyente: acetato de etilo/hexanos 2/8 (volumen/volumen). Se purificó el sólido recuperado por medio de disolución en CHCl₃ y precipitación a partir de metanol para producir un sólido negro (0,44 g). El espectro de RMN mostró que el producto final tenía una estructura coherente con 3-fenil-3-(4-(4-(4-hexilbenzoiloxi)-piperadin-1-il)fenil)-13-hidroxi-13-etil-6-metoxi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

Ejemplo 4Etapa 1

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 exceptuando que en la Etapa 1, se usó pirrolidina en lugar de 1-fenilpiperazina y en la Etapa 3, se usó 4-hidroxipiperidina en lugar de 1-fenilpiperazina. El espectro RMN mostró que el producto final, recuperado en forma de cristales de color púrpura, tenía una estructura coherente con 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)-fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-hidroxipiperadin-1-il)inden[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano.

Etapa 2

Se añadieron 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)-fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-hidroxipiperadin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano de la Etapa 1 (1,5 g, 2,3 mmol), ácido 4,4'-bifenildicarboxílico (0,27 g, 1,1 mmol), diciclohexil carbodiimida (0,48 g, 2,3 mmol), 4-(dimetilamino)-piridina (0,03 g, 0,23 mmol) y diclorometano (40 ml) se a un matraz y se calentó a reflujo durante 36 horas. El sólido producido se retiró por filtración y la solución restante se concentró. El producto en bruto sólido resultante se purificó por cromatografía instantánea (3/7 acetato de etilo/hexanos, relación de volumen). El sólido recuperado se purificó adicionalmente por medio de disolución en CHCl₃ y precipitación a partir de metanol. El espectro RMN mostró que el producto final, un sólido púrpura (0,47 g), tenía una estructura coherente con ácido éster bis-{1-[6-metoxi-13,13-dimetil-3-fenil-3-(4-pirrolidin-1-il)-fenil]-3H,13H-inden[2',3':3,4]nafta[1,2-b]piran-7-il]-piperidin-4-ílico} de ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico.

Ejemplo 515 Etapa 1

Se siguió el procedimiento de la Etapa 1, Etapa 2 y Etapa 3 del Ejemplo 7 exceptuando que se usó 4-hidroxipiperidina en lugar de N-fenilpiperazina en la Etapa 2 y 1-fenil-1-(4-pirrolidin-1-il)-fenil-prop-2-in-1-ol (un intermedio de la Etapa 1 del Ejemplo 4) en lugar de 1-fenil-1-(4-(4-hidroxipiperidin-1-il)-fenil)-prop-2-in-1-ol en la Etapa 3. El espectro RMN mostró que el producto final, un sólido púrpura, tenía una estructura coherente con 3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-13-hidroxi-13-etil-6-metoxi-7-(4-hidroxipiperadin-1-il)-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

Etapa 2

Se añadió una mezcla de 3-fenil-3-(4-pirrolidinofenil)-13-hidroxi-13-etil-6-metoxi-7-(4-hidroxipiperadin-1-il)-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano de la Etapa 1 (4,0 g, 6 mmol) y tetrahidrofurano (THF) (200 ml) a un matraz de reacción y se agitó a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno. Se añadió una solución 2M de diisopropil amida de litio en una mezcla de disolvente de THF y hexanos disponible en ACROS Organics (12 ml, 24 mmol) mediante una jeringa. Se añadió clorofornio de colesterol (2,7 g, 6 mmol) a -78 °C y se calentó la mezcla resultante hasta temperatura ambiente y se agitó durante media hora a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vertió en agua (1500 ml), se acidificó con HCl 3N seguido de neutralización del exceso de ácido por medio de una solución acuosa saturada de bicarbonato sódico, se extrajo con acetato de etilo, se secó sobre sulfato de magnesio, se concentró y se sometió a cromatografía instantánea usando acetato de etilo:hexanos 3:7 (volumen:volumen) como eluyente. Se obtuvieron dos productos, que correspondían a un mono-aducto y di-aducto respectivamente. El RMN mostró que el producto de di-aducto (0,666 g) tenía una estructura coherente con 3-fenil-3-{4-(pirrolidin-1-il)fenil}-13-(17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxi)-13-etil-6-metoxi-7-(4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-piperadin-1-il)-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

40 Ejemplo 6

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 3 exceptuando que se usó 4-hidroxipiperidina en lugar de N-fenilpiperazina en la Etapa 2 y clorofornio de colesterol en lugar de hexilbenzoilcloruro en la Etapa 4. El espectro de RMN mostró que el producto resultante, un sólido de color blanquecino, tenía una estructura coherente con 3-fenil-3-(4-{4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-piperidin-1-il)-fenil)-13-etil-13-hidroxi-6-metoxi-7-(4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-piperidin-1-il)-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

50 Ejemplo 7Etapa 1

Se añadieron ácido 4-hidroxibenzoico (45 g, 0,326 mol), ácido dodecilbencenosulfónico (2 gotas) y éter etílico (500 ml) a un matraz equipado con un embudo de adición y se agitó a temperatura ambiente. Se añadió dihidropirano puro (DHP)(35 ml, 0,39 mol) gota a gota por medio del embudo de adición en un intervalo de 30 minutos y se formó un precipitado cristalino blanco. La suspensión resultante se agitó durante una noche y el precipitado se recogió por filtración al vacío. Se recuperó un producto sólido blanco (41 g). El espectro de RMN mostró que el producto resultante tenía una estructura coherente con ácido 4-(2-tetrahidro-2H-piranoxi)benzoico.

Etapa 2

Se añadieron 4-hidroxipiperidina (19,5 g, 0,193 mol), 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol (41,17 g, 0,128 mol) y THF (300 ml) a un matraz de fondo redondo de 2 litros equipado con un borboteador y se agitó mecánicamente a temperatura ambiente. Se añadió una solución de metil Grignard 3M en THF (171 ml, 0,514 mmol) a la mezcla lentamente por medio de un embudo de adición en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla resultante se concentró

hasta obtener un aceite viscoso. El aceite viscoso se mantuvo a reflujo y se agitó durante 5 días. La cromatografía en capa fina mostró que estaban presentes 2 productos en la reacción. La mezcla de reacción resultante se vertió en un vaso de precipitados que contenía agua (1000 ml), se neutralizó con HCl (3N) hasta un valor de pH de 4-6, se extrajo con acetato de etilo y se sometió a cromatografía instantánea usando acetato de etilo:hexanos 2:8 (volumen:volumen) como eluyente. Ambos productos se recogieron y se obtuvieron en forma de sólidos blancos. El espectro de RMN mostró que el producto principal tenía una estructura coherente con 7,7-dimetil-3-metoxi-7H-benzo[c]fluoren-2,5-diol y el producto secundario tenía una estructura coherente con 7,7-dimetil-3-metoxi-3-(4-hidroxipiperadin-1-il)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol.

10 Etapa 3

Se añadieron 7,7-dimetil-3-metoxi-7H-benzo[c]fluoren-2,5-diol de la Etapa 1 (5,1 g), 1-fenil-1-(4-pirrolidin-1-il-fenil)-prop-2-in-1-ol (5.1 g), p-toluensulfonato de piridinio (0,2 g), ortoformiato de trimetilo (4 g) y cloroformo (100 ml) a un matraz de reacción y se agitó a temperatura ambiente durante el fin de semana. Después, la mezcla de reacción se concentró y se sometió a cromatografía instantánea usando acetato de etilo:hexano 2:8 (volumen:volumen) como eluyente. Se recuperó un sólido gris (9,1 g). El espectro de RMN mostró que el producto resultante tenía una estructura coherente con 3-fenil-3-(4-(4-pirrolidinilfenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-hidroxi-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

20 Etapa 4

Se usó el procedimiento de la Etapa 2 del Ejemplo 4 exceptuando que la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente. Se usó ácido 4-(2-tetrahidro-2H-piranoxi)benzoico de la Etapa 1 se usó en lugar de ácido 4,4'-bifenildicarboxílico, se usó 3-fenil-3-(4-(4-pirrolidinilfenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-hidroxi-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano de la Etapa 3 en lugar de 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)-fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-hidroxipiperadin-1-il)inden[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano y no se usó cromatografía instantánea sobre gel de sílice para la purificación del producto. El producto se purificó por medio de una técnica de disolución en cloroformo seguido de precipitación a partir de etanol. El espectro de RMN mostró que el producto resultante, un sólido azul, tenía una estructura coherente con 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-(2-tetrahidro-2H-piranoxi)benzoíloxi)-inden[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano.

30 Etapa 5

Se añadieron 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-(2-tetrahidro-2H-piranoxi)benzoíloxi)-inden[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano, producto de la Etapa 4 (5 g, 6,5 mmol), p-toluenosulfonato de piridinio (0,16 g, 0,65 mmol), acetato de etilo (100 ml) y metanol (20 ml) a un matraz de reacción y se colocaron a reflujo durante 24 horas. La mezcla de reacción resultante se extrajo con agua, se secó sobre sulfato de magnesio, se concentró y se sometió a cromatografía instantánea usando acetato de etilo:hexanos 3/7 (volumen/volumen) como eluyente. El espectro de RMN mostró que el producto resultante, un sólido azul (4.4 g), tenía una estructura coherente con 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-hidroxibenzoíloxi)-inden[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano.

40 Etapa 6

Se usó el procedimiento de la Etapa 4 y Etapa 5 del presente ejemplo exceptuando que se usó el producto de la Etapa 5 del presente Ejemplo, 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-hidroxibenzoíloxi)-inden[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano, en lugar de 3-fenil-3-(4-(4-pirrolidinilfenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-hidroxi-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano. El espectro de RMN mostró que el producto resultante, un sólido azul, tenía una estructura coherente con 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-(4-hidroxibenzoíloxi)benzoíloxi)-inden[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano.

50 Etapa 7

Se usó el procedimiento de la Etapa 4 y Etapa 5 del presente ejemplo exceptuando que se usó el producto de la Etapa 6 del presente ejemplo, 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-(4-hidroxibenzoíloxi)benzoíloxi)-inden[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano, en lugar de 3-fenil-3-(4-(4-pirrolidinilfenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-hidroxi-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano. El espectro de RMN mostró que el producto resultante, un sólido azul, tenía una estructura coherente con 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-(4-(4-hidroxibenzoíloxi)benzoíloxi)benzoíloxi)-inden[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano.

60 Etapa 8

Se usó el procedimiento de la Etapa 4 del Ejemplo 3 exceptuando que se usó el producto de la Etapa 7, 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-(4-(4-hidroxibenzoíloxi)benzoíloxi)benzoíloxi)-inden[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano, en lugar de 3-fenil-3-(4-(4-hidroxipiperadin-1-il)fenil)-13-hidroxi-13-etil-6-metoxi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano. El espectro RMN mostró que el producto final, un sólido azul, tenía una estructura coherente con 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-(4-(4-hidroxibenzoíloxi)benzoíloxi)benzoíloxi)-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

Ejemplo 8

5 Se usó el procedimiento de la Etapa 3 del Ejemplo 7 exceptuando que se usó 6-metoxi-1-naftoato de metilo en lugar de 7,7-dimetil-3-metoxi-7H-benzo[c]fluoren-2,5-diol y se usó 1-fenil-1-(4-(4-(4-metoxifenil)piperazino)fenil)-2-propin-1-ol en lugar de 1-fenil-1-(4-pirrolidin-1-il-fenil)-prop-2-in-1-ol. Se recuperaron cristales amarillo claro (2,4 g). El espectro de RMN mostró que el producto resultante tenía una estructura coherente con 3-(4-(4-(4-metoxi-fenil)-piperazin-1-il)-fenil)-3-fenil-7-metoxicarbonil-3H-nafto[2,1-b]pirano.

10 Ejemplo 9Etapa 1

15 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 8 exceptuando que se usó ácido 6-hidroxi-1-naftoico en lugar de 6-metoxi-1-naftoato de metilo. Se recuperó un polvo de color naranja claro. El espectro de RMN mostró que el producto resultante tenía una estructura coherente con 3-(4-(4-(4-metoxi-fenil)-piperazin-1-il)-fenil)-3-fenil-7-hidroxycarbonil-3H-nafto[2,1-b]pirano.

20 Etapa 2

20 Se usó el procedimiento de la Etapa 2 del Ejemplo 4 exceptuando que la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente, se usó 3-{4-[4-(4-metoxi-fenil)-piperazin-1-il]-fenil}-3-fenil-7-hidroxycarbonil-3H-nafto[2,1-b]pirano en lugar de ácido 4,4'-bifenildicarboxílico y se usó 4-fenilfenol en lugar de 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)-fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-hidroxipiperadin-1-il)inden[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano. El espectro de RMN mostró que el producto de
25 sólido blando tenía una estructura coherente con 3-{4-[4-(4-metoxi-fenil)-piperazin-1-il]-fenil}-3-fenil-7-(4-fenil-(fen-1-oxi)carbonil)-3H-nafto[2,1-b]pirano.

Ejemplo 10

30 Se usó el procedimiento de la Etapa 3 del Ejemplo 7 exceptuando que se usó 4-hidroxi-dibenzofurano en lugar de 7,7-dimetil-3-metoxi-7H-benzo[c]fluoren-2,5-diol y se usó 1-fenil-1-(4-(4-(4-metoxifenil)piperazino)fenil)-2-propin-1-ol en lugar de 1-fenil-1-(4-pirrolidin-1-il-fenil)-prop-2-in-1-ol. El espectro RMN mostró que el producto final, un sólido de color blanquecino, tenía una estructura coherente con 2-fenil-2-{4-[4-(4-metoxi-fenil)-piperazin-1-il]-fenil}-benzofuro[3',2':7,8] benzo[b]pirano.

35

Ejemplo 11Etapa 1

40 Se usó el procedimiento de la Etapa 3 del Ejemplo 7 exceptuando que se usó 2,4-dihidroxibenzoato de metilo en lugar de 7,7-dimetil-3-metoxi-7H-benzo[c]fluoren-2,5-diol. El espectro RMN mostró que el producto final, sólido de color amarillo, tenía una estructura coherente con 7-hidroxi-2-fenil-2-(4-pirrolidin-1-il-fenil)-6-metoxicarbonil-2H-benzo[b]pirano.

45 Etapa 2

Se siguió el procedimiento de la Etapa 4 del Ejemplo 3 exceptuando que se usó el producto de la Etapa 1, 7-hidroxi-2-fenil-2-(4-pirrolidin-1-il-fenil)-6-metoxicarbonil-2H-benzo[b]pirano en lugar de 3-fenil-3-(4-(4-hidroxipiperadin-1-il)fenil)-13-hidroxi-13-etil-6-metoxi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano y se usó clorofornio de
50 colesterilo en lugar de 4-hexilbenzoilcloruro. El espectro RMN mostró que el producto final, un sólido de color blanquecino, tenía una estructura coherente con 7-{17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxycarbonilo}-2-fenil-2-(4-pirrolidin-1-il-fenil)-6-metoxicarbonil-2H-benzo[b]pirano.

55 Ejemplo 12

Se usó el procedimiento de la Etapa 3 del Ejemplo 7 exceptuando que se usó 3,5-dihidroxi-2-naftoato de metilo en lugar de 7,7-dimetil-3-metoxi-7H-benzo[c]fluoren-2,5-diol y se usó 1-fenil-1-(4-(4-(4-metoxifenil)piperazino)fenil)-2-propin-1-ol en lugar de 1-fenil-1-(4-pirrolidin-1-il-fenil)-prop-2-in-1-ol. El espectro RMN mostró que el producto final, un
60 sólido de color gris, tenía una estructura coherente con 2-fenil-2-{4-[4-(4-metoxi-fenil)-piperazin-1-il]-fenil}-9-hidroxi-8-methxycarbonil-2H-nafto[1,2-b]pirano.

Ejemplo 13

A una mezcla agitada de 4-n-butilanilina (1,13 g, 7,6 mmol) y THF (20 ml) a temperatura ambiente, se añadió bromuro de isopropilmagnesio (2M en éter etílico, 3,8 ml) se mediante una jeringa. Después de 2 minutos, se añadió 2-fenil-2-{4-[4-(4-metoxi-fenil)-piperazin-1-il]-fenil}-9-hidroxi-8-metoxicarbonil-2H-nafto[1,2-b]pirano sólido de una vez y se mantuvo la mezcla obtenida en agitación a temperatura ambiente durante cuatro horas más y posteriormente se vertió en agua. El precipitado se recogió, se disolvió en cloroformo, se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró. El producto en bruto se purificó por cromatografía instantánea. El espectro RMN mostró que el producto final, un sólido gris (0,71 g), tenía una estructura coherente con 2-fenil-2-{4-[4-(4-metoxi-fenil)-piperazin-1-il]-fenil}-9-hidroxi-8-(4-butil-fenil)carbamoil-2H-nafto[1,2-b]pirano.

Ejemplo 14

Se calentó una mezcla de 1-nitroso-2-naftol (12,32 g, 71 mmol), isonipecotato de etilo (11,2 g, 71 mmol) y metanol (200 ml) a reflujo durante 2 horas. Se añadió 1,3,3-trimetil-2-metilenoindolina pura de una vez. La mezcla se mantuvo a reflujo durante 10 minutos más y posteriormente se retiró el disolvente a vacío. Se usó cromatografía instantánea para separar el producto. El espectro RMN mostró que el producto final, un sólido amarillo (9 g, rendimiento de 25 %), tenía una estructura coherente con 1,3,3-trimetil-6'-(4-etoxicarbonil)-piperidin-1-il)-espiro[indolin-2,3'-3H-nafto[2,1-b][1,4]oxazina].

Ejemplo 15

Se usó el procedimiento del Ejemplo 13 se usó exceptuando que se usó 1,3,3-trimetil-6'-(4-etoxicarbonil)-piperidin-1-il)-espiro[indolin-2,3'-3H-nafto[2,1-b][1,4]oxazina] en lugar de 2-fenil-2-{4-[4-(4-metoxi-fenil)-piperazin-1-il]-fenil}-9-hidroxi-8-metoxicarbonil-2H-nafto[1,2-b]pirano. El espectro RMN mostró que el producto final, cristales blanquecinos, tenía una estructura coherente con 1,3,3-trimetil-6'-(4-[N-(4-butilfenil)carbamoil]-piperidin-1-il)-espiro[indolin-2,3'-3H-nafto[2,1-b][1,4]oxazina].

Ejemplo 16

Se usó el procedimiento del Ejemplo 14 exceptuando que se usó N-(4-metoxifenil)piperazina en lugar de isonipecotato de etilo. El espectro mostró que el producto final tenía una estructura coherente con 1,3,3-trimetil-6'-(4-(4-metoxifenil)piperazin-1-il)-espiro[indolin-2,3'-3H-nafto[2,1-b][1,4]oxazina].

Ejemplo 17

Se usó el procedimiento del Ejemplo 14 exceptuando que se usó N-(4-hidroxifenil)piperazina en lugar de isonipecotato de etilo. El espectro de RMN mostró que el producto final tenía una estructura coherente con 1,3,3-trimetil-6'-(4-(4-hidroxifenil)piperazin-1-il)-espiro[indolin-2,3'-3H-nafto[2,1-b][1,4]oxazina].

Ejemplo 18Parte A

Se llevó a cabo el ensayo con los compuestos fotocromicos descritos en los Ejemplos 1-17 de la siguiente forma. Se añadió una cantidad de compuesto fotocromico calculada para producir una solución $1,5 \times 10^{-3}$ molal a un matraz que contenía 50 gramos de una mezcla monomérica de 4 partes de dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (BPA 2EO DMA), 1 parte de poli(etilenglicol) 600 dimetacrilato y 0,033 por ciento en peso de 2,2'-azobis(2-metil propionitrilo) (AIBN). Cada compuesto fotocromico se disolvió en la mezcla monomérica por agitación y calentamiento ligero, si es necesario. Después se obtuvo una solución transparente, se vertió en una lámina de moldeo plana que tenía una dimensión interior de 2,2 mm +/- 0,3 mm x 15,24 cm (6 pulgadas) x 15,24 cm (6 pulgadas). El molde se cerró y se colocó en un horno programable de flujo de aire horizontal, con una rampa de 40 °C a 95 °C durante un intervalos de 5 horas, se mantuvo la temperatura a 95 °C durante 3 horas, se redujo progresivamente a 60 °C en un intervalo de 2 horas y después se mantuvo a 60 °C durante 16 horas. Después del curado, se abrió el molde y la lámina del polímero se cortó en cuadrados de prueba de 5,1 cm (2 pulgadas) usando una sierra con filo de diamante.

Parte B

Antes del ensayo de respuesta en un banco óptico, se acondicionaron las muestras fotocromicas de la Parte A mediante exposición de las mismas a luz ultravioleta de 365 nm durante 10 minutos a una distancia de aproximadamente 14 cm desde la fuente con el fin de pre-activar las moléculas fotocromicas. La radiación UVA en la muestra se midió con un espectrorradiómetro Licor modelo Li-1800 y se vio que era de 22,2 vatios por metro cuadrado. A continuación, las muestras se colocaron bajo una lámpara halógena (500W, 120V) durante aproximadamente 10 minutos a una distancia de aproximadamente 36 cm desde la lámpara con el fin de decolorar, o inactivar, el compuesto fotocromico en las muestras. La iluminancia de la muestra se midió con un espectrorradiómetro Licor y se observó que era de 21,9 Klux. Después, las muestras se mantuvieron en un entorno oscuro durante al menos 1 hora antes del

ensayo para enfriarlas y que siguiesen desvaneciéndose hasta un estado inactivado.

El banco óptico se ajustó con una lámpara de arco de xenón Oriel modelo n.º 66011 de 300 vatios, un obturador controlado por ordenador Oriel modelo 71445, un filtro de paso de banda de 3 mm KG-2 de Schott, que elimina la radiación de longitud de onda corta, filtro o filtros de densidad neutros para atenuar la luz de la lámpara de xenón, una lente de condensación de sílice fundido para colimación de rayos y una celda de agua de sílice fundido/portamuestras para mantener la muestra a la temperatura a la que la muestra del ensayo se insertó. La temperatura en la celda de agua se controló con un sistema de circulación de agua bombeada en el que el agua pasaba a través de serpentines de cobre que se colocaron en el depósito de una unidad de enfriamiento. La celda de agua usada para mantener las muestras de ensayo contenía láminas de sílice fundido en las caras delantera y trasera para eliminar el cambio espectral de la activación o controlar los haces de luz. El agua filtrada que pasa a través de la celda de agua se mantuvo a 22,2 °C +/- 2 °C (72 °F +/- 2 °F) para el ensayo de respuesta fotocromica. Se usó una unidad Oriel Photofeedback, Modelo 68850 se usó para controlar la intensidad de la lámpara de arco de xenón durante la activación de la muestra.

Se usó una fuente de luz halógena de tungsteno Ocean Optics LS-1 como la fuente de luz de control para medir la respuesta fotocromica. La luz, enfocada en un cable de fibra óptica se colimó y se hizo pasar perpendicularmente a través del centro de la muestra, en la celda de agua. Después de pasar a través de la muestra, se re-enfocó la luz en una esfera de integración de 5,1-cm (2-pulgadas) y se alimentó en un espectrofotómetro Ocean Optics S2000 por medio de cables de fibra óptica. Se usaron el software Ocean Optics OOIBase 32 y el software patentado PPG para medir la respuesta y controlar el funcionamiento del banco óptico.

La irradiancia para las pruebas de respuesta de las muestras fotocromicas en el banco óptico se estableció en la muestra usando un dispositivo radiómetro de International Light Research, modelo IL-1700 con un sistema detector que comprende un detector modelo SED033, filtro B y difusor. Se corrigió la salida del visualizador del radiómetro (ajuste de valores de factor) frente a un calibrador de calibración óptica Licor 1800-02 para presentar valores que representan vatios por metro cuadrado de UVA. La irradiancia en el punto de muestra para el ensayo de respuesta inicial se ajustó a 3,0 vatios por metro cuadrado de UVA y 8,6 Klux de iluminancia. Durante el ensayo de respuesta de la muestra, si una muestra se oscureció más allá de un límite aceptable de capacidad de detección, la irradiancia se bajó a 1,0 vatios por metro cuadrado de UVA o la muestra se rehizo a la mitad de concentración en el copolímero. El ajuste de la salida de la lámpara de arco de xenón filtrada se logró aumentando o disminuyendo la corriente a la lámpara a través del controlador y/o añadiendo o eliminando filtros de densidad neutra en la trayectoria de la luz. Las muestras de ensayo se expusieron a la luz de activación a 30°-35° con respecto a su superficie mientras eran perpendiculares a la luz de control.

Se activaron las muestras en la celda de agua controlada de 22,2 °C (72 °F) durante 30 minutos, luego se dejó que se destiñeran bajo condiciones de luz ambiental hasta que el cambio en la densidad óptica de la muestra activada se destiñó a 1/4 de su estado más oscuro (saturado) o durante un máximo de 30 minutos de desteñido.

Se determinó el cambio de densidad óptica (ΔOD) a partir del estado blanqueado hasta el estado oscurecido estableciendo la transmitancia inicial, abriendo el obturador de la lámpara de xenón para proporcionar radiación ultravioleta para cambiar las lentes de ensayo del estado blanqueado a un estado activado (es decir, oscurecido). Se recogieron los datos y se seleccionaron intervalos de tiempo, midiendo la transmitancia en el estado activado y calculando el cambio en la densidad óptica de acuerdo con la fórmula: $\Delta DO = \log(\%T_b/\%T_a)$, donde $\%T_b$ es el porcentaje de transmitancia en el estado blanqueado, $\%T_a$ es el porcentaje de transmitancia en el estado activado y el logaritmo es en base 10.

El valor de $\lambda_{\text{max-vis}}$ en el intervalo de luz visible es la longitud de onda en el espectro visible a la cual tiene lugar la absorción máxima de la forma activada del compuesto fotocromico. Se determinó el valor de $\lambda_{\text{max-vis}}$ sometiéndolo a ensayo el cuadrado de ensayo fotocromico en un espectrofotómetro UV-Visible Varian Cary 3 o equipo comparable.

Algunos de los compuestos de los ejemplos mostraron picos de doble absorción en el espectro visible en regiones de color distintas. Para cada $\lambda_{\text{máx-vis}}$ la sensibilidad correspondiente ($\Delta DO/\text{Min}$), la densidad óptica de saturación (ΔDO en saturación) y la semivida de desvanecimiento ($T_{1/2}$) para los compuestos de los Ejemplos se tabulan en la Tabla II para la Banda A que representa el pico de absorción mayor (más intenso) y B y B que representa el pico de absorción menor.

La $\Delta DO/\text{Min}$, que representa la sensibilidad de respuesta del compuesto fotocromico a la luz UV, se midió durante los primeros cinco (5) segundos de exposición a UV, después se expresó en minutos. Se tomó la densidad óptica de saturación (ΔOD a saturación) en condiciones idénticas exceptuando que se continuó la exposición UV durante un total de 30 minutos. El tiempo de semivida de decoloración es el intervalo de tiempo en segundos para que el ΔOD de la forma activada del compuesto fotocromico en los cuadrados de ensayo alcance la mitad de ΔOD medido tras quince minutos, o tras lograr saturación o casi saturación, a temperatura ambiente después de eliminar la fuente de luz de activación, por ejemplo, cerrando el obturador.

Tabla II:

Ejemplo	Banda	$\lambda_{\text{máx-vis}}$ (nm)	Sensibilidad ($\Delta\text{DO}/\text{min}$)	$\Delta \Delta\text{DO}$ en Saturación	T $\frac{1}{2}$ (segundos)
Ejemplo 1	A	502	0,51	1,62	701
	B	589	0,35	1,15	716
Ejemplo 2	A	-	-	-	-
	B	592	0,68	1,32	219
Ejemplo 3	A	507	0,46	0,71	154
	B	597	0,34	0,54	154
Ejemplo 4	A	522	0,16	0,66	426
	B	620	0,16	0,66	430
Ejemplo 5	A	528	0,1	0,22	219
	B	624	0,1	0,23	208
Ejemplo 6	A	503	0,49	0,80	155
	B	601	0,36	0,58	159
Ejemplo 7	A	498	0,19	0,39	221
	B	631	0,37	0,74	210
Ejemplo 8*		-	-	-	-
		-	-	-	-
Ejemplo 9*		-	-	-	-
		-	-	-	-
Ejemplo 10	A	511	0,03	0,03	>2000
	B	573	0,03	0,03	>2000
Ejemplo 11*		-	-	-	-
		-	-	-	-
Ejemplo 12	A	565	0,12	0,54	1022
	B				
Ejemplo 13	A	560	0,05	0,29	1329
	B				
Ejemplo 14	A	437	0,06	0,02	17
	B	585	0,41	0,17	19
Ejemplo 15	A	437	0,05	0,02	17
	B	584	0,36	0,16	20
Ejemplo 16	A	585	0,36	0,16	21
	B	432	0,02	0,02	26
Ejemplo 17	A	579	0,35	0,16	22
	B				

*Velocidad de decoloración demasiado rápida para permitir la medición.

Ejemplo 19

Se determinó la relación promedio de absorción de los compuestos fotocromicos de los Ejemplos 1-17, así como la relación promedio de absorción del Photosol™ 0265 ("ejemplo comparativo"), que está disponible comercialmente en PPG Industries, Inc. y se ha comunicado que es 1,3,3,4,5 (o 1,3,3,5,6)-pentametil-espiro[indolin-2,3-[3H]naft[2,1-b][1,4]oxazina, de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA.

Se obtuvo un ensamblaje de celda que tiene la siguiente configuración de Design Concepts, Inc. Cada uno de los conjuntos de celdas se formó a partir de los sustratos de vidrio opuestos que se encuentran separados con un espaciador de perlas de vidrio que tiene un diámetro de 20 micrómetros +/- 1 micrómetro. Las superficies internas de cada uno de los sustratos de vidrio tenían un revestimiento de poliimida orientado sobre los mismos para proporcionar el alineamiento de un material de cristal líquido como se analiza a continuación. Se sellaron dos bordes opuestos de los sustratos de vidrio con un sellador epoxi, dejando los otros dos lados abiertos para llenado.

Se rellenó la separación entre los dos sustratos de vidrio del conjunto de celda con una solución de cristal líquido que contenía uno de los compuestos fotocromicos de los Ejemplos 1-17 o el Ejemplo Comparativo ("Material de Ensayo"). La solución de cristal líquido se formó mezclando los siguientes componentes en los porcentajes en peso listados en la Tabla III con calentamiento, si es necesario, para disolver el material de ensayo.

Tabla III:

Componente	Porcentaje en peso
Licristal™ E7	97-99,5
Material de ensayo	0,5-3

Se usó un banco óptico para medir las propiedades ópticas de la celda y derivar los intervalos de absorción de cada uno de los materiales de ensayo. El conjunto de celdas lleno se colocó en el banco óptico con una fuente de luz de activación (una lámpara de arco de xenón Oriel modelo 66011 de 300 vatios con un obturador controlado por ordenador de alta velocidad Melles Griot 04 IES 211 que se cerró momentáneamente durante la recogida de datos para que la luz difusa no interfiriera con el proceso de recopilación de datos, un filtro de paso de banda de 3 mm KG-1 de Schott, que elimina la radiación de longitud de onda corta, filtros de densidad neutros para atenuar la intensidad y una lente de condensación para la colimación del rayo) situado en un ángulo de 30° a 35° de incidencia en una superficie del conjunto de celdas.

Se situó una fuente de luz de banda ancha para controlar las mediciones de respuesta de manera perpendicular a una superficie del ensamblaje de celda. Se obtuvo una señal mayor de longitudes de onda visible más cortas recogiendo y combinando por separado luz filtrada procedente de una lámpara halógena de tungsteno de 100 vatios (controlada por un suministro energético de tensión constante Lambda UP60-14) con un cable, óptico de fibra bifurcado de extremo abierto. La luz de un lado de la lámpara halógena de tungsteno se filtró con un filtro Schott KG1 para absorber el calor y un filtro Hoya B-440 para permitir el paso de las longitudes de onda cortas. El otro lado de la luz también se filtró con un filtro Schott KG1 o no se filtró. Se recogió la luz enfocando la luz de cada lado de la lámpara sobre un extremo separado del cable de fibra óptica bifurcada de extremos partidos, y posteriormente se combinó en una fuente de luz que emergió del único extremo del cable. Se unió una manguera de luz de 4" al único extremo del cable para asegurar la mezcla apropiada.

La polarización de la fuente de luz se consiguió pasando la luz del extremo individual del cable a través de un Moxtek, sostenido en una platina de rotación motorizada impulsada por ordenador, (modelo M-061-PD de Polytech, PI). El rayo de control se ajustó de modo que el primer plano de polarización (0°) era perpendicular al plano de la mesa del banco óptico y el segundo plano de polarización (90°) era paralelo al plano de la mesa del banco óptico. Las muestras se ejecutaron al aire, a temperatura ambiente (22,8 °C +/- 5 °C o mejor) (73 °F ± 5 °F o mejor) mantenido por medio del sistema de acondicionamiento de aire de laboratorio o una celda de aire a temperatura controlada.

Para llevar a cabo las mediciones, se expuso el conjunto de celda a 6,7 W/m² de UVA procedente de la fuente de luz de activación durante 5 a 15 minutos para activar el Material de Ensayo. Un radiómetro de International Light Research (modelo IL-1700) con un sistema de detección (detector modelo SED033, filtro B y difusor) se usó para verificar la exposición antes de cada ensayo. La luz de la fuente de monitorización que se polarizó al plano de polarización de 0° se pasó entonces a través de la muestra recubierta y se enfocó en una esfera integrante de 2", que estaba conectada a un espectrofotómetro Ocean Optics 2000 usando un cable de fibra óptica de función única. La información espectral, después de pasar a través de la muestra, se recogió usando software Ocean Optics OOIBase32 y OOIColor y el software patentado PPG. Cuando se activó el material dicróico fotocromico, la posición de la lámina de polarización se rotó hacia atrás y hacia adelante para polarizar la luz de la fuente de luz de control al plano de polarización de 90° y de vuelta. Los datos se recogieron durante aproximadamente 10 a 300 segundos a intervalos de 3 segundos durante la activación. Para cada ensayo, la rotación de los polarizadores se ajustó para recoger datos en la siguiente secuencia de planos de polarización: 0°, 90°, 90°, 0°, etc.

Los espectros de absorción se obtuvieron y se analizaron para cada conjunto de celdas usando el software Igor Pro

(disponible de WaveMetrics). El cambio en la absorbancia en cada dirección de polarización para cada conjunto de celdas se calculó restando la medición de la absorción en tiempo 0 (es decir, inactivado) para el conjunto de celdas en cada longitud de onda ensayada. Se obtuvieron los valores promedio de absorbancia en la región del perfil de activación en el que la respuesta fotocromica del Material de Ensayo se satura o casi se saturó (es decir, las regiones en las que la absorbancia medida no aumentó o aumentó significativamente con el tiempo) para cada conjunto de celdas promediando la absorbancia en cada intervalo de tiempo en esta zona. Los valores promedio de absorbancia en un intervalo predeterminado de longitudes de onda que corresponden a $\lambda_{\text{máx-vis}} \pm 5 \text{ nm}$ se extrajeron para las polarizaciones a 0° y 90° , y se calculó la relación de absorción para cada longitud de onda en el presente intervalo dividiendo la absorbancia promedio grande entre la absorbancia promedio pequeña. Para cada longitud de onda extraída, se promediaron de 5 a 100 puntos de datos. La relación promedio de absorción del material de ensayo se calculó después promediando estas relaciones de absorción individuales.

Para cada material de ensayo, El procedimiento anteriormente descrito se llevó a cabo al menos dos veces. El valor representado para la relación promedio de absorción representa un promedio de los resultados obtenidos en las dos ejecuciones. Los resultados de estos ensayos se presentan en la Tabla IV a continuación.

Tabla IV:

Número de ejemplo	Intervalo de longitud de onda $\lambda_{\text{máx-vis}}$ (nm) +/- 5 nm	Relación de absorción promedio (AR)
Ejemplo comparativo	623 +/- 5 nm	2,3
1	500 +/- 5 nm	3,9
2	601 +/- 5 nm	2,2
3	505 +/- 5 nm	3,7
4	628 +/- 5 nm	4,8
5	529 +/- 5 nm	3,3
6	507 +/- 5 nm	6,0
7	640 +/- 5 nm	6,6
8*	-	-
9*	-	-
10	584 +/- 5 nm	3,9
11*	-	-
12	571 +/- 5 nm	2,7
13	590 +/- 5 nm	4,0
14	590 +/- 5 nm	6,0
15	590 +/- 5 nm	7,8
16	586 +/- 5 nm	8,3
17	587 +/- 5 nm	7,0
* Decoloración demasiado rápida para la medición		

Ejemplo 20

Se determinó la relación promedio de absorción para cada uno de los compuestos nombrados de la Tabla V como se explica anteriormente en el Ejemplo 19. Se apreciará por los expertos en la técnica que los compuestos enumerados en la Tabla V pueden fabricarse de acuerdo con las enseñanzas y ejemplos divulgados en la presente memoria con modificaciones adecuadas, como será evidente fácilmente para los expertos en la técnica. Además, los expertos en la técnica reconocen que se pueden usar diversas modificaciones de los métodos divulgados, así como otros métodos, en la preparación de los compuestos nombrados explicados a continuación en la Tabla V.

Tabla V:

Nombre del Compuesto	Intervalo de longitud de onda $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) (+/- 5 nm)	Relación de absorción promedio (AR)
3-fenil-3-(4-(4-bencilpiperidino)fenil)-13,13-dimetil-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	610	2,2
3-fenil-3-(4-(4-(3-piperidin-4-il-propil)piperidino)fenil)-13,13-dimetil-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	590	2,0
3-fenil-3-(4-(4-hexiloximetil piperidino)fenil)-13,13-dimetil-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	606	2,2
3-fenil-3-(4-([1,4']bipiperidinil-1'-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(piperadin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	515	2,3
3-fenil-3-(4-([1,4']bipiperidinil-1'-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-([1,4']bipiperidinil-1'-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	513	3,4
3-fenil-3-(4-pirrolidin-1-il-fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-([1,4']bipiperidinil-1"-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	630	2,8
3-fenil-3-(4-([1,4']bipiperidinil-1'-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-bencilpiperidin-1-il)inden[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano	515	2,7
3-fenil-3-(4-(4-fenilpiperazin)fenil)-13,13-dimetil-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	592	2,2
3-fenil-3-(4-(4-bencilpiperazin)fenil)-13,13-dimetil-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	598	2,1
3-fenil-3-(4-pirrolidin-1-il-fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	632	4,5
3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-(4-hexiloxi-benzoíloxi)-piperidin-1-il)inden[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano	501	3,9
3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-(4-hexilbenzoíloxi)-piperidin-1-il)inden[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano	503	3,9
3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-(bifenil-4-carboniloxi)-piperidin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	501	4,2
3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-(4'-octiloxi-bifenil-4-carboniloxi)-piperidin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	499	4,1
3-fenil-3-(4-(4-hexilbenzoíloxi)-piperidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-(4-hexilbenzoíloxi)-piperidin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	505	4,3
3-fenil-3-(4-(4-(4-butil-fenilcarbamoil)-piperidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)inden[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano	506	5,0
3-fenil-3-(4-(1-hidroxipiperidin-1-il)-fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)inden[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano	512	4,0
3-fenil-3-{4-(4-fluorbenzoíloxi)-piperadin-1-il)fenil)-13-hidroxi-13-etil-6-metoxi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	507	3,5
3-fenil-3-(4-(4-pirrolidinilfenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(-{4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-piperidin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	525	6,3
3-fenil-3-(4-{4-(bifenil-4-carboniloxi)-piperidin-1-il}-fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-{44-(bifenil-4-carboniloxi)-piperidin-1-il}-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	503	4,6
3-fenil-3-{4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13-hidroxi-13-etil-6-metoxi-7-(4-hexilbenzoíloxi-piperadin-1-il)-inden[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano	635	3,4
3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-{4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-piperidin-1-il)-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	502	6,0

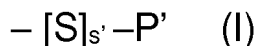
3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-3-hidroxi-13-etil-6-metoksi-7-(4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-piperadin-1-il)-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	635	5,2
3-fenil-3-(4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-piperidin-1-il)-fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	505	4,4
3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxi]-13-etil-6-metoksi-7-(4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-piperadin-1-il)-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	529	3,3
3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarbonil]-piperazin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	503	7,1
3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13-hidroxi-13-etil-6-metoksi-7-(4-[17-(1,5-dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarbonil]-piperazin-1-il)-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	637	5,3
3-fenil-3-(4-(4-fenilpiperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)-4-oxo-butanol)-piperazina-1-il)-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	499	4,6
3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-hexilbenzoiloxi)fenil)piperazin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	496	5,9
3-fenil-3-(4-(4-fenilpiperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-fluorobenzoiloxi)fenil)piperazin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	497	5,3
3-fenil-3-(4-(4-fenilpiperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-bifenilcarboniloxi)fenil)piperazin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	497	5,8
3-fenil-3-(4-(4-fenilpiperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4'-octiloxi-bifenil-4-carboniloxi)fenil)piperazin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	497	6,3
3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-hexiloxifenilcarboniloxi)fenil)piperazin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	496	5,8
3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-[17-(1,5-Dimetil-hexil)-10,13-dimetil-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-iloxicarboniloxi]-fenil)-piperidin-1-il)-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	499	5,6
3-fenil-3-(4-(4-(4-hexilbenzoiloxi)fenil)piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-fenilpiperazin-1-il)-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	499	4,8
3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-hexilbenzoiloxi)benzoiloxi)-fenil)piperazin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	493	6,1
3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13-hidroxi-13-etil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-hexilbenzoiloxi)fenil)piperazin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	499	5,7
3-fenil-3-(4-(4-metoxifenil)-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(3-fenilprop-2-inoloxi)fenil)piperazin-1-il)-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	499	6,3
3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-(2-fluorobenzoiloxi)benzoiloxi)fenil)piperazin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	497	5,8

3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-(4-fluorobenzoiloksi)benzoiloksi)-fenil)piperazin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	498	6,1
3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13-hidroxi-13-etil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-hexilbenzoiloksi)fenil)piperazin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	629	6,3
3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-hexilbenzoiloksi)-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	645	4,7
3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-hexilbenzoiloksi)benzoiloksi)-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	639	5,9
3-fenil-3-(4-(4-metoxifenil)piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(3-(4-hexilbenzoilokifenil)piperazin-1-il)-inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	500	2,8
3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-hexilbenzoiloksi)benzoiloksi)benzoiloksi)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	646	6,4
3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-(4-hexilbenzoiloksi)benzoiloksi)-benzoiloksi)fenil)piperazin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	497	7,1
3-(4-metoxifenil)-3-(4-(4-metoxifenil)piperazin-1-il)fenil)-13-etil-13-hidroxi-6-metoksi-7-(4-(4-(4-hexilbenzoiloksi)fenil)piperazin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	499	5,4
2-fenil-2-{4-[4-(4-Metoksi-fenil)-piperazin-1-il]-fenil}-benzofuro[3',2':7,8]benzo[b]pirano	583	4,2
2-fenil-2-{4-[4-(4-Metoksi-fenil)-piperazin-1-il]-fenil}-benzotien[3',2':7,8]benzo[b]pirano	510	4,1
3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-(4-(6-(4-(4-(4-(4-nonilfenilcaboniloksi)fenil)oxicarbonil)fenoksi)hexiloksi)benzoiloksi)fenil)piperazin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	495	6,1
3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13-hidroxi-13-etil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-(4-(6-(4-(4-(4-(4-nonilfenilcaboniloksi)fenil)oxicarbonil)fenoksi)hexiloksi)benzoiloksi)fenil)piperazin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	500	6,0
3-fenil-3-(4-pirrolidinilfenil)-13,13-dimetil-6-metoksi-7-(4-(4-(4-(4-(6-(4-(4-(4-(4-nonilfenilcaboniloksi)fenil)oxicarbonil)fenoksi)hexiloksi)fenil)piperazin-1-il)inden[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	627	6,5

REIVINDICACIONES

1. A compuesto fotocromico que comprende:

- 5 (a) al menos un grupo fotocromico PC que representa un pirano, y
 (b) al menos un agente de alargamiento L² unido a al menos un grupo fotocromico, el al menos un agente de alargamiento L² representado por:



10

en donde:

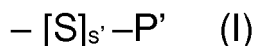
- 15 (i) P' es un grupo elegido entre radicales de esteroide, de terpenoide y de alcaloide,
 (ii) s' se escoge entre 0 y 20, y cada S se escoge independientemente para cada aparicion entre una unidad de espaciador escogida entre:

- 20 (A) -(CH₂)_g-, -(CF₂)_h-, -Si(CH₂)_g-, -Si[(CH₃)₂O]_h-, en donde g se escoge independientemente para cada aparicion entre 1 y 20; h es un numero entero de 1 a 16 inclusive;
 (B) -N(Z)-, -C(Z)=C(Z)-, -C(Z)=N-, -C(Z')-C(Z')-, en donde Z esta seleccionado independientemente en cada aparicion entre hidrogeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo y arilo, y Z' se escoge independientemente para cada aparicion entre C₁-C₆ alquilo, cicloalquilo y arilo; y
 (C) -O-, -C(O)-, -C≡C-, -N=N-, -S-, -S(O)-, -S(O)O-, residuo alquileno C₁-C₂₄ de cadena lineal o ramificada, estando dicho residuo alquileno C₁-C₂₄ no sustituido, mono-sustituido por ciano o halo, o polisustituido por halo;

25

con la condicion de que cuando dos unidades de espaciador que comprenden heteroatomos estan ligadas juntas, las unidades de espaciador estan ligadas de forma que los heteroatomos no estan ligados directamente uno a otros, o

- 30 (a) al menos un grupo fotocromico que representa una oxazina, y
 (b) al menos un agente de alargamiento L² unido a al menos un grupo fotocromico, el al menos un agente de alargamiento L² representado por:



35

en donde:

- 40 (i) P' es un grupo elegido entre radicales de esteroide y terpenoide; y
 (ii) s' se escoge entre 0 y 20, y cada S se escoge independientemente para cada aparicion entre una unidad de espaciador escogida entre:

- 45 (A) -(CF₂)_h-, -Si(CH₂)_g-, -Si[(CH₃)₂O]_h-, en donde g se escoge independientemente para cada aparicion entre 1 y 20; h es un numero entero de 1 a 16 inclusive;
 (B) -N(Z)-, -C(Z)=C(Z)-, -C(Z)=N-, -C(Z')-C(Z')-, en donde Z esta seleccionado independientemente en cada aparicion entre hidrogeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo y arilo, y Z' se escoge independientemente para cada aparicion entre C₁-C₆ alquilo, cicloalquilo y arilo; y
 (C) -O-, -C(O)-, -C≡C-, -N=N-, -S-, -S(O)-, -S(O)O-, residuo alquileno C₁-C₂₄ de cadena lineal o ramificada, estando dicho residuo alquileno C₁-C₂₄ no sustituido, mono-sustituido por ciano o halo, o polisustituido por halo;

50 con la condicion de que cuando dos unidades de espaciador que comprenden heteroatomos estan ligadas juntas, dichas unidades de espaciador se ligan de forma que los heteroatomos no esta directamente ligados unos a otros.

55 2. El compuesto fotocromico de la reivindicacion 1, en donde el grupo fotocromico PC es un compuesto fotocromico termicamente reversible.

3. El compuesto fotocromico de la reivindicacion 2, en donde el compuesto fotocromico termicamente reversible esta seleccionado entre piranos termicamente reversibles y oxazinas termicamente reversibles.

60 4. El compuesto fotocromico de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el radical de esteroide procede de un compuesto colesterolico.

5. El compuesto fotocromico de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que ademas comprende uno o mas grupos R¹ sustituidos sobre una posicion disponible de PC, donde R¹ se escoge independientemente para cada aparicion entre:

(i) hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, alquilideno C₂-C₁₂, alquilidino C₂-C₁₂, vinilo, cicloalquilo C₃-C₇, haloalquilo C₁-C₁₂, alilo, halógeno y bencilo que no está sustituido o está mono-sustituido con al menos uno de alquilo C₁-C₁₂ y alcoxi C₁-C₁₂;

(ii) fenilo que está mono-sustituido en la posición *para* con al menos un sustituyente escogido entre: alcoxi C₁-C₇, alquileo C₁-C₂₀ de cadena lineal o ramificada, polioxialquileo C₁-C₄ de cadena lineal o ramificada, alquileo C₃-C₂₀ cíclico, fenileno, naftileno, alquilo C₁-C₄ sustituido con fenileno, mono- o poli-uretanoalquileo(C₁-C₂₀), mono- o poli-esteralquileo(C₁-C₂₀), mono- o poli-carbonatoalquileo(C₁-C₂₀), polisilanileno, polisiloxanileno y mezclas de los mismos, en donde el al menos un sustituyente está conectado a un grupo arilo de un material fotocromático;

(iii) -CH(CN)₂ y -CH(COOX₁)₂, en la que X₁ se escoge entre al menos uno de un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ que no está sustituido o está mono-sustituido con fenilo, fenilalquilo(C₁-C₁₂) que está mono-sustituido con alquilo C₁-C₁₂ o alcoxi C₁-C₁₂ y un grupo arilo que no está sustituido, está monosustituido o está disustituido, en donde cada sustituyente arilo se escoge independientemente entre alquilo C₁-C₁₂ y alcoxi C₁-C₁₂;

(iv) -CH(X₂)(X₃), en donde:

(A) X₂ se escoge entre al menos uno de un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ y un grupo arilo que no está sustituido, está monosustituido o está disustituido, en donde cada sustituyente arilo se escoge independientemente entre alquilo C₁-C₁₂ y alcoxi C₁-C₁₂; y

(B) X₃ se escoge entre al menos uno de -COOX₁, -COX₁, -COX₄ y -CH₂OX₅, en donde:

(1) X₄ se escoge entre al menos uno de morfolino, piperidino, amino que no está sustituido, está monosustituido o está disustituido con alquilo C₁-C₁₂, y un grupo no sustituido, mono o di-sustituido escogido entre fenilamino y difenilamino, en donde cada sustituyente está escogido independientemente entre alquilo C₁-C₁₂ o alcoxi C₁-C₁₂; y

(2) X₅ se escoge entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, hidrógeno, -C(O)X₂, alquilo C₁-C₁₂ que no está sustituido o está mono-sustituido con alcoxi (C₁-C₁₂) o fenilo, fenilalquilo(C₁-C₁₂) que está monosustituido con alcoxi(C₁-C₁₂), y un grupo arilo que no está sustituido, está monosustituido o está disustituido, en donde cada sustituyente arilo se escoge independientemente entre alquilo C₁-C₁₂ y alcoxi C₁-C₁₂;

(v) un grupo arilo no sustituido, mono-, di-, o tri-sustituido, tal como fenilo, naftilo, fenantrilo o pirenilo; 9-julolidinilo; o un grupo heteroaromático no sustituido, mono- o di-sustituido escogido entre piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazoilo, benzopiridilo, indolinilo y fluorenilo; en donde los sustituyentes están seleccionados independientemente en cada aparición entre:

(A) un agente de alargamiento representado por medio de la Fórmula I anterior;

(B) -C(O)X₆, en la que X₆ se escoge entre al menos uno de: un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, hidrógeno, alcoxi C₁-C₁₂, fenoxi que no está sustituido, está monosustituido o está disustituido con alquilo C₁-C₁₂ o alcoxi C₁-C₁₂, un grupo arilo que no está sustituido, está monosustituido o está disustituido con alquilo C₁-C₁₂ o alcoxi C₁-C₁₂, un grupo amino que no está sustituido, está monosustituido o está disustituido con alquilo C₁-C₁₂, y un grupo fenilamino que no está sustituido, está monosustituido o está disustituido con alquilo C₁-C₁₂ o alcoxi C₁-C₁₂;

(C) arilo, haloarilo, cicloalquilarilo C₃-C₇ y un grupo arilo que está mono- o di-sustituido con alquilo C₁-C₁₂ o alcoxi C₁-C₁₂;

(D) alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquil C₃-C₇ oxialquilo(C₁-C₁₂), arilalquilo(C₁-C₁₂), ariloxialquilo(C₁-C₁₂), mono- o di-alquil(C₁-C₁₂)arilalquilo(C₁-C₁₂), mono- o di-alcoxi(C₁-C₁₂)arilalquilo(C₁-C₁₂), haloalquilo y monoalcoxi(C₁-C₁₂)alquilo(C₁-C₁₂);

(E) alcoxi C₁-C₁₂, cicloalcoxi C₃-C₇, cicloalquiloalcoxi(C₁-C₁₂), arilalcoxi(C₁-C₁₂), ariloxialcoxi(C₁-C₁₂), mono- o di-alquil(C₁-C₁₂)arilalcoxi(C₁-C₁₂) y mono- o di-alcoxi(C₁-C₁₂)arilalcoxi(C₁-C₁₂);

(F) amido, amino, mono o dialquilamino, diarilamino, piperazino, N-alquil(C₁-C₁₂)piperazino, N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahidroquinolino, tetrahidroisoquinolino, pirrolidilo, hidroxilo, acriloxi, metacriloxi y halógeno;

(G) -OX₇ y -N(X₇)₂, en la que X₇ se escoge entre:

(1) un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, acilo C₁-C₁₂, fenilalquilo(C₁-C₁₂), fenilalquilo(C₁-C₁₂) sustituido con monoalquilo(C₁-C₁₂), fenilalquilo(C₁-C₁₂) sustituido con monoalcoxi(C₁-C₁₂); alcoxi C₁-C₁₂ alquilo(C₁-C₁₂); cicloalquilo C₃-C₇; cicloalquilo C₃-C₇ sustituido con monoalquilo(C₁-C₁₂), haloalquilo C₁-C₁₂, alilo, benzoílo, benzoílo monosustituido, naftoílo o naftoílo monosustituido, en donde cada uno de dichos sustituyentes de benzoílo y naftoílo se escoge independientemente entre alquilo C₁-C₁₂ y alcoxi C₁-C₁₂;

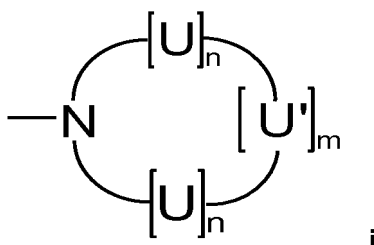
(2) -CH(X₈)X₉, en la que X₈ se escoge entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂; y X₉ se escoge entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, -CN, -CF₃ o -COOX₁₀, en la que X₁₀ se escoge entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂;

(3) -C(O)X₆; y

(4) trialquil(C₁-C₁₂)sililo, trialcoxi(C₁-C₁₂)sililo, dialquil(C₁-C₁₂)(alcoxi C₁-C₁₂)sililo o dialcoxi(C₁-C₁₂)(alquilC₁-C₁₂)sililo;

5 (H) -SX₁₁, en la que X₁₁ se escoge entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, alquilo C₁-C₁₂, un grupo arilo que no está sustituido, o está mono- o di-sustituido con alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂ o halógeno;

(I) un anillo que contiene nitrógeno representado por la Fórmula i:



10

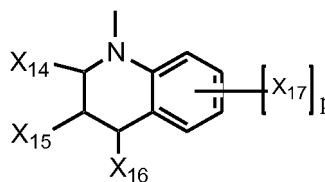
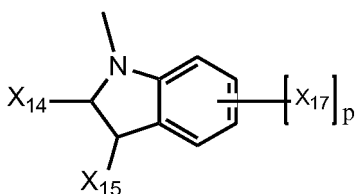
en donde:

15 (1) n es un número entero escogido entre 0, 1, 2 y 3, con la condición de que si n es 0, U' es U y cada U se escoge independientemente para cada aparición entre -CH₂-, -CH(X₁₂)-, -C(X₁₂)₂-, -CH(X₁₃)-, -C(X₁₃)₂- y -C(X₁₂)(X₁₃)-, en la que X₁₂ se escoge entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior y alquilo C₁-C₁₂ y X₁₃ se escoge entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, fenilo y naftilo y

20 (2) U' se escoge entre U, -O-, -S-, -S(O)-, -NH-, -N(X₁₂)- o -N(X₁₃)- y m es un número entero escogido entre 1, 2 y 3; y

25

(J) un grupo representado por una de las Fórmulas ii o iii:



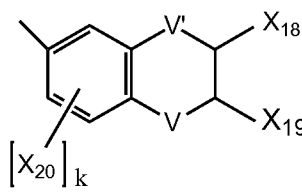
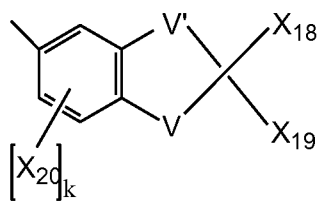
25 en donde X₁₄, X₁₅ y X₁₆ se escogen independientemente para cada aparición entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, alquilo C₁-C₁₂, fenilo y naftilo, o X₁₄ y X₁₅ juntos forman un anillo de 5 a 8 átomos de carbono; p es un número entero escogido entre 0, 1 o 2, y X₁₇ se escoge independientemente para cada aparición entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂ y halógeno;

30

(vi) un grupo sin sustituir o monosustituido seleccionado entre pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolidinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo y acridinilo, en donde cada sustituyente se escoge independientemente entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, fenilo, hidroxilo, amino y halógeno;

35

(vii) un grupo representado por una de las Fórmulas iv o v:



en donde

40

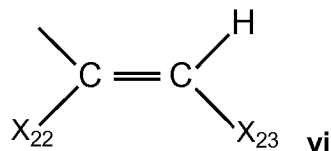
(A) V' se escoge independientemente en cada fórmula entre -O-, -CH-, alquilenilo C₁-C₆ y cicloalquilenilo C₃-C₇,
 (B) V se escoge independientemente en cada fórmula entre -O- o -N(X₂₁)-, en la que X₂₁ se escoge entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ y acilo C₂-C₁₂, con la condición de que si V es -N(X₂₁)-, V' es -CH₂-,

(C) X_{18} y X_{19} se escogen cada uno independientemente entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, hidrógeno y alquilo C_1-C_{12} y

(D) k se escoge entre 0, 1 y 2 y cada X_{20} se escoge independientemente para cada aparición entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} , hidroxi y halógeno;

5

(viii) un grupo representado por la Fórmula vi:



10

en donde

(A) X_{22} se escoge entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, hidrógeno y alquilo C_1-C_{12} y

15

(B) X_{23} se escoge entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior o un grupo no sustituido, monosustituido o disustituido escogido entre naftilo, fenilo, furanilo y tienilo, en donde cada sustituyente se escoge independientemente para cada aparición entre alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} y halógeno;

(ix) $-C(O)X_{24}$, en la que X_{24} se escoge entre un agente de alargamiento L representado por medio de la Fórmula I anterior, hidroxi, alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} , fenilo que no está sustituido o está monosustituido con alquilo C_1-C_{12} o alcoxi C_1-C_{12} , amino que no está sustituido, está monosustituido o está disustituido con al menos uno de alquilo C_1-C_{12} , fenilo, bencilo y naftilo;

20

(x) $-OX_7$ y $-N(X_7)_2$, en donde X_7 es como se ha expuesto anteriormente;

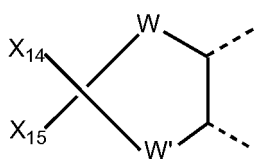
(xi) $-SX_{11}$, en donde X_{11} es como se ha expuesto anteriormente;

25

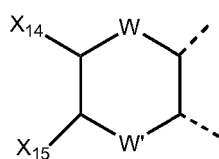
(xii) el anillo que contiene el nitrógeno representado por la Fórmula iv, que se ha expuesto anteriormente;

(xiii) el grupo representado por una de las Fórmulas v o vi, que se han expuesto anteriormente; y

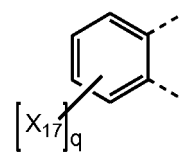
(xiv) grupos R^1 inmediatamente adyacentes juntos forman un grupo representado por una de las Fórmulas vii, viii y ix:



vii



viii



ix

30

en donde

(A) W y W' se escogen independientemente para cada aparición entre $-O-$, $-N(X_7)-$, $-C(X_{14})-$, $-C(X_{17})-$, (en donde X_7 , X_{14} y X_{17} son como se ha expuesto anteriormente),

35

(B) X_{14} , X_{15} y X_{17} son como se ha expuesto anteriormente y

(C) q es un número entero escogido entre 0, 1, 2, 3 y 4.

FIG. 1

