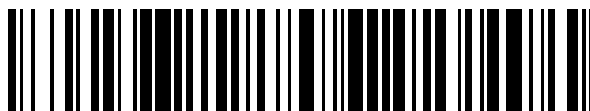


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 885**

51 Int. Cl.:

C07F 5/02 (2006.01)

H01L 51/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2013 PCT/FR2013/051743**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.01.2014 WO14013205**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2013 E 13756574 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 2875031**

54 Título: **Compuestos fluorescentes de tipo tienildipirrometeno borados y sus utilizaciones**

30 Prioridad:

19.07.2012 FR 1257017

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

08.05.2019

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (50.0%)
3, rue Michel-Ange
75016 Paris, FR y
UNIVERSITÉ DE STRASBOURG (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BURA, THOMAS;
LECLERC, NICOLAS;
RIHN, SANDRA;
ZIESSEL, RAYMOND;
MIRLOUP, ANTOINE;
HEISER, THOMAS;
LEVEQUE, PATRICK y
FALL, SADIARA**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 711 885 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 fluorescentes de tipo tienildipirrometeno borados y sus utilidades

5 La presente invención se refiere a compuestos fluorescentes de tipo tienildipirrometenos borados, a sus procedimientos de preparación, así como a su utilización como donador de electrones en el campo de la electrónica plástica, principalmente para la elaboración de una capa fotoactiva en las células fotovoltaicas de tipo heterounión volúmica o para la elaboración de transistores de efecto campo.

10 Las células fotovoltaicas más difundidas están constituidas por semi-conductores, principalmente a base de silicio (Si) amorfo, policristalino o monocristalino. Se presentan generalmente bajo la forma de finas placas de una decena de centímetros de lado, capturadas en sándwich entre dos contactos metálicos, para un espesor del orden del milímetro. Las células a base de silicio con mayor rendimiento comprenden una capa activa de silicio monocristalino cuyo rendimiento de conversión puede alcanzar el 25 % en el laboratorio.

15 Aunque son muy eficaces, las células fotovoltaicas a base de silicio, y en particular de silicio monocristalino, presentan el inconveniente principal de ser onerosas debido al coste elevado de esta materia prima y a los presupuestos térmicos aplicados durante la elaboración de las células fotovoltaicas. Es por esto que una parte de la investigación se ha tomado hacia las células a base de semi-conductores en capas delgadas.

20 Ya se han propuesto células a base de semi-conductores orgánicos, y de compuestos organometálicos cuyo precio de coste es menor que el del silicio. Su utilización en el campo fotovoltaico se basa en la capacidad de determinados polímeros y oligómeros conjugados en π , o también de determinadas moléculas pequeñas conjugadas en π , de convertir la energía luminosa en energía eléctrica. Cuando se constituye una unión compuesta por dos semi-conductores de naturaleza diferente, con carácter respectivamente donador y aceptor de electrones y entre los que al menos uno es un compuesto orgánico, se define así una heterounión.

25 Es por esto que las heterouniones que comprenden un semi-conductor orgánico de tipo donador de electrones y un semi-conductor orgánico o inorgánico de tipo aceptor de electrones se conocen desde hace varios años de numerosas aplicaciones en el campo de la electrónica plástica, y principalmente en el particular de las células fotovoltaicas. Generalmente, en estas, un polímero conjugado en π , un oligómero conjugado en π , o una pequeña molécula conjugada en π juegan el papel de donador de electrones y se pone en presencia de un aceptor de electrones tal como, por ejemplo, el fullereno, o un derivado de este. Bajo irradiación luminosa, se crea un par de electrón-hueco ligados (excitón) sobre el donador de electrones. Este excitón se disocia por el salto del electrón del nivel LUMO del donador al nivel LUMO del aceptor, quedando el hueco en el nivel HOMO del donador. Las cargas así separadas se recogen entonces en los electrodos y generan una corriente eléctrica.

30 Entre los numerosos compuestos orgánicos conocidos en la técnica anterior y utilizables como donador de electrones para la elaboración de las capas activas, se pueden citar principalmente los oligotiofenos (Fitzner, R et al., Adv. Funct. Mater., 2011, 21, 897-910), los dicetopirrolpirrol (DPP) como se describe, por ejemplo, por Walker, B et al. (Adv. Funct. Mater., 2009, 19, 3063-3069), las escuarinas (Wei, G. et al., Adv. Eng. Mater., 2011, 2, 184-187 y Ajayaghosh, A. Acc. Chem. Res., 2005, 38, 449-459), los hexabenzocoronenos (Wong, W. W. H. et al., Adv. Funct. Mater., 2010, 20, 927-938), las merocianinas (Kronenberg, N. M. et al., Chem. Commun., 2008, 6489-6491), los donadores-aceptores oxoindanos (Bürkstümmer, H. et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 4506, 11628-11632), y los tiadiazolo-bitiofenos (Sun, Y. et al., Nature Mater., 2011, 11, 44-48).

40 T. Rousseau et al., (Chemical Communications, 2009, 13, 1673-1675) describen derivados de BODIPY (compuestos 1 y 2) y su utilización como donador de electrones y en asociación con PCBM para la preparación de una heterounión volúmica de una célula fotovoltaica.

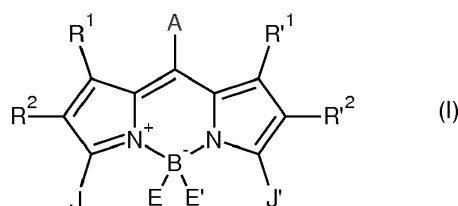
WO2010/125907 describe una composición de diagnóstico que contiene un colorante fluorescente que es un BODIPY sustituido en la posición 8 con un grupo 5'-[4-(dimetilamino)fenil]-2,2'-biftiofeno o BODIPY sustituido en la posición 3 con un grupo 2-fenil-5-propeniltiofeno.

45 Las células fotovoltaicas que emplean estos compuestos no proporcionan sin embargo una satisfacción total en la medida en que sus rendimientos en términos de conversión de la energía luminosa en energía eléctrica son menores que los de las células a base de silicio.

50 Existe, por lo tanto, una necesidad de compuestos que tengan un precio de coste inferior al del silicio y que puedan utilizarse principalmente eficazmente como donador de electrones para la preparación de una capa activa en una célula de conversión fotovoltaica o para la elaboración de transistores de efecto campo.

55 Este objetivo se consigue con los compuestos de fórmula (I) que se van a describir más adelante. En efecto, los inventores han descubierto ahora que determinados derivados de tipo tienildipirrometeno borados (tio-BODIPY) cuya fórmula se va a definir más adelante, presentan excelentes propiedades de donador de electrones, lo que permite utilizarlos ventajosamente, en combinación con un aceptor de electrones, para la preparación de una capa activa (heterounión volúmica) en una célula fotovoltaica o para la elaboración de transistores de efectos campo.

Un compuesto según la presente invención es un derivado de borodipirrometeno (BODIPY) que responde a la fórmula (I) siguiente:

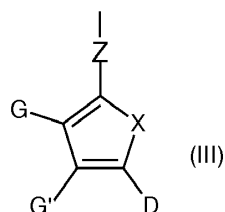


en la que:

- 5 - A representa un átomo de hidrógeno; un ciclo fenilo; un ciclo fenilo sustituido con uno o varios grupos W elegidos entre un átomo de halógeno, preferentemente yodo o bromo, una cadena carbonada C₂-C₂₀, lineal o ramificada que puede contener uno o varios heteroátomos elegidos entre S, O y N, un grupo formilo, carboxilo, tiofeno, bis-tiofeno o terc-tiofeno, un ciclo fenilo, un ciclo fenilo sustituido con una cadena carbonada C₂-C₂₀, lineal o ramificada, que puede contener uno o varios heteroátomos elegidos entre S, O, Si y N, estando el o los dichos grupos W en posición 3, 4 y/o 5 de dicho ciclo fenilo; un ciclo aromático que contiene un heteroátomo elegido entre S, O, N y Si, estando dicho ciclo aromático eventualmente sustituido con un átomo de halógeno (preferentemente I o Br) o una cadena carbonada C₂-C₂₀, lineal o ramificada que puede contener uno o varios heteroátomos elegidos entre S, O y N;
- 10 - R¹, R², R¹, R², idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno (preferentemente I o Br), un radical alquilo C₁-C₆ (preferentemente metilo o etilo);

- 15 - E y E', idénticos o diferentes, representan un átomo de flúor o un grupo de fórmula (II) siguiente: -C≡C-L, en la que L se elige entre un enlace simple; un alquilenilo C₁-C₁₀ y una cadena carbonada saturada, lineal o ramificada, C₁-C₂₀ interrumpida por 1 a 10 átomos de oxígeno y en cuyo caso L se termina por un grupo elegido entre un radical alquilo C₁-C₄ (preferentemente metilo);

- J representa un grupo de fórmula (III) siguiente:



- 20 en la que:
- Z es un enlace que asegura la unión con el grupo borodipirrometeno de fórmula (I) y se elige entre una función vinilo, una función acetileno y un enlace C-C directamente unido con el grupo borodipirrometeno de fórmula (I);
- X se elige entre los heteroátomos, N, O, Si y S, prefiriéndose S;
- 25 - D representa un grupo tiofeno, furano o un benzotiadiazol sustituido con uno o varios grupos tiofeno o furano que porta una o varias cadenas lineales o ramificadas que contienen de 2 a 20 átomos de carbono que puede contener uno o varios heteroátomos elegidos entre S, O, Si y N;
- G y G', idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, una cadena carbonada C₂-C₂₀, lineal o ramificada que puede contener uno o varios heteroátomos elegidos entre S, O, Si y N, entendiéndose que G y G' dos a dos, así como G' y D dos a dos, pueden formar igualmente conjuntamente, y con los átomos de carbono del ciclo a los que están unidos, un ciclo fusionado elegido entre los tienotiofenos y los tienopirroles;
- 30 - J' representa un grupo metilo o un grupo idéntico al grupo J de fórmula (III) tal como se ha definido anteriormente.

Los compuestos de fórmula (I) anteriores presentan las siguientes ventajas:

- una absorción muy fuerte en el visible entre 450 y 950 nm;
- 35 - niveles energéticos posicionados adecuadamente para asegurar una transferencia de electrones eficaz del donador hacia el aceptor de electrones de forma que se elabora una capa activa de una célula fotovoltaica;
- un orbital HOMO relativamente profundo de baja energía de manera tal que se obtienen tensiones elevadas con circuito abierto;

- una estructura molecular relativamente plana que permite favorecer la organización en las capas delgadas de forma que se facilita el transporte de las cargas y se obtienen fuertes movilidades de estas cargas para obtener densidades de corriente elevadas;

- funciones que aseguran su buena solubilidad y filmabilidad sobre los sustratos planos;

5 - estabildades químicas, eléctricas y fotoquímicas elevadas; y finalmente

- una facilidad en la síntesis que permite preparar grandes cantidades de compuestos de fórmula (I).

En efecto, los compuestos de fórmula (I) según la invención poseen restos tiofeno, oligotiofeno, furano, oligofurano o benzotiadiazol implicados directamente en el sistema de deslocalización en posición 3,5, lo que permite variar sumamente las propiedades de absorción y el hueco óptico de 1,70 (compuesto de fórmula B11 definido más adelante) y 1,40 (compuesto de fórmula B19 definido más adelante). Esta situación es favorable para la elaboración de células fotovoltaicas en tándem.

10

Además, la presencia de restos tiofeno, oligotiofeno, furano, oligofurano o benzotiadiazol sustituidos con cadenas flexibles favorece la solubilidad y la filmabilidad de los compuestos de fórmula (I).

15

Según una forma de realización preferida de la invención, A se elige entre un átomo de hidrógeno, un grupo fenilo no sustituido, un grupo fenilo sustituido, un grupo tiofeno o un grupo tiofeno sustituido. Según una forma de realización más particularmente preferida, A se elige entre los grupos metilfenilo, yodofenilo, y yodotiofeno.

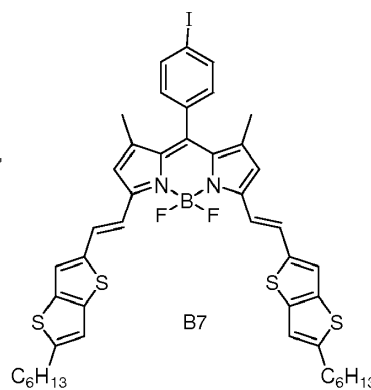
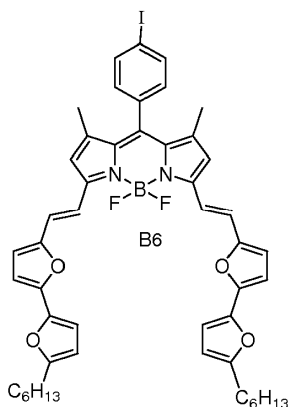
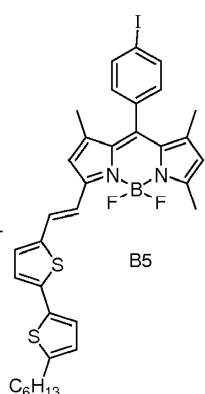
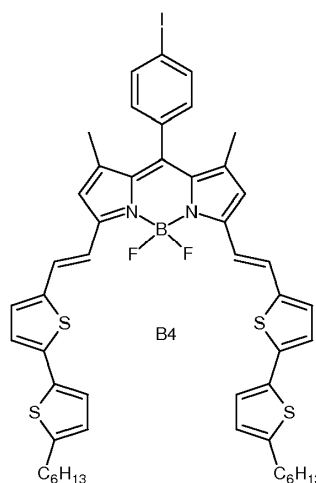
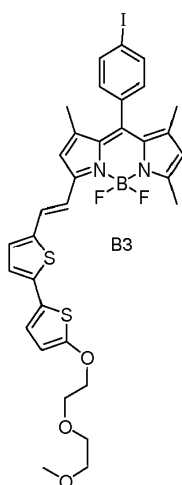
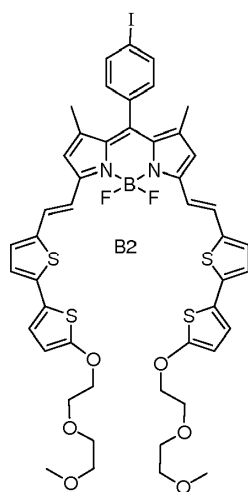
Igualmente, según una forma de realización preferida, R¹ y R^{1'} son idénticos y representan un radical metilo y R² y R^{2'} son idénticos y representan un átomo de hidrógeno.

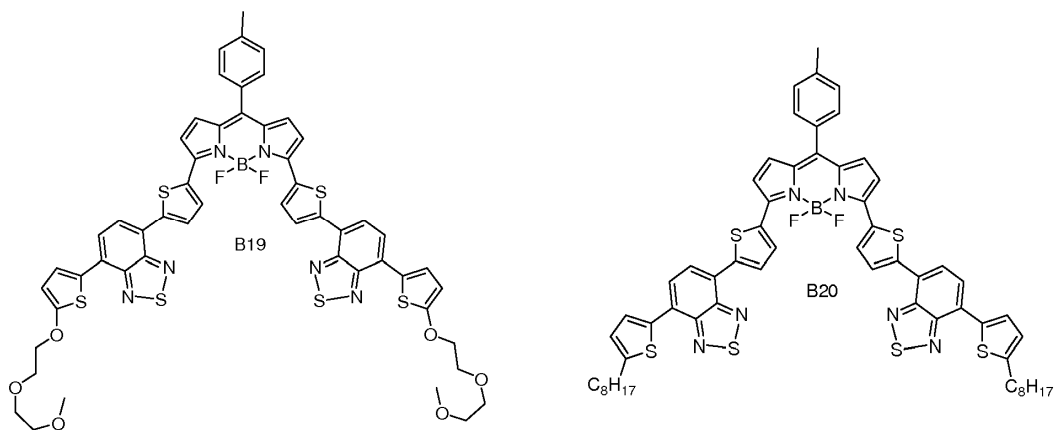
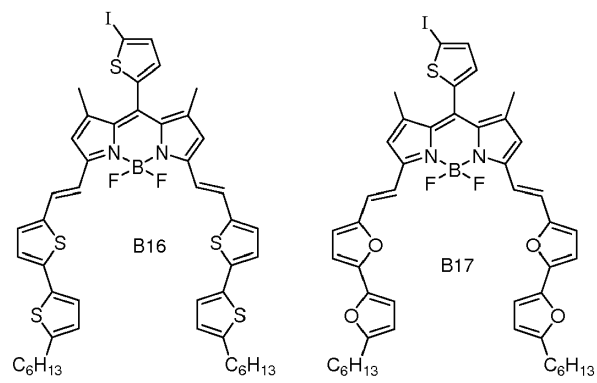
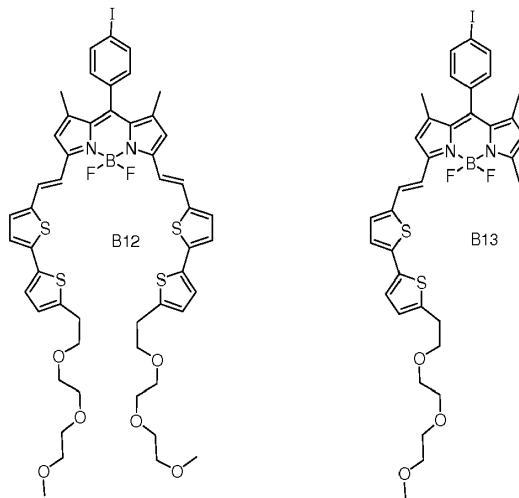
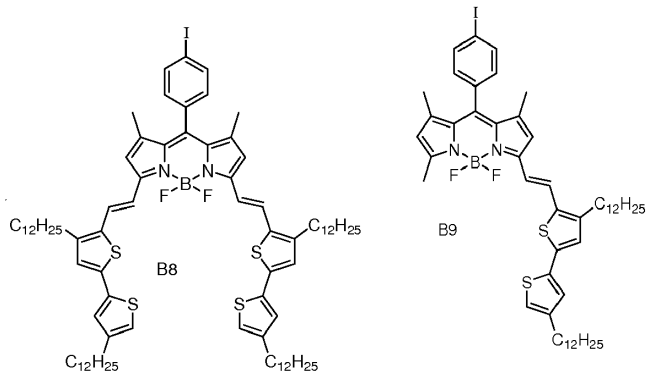
20

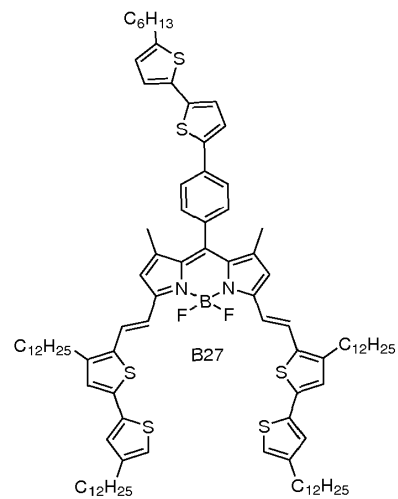
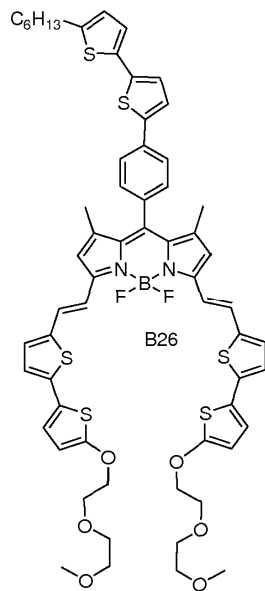
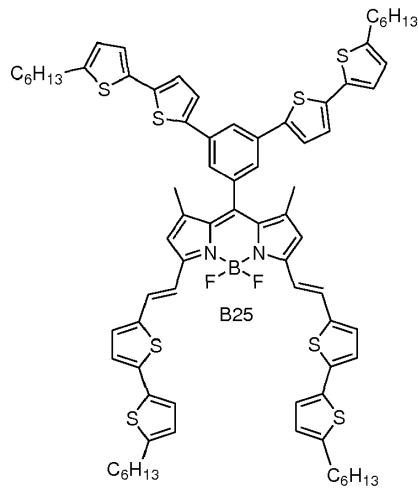
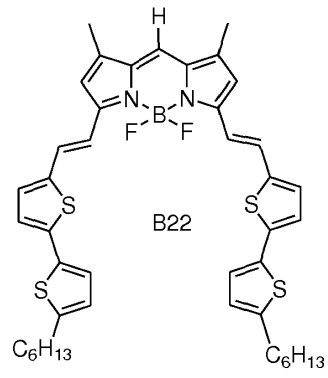
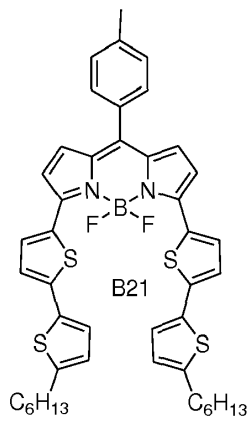
Entre los compuestos de fórmula (I) anteriores, se pueden mencionar principalmente los compuestos B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8, B9, B12, B13,

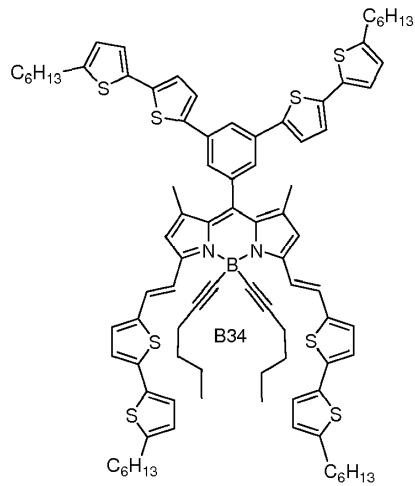
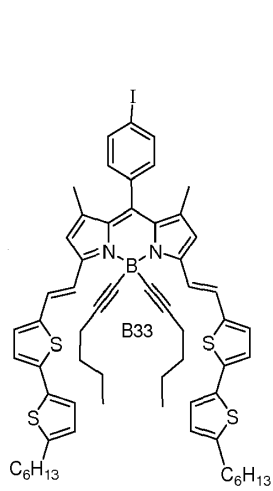
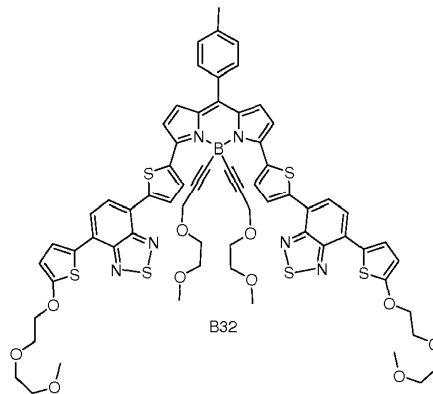
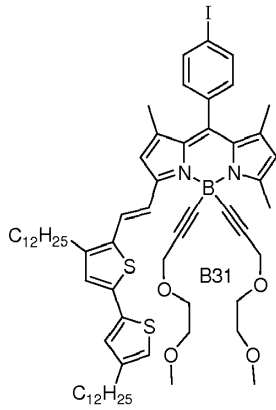
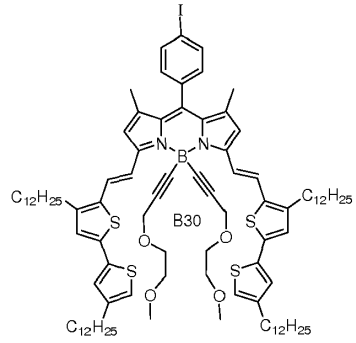
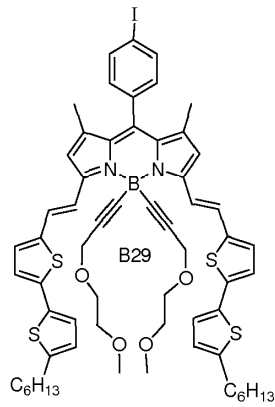
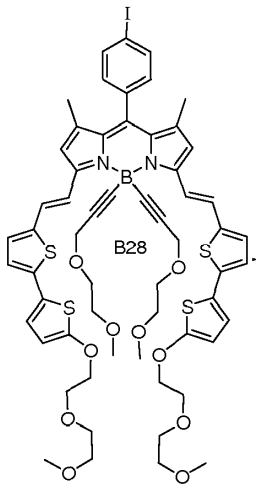
B16, B17,

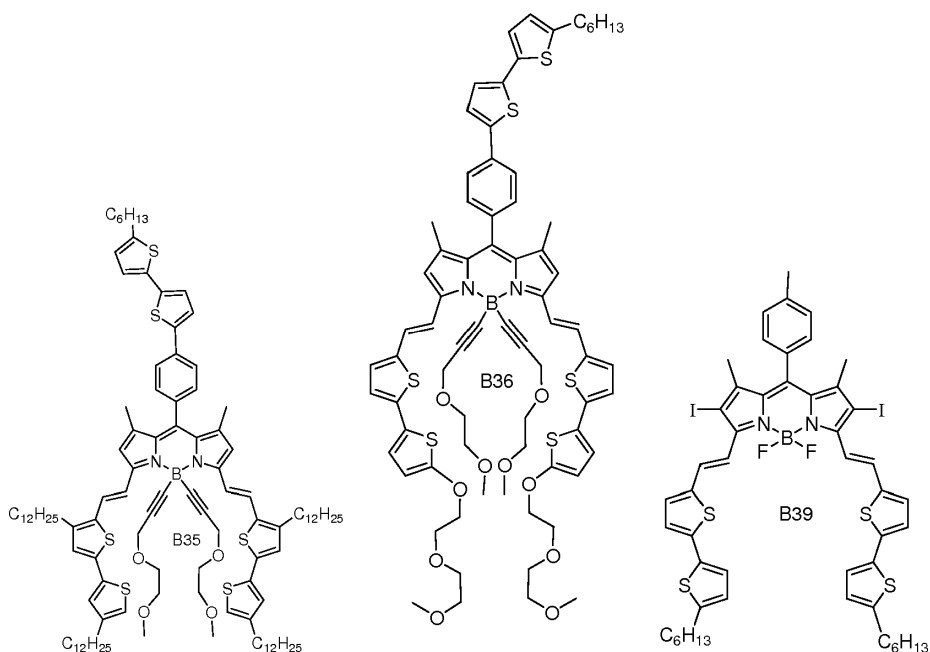
B19, B20, B21, B22, B25, B26, B27, B28, B29, B30, B31, B32, B33. B34, B35, B36 y B39 de fórmulas siguientes:







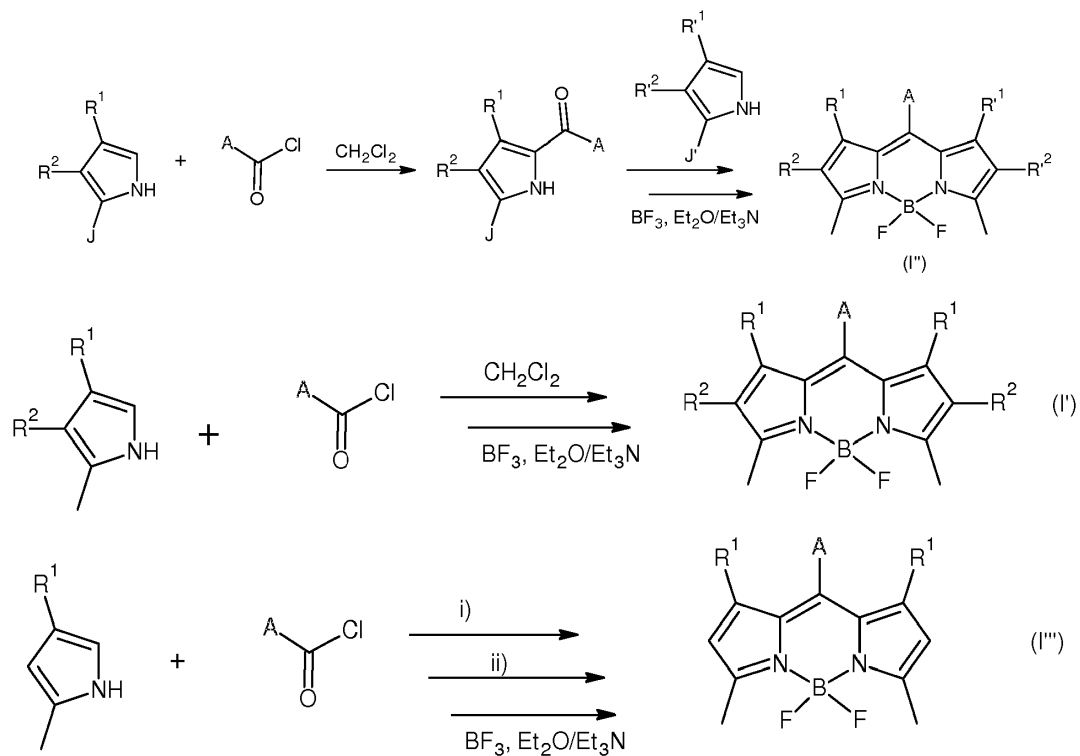


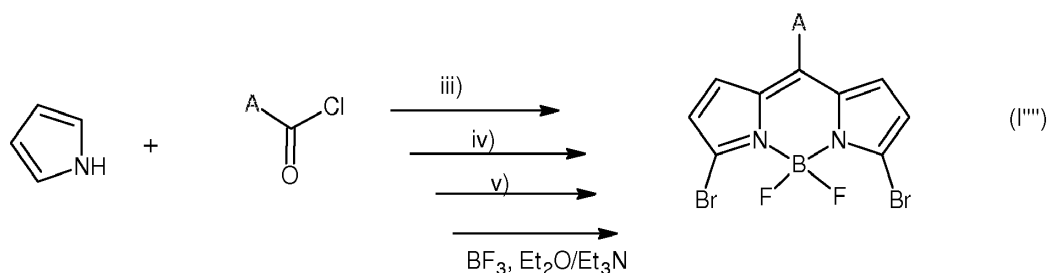


Se debe indicar que, en los compuestos anteriores, las cargas positiva y negativa respectivamente presentes en el átomo de nitrógeno y el átomo de boro del grupo borodipirrometeno no se han representado por un problema de simplicidad.

- 5 Entre estos compuestos, se prefieren muy particularmente los compuestos B2, B4, B19, B28 y B32. En el caso particular del compuesto B4, la presencia de tiofeno en el sistema de deslocalización favorece la movilidad de las cargas y un carácter ambipolar. Esta movilidad es importante para la extracción de las cargas.

Un compuesto de fórmula (I) según la presente invención puede prepararse según el esquema de reacción siguiente:





i) CH_2Cl_2 ii) DDQ o Cloranilo; iii) pirrol como disolvente; iv) NBS/THF; v) DDQ

5 según el cual se condensa un derivado de pirrol con un derivado de cloruro de ácido o de aldehído portador de un grupo A tal como se ha definido anteriormente para los compuestos de fórmula (I) en condiciones anhidras para obtener un compuesto de fórmula (I'), (I''), (I''') o (I''''') según el caso, fórmulas en las que A, R¹, R'¹, R², R'², J y J' tienen los mismos significados que los indicados anteriormente para los compuestos de fórmula (I). En el caso de los cloruros de ácido, los derivados del dipirrometano pueden formar complejos en medio básico con eterato de BF_3 . Con los derivados de los aldehídos el dipirrometano intermedio se oxida a dipirrometano y forma complejos en medio básico con eterato de BF_3 . Para los compuestos disimétricos, la condensación se hace en dos etapas a partir de los

10 cloruros de ácidos correspondientes.

Los compuestos de fórmula (I) según la invención son donadores de electrones respecto a los compuestos utilizados clásicamente como aceptores de electrones en las células de conversión fotovoltaicas tales como, por ejemplo, los derivados de fullereno. Esta propiedad permite utilizarlos para la preparación de una heterounión de una célula de conversión fotovoltaica. Determinados compuestos de fórmula (I) tales como el compuesto de fórmula B4 constituyen

15 igualmente buenos semi-conductores, lo que permite utilizarlos, por otra parte, para la elaboración de transistores de efecto campo ambipolares.

La invención tiene, por lo tanto, igualmente por objeto la utilización de al menos un compuesto de fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente, como donadores de electrones, para la preparación de una heterounión volúmica en una célula fotovoltaica.

20 Otro objeto de la invención es la utilización de al menos un compuesto de fórmula B4 tal como se ha definido anteriormente, como material semi-conductor para la elaboración de un transistor de efecto campo ambipolar, es decir, que puede conducir a la vez los electrones y los huecos.

La invención tiene igualmente por objeto una célula fotovoltaica que comprende al menos un soporte, un ánodo (electrodo positivo), una capa activa (heterounión) que comprende al menos un donador de electrones y al menos un

25 aceptor de electrones, y un cátodo (electrodo negativo), caracterizándose dicha célula porque el donador de electrones se elige entre los compuestos de fórmula (I) tales como se han definido anteriormente.

El aceptor de electrones se elige preferentemente entre los derivados de fullereno (C₆₀, C₇₀) tales como el [6,6]-fenil-C₆₁-butirato de metilo (PC₆₁BM), los nanotubos de carbono, los derivados del perileno y los derivados del tetracianoquinodimetano (TCNQ).

30 Según una forma de realización preferida, la relación másica compuesto de fórmula (I)/aceptor de electrones varía de 10/1 a 1/3.

Según la invención, el sustrato es preferentemente un sustrato transparente hecho de un material que puede ser soplado o rígido, por ejemplo, vidrio, y sobre el que se encentra depositado un electrodo positivo, constituido por óxido de metales, por ejemplo, óxido de indio-estaño (ITO según la denominación anglófona «*Indium Tin Oxide*»).

35 El electrodo negativo es preferentemente un electrodo de aluminio o un electrodo bicapa de calcio/aluminio.

Puede intercalarse una capa tampón entre la capa activa y el electrodo positivo con el fin de mejorar la interfaz entre estas dos capas. Dicha capa tampón puede estar constituida principalmente por una capa de una mezcla de dos polímeros: el poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y el poli(sulfonato de estireno) de sodio (PSS): capa PEDOT:PSS.

40 Puede intercalarse igualmente otra capa tampón entre la capa activa y el electrodo negativo con el fin de mejorar, igualmente, la interfaz entre estas dos capas. Dicha capa tampón puede estar constituida principalmente por una capa de fluoruro de litio (LiF).

El electrodo positivo (cátodo) puede ser igualmente un óxido metálico del tipo MoO_3 , MoO_x , WO_x , ZnO u otro, utilizable para extraer las cargas positivas del dispositivo.

45 La célula fotovoltaica según la invención puede prepararse según las técnicas conocidas por el experto en la técnica, y principalmente según un procedimiento que consiste en depositar, sobre un electrodo positivo previamente recubierto por una capa tampón, una disolución de al menos un compuesto de fórmula (I) y de al menos un aceptor de electrones

en un disolvente apropiado tal como, por ejemplo, cloroformo o clorobenceno. La deposición de la capa activa puede hacerse por cualquier técnica apropiada, y preferentemente por enducción centrífuga («spin-coating»).

La deposición de una segunda capa tampón sobre la capa activa después del electrodo negativo, puede hacerse igualmente por cualquier técnica apropiada y conocida por el experto en la técnica, y en particular por deposición en fase gaseosa.

La invención tiene igualmente por objeto un transistor de efecto campo ambipolar realizado a partir de un compuesto de fórmula B4. Dicho transistor de efecto campo comprende una fuente, un sumidero, una puerta donde se aplica una tensión de mando, así como un canal constituido por un semiconductor orgánico, estando dicho canal en contacto con el aislante u óxido de la puerta. Se caracteriza porque el semiconductor orgánico es un compuesto de fórmula B4 tal como se ha definido anteriormente.

Son posibles varias configuraciones de transistores de efecto campo. Bien los tres contactos están presentes debajo del canal constituido por un compuesto de la fórmula (I) (configuración «bottom contact»/ «*bottom gate*»). Bien el sumidero y la fuente están por debajo del canal y la puerta está por encima (configuración «bottom contact»/ «*top gate*»). Bien el sumidero y la fuente están por encima del canal y la puerta está por debajo (configuración «*top contact*»/ «*bottom gate*»). Como ejemplo particular de realización, y según el primer tipo de configuración («bottom contact»/ «*bottom gate*»), la puerta está constituida por un sustrato de semi-conductor fuertemente dopado (aquí, un sustrato de silicio de tipo n con $n=3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$) sobre el que se deposita un óxido de la puerta (tal como, por ejemplo, óxido de silicio SiO_2) con un espesor típico cercano a 100 μm (230 μm aquí). El sumidero y la fuente son contactos prelitografiados que pueden, por ejemplo, estar constituidos por una bicapa de óxido de indio-estaño (ITO) (10 nm) /Au (30 nm). La superficie de óxido de silicio que servirá de óxido de la puerta entre los contactos fuente y sumidero interdigitados debe someterse a pasivación con el fin de evitar la presencia de trampas demasiado numerosas de electrones en su superficie. La pasivación puede efectuarse de diferentes maneras muy conocidas por el experto en la técnica como, por ejemplo, depositando una monocapa de hexametildisilazano (HMDS) en la plataforma giratoria. El transistor se termina depositando el canal, uno de los compuestos de fórmula (I) diluido en un disolvente tal como cloroformo o clorobenceno en la plataforma giratoria. El transistor de efecto campo se caracteriza por su red de características de salida, es decir, la medida de la intensidad entre el sumidero y la fuente (I_{ds}) en función de la diferencia de potencial entre el sumidero y la fuente (V_{ds}) para diferente tensión de la puerta (V_g) así como por sus características de transferencia (I_{ds} en función de V_g a V_{ds} fijado). Las características de salida obtenidas a partir del compuesto B4, han mostrado de manera clara para el experto en la técnica un transporte ambipolar, es decir, una capacidad de transportar a la vez los huecos y los electrones. En este compuesto B4, las movilidades de los dos tipos de portadores (extraídos a partir de las características de transferencia utilizando el formalismo habitual) son elevadas (superiores a $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) y similares.

La presente invención se ilustra por los siguientes ejemplos, a los que, sin embargo, no está limitada.

Ejemplos

En los ejemplos que siguen, los compuestos listados más adelante aquí se han sintetizado según su protocolo respectivo proporcionado en la bibliografía:

- Compuestos B1 y B40: A. Birghart et al., J. Org. Chem., 1999, 64,7813;
- Compuestos 5 y 8: K. H. Kim et al., Chem. Mater., 2007, 19, 4925-4932;
- Compuesto 6: O. Gidron et al., Chem. Commun., 2011, 47, 1976-1978;
- Compuesto 10: N. Leclerc et al., Chem. Mater., 2005, 17(3), 502-513;
- Compuesto 11: T. Rousseau et al., Chem Commun., 2009, 1673-1675;
- Compuesto 15: S. U. Ku et al., Macromolecules, 2011, 44, 9533-9538;
- Compuesto 22: D. W. Chang et al., Journal of Polymer Science, Parte A: Polymer Chemistry, 2012, 50, 271-279;
- Compuesto 30: Solicitud internacional WO 2010076516;
- Compuesto B18: M. R. Rao et al., Journal of Organometallic Chemistry, 2010, 695, 863-869;
- Compuesto B23: M. Benstead et al., New Journal of Chemistry, 2011, (35)7, 1410-1417.
- Compuesto B37: A. Cui et al., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007, 186, 85-92.

En los ejemplos que siguen, se han utilizado los siguientes procedimientos generales:

Procedimiento general n°1 para la condensación de tipo Knoevenagel:

5 En un matraz de una boca de 100 ml, se disuelve el derivado del borodipirrometeno (cuya estructura molecular está representada por las fórmulas (I' o I''') y correspondiente al compuesto de fórmula (I) que se desea obtener, (1 equivalente) y el derivado aldehído (1 a 2,3 equivalentes) en una mezcla tolueno/piperidina (10/1, v/v), después se añade una cantidad catalítica de ácido para-toluenosulfónico (*p*-TsOH). La mezcla con agitación se lleva a ebullición (temperatura del baño de aceite: 140 °C) hasta que todo el disolvente se ha evaporado. El estado de progresión de la reacción se sigue por cromatografía en capa fina (CCF). El bruto de la reacción se disuelve entonces en diclorometano. La fase orgánica se lava entonces con agua (3x20 ml) después con una disolución saturada de NaCl (1x20 ml), se seca sobre Na₂SO₄, MgSO₄ o se filtra sobre algodón hidrófilo. Después de evaporar, el residuo orgánico se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice con los disolventes adecuados.

10 Procedimiento general n°2 para la sustitución de los átomos de flúor con derivados acetilénicos (caso en el que E y/o E' es un grupo de fórmula (II)):

15 A una disolución de un derivado acetilénico del grupo de fórmula E/E' (3 a 4 equivalentes) en THF anhidro, a temperatura ambiente, se añade bajo argón bromuro de etilmagnesio (1,0 M en THF, 2,5 a 3,5 equivalentes). La mezcla se agita durante 2 horas a 60 °C, después se enfría a temperatura ambiente. La disolución así obtenida se transfiere por una cánula a una disolución de un derivado de borodipirrometeno de fórmulas (I') o (I''') o (I''') correspondiente al compuesto de fórmula (I) que se desea obtener (1 equivalente) en THF anhidro. La disolución se agita durante una noche a 60 °C, después se añade agua. Esta disolución se extrae con diclorometano. La fase orgánica se lava entonces con agua (3x20 ml) después con una disolución saturada de NaCl (1x20 ml). Después de evaporar, el residuo orgánico se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice con los disolventes adecuados.

20 Procedimiento general n°3 para el acoplamiento de tipo Suzuki:

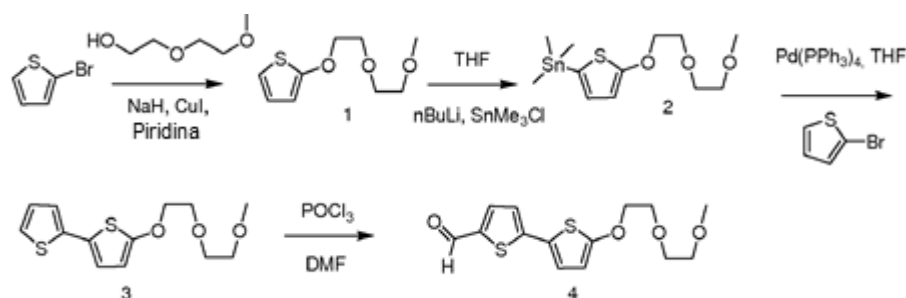
25 A una disolución del derivado de borodipirrometeno de fórmula (I') o (I''') en tolueno, se añade una disolución a 2 moles/l de K₂CO₃ (2 a 4 equivalentes) y un derivado boronato (1 a 3 equivalentes) a temperatura ambiente. La mezcla se desgasifica bajo argón durante 45 minutos. Después de desgasificar el catalizador, se añade tetraquis(trifenilfosfina)paladio ([Pd(PPh₃)₄] 10 % molar) bajo argón. La mezcla se agita durante 12 a 18 horas a 110 °C. Al final de la reacción, se añade diclorometano después la disolución se lava con agua (3x20 ml) después con una disolución saturada de NaCl (1x20 ml), y finalmente se seca sobre Na₂SO₄, MgSO₄ o se filtra sobre algodón hidrófilo. Después de evaporar, el residuo orgánico se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice con los disolventes adecuados.

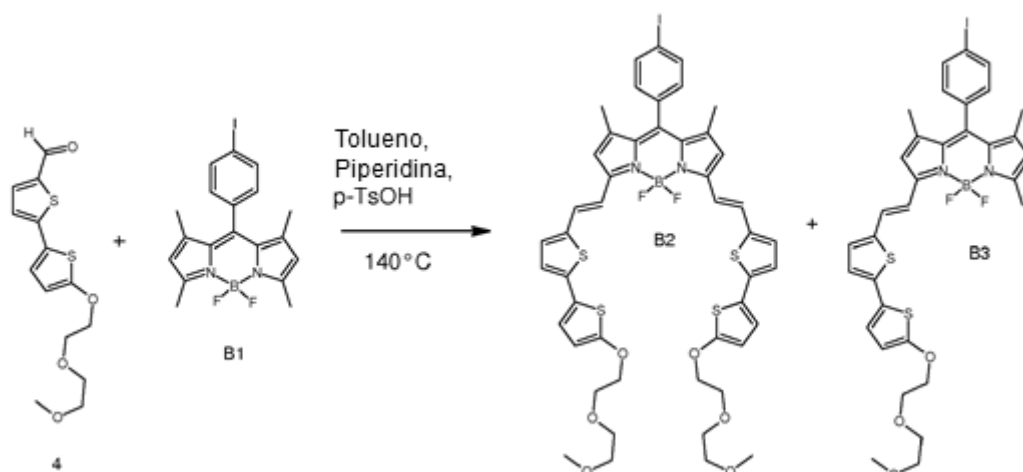
Procedimiento general n°4 para la preparación de los aldehídos (formilación de tipo Vilsmeier):

30 A una disolución de DMF anhidro a 0 °C se añaden 1,5 equivalentes de POCl₃. La mezcla se deja con agitación durante 1 hora a temperatura ambiente. El medio de reacción se lleva entonces a 0 °C y se añade el derivado aromático bajo argón. La mezcla se calienta entonces durante 12 a 18 horas a 60 °C. Al final de la reacción, se añade éter (o acetato de etilo) y la disolución se lava con agua (3x20 ml) después con una disolución saturada de NaCl (1x20 ml), y finalmente se seca sobre Na₂SO₄. Después de evaporar, el residuo orgánico se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice con los disolventes adecuados.

35 Ejemplo 1: Síntesis de los compuestos B2 y B3

Los compuestos B2 y B3 se han sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:





1) Primera etapa: Síntesis de 2-(2-(2-metoxietoxi)-etoxi)tiofeno (Compuesto 1)

Se añadieron 12,2 mmoles de yoduro de cobre (CuI) y 92 mmoles de hidróxido de sodio (NaOH) a una disolución de 0,3 moles de 2-(2-metoxietoxi)etanol en 20 mL de piridina seca, con agitación a temperatura ambiente durante 30 min. Se añadieron entonces 61 mmoles de 2-bromotiofeno y la disolución se calentó a 100 °C durante 7 días. La mezcla se enfrió entonces a temperatura ambiente y se vertió en una mezcla de agua y de diclorometano. A continuación, la disolución orgánica se extrajo 3 veces con una disolución de HCl al 10 % para eliminar la piridina después con agua. La fase orgánica se secó entonces sobre Na₂SO₄ y el diclorometano se evaporó en vacío. El producto bruto se purificó sobre columna cromatográfica utilizando como eluyente una mezcla ciclohexano / acetato de etilo (80/20) para obtener el compuesto 1 bajo la forma de un aceite incoloro (Rendimiento = 34 %).

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 3,39 (s, 3H); 3,58 (dd, ³J = 5,0 Hz, ³J = 6,4 Hz, 2H); 3,71 (dd, ³J = 5,0 Hz, ³J = 6,4 Hz, 2H); 3,84 (t, ³J = 4,7 Hz, 2H); 4,2 (t, ³J = 4,7 Hz, 2H); 6,24 (dd, ³J = 5,8 Hz, ⁴J = 1,3 Hz, 1H); 6,55 (dd, ³J = 3,7 Hz, ⁴J = 1,3 Hz, 1H); 6,70 (q, ³J = 5,8 Hz, ³J = 3,7 Hz, 1H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 50 MHz): 59,1; 69,4; 70,8; 71,9; 73,1; 105,2; 112,2; 124,6; 165,3.

SM-ESI: 202,1 ([M], 100).

Análisis elemental para C₉H₁₄O₃S:

	C	H
Calculado	53,44	6,98
Encontrado	53,25	6,84

2) Segunda etapa: Síntesis de 2-trimetilestaño-5-(2-(2-metoxietoxi)-etoxi)tiofeno (Compuesto 2):

A una disolución de 13,8 mmoles del compuesto 1 obtenido anteriormente en la etapa precedente en 40 mL de THF seco a -78 °C, se añadió lentamente una disolución de 2,5M de n-butil-litio (nBuLi) en hexano (15,2 mmoles). La disolución se agitó durante 1 hora a -78 °C y se añadió entonces una disolución de cloruro de trimetilestaño (1,0 M en THF, 18 mmoles). La disolución se volvió a calentar hasta temperatura ambiente y se agitó durante 12 horas. A continuación, la disolución se vertió en agua y el producto se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se lavó 3 veces con agua, después se secó sobre Na₂SO₄. El acetato de etilo se evaporó en vacío. El producto bruto (Compuesto 2) se utilizó en la etapa siguiente sin más purificación.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 0,32 (s, 9H); 3,39 (s, 3H); 3,58 (dd, ³J = 4,9 Hz, ³J = 6,4 Hz, 2H); 3,71 (dd, ³J = 4,9 Hz, ³J = 6,4 Hz, 2H); 3,84 (t, ³J = 5,0 Hz, 2H); 4,21 (t, ³J = 4,7 Hz, 2H); 6,37 (d, ³J = 3,5 Hz, 1H); 6,79 (d, ³J = 3,5 Hz, 1H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 50 MHz): -8,3; 59,1; 69,5; 70,8; 72,0; 73,2; 107,1; 123,0; 133,2; 170,7.

3) Tercera etapa: Síntesis de 5-(2-(2-Metoxietoxi)-etoxi)-2,2'-bitiofeno (Compuesto 3)

Se disolvieron 6,7 mmoles del compuesto 2 obtenido anteriormente en la etapa precedente y 6,1 mmoles de 2-bromotiofeno en 25 mL de THF seco y la disolución se desgasificó con argón. Se añadió entonces

5 tetraquis(trifenilfosfina)paladio [Pd(PPh₃)₄] en cantidad catalítica y la mezcla se calentó a 80 °C durante 48 horas con agitación y bajo argón. La disolución se enfrió entonces a temperatura ambiente y se filtró sobre celite. La fase orgánica se lavó 3 veces con agua, después se secó sobre Na₂SO₄. El acetato de etilo se evaporó en vacío. El producto bruto se purificó en columna cromatográfica utilizando como eluyente una mezcla ciclohexano / acetato de etilo (80/20) para obtener el compuesto 3 esperado bajo la forma de un aceite amarillo claro (rendimiento = 65 %).

RMN ¹H (Acetona d₆, 300 MHz): 3,31 (s, 3H); 3,52 (dd, ³J = 5,5 Hz, ³J = 6,7 Hz, 2H); 3,64 (dd, ³J = 5,5 Hz, ³J = 6,7 Hz, 2H); 3,81 (m, 2H); 4,24 (m, 2H); 6,28 (d, ³J = 3,9 Hz, 1H); 6,89 (d, ³J = 3,9 Hz, 1H); 7,03 (q, ³J = 5,1 Hz, ³J = 5,1 Hz, 1H); 7,09 (dd, ³J = 3,5 Hz, ⁴J = 1,1 Hz, 1H); 7,31 (dd, ³J = 5,1 Hz, ⁴J = 1,1 Hz, 1H).

RMN ¹³C (Acetona d₆, 50 MHz): 58,8; 69,9; 71,2; 72,7; 74,1; 106,6; 122,4; 123,2; 124,4; 124,5; 128,7; 138,6; 165,3.

10 SM-ESI: 248,4 ([M], 100).

Análisis elemental para C₁₃H₁₆O₃S₂:

	C	H
Calculado	54,90	5,67
Encontrado	54,68	5,74

4) Cuarta etapa: Síntesis del compuesto 4

15 El compuesto 4 se ha sintetizado según el procedimiento general n°4 a partir de 600 mg (2,1 mmoles, 1 equiv.) del compuesto 3 obtenido anteriormente en la etapa precedente y 300 µL de oxiclورو de fósforo (POCl₃) (3,15 mmoles, 1,5 equiv.). Una mezcla 80/20 éter de petróleo/acetato de etilo se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 480 mg (1,53 mmoles, rendimiento: 73 %) del compuesto 4.

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): 3,39 (s, 3H); 3,55-3,60 (m, 2H); 3,67-3,72 (m, 2H); 3,83-3,87 (m, 2H); 4,22-4,26 (m, 2H); 6,21 (d, 1H, ³J = 4,1 Hz); 7,01-7,05 (m, 2H); 7,61 (d, 1H, ³J = 4,1 Hz); 9,80 s, 1H).

20 RMN ¹³C (CDCl₃, 50 MHz): 59,2; 69,4; 71,0; 72,1; 73,3; 106,6; 122,6; 122,8; 124,6; 137,7; 140,5; 148,4; 166,9; 182,4.

SM-ESI: 312,1 ([M], 100).

Análisis elemental para C₁₄H₁₆O₄S₂:

	C	H
Calculado	53,82	5,16
Encontrado	53,69	5,04

5) Quinta etapa: Síntesis de los compuestos B2 y B3.

25 Los compuestos B2 y B3 se han sintetizado según el procedimiento general n° 1 a partir de 360 mg (0,8 mmoles, 1 equiv.) del compuesto B1 y 250 mg (0,8 mmoles, 1 equiv.) del compuesto 4 tal como el obtenido anteriormente en la etapa precedente en un volumen de 20 ml de tolueno. Una mezcla de 70/30 éter de petróleo / acetato de etilo (v/v) se ha utilizado para la purificación de los compuestos deseados. Se han obtenido 78 mg del compuesto B3 (0,1 mmoles, rendimiento 13 %) y 510 mg (0,49 mmoles, rendimiento 61 %) del compuesto B2.

30 Compuesto B3: RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 1,43 (s, 3H); 1,46 (s, 3H); 2,6 (s, 3H); 3,41 (s, 3H); 3,58-3,61 (m, 2H); 3,71-3,74 (m, 2H); 3,85-3,88 (m, 2H); 4,23-4,26 (m, 2H); 6,01 (s, 1H); 6,19 (d, 1H, ³J = 4,0 Hz); 6,56 (s, 1H); 6,88 (d, 1H, ³J = 4,0 Hz); 6,92 (d, 1H, ³J = 4,0 Hz); 7,05 (d, 1H, ³J = 4,0 Hz); 7,07 (d, 2H, ³J = 8,2 Hz); 7,27 (d, 1H, ³J = 16,0 Hz); 7,35 (d, 1H, ³J = 16,0 Hz); 7,86 (d, 2H, ³J = 8,2 Hz).

35 RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃): 14,8; 15,1; 59,2; 69,5; 70,9; 72,1; 73,3; 94,9; 106,4; 117,7; 118,1; 121,5; 122,4; 122,9; 124,2; 129,2; 129,9; 130,4; 134,8; 138,1; 138,4; 140,1; 140,2; 142,2; 152,8; 155,5; 165,1; 196,1.

SM-ESI: 744,1 ([M], 100).

Análisis elemental para C₃₃H₃₂BF₂IN₂O₃S₂:

	C	H	N
Calculado	53,24	4,33	3,76
Encontrado	53,04	4,17	3,54

Compuesto B2: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 1,47 (s, 6H); 3,41 (s, 6H); 3,58-3,61 (m, 4H); 3,71-3,74 (m, 4H); 3,86-3,89 (m, 4H); 4,24-4,27 (m, 4H); 6,22 (d, 2H, $^3\text{J} = 4,0$ Hz); 6,59 (s, 2H); 6,93 (d, 2H, $^3\text{J} = 2,7$ Hz); 6,95 (d, 2H, $^3\text{J} = 2,7$ Hz); 7,07-7,10 (m, 4H); 7,29 (superposición con el disolvente, d, 2H, $^3\text{J} = 16,0$ Hz); 7,43 (d, 2H, $^3\text{J} = 16,0$ Hz); 7,85 (d, 2H, $^3\text{J} = 8,2$ Hz).

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): 15,1; 59,2; 69,5; 70,9; 72,1; 73,2; 94,8; 106,4; 117,9; 118,3; 122,5; 123,1; 124,2; 129,1; 129,8; 130,7; 135,0; 138,4; 140,2; 141,4; 152,2; 165,1.

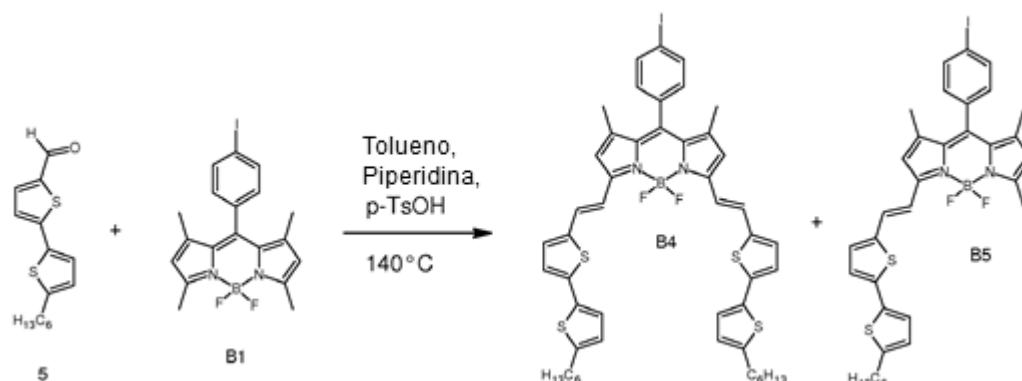
SM-ESI: 1038,1 ([M], 100).

Análisis elemental para $\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{BF}_2\text{IN}_2\text{O}_6\text{S}_4$:

	C	H	N
Calculado	54,34	4,46	2,70
Encontrado	54,47	4,38	2,52

Ejemplo 2: Síntesis de los compuestos B4 y B5

Los compuestos B4 y B5 se han sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



Los compuestos B4 y B5 se han sintetizado según el procedimiento general n° 1 a partir de 310 mg (0,69 mmoles, 1 equiv.) de compuesto B1, 287 mg (1,05 mmoles, 1,5 equiv.) del compuesto 5 en un volumen de 20 ml de tolueno. Una mezcla de 70/10/20 (v/v/v) éter de petróleo / CH_2Cl_2 / tolueno se ha utilizado para la purificación de los compuestos deseados. Se han obtenido 402 mg del compuesto B4 (0,41 mmoles, rendimiento: 60 %) y 74 mg (0,1 mmoles, rendimiento 15 %) del compuesto B5.

Compuesto B4: RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 0,91 (t, 6H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz); 1,26-1,43 (m, 12H); 1,47 (s, 6H); 1,69 (m, 4H); 2,82 (t, 4H, $^3\text{J} = 7,4$ Hz); 6,60 (s, 2H); 6,73 (d, 2H, $^3\text{J} = 3,3$ Hz); 7,04-7,12 (m, 8H); 7,30 (superposición con el disolvente d, 2H, $^3\text{J} = 16,0$ Hz); 7,45 (d, 2H, $^3\text{J} = 16,0$ Hz); 7,85 (d, 2H, $^3\text{J} = 8,1$ Hz).

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): 14,2; 15,1; 22,7; 28,9; 30,4; 31,7; 31,8; 94,8; 118,0; 118,3; 123,9; 124,4; 125,2; 129,1; 129,8; 130,8; 133,6; 134,8; 135,0; 135,8; 138,4; 140,1; 140,7; 141,5; 146,6; 152,3.

SM-ESI: 970,1 ([M], 100).

Análisis elemental para $\text{C}_{49}\text{H}_{50}\text{BF}_2\text{IN}_2\text{S}_4$:

	C	H	N
Calculado	60,62	5,19	2,89
Encontrado	60,52	4,97	2,70

Compuesto B5: RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): 0,87-0,93 (m, 3H); 1,26-1,34 m, 6H); 1,43 (s, 3H); 1,46 (s, 3H); 1,59-1,69 (m, 2H); 2,60 (s, 3H); 2,81 (t, 2H, ³J = 6,9 Hz); 6,02 (s, 1H); 6,56 (s, 1H); 6,70 (d, 1H, ³J = 3,3 Hz); 7,01-7,09 (m, 5H); 7,23-7,43 (superposición con el disolvente, m, 2H); 7,85 (d, 2H, ³J = 8,4 Hz).

5 RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃): 14,2; 14,8; 15,1; 22,7; 28,9; 29,8; 30,4; 31,6; 31,7; 94,8; 117,8; 117,9; 118,0; 118,1; 121,5; 1216; 123,7; 124,3; 125,2; 129,2; 129,8; 130,4; 134,7; 134,9; 138,4; 140,0; 140,5; 142,2; 142,4; 146,6; 152,7; 152,8; 155,6; 155,7.

SM-ESI: 710,1 ([M], 100).

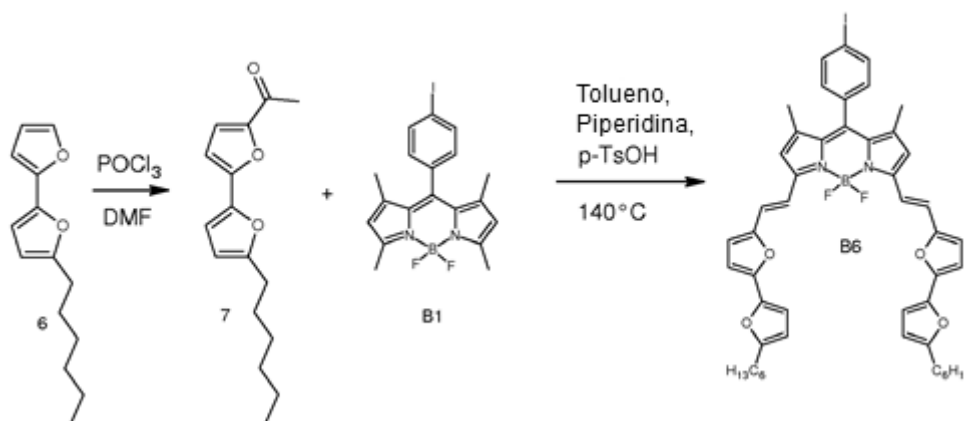
Análisis elemental para C₃₄H₃₄BF₂IN₂S₂:

	C	H	N
Calculado	57,48	4,82	3,94
Encontrado	57,31	4,62	3,72

10

Ejemplo 3: Síntesis del compuesto B6

El compuesto B6 se ha sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



1) Primera etapa: Síntesis del compuesto 7

15 El compuesto 7 se ha sintetizado según el procedimiento general n°4 a partir de 900 mg (2,1 mmoles, 1 equiv.) del compuesto 6 y 575 µL de POCl₃ (3,15 mmoles, 1,5 equiv.). Una mezcla 50/50 (v/v) éter de petróleo/CH₂Cl₂ se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 600 mg (2,43 mmoles, 60 %) del compuesto 7 esperado.

20 RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 0,90 (t, 3H, ³J = 6,6 Hz); 1,29-1,40 (m, 6H); 1,66-1,71 (m, 2H); 2,68 (t, 2H, ³J = 7,6 Hz); 6,14 (d, 1H, ³J = 3,3 Hz); 6,66 (d, 1H, ³J = 3,6 Hz); 6,82 (d, 1H, ³J = 3,3 Hz); 7,29 (d, 1H, ³J = 3,6 Hz); 9,59 (s, 1H).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃): 14,2; 22,7; 28,0; 28,3; 28,9; 31,6; 106,6; 107,7; 110,9; 123,9; 143,3; 151,4; 152,1; 159,3; 176,9; 195,8.

SM-ESI: 246,1 ([M], 100).

Análisis elemental para C₁₅H₁₈O₃:

	C	H
Calculado	73,15	7,37
Encontrado	73,01	7,21

2) Segunda etapa: Síntesis del compuesto B6

5 El compuesto B6 se ha sintetizado según el procedimiento general n° 1 a partir de 200 mg (0,46 mmoles, 1 equiv.) de B1, 260 mg (1,05 mmoles, 2,3 equiv.) del compuesto 7 obtenido anteriormente en la etapa precedente en un volumen de 20 ml de tolueno. Una mezcla 10/40/50 de CH₂Cl₂ / tolueno / éter de petróleo (v/v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 250 mg del compuesto B6 (0,27 mmoles, rendimiento: 60 %).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 0,91 (t, 6H, ³J = 6,6 Hz); 1,30-1,42 (m, 12H); 1,48 (s, 6H); 1,65-1,73 (m, 4H); 2,70 (t, 4H, ³J = 7,3 Hz); 6,09 (d, 2H, ³J = 3,3 Hz); 6,59-6,71 (m, 8H); 7,02 (d, 2H, ³J = 16,2 Hz); 7,10 (d, 2H, ³J = 8,2 Hz); 7,60 (d, 2H, ³J = 16,2 Hz); 7,85 (d, 2H, ³J = 8,2 Hz).

10 RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃): 14,2; 15,1; 22,7; 28,1; 28,3; 29,0; 31,7; 94,8; 107,3; 108,1; 114,5; 116,8; 118,2; 122,7; 130,8; 135,1; 138,3; 141,3; 144,6; 148,4; 152,2; 157,5.

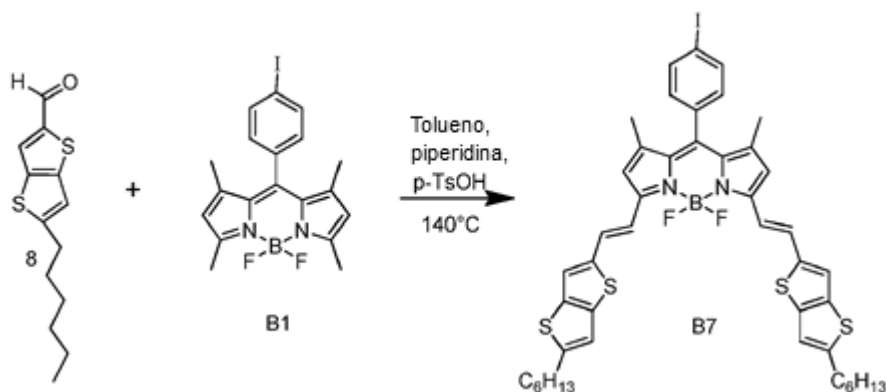
SM-ESI: 906,2 ([M], 100).

Análisis elemental para C₄₉H₅₀BF₂IN₂O₄:

	C	H	N
Calculado	64,91	5,56	3,09
Encontrado	64,71	5,34	2,78

15 Ejemplo 4: Síntesis del compuesto B7

El compuesto B7 se ha sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



20 El compuesto B7 se ha sintetizado según el procedimiento general n° 1 a partir de 200 mg (0,46 mmoles, 1 equiv.) de B1, 280 mg (1,1 mmoles, 2,5 equiv.) del compuesto 8 en un volumen de 20 ml de tolueno. Una mezcla CH₂Cl₂ / tolueno / éter de petróleo (10/40/50, v/v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 285 mg del compuesto B7 (0,32 mmoles, rendimiento: 70 %).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): 0,91 (m, 6H); 1,35-1,46 (m, 18H); 1,70-1,73 (m, 4H); 2,90 (t, 4H, ³J = 6,9 Hz); 6,60 (s, 2H); 6,94 (s, 2H); 7,07 (d, 2H, ³J = 8,0 Hz); 7,31-7,52 (m, 6H); 7,84 (d, 2H, ³J = 8,0 Hz).

25 RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃): 14,2; 15,1; 22,7; 28,9; 31,5; 31,6; 31,7; 94,8; 116,9; 117,8; 118,2; 120,9; 130,0; 130,8; 133,5; 135,0; 135,8; 138,1; 138,4; 140,4; 141,7; 142,9; 151,0; 150,2.

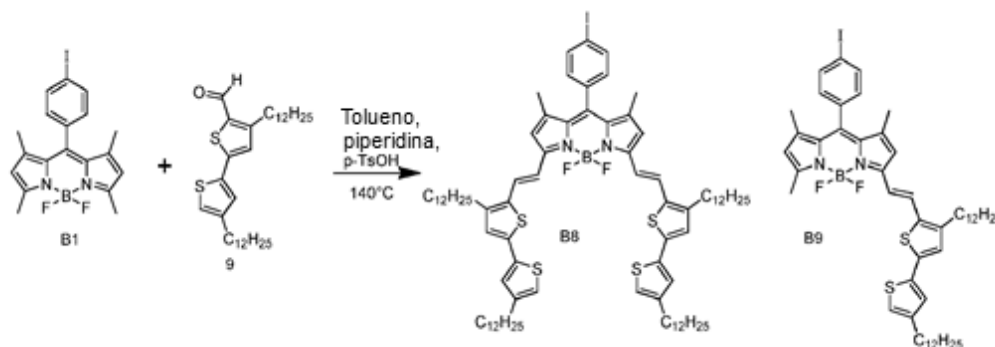
SM-ESI: 918,1 ([M], 100)

Análisis elemental para $C_{45}H_{46}BF_2IN_2S_4$:

	C	H	N
Calculado	58,82	5,05	3,05
Encontrado	58,61	4,74	2,83

Ejemplo 5: Síntesis de los compuestos B8 y B9

Los compuestos B8 y B9 se han sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



5

Los compuestos B8 y B9 se han sintetizado según el procedimiento general n° 1 a partir de 430 mg (0,95 mmoles, 1 equiv.) de B1, 720 mg (1,35 mmoles, 1,4 equiv.) del compuesto 9 en un volumen de 20 ml de tolueno. Una mezcla de 70/5/25 (v/v/v) éter de petróleo / CH_2Cl_2 / tolueno se ha utilizado para la purificación de los compuestos deseados. Se han obtenido 260 mg del compuesto B8 (0,176 mmoles, rendimiento 18 %) y 140 mg (0,145 mmoles, rendimiento 15 %) del compuesto B9.

10

Compuesto B8: RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$): 0,88 (t, 12H, $^3J = 6,35$ Hz); 1,26 (m, 72H); 1,49 (s, 6H); 1,60-1,65 (m, 8H); 2,60 (t, 4H, $^3J = 7,5$ Hz); 2,68 (t, 4H, $^3J = 7,5$ Hz); 6,61 (s, 2H); 6,83 (s, 2H); 6,97 (s, 2H); 7,10 (d, 2H, $^3J = 8,3$ Hz); 7,15 (s, 2H); 7,40 (s, 4H); 7,85 (d, 2H, $^3J = 8,3$ Hz).

15

RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$): 14,3, 15,1, 22,8, 28,8, 29,5, 29,6, 29,7, 29,8, 30,5, 30,6, 31,1, 32,1, 94,8, 117,4, 118,3, 119,9, 126,0, 127,3, 130,9, 133,6, 135,1, 135,5, 137,1, 138,4, 141,2, 144,5, 145,4, 152,5.

SM-ESI: 1474,7 ([M], 100).

Análisis elemental para $C_{85}H_{122}BF_2IN_2S_4$:

	C	H	N
Calculado	69,17	8,33	1,90
Encontrado	69,04	8,17	1,74

20

Compuesto B9: RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$): 0,88 (m, 6H); 1,26-1,34 (m, 36H); 1,44 (s, 3H); 1,48 (s, 3H); 1,55-1,65 (m, 4H); 2,56-2,66 (m, 7H); 6,01 (s, 1H); 6,58 (s, 1H); 6,83 (s, 1H); 7,06-7,09 (m, 3H); 7,36 (s, 2H); 7,85 (d, 2H, $^3J = 8,2$ Hz);

RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$): 14,3; 14,8; 15,1; 22,8; 28,8; 29,4; 29,5; 29,6; 29,7; 29,8; 30,5; 30,6; 31,1; 32,1; 94,8; 117,2; 118,0; 119,9; 121,4; 125,9; 126,1; 127,5; 128,9; 130,4; 131,1; 131,6; 134,9; 135,2; 137,0; 138,3; 138,4; 142,0; 142,2; 144,5; 145,4; 153,2; 155,2.

25

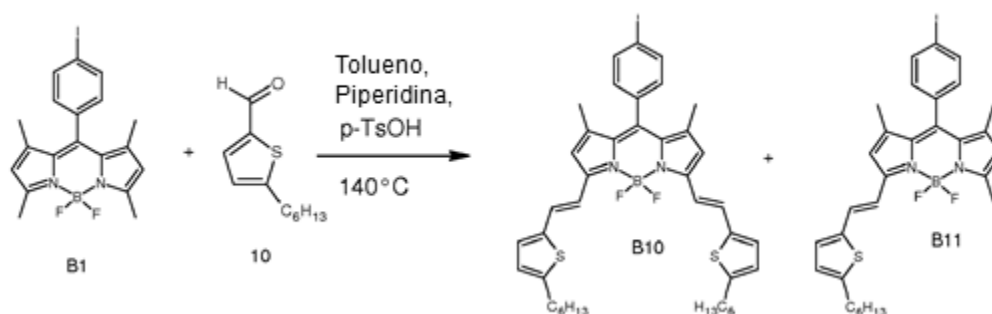
SM-ESI: 962,4 ([M], 100)

Análisis elemental para $C_{52}H_{70}BF_2IN_2S_2$:

	C	H	N
Calculado	64,86	7,33	2,91
Encontrado	64,97	7,52	3,05

Ejemplo 6: Síntesis de los compuestos B10 y B11 (B10 y B11 no forman parte de la invención)

Los compuestos B10 y B11 se han sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



5 Los compuestos B10 y B11 se han sintetizado según el procedimiento general n° 1 a partir de 434 mg (0,97 mmoles, 1 equiv.) de B1, 223 mg (1,44 mmoles, 1,5 equiv.) del compuesto 10 en un volumen de 20 ml de tolueno. Una mezcla de 70/5/25 (v/v/v) éter de petróleo / CH₂Cl₂ / tolueno se ha utilizado para la purificación de los compuestos deseados. Se han obtenido 196 mg del compuesto B10 (0,243 mmoles, rendimiento: 25 %) y 55 mg (0,088 mmoles, rendimiento 9 %) del compuesto B11.

10 Compuesto B10: RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 0,88-0,93 (m, 6H); 1,33-1,42 (m, 12H); 1,45 (s, 6H); 1,67-1,74 (m, 4H); 2,83 (t, 4H, ³J = 7,6 Hz); 6,56 (s, 2H); 6,72 (d, 2H, ³J = 3,8 Hz); 7,04 (d, 2H, ³J = 3,8 Hz); 7,08 (d, 2H, ³J = 8,1 Hz); 7,27-7,42 (m, 4H); 7,84 (d, 2H, ³J = 8,1 Hz).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃): 14,0; 14,9; 22,6; 28,8; 30,7; 31,5; 31,6; 94,6; 117,3; 117,9; 125,1; 125,3; 128,6; 129,5; 130,6; 134,9; 138,2; 140,1; 141,2; 149,0; 152,5.

15 SM-ESI: 806,1 ([M], 100).

Análisis elemental para C₄₁H₄₆BF₂IN₂S₂:

	C	H	N
Calculado	61,05	5,75	3,47
Encontrado	60,81	5,44	3,21

20 Compuesto B11: RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 0,90 (t, 3H, ³J = 6,3 Hz); 1,33 (s, 6H); 1,42-1,45 (m, 6H); 1,65-1,72 (m, 2H); 2,58 (s, 3H); 2,81 (t, 2H, ³J = 7,5 Hz); 6,00 (s, 1H); 6,54 (s, 1H); 6,70 (d, 1H, ³J = 3,5 Hz); 7,01 (d, 1H, ³J = 3,5 Hz); 7,06 (d, 2H, ³J = 8,2 Hz); 7,31 (s, 2H); 7,84 (d, 2H, ³J = 8,2 Hz).

RMN ¹³C (50 MHz CDCl₃) 14,2; 14,8; 15,0; 22,7; 28,9; 29,8; 30,8; 31,6; 31,7; 95,0; 117,2; 117,9; 121,4; 125,4; 129,0; 130,0; 130,4; 131,5; 132,8; 134,9; 138,1; 138,4; 140,1; 142,0; 142,4; 149,3; 153,3; 155,2.

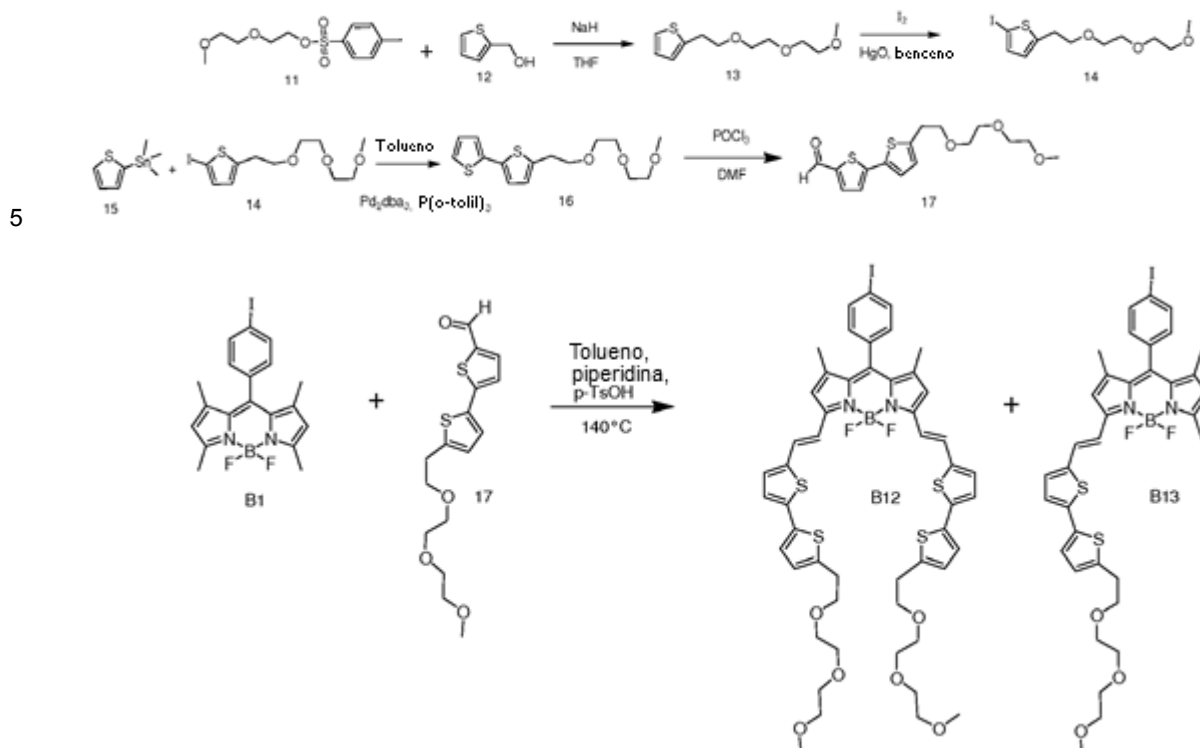
SM-ESI: 628,0 ([M], 100).

Análisis elemental para C₃₀H₃₂BF₂IN₂S:

	C	H	N
Calculado	57,34	5,13	4,46
Encontrado	57,12	4,98	4,31

Ejemplo 7: Síntesis de los compuestos B12 y B13

Los compuestos B12 y B13 se han sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



1) Primera etapa: Síntesis del compuesto 13.

A una suspensión de hidruro de sodio (2,044 mmoles) en 5 ml de tetrahydrofurano destilado en frío, se añadieron 1,750 mmoles de 2-tiopheno etanol (compuesto 12) bajo argón. La disolución se dejó con agitación durante 45 min. Después de lo cual, se añadió el 4-metilbencenosulfonato 2-(2-metoxietoxi)etilo (compuesto 11; 1,460 mmoles) gota a gota. Se mantuvo una agitación a temperatura ambiente durante una noche. El medio de reacción se acidificó mediante una disolución de ácido clorhídrico hasta conseguir un pH 7. La disolución se lavó entonces con agua y se extrajo con acetato de etilo. El compuesto 13 se obtuvo bajo la forma de un aceite amarillo después de purificar por cromatografía sobre gel de sílice con una mezcla de disolventes como eluyente (éter de petróleo/acetato de etilo 8/2: v/v) con un rendimiento del 75 %.

RMN ¹H (300 MHz, (CD₃)₂CO, δ (ppm): 3,06 (t, 2H, ³J = 6,7 Hz); 3,28 (s, 3H); 3,46 (m, 2H); 3,57 (m, 6H); 3,67 (t, 2H, ³J = 6,7 Hz), 6,91 (m, 2H); 7,23 (dd, 1H, ³J = 8,0 Hz, ⁴J = 1,4 Hz).

RMN ¹³C (75 MHz, (CD₃)₂CO, δ (ppm): 30,0; 58,8; 71,0; 71,1; 71,2; 72,4; 72,7; 124,4; 126,0; 127,4; 142,4.

ES-MS: 230,1 (100).

20 Análisis elemental para C₁₁H₁₈O₃S:

	C	H
Calculado	57,36	7,88
Encontrado	57,01	7,53

2) Segunda etapa: Síntesis de 2-yodo-5-(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etil)-tiofeno (Compuesto 14)

5 A una disolución de 100 mg de compuesto 13 obtenido anteriormente en la etapa precedente (0,434 mmoles) en una disolución de benceno (10 ml), se añadieron alternativamente y en pequeñas partes óxido de mercurio (0,456 mmoles) y yodo (0,456 mmoles) a 0 °C. La disolución se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora antes de filtrarla sobre celite. La fase orgánica se lavó mediante una disolución de tiosulfato de sodio y la fase acuosa se extrajo con éter. El compuesto 14 se obtuvo con un rendimiento del 87 %, bajo la forma de un aceite amarillo después de purificar por cromatografía sobre gel de sílice con una mezcla de disolventes como eluyente (éter de petróleo/acetato de etilo 6/4).

10 RMN ¹H (300 MHz, (CD₃)₂CO): 3,07 (t, 2H, ³J = 6,5 Hz); 3,39 (s, 3H); 3,61 (m, 10H); 6,54 (d, 1H, ³J = 3,7 Hz); 7,04 (d, 1H, ³J = 3,7 Hz).

RMN ¹³C (75 MHz, (CD₃)₂CO): 30,1; 50,8; 71,0; 71,1; 71,2; 71,9; 72,7; 126,0; 128,1; 137,5; 149,4.

ES-MS: 356,0 (100).

Análisis elemental para C₁₁H₁₇IO₃S:

	C	H
Calculado	37,09	4,81
Encontrado	36,90	4,62

15

3) Tercera etapa: Síntesis de 5-(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etil)-2,2'-bitiofeno (Compuesto 16).

Se disolvieron 1,68 mmoles de 2-trimetilestañotiofeno, 0,9 mmoles del compuesto 14 obtenido anteriormente en la etapa precedente y 6,75 · 10⁻⁵ moles de tri(o-tolil)fosfina en 5 mL de tolueno seco y la disolución se desgasificó mediante argón. Se añadieron entonces 1,7 · 10⁻⁵ moles de tris(dibencilidenacetona)dipaladio [Pd₂(dba)₃] y la mezcla se calentó a 110 °C durante 24 horas con agitación y bajo argón. La disolución se llevó entonces a temperatura ambiente después se filtró sobre celite. La fase orgánica se lavó 3 veces con agua, después se secó sobre Na₂SO₄. El acetato de etilo se evaporó en vacío. El producto bruto se purificó en columna cromatográfica flash utilizando como eluyente una mezcla ciclohexano / acetato de etilo (80/20) para obtener el compuesto 16 bajo la forma de un aceite amarillo claro (Rendimiento = 63 %).

20 25 RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 3,07 (t, 2H, ³J = 6,8 Hz); 3,85 (s, 3H); 3,53-3,57 (m, 2H); 3,63-3,76 (m, 8H); 6,74-6,76 (m, 1H); 6,97-7,01 (m, 2H); 7,09-7,11 (m, 1H); 7,16-7,19 (m, 1H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 50 MHz): 30,7; 59,1; 70,5; 70,7; 71,8; 72,1; 123,2; 123,5; 123,9; 126,0; 127,7; 135,7; 137,9; 140,8.

ES-MS: 312,1 (100).

Análisis elemental para C₁₅H₂₀O₃S₂:

	C	H
Calculado	57,66	6,45
Encontrado	57,52	6,51

30

4) Cuarta etapa: Síntesis del compuesto 17

El compuesto 17 se ha sintetizado según el procedimiento general n° 4 a partir de 150 mg (0,476 mmoles, 1 equiv.) del compuesto 16 obtenido anteriormente en la etapa precedente y 67 µL de POCl₃ (0,714 mmoles, 1,5 equiv.). Una mezcla 80/20 éter de diclorometano/acetato de etilo se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 91 mg (0,266 mmoles, rendimiento 56 %) del compuesto 17.

- 5 RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 3,06 (t, 3H, ³J = 6,5 Hz); 3,35 (s, 3H); 3,61 (m, 10H); 6,78 (d, 1H, ³J = 3,6 Hz); 7,14 (m, 2H); 7,61 (d, 1H, ³J = 3,6 Hz); 9,79 (s, 1H).

RMN ¹³C (50 MHz, (CD₃)₂CO, δ (ppm): 30,8; 59,0; 70,4; 70,6; 71,3; 71,9; 123,6; 126,0; 126,6; 134,2; 137,5; 141,1; 144,2; 147,7; 182,5.

ES-MS: 340,1 (100)

- 10 Análisis elemental para C₁₆H₂₀O₄S₂:

	C	H
Calculado	56,44	5,92
Encontrado	56,21	5,74

5) Quinta etapa: Síntesis de los compuestos B12 y B13.

- 15 Los compuestos B12 y B13 se han sintetizado según el procedimiento general n° 1 a partir de 106 mg (0,23 mmoles, 1 equiv.) de B1, 120 mg (0,35 mmoles, 1,5 equiv.) del compuesto 17 obtenido anteriormente en la etapa precedente en un volumen de 20 ml de tolueno. Una mezcla 70/20/10 de CH₂Cl₂ / tolueno / acetato de etilo (v/v/v) se ha utilizado para la purificación de los compuestos deseados. Se han obtenido 25 mg del compuesto B13 (32 µmoles, rendimiento: 18 %) y 140 mg (0,145 mmoles, rendimiento: 15 %) del compuesto B12.

- 20 Compuesto B13: RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): 1,42 (s, 3H); 1,45 (s, 3H); 2,59 (s, 3H); 3,04-3,11 (m, 2H); 3,39 (s, 3H); 3,55-3,59 (m, 2H); 3,65-3,76 (m, 8H); 6,02 (s, 1H); 6,56 (s, 1H); 6,74-6,79 (m, 2H); 6,97-7,19 (m, 4H); 7,23-7,35 (superposición con el disolvente, m, 2H); 7,85 (d, 2H, ³J = 8,4 Hz).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃): 14,8; 29,8; 30,8; 59,1; 70,5; 70,7; 71,8; 72,1; 94,8; 117,9; 121,6; 123,2; 123,5; 123,8; 124,5; 126,0; 126,4; 126,8; 127,8; 129,1; 129,8; 130,3; 134,8; 135,5; 135,7; 137,8; 138,2; 138,4; 139,7; 140,6; 140,8; 141,9; 142,2; 142,4; 152,6; 155,6.

SM-ESI: 772,1 ([M], 100).

- 25 Análisis elemental para C₃₅H₃₆BF₂IN₂O₃S₂:

	C	H	N
Calculado	54,42	4,70	3,63
Encontrado	54,21	4,48	3,34

Compuesto B12:

- 30 RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 1,47 (s, 6H); 3,10 (t, 4H, ³J = 6,7 Hz); 3,39 (s, 6H); 3,55-3,58 (m, 4H); 3,66-3,69 (m, 12H); 3,75 (t, 4H, 6,7 Hz); 6,60 (s, 2H); 6,80 (d, 2H, ³J = 3,6 Hz); 7,05-7,14 (m, 8H); 7,30 (superposición con el disolvente d, 2H, ³J = 16,0 Hz); 7,45 (d, 2H, ³J = 16,0 Hz); 7,85 (d, 2H, ³J = 8,2 Hz).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃): 15,1; 30,9; 59,2; 70,5; 70,7; 71,7; 72,1; 94,8; 118,0; 118,2; 124,1; 124,3; 126,4; 129,0; 129,7; 130,7; 133,6; 134,9; 135,6; 138,3; 139,8; 140,7; 141,5; 141,9; 152,2.

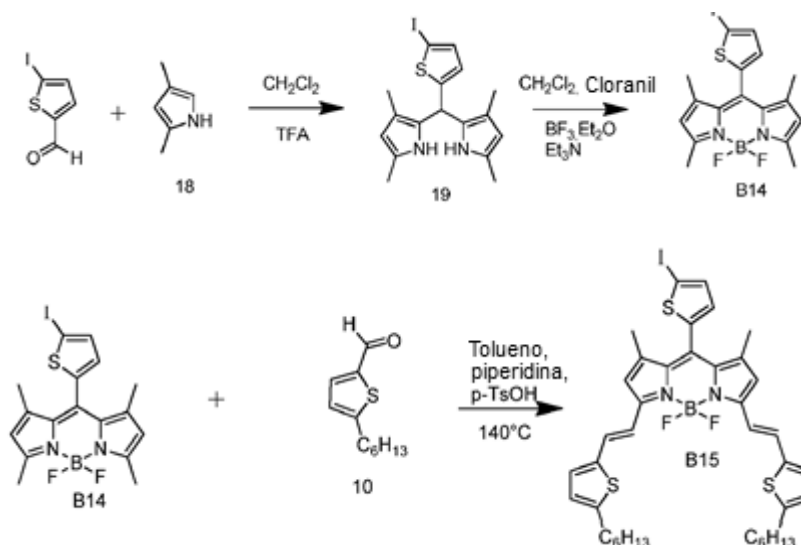
SM-ESI: 1094,1 ([M], 100).

Análisis elemental para C₅₁H₅₄BF₂IN₂O₆S₄:

	C	H	N
Calculado	55,94	4,97	2,56
Encontrado	55,78	4,62	2,40

Ejemplo 8: Síntesis del compuesto B15 (B15 no forma parte de la invención)

El compuesto B15 se ha sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



5

1) Primera etapa: Síntesis del compuesto 19

En un matraz Schlenk que contenía diclorometano destilado, se disolvieron 1,425 g (5,98 mmoles, 1 equiv.) de 2-yodo-5-carbaldehído tiofeno, 1,257 g (12,57 mmoles, 2,5 equiv.) de 2,4-dimetilpirrol (Compuesto 18) y una a dos gotas de ácido trifluoroacético (TFA). Se dejó la mezcla de reacción con agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. La fase orgánica se lavó con agua (3x50mL) después se secó sobre Na₂SO₄. Una mezcla éter de petróleo / CH₂Cl₂ (50/50; v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 2,138 g del compuesto 19 (5,20 mmoles, rendimiento: 87 %).

10

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 1,89 (s, 6H); 2,18 (s, 6H); 5,60 (s, 1H); 5,70 (s, 2H); 6,48 (d, 1H, ³J = 3,8 Hz); 7,09 (d, 1H, ³J = 3,8 Hz); 7,32 (s, 2H).

15

RMN ¹³C (50 MHz CDCl₃): 11,1; 13,2; 14,0; 14,8; 36,1; 72,0; 108,8; 115,5; 121,8; 125,2; 126,1; 126,9; 129,8; 137,0; 137,5; 153,0; 156,6.

2) Segunda etapa: Síntesis del compuesto B14

El compuesto B14 se ha sintetizado a partir de 1,881 g (4,58 mmoles, 1 equiv.) del compuesto 19 obtenido anteriormente en la etapa precedente que se aplicó rápidamente después de su purificación, y de 1,240 g (5,04 mmoles, 1,1 equiv.) de 2,3,5,6-tetraclorociclohexa-2,5-dieno-1,4-dione (Cloranil) en un volumen de 60 mL de diclorometano destilado. Una hora después, se añadieron 2,5 ml (27,59 mmoles, 6 equiv.) de trietilamina después 7,16 ml (36,64 mmoles, 8 equiv.) de trifluoruro de boro eterado. La fase orgánica se lavó con una disolución saturada de NaHCO₃ (2x50mL) y con agua (3x50mL) después se secó sobre Na₂SO₄. Una mezcla éter de petróleo / CH₂Cl₂ (40/60; v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 0,849 g del compuesto B14 (1,86 mmoles, rendimiento: 41 %).

20

25

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 1,67 (s, 6H); 2,55 (s, 6H); 6,01 (s, 2H); 6,69 (d, 1H, ³J = 3,8 Hz); 7,28 (d, 1H, ³J = 3,8 Hz).

RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃): 14,0; 14,8; 74,8; 121,8; 121,9; 129,8; 132,3; 132,4; 137,6; 141,1; 143,5; 156,7.

SM-ESI: 456,0 ([M], 100)

Análisis elemental para C₁₇H₁₆BF₂N₂S:

	C	H	N
Calculado	44,77	3,54	6,14
Encontrado	44,52	3,24	5,82

3) Tercera etapa: Síntesis del compuesto B15

5 El compuesto B15 se ha sintetizado según el procedimiento general n° 1 a partir de 188 mg (0,41 mmoles, 1 equiv.) del compuesto B14 obtenido anteriormente en la etapa precedente, 208 mg (1,06 mmoles, 2,6 equiv.) del compuesto 10 en un volumen de 20 ml de tolueno. Una mezcla éter de petróleo / CH₂Cl₂ / tolueno (70/5/25; v/v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 200 mg del compuesto B15 (0,246 mmoles, rendimiento: 60 %).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 0,90 (m, 6H); 1,38 (m, 12H); 1,71 (m, 10H); 2,83 (t, 4H, ³J = 7,4 Hz); 6,59 (s, 2H); 6,72 (m, 3H); 7,04 (m, 2H); 7,28 (m, 1H); 7,33-7,40 (m, 4H).

10 RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃): 14,0; 14,1; 22,6; 28,8; 30,7; 31,5; 31,6; 117,3; 118,1; 125,3; 127,4; 128,9; 129,9; 130,2; 134,2; 137,3; 140,1; 141,5; 141,6; 149,3; 152,3.

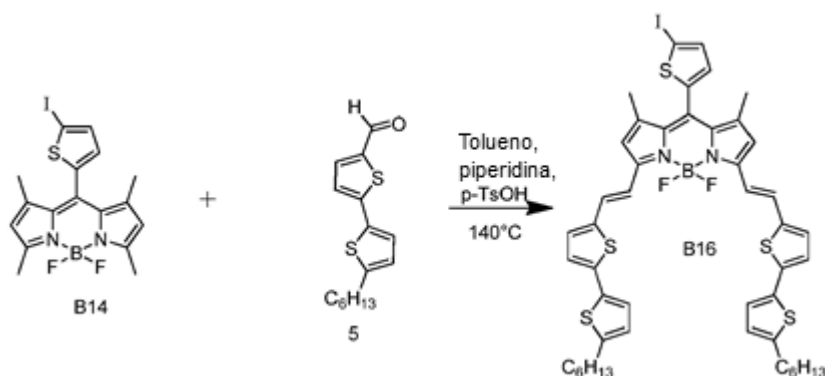
SM-ESI: 812,1 ([M], 100).

Análisis elemental para C₃₉H₄₄BF₂IN₂S₃:

	C	H	N
Calculado	57,64	5,46	3,45
Encontrado	57,45	5,11	3,09

15 Ejemplo 9: Síntesis del compuesto B16

El compuesto B16 se ha sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



20 El compuesto B16 se ha sintetizado según el procedimiento general n° 1 a partir de 198 mg (0,43 mmoles, 1 equiv.) del compuesto B14 obtenido anteriormente en la 2ª etapa del ejemplo 8) y de 302 mg (1,08 mmoles, 2,5 equiv.) del compuesto 5 en un volumen de 20 ml de tolueno. Una mezcla éter de petróleo / CH₂Cl₂ / tolueno (70/5/25; v/v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 135 mg del compuesto B16 (0,138 mmoles, rendimiento: 32 %).

RMN ¹H (300 MHz, C₆D₆): 0,86-0,91 (m, 6H); 1,21-1,28 (m, 12H); 1,49-1,55 (m, 10H); 2,52-2,58 (m, 4H); 5,92-5,94 (m, 1H); 6,18 (s, 2H); 6,48-6,50 (m, 2H); 6,73-6,81 (m, 5H); 6,85-6,87 (m, 2H); 7,08 (s, 2H); 8,14 (s, 1H); 8,19 (s, 1H).

25 RMN ¹³C (50 MHz, C₆D₆): 14,1; 14,3; 23,0; 29,1; 30,5; 31,8; 31,9; 75,0; 118,7; 118,9; 124,2; 125,0; 125,5; 129,7; 130,0; 130,6; 135,1; 135,2; 137,5; 140,6; 141,1; 141,3; 142,2; 146,3; 153,0.

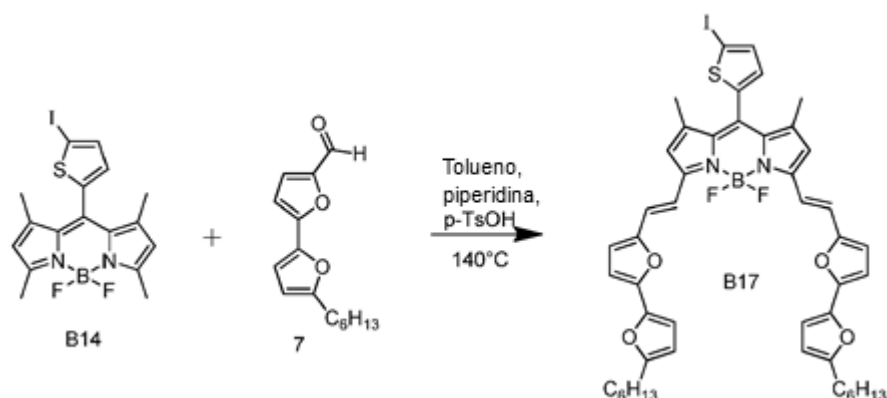
SM-ESI: 976,0 ([M], 100).

Análisis elemental para $C_{47}H_{48}BF_2IN_2S_5$:

	C	H	N
Calculado	57,78	4,95	2,87
Encontrado	57,41	4,70	2,52

Ejemplo 10: Síntesis del compuesto B17

El compuesto B17 se ha sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



5

El compuesto B17 se ha sintetizado según el procedimiento general n° 1 a partir de 201 mg (0,44 mmoles, 1 equiv.) del compuesto B14 obtenido anteriormente en la 2ª etapa del ejemplo 8 y de 240 mg (0,97 mmoles, 2,2 equiv.) del compuesto 7 en un volumen de 20 mL de tolueno. Una mezcla éter de petróleo / CH_2Cl_2 / tolueno (70/5/25; v/v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 145 mg del compuesto B17 (0,159 mmoles, rendimiento: 36 %).

10

RMN 1H (300 MHz, C_6D_6): 0,87-0,93 (m, 6H); 1,28-1,45 (m, 12H); 1,66-1,79 (m, 10H); 2,66-2,73 (m, 4H); 6,10(s, 2H); 6,59-6,62 (m, 4H); 6,67 (d, 2H, $^3J = 3,5$ Hz); 6,70-6,73 (m, 3H); 7,03 (d, 2H, $^3J = 16,0$ Hz); 7,28 (m, 1H); 7,59 (d, 2H, $^3J = 16,0$ Hz).

15

RMN ^{13}C (50 MHz, C_6D_6): 14,3; 22,8; 28,2; 28,4; 29,1; 31,8; 74,7; 107,4; 107,5; 108,3; 114,9; 117,0; 118,6; 123,0; 130,5; 137,5; 141,6; 144,7; 148,6; 152,3; 152,6; 157,6.

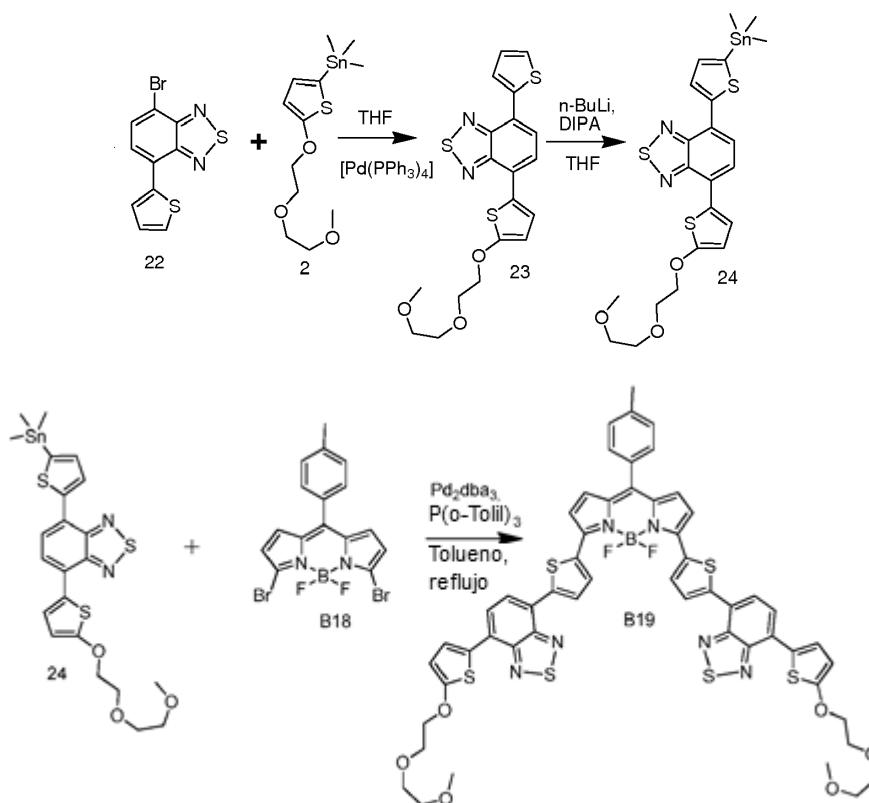
SM-ESI: 912,1 ([M], 100).

Análisis elemental para $C_{47}H_{48}BF_2IN_2O_4S$:

	C	H	N
Calculado	61,85	5,31	3,07
Encontrado	61,54	4,92	2,74

Ejemplo 11: Síntesis del compuesto B19

20 El compuesto B19 se ha sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



1) Primera etapa: Síntesis del compuesto 23:

5 En un matraz de 100 mL, se introdujeron 3,3 g de 2-trimetilestanil-5-PEGtiofeno (compuesto 2, 12,8 mmoles), 0,9 g de compuesto 22 (3,03 mmoles) y 25 mL de THF. La disolución se desgasificó mediante argón durante 20 minutos, después se añadieron 0,35 g de $[Pd(PPh_3)_4]$ (0,3 mmoles) y la disolución se calentó a reflujo durante 1 día. Después de enfriar, la fase orgánica se extrajo con acetato de etilo y el producto bruto se purificó en columna cromatográfica (eluyente 80/20 (v/v), ciclohexano/AcOEt) después por recristalización en acetona.

10 RMN 1H (Acetona d_6 , 300 MHz): 3,32 (s, 3H); 3,54 (t, $^3J = 5,2$ Hz, 2H); 3,68 (t, $^3J = 5,2$ Hz, 2H); 3,87 (t, $^3J = 4,6$ Hz, 2H); 4,34 (t, $^3J = 4,6$ Hz, 2H); 6,46 (d, $^3J = 4,2$ Hz, 1H); 7,25 (dd, $^3J = 5,1$ Hz, $^3J = 3,7$ Hz, 1H); 7,63 (dd, $^3J = 5,1$ Hz, $^4J = 1,0$ Hz, 1H); 7,84 (d, $^3J = 7,7$ Hz, 1H); 7,82 (d, $^3J = 4,2$ Hz, 1H); 7,99 (d, $^3J = 7,7$ Hz, 1H); 8,17 (dd, $^3J = 3,7$ Hz, $^4J = 1,0$ Hz, 1H).

RMN ^{13}C (Acetona d_6 , 75 MHz): 59,6; 70,7; 72,0; 73,4; 74,7; 105,5; 125,3; 126,1; 126,9; 127,5; 127,7; 128,0; 128,5; 128,8; 129,4; 140,8; 153,8; 154,0; 168,9.

15 SM-ESI: 418,0 ([M], 100).

Análisis elemental para $C_{19}H_{18}N_2O_3S_3$:

	C	H	N
Calculado	54,52	4,33	6,69
Encontrado	54,33	4,47	6,42

2) Segunda etapa: Síntesis del compuesto 24:

20 Se añadieron 2,5 M de $nBuLi$ en 0,426 mL de hexano gota a gota a 3 mL de una disolución de 0,164 mL de diisopropilamina (1,17 mmoles) en THF a -78 °C. La disolución se volvió a calentar a -40 °C durante 30 min después se enfrió a -78 °C. El compuesto 23 obtenido anteriormente en la etapa precedente (0,41g, 0,97 mmoles) se añadió entonces en disolución en 5 mL de THF a -78 °C. La disolución se volvió a calentar de nuevo a 0 °C durante 20 min después se añadió cloruro de trimetilestaño (1,0 M en THF, 1,17 mL) a la disolución a -78 °C. La disolución se agitó

entonces a temperatura ambiente durante 12 horas. La fase orgánica se extrajo con acetato de etilo y el producto bruto se ha utilizado sin purificación. La conversión en grupo estánico reactivo se estimó por RMN en un 35 %.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 0,44 (s, 9H); 3,41 (s, 3H), 3,61 (t, ³J = 4,92 Hz, 2H); 3,74 (t, ³J = 4,52 Hz, 2H); 3,89 (t, ³J = 4,86 Hz, 2H); 4,31 (t, ³J = 4,56 Hz, 2H); 6,33 (d, ³J = 4,24 Hz, 2H); 7,28 (d, ³J = 3,45 Hz 1H); 7,63 (d, ³J = 7,65 Hz, 1H); 7,81 (m, 2H); 8,14 (d, ³J = 3,45 Hz, 1H).

3) Tercera etapa: Síntesis del compuesto B19:

En un tubo Schlenk que contenía tolueno destilado, se añadieron 160 mg del compuesto 24 obtenido anteriormente en la etapa precedente (0,275 mmoles), 48 mg de compuesto B18 (0,11 mmoles), 7 mg de tri(o-tolil)fosfina P(o-Tolil)₃ (21 μmoles), después se desgasificó la disolución mediante argón durante 45 min. Se añadieron entonces 5 mg de [Pd₂(dba)₃] (5,5 μmoles), después el medio de reacción se calentó lentamente a 110 °C durante 3 horas. Después de enfriar, la fase orgánica se extrajo con diclorometano y el producto bruto se purificó en columna cromatográfica (eluyente 90/10 (v/v), CH₂Cl₂/AcOEt).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): 2,47 (s, 3H); 3,41 (s, 6H); 3,59-3,62 (m, 4H); 3,72-3,75 (m, 4H); 3,87-3,90 (m, 4H); 4,28-4,31 (m, 4H); 6,31 (d, 2H, ³J = 4,1 Hz); 6,80 (d, 2H, ³J = 4,4 Hz); 6,92 (s, 2H); 7,30 (d, 2H, ³J = 7,8 Hz); 7,41 (d, 2H, ³J = 7,8 Hz); 7,56-7,61 (m, 2H); 7,80-7,83 (m, 4H); 8,10 (s ancho, 2H); 8,37 (s ancho, 2H).

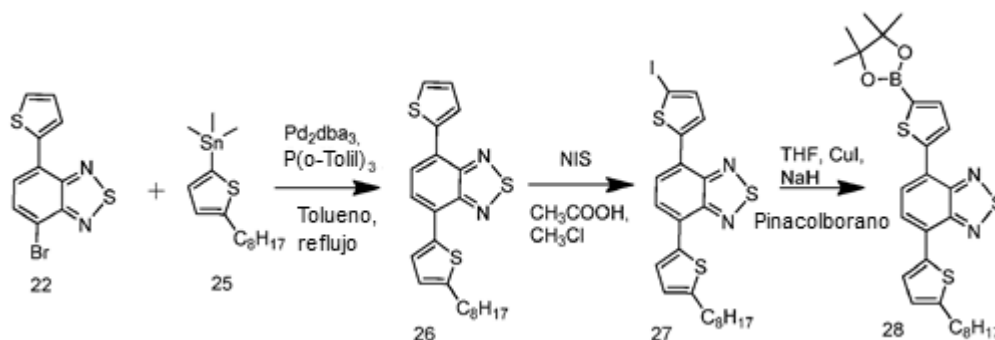
SM-ESI: 1114,1 ([M], 100)

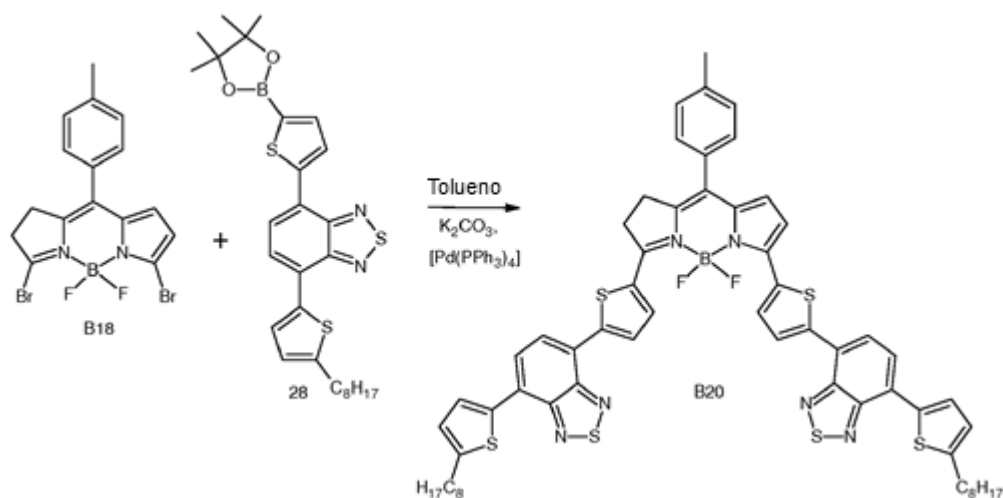
Análisis elemental para C₅₄H₄₅BF₂N₆O₆S₆:

	C	H	N
Calculado	58,16	4,07	7,54
Encontrado	57,94	3,82	7,38

Ejemplo 12: Síntesis del compuesto B20

El compuesto B20 se ha sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:





1) Primera etapa: Síntesis del compuesto 26

En un matraz de 50 mL, se añadieron 0,54 g de 2-trimetilestanil-5-octiltiofeno (compuesto 25, 1,5 mmoles), 0,37 g de compuesto 22 (1,23 mmoles), 0,036 g de P(o-tolil)₃ (0,12 mmoles) y 8 mL de tolueno. La disolución se desgasificó mediante argón durante 20 minutos, después se añadieron 0,027 g de [Pd₂(dba)₃] (0,03 mmoles) y la disolución se calentó a reflujo durante 1 día. Después de enfriar, la fase orgánica se extrajo con acetato de etilo y el producto bruto se purificó en columna cromatográfica flash (eluyente 80/20 (v/v), éter de petróleo/tolueno).

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 0,89 (t, ³J = 5,2 Hz, 3H); 1,30 (m, 10H); 1,74 (t, ³J = 7,6 Hz, 2H); 2,90 (t, ³J = 7,6 Hz, 2H); 6,89 (d, ³J = 3,7 Hz, 1H); 7,21 (dd, ³J = 5,0 Hz, ³J = 3,7 Hz, 1H); 7,45 (d, ³J = 5,0 Hz, 1H); 7,80 (d, ³J = 7,6 Hz, 1H); 7,86 (d, ³J = 7,6 Hz, 1H); 7,95 (d, ³J = 3,6 Hz, 1H); 8,10 (dd, ³J = 3,6 Hz, ⁴J = 0,6 Hz, 1H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 14,1; 22,7; 29,2; 29,2; 29,3; 30,3; 31,6; 31,8; 125,1; 125,2; 125,4; 125,9; 126,4; 126,6; 127,3; 127,6; 127,9; 136,7; 139,5; 148,1; 152,6; 152,7.

SM-ESI: 411,7 ([M], 100).

Análisis elemental para C₂₂H₂₄N₂S₃:

	C	H	N
Calculado	64,04	5,86	6,79
Encontrado	63,86	5,71	6,52

2) Segunda etapa: Síntesis del compuesto 27

El compuesto 26 (0,2 g, 0,48 mmoles) obtenido anteriormente en la etapa precedente se puso en disolución en una mezcla cloroformo/ácido acético (15 mL/10 mL) en oscuridad. Se añadió N-yodosuccinimida (NIS) (0,130 g, 1,2 equiv.) por partes a la disolución que se agitó entonces durante 2 horas a temperatura ambiente. La fase orgánica se lavó entonces con agua y el producto se purificó en columna (eluyente 90/10 (v/v), ciclohexano/tolueno).

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz): 0,89 (t, ³J = 6,1 Hz, 3H); 1,31 (m, 10H); 1,76 (t, ³J = 7,0 Hz, 2H); 2,89 (t, ³J = 7,5 Hz, 2H); 6,88 (d, ³J = 3,7 Hz, 1H); 7,34 (d, ³J = 3,9 Hz, 1H); 7,68 (d, ³J = 3,9 Hz, 1H); 7,77 (s, 2H); 7,95 (d, ³J = 3,7 Hz, 1H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): 14,1; 22,7; 29,1; 29,2; 29,3; 30,3; 31,6; 31,9; 124,2; 124,8; 125,3; 125,5; 126,8; 127,8; 128,0; 136,5; 137,66; 145,3; 148,3; 152,4.

SM-ESI: 537,7 ([M], 100).

Análisis elemental para C₂₂H₂₃IN₂S₃:

ES 2 711 885 T3

	C	H	N
Calculado	49,07	4,30	5,20
Encontrado	48,84	4,19	5,04

3) Tercera etapa: Síntesis del compuesto 28

A una disolución de 0,457 mmoles del compuesto 27 obtenido anteriormente en la etapa precedente en 15 ml de tetrahidrofurano destilado en frío, se añadieron hidruro de sodio (0,685 mmoles), yoduro de cobre (0,046 mmoles) y 4,4,5,5-tetrametil-[1,3,2]dioxaborolano (pinacolborano) (0,133 ml). Se mantuvo una agitación a temperatura ambiente durante 1 hora. El compuesto 28 deseado se obtuvo bajo la forma de un aceite naranja después de una purificación por cromatografía en gel de sílice utilizando una mezcla de disolventes (éter de petróleo/diclorometano 8/2 (v/v) después 0/10 (v/v) después diclorometano/acetato de etilo 8/2 (v/v)). (Rendimiento de síntesis: 61 %).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): 0,88 (t, 3H, ³J = 6,6 Hz); 1,32 (m, 10H); 1,38 (s, 12H); 1,75 (m, 2H); 2,88 (t, 2H, ³J = 7,5 Hz); 6,88 (d, 1H, ³J = 3,8 Hz); 7,71 (d, 1H, ³J = 3,8 Hz); 7,85 (ABsyst, 2H, ³J = 7,7 Hz); 7,95 (d, 1H, ³J = 3,8 Hz); 8,17 (d, 1H, ³J = 3,8 Hz).

RMN ¹³C (50 MHz, (CDCl₃): 14,2; 22,7; 24,9; 29,2; 29,3; 29,4; 30,4; 31,7; 32,0; 84,3; 125,1; 125,3; 125,4; 126,6; 127,0; 127,9; 128,5; 136,8; 138,0; 146,2; 148,4.

ES-MS: 537,8 (100)

Análisis elemental para C₂₈H₃₅BN₂O₂S₃:

	C	H	N
Calculado	62,44	6,55	5,20
Encontrado	62,65	6,84	5,31

4) Cuarta etapa: Síntesis del compuesto B20

El compuesto B20 se ha sintetizado según el procedimiento general n° 3 a partir de 285 mg (0,54 mmoles) del compuesto 28 obtenido anteriormente en la etapa precedente, 98 mg (0,22 mmoles) de compuesto B18, 123 mg (0,89 mmoles) de K₂CO₃ y 25 mg (22 μmoles) de [Pd(PPh₃)₄]. Una mezcla CH₂Cl₂/éter de petróleo (40/60, v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 130 mg del compuesto B20 (rendimiento: 53 %).

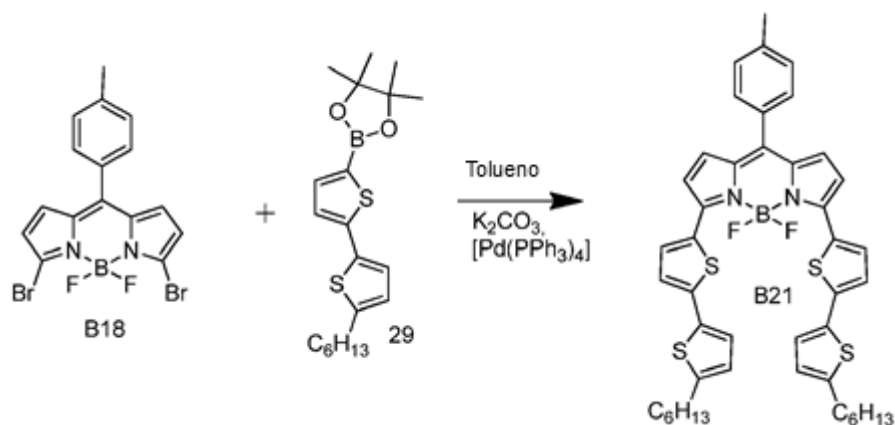
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 0,88-0,90 (m, 6H); 1,30-1,39 (m, 20H); 1,70-1,77 (m, 4H); 2,47 (s, 3H); 2,87 (s ancho, 4H); 6,80 (d, 2H, ³J = 4,3 Hz); 6,85 (d, 2H, ³J = 3,4 Hz); 6,90-6,92 (m, 2H); 7,30 (d, 2H, ³J = 7,8 Hz); 7,41 (d, 2H, ³J = 7,8 Hz); 7,71 (d, 2H, ³J = 7,5 Hz); 7,84-7,91 (m, 4H); 8,12-8,13 (m, 2H); 8,39 (s ancho, 2H).

Análisis elemental para C₆₀H₅₇BF₂N₆S₆:

	C	H	N
Calculado	64,23	4,72	8,03
Encontrado	64,02	4,52	7,69

Ejemplo 13: Síntesis del compuesto B21

El compuesto B21 se ha sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



5 El compuesto B21 se ha sintetizado según el procedimiento general n° 3 a partir de 257 mg (0,683 mmoles) de compuesto 29, 100 mg (0,228 mmoles) de compuesto B18, 157 mg (1,14 mmoles) de K_2CO_3 y 25 mg (22 μ moles) de $[Pd(PPh_3)_4]$. Una mezcla éter de petróleo/tolueno (70/30, v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 130 mg del compuesto B21 (rendimiento 53 %).

1H RMN (300 MHz, C_6D_6), δ (ppm): 0,88 (t, 6H, $^3J = 7,0$ Hz); 1,25-1,18 (m, 12H); 1,55-1,46 (m, 4H); 2,11 (s, 3H); 2,53 (t, 4H, $^3J = 7,5$ Hz); 6,47 (d, 2H, $^3J = 3,6$ Hz); 6,55 (d, 2H, $^3J = 4,2$ Hz); 6,63 (d, 2H, $^3J = 4,2$ Hz); 6,96 (d, 2H, $^3J = 3,6$ Hz); 7,03 (d, 2H, $^3J = 4,2$ Hz); 7,95 (AB sys, 4H, $J_{AB} = 8,0$ Hz, $\nu_0\delta = 41,7$ Hz); 8,63 (d, 2H, $^3J = 4,2$ Hz).

10 RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$): 14,1; 21,0; 22,7; 28,8; 30,2; 31,5; 31,6; 120,5; 124,6; 125,3; 125,4; 127,6; 127,7; 127,8; 128,8; 129,5; 130,6; 132,0; 132,9; 134,7; 137,4; 139,5; 139,7; 141,7; 146,5; 149,6.

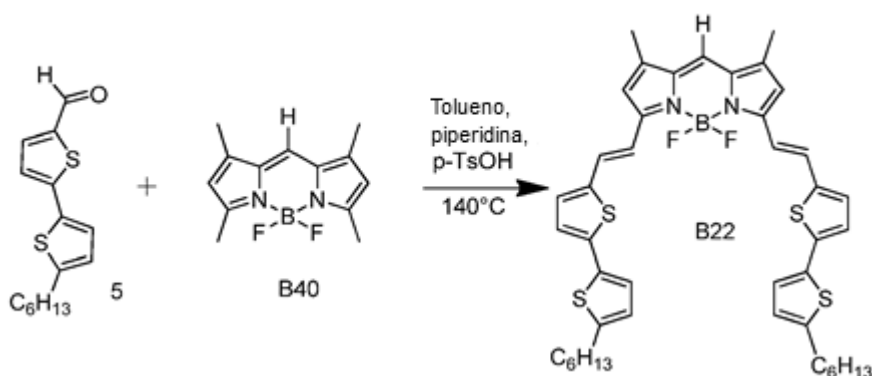
ES-MS: 778,3 (100).

Análisis elemental para $C_{44}H_{45}BF_2N_2S_4$:

	C	H	N
Calculado	67,85	5,82	3,60
Encontrado	67,64	5,59	3,44

Ejemplo 14: Síntesis del compuesto B22

15 El compuesto B22 se ha sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



20 El compuesto B22 se ha sintetizado según el procedimiento general n° 1 a partir de 40 mg (0,16 mmoles, 1 equiv.) de compuesto B40, 100 mg (0,35 mmoles, 2,2 equiv.) de compuesto 5 en un volumen de 10 ml de tolueno. Una mezcla éter de petróleo / CH_2Cl_2 / tolueno (50/10/40, v/v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 90 mg del compuesto B22 (0,117 mmoles, rendimiento 73 %).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 0,88 (t, 6H, $^3\text{J} = 6,7$ Hz); 1,27-1,40 (m, 12H); 1,63-1,73 (m, 4H); 2,29 (s, 6H); 2,80 (t, 4H, $^3\text{J} = 7,5$ Hz); 6,68 (s, 2H); 6,72 (d, 2H, $^3\text{J} = 3,3$ Hz); 6,99 (s, 1H); 7,05 (d, 2H, $^3\text{J} = 3,6$ Hz); 7,12 (d, 4H, $^3\text{J} = 3,3$ Hz); 7,25 (d, 2H, $^3\text{J} = 15,8$ Hz); 7,35 (d, 2H, $^3\text{J} = 15,8$ Hz).

5 RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): 11,4; 14,1; 28,8; 30,3; 31,6; 115,6; 115,9; 118,1; 123,7; 124,2; 125,1; 128,7; 129,6; 134,7; 139,5; 140,6; 146,4.

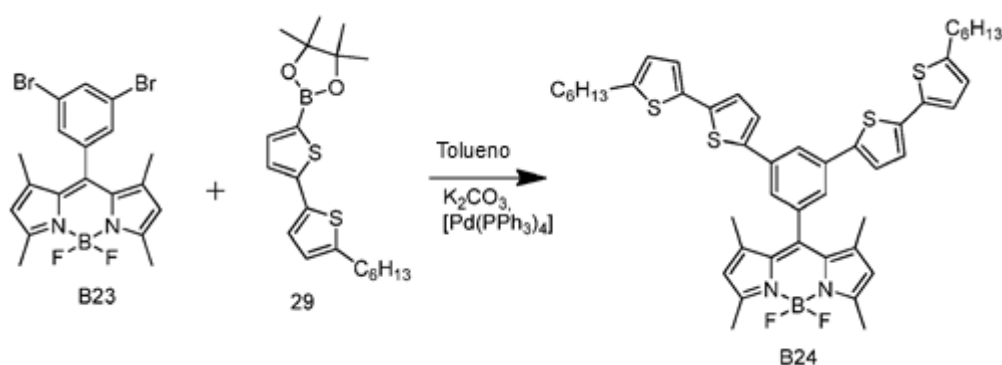
SM-ESI: 768,1 ([M], 100):

Análisis elemental para $\text{C}_{43}\text{H}_{47}\text{BF}_2\text{N}_2\text{S}_4$:

	C	H	N
Calculado	67,17	6,16	3,64
Encontrado	66,89	5,83	3,40

Ejemplo 15: Síntesis del compuesto B24 (B24 no forma parte de la invención)

10 El compuesto B24 se ha sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



15 El compuesto B24 se ha sintetizado según el procedimiento general n° 3 a partir de 200 mg (0,415 mmoles, 1 eq) de compuesto B23, 350 mg (0,91 mmoles, 2,2 eq) del compuesto 29, 0,83 mL de una disolución 2M de K_2CO_3 y 5 mg de $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (10 % molar) en un volumen de 10 mL de tolueno. Una mezcla éter de petróleo / CH_2Cl_2 / (80/20, v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 222 mg del compuesto B24 (0,270 mmoles, rendimiento: 65 %).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): 0,92 (t, 6H, $^3\text{J} = 6,3$ Hz); 1,35-1,48 (m, 12H); 1,58-1,74 (m, 10H); 2,61 (s, 6H); 2,81 (t, 4H, $^3\text{J} = 7,3$ Hz); 6,03 (s, 2H); 6,70 (d, 2H, $^3\text{J} = 3,4$ Hz); 7,02-7,09 (m, 4H); 7,29 (d, 2H, $^3\text{J} = 3,9$ Hz); 7,41 (s, 2H); 7,88 (s, 1H).

20 RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): 14,2; 14,7; 15,1; 22,7; 28,8; 30,2; 31,6; 121,5; 122,4; 123,5; 123,8; 124,0; 124,7; 125,0; 131,3; 134,4; 135,9; 136,4; 138,5; 140,4; 140,5; 143,1; 146,1; 155,9.

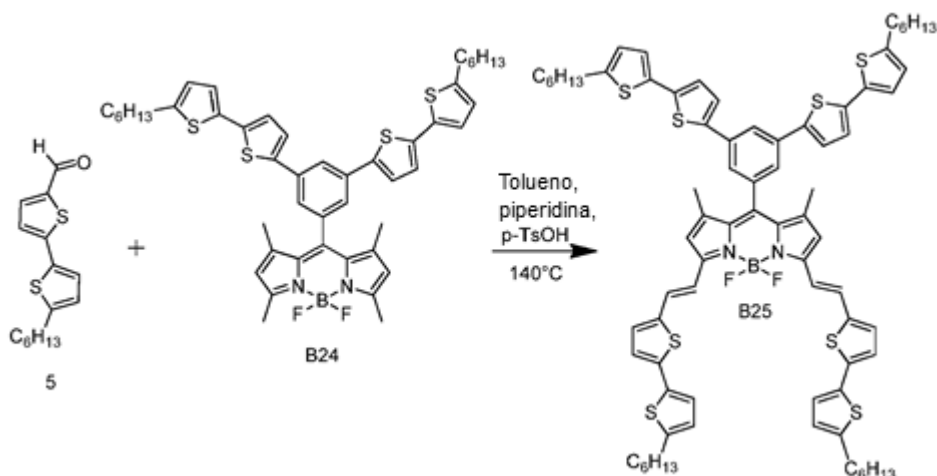
SM-ESI: 820,2 ([M], 100)

Análisis elemental para $\text{C}_{47}\text{H}_{51}\text{BF}_2\text{N}_2\text{S}_4$:

	C	H	N
Calculado	68,76	6,26	3,41
Encontrado	68,54	6,04	3,27

25 Ejemplo 16: Síntesis del compuesto B25

El compuesto B25 se ha sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



5 El compuesto B25 se ha sintetizado según el procedimiento general n° 1 a partir de 210 mg (0,25 mmoles, 1 equiv.) del compuesto B24 obtenido anteriormente en el ejemplo 15, 160 mg (0,56 mmoles, 2,2 equiv.) de compuesto 5 en un volumen de 20 ml de tolueno. Una mezcla éter de petróleo / tolueno (70/30, v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 232 mg del compuesto B25 (0,173 mmoles, rendimiento: 68 %).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): 0,87-0,93 (m, 12H); 1,25-1,35 (m, 24H); 1,55-1,69 (m, 14H); 2,80 (m, 8H); 6,62 (s, 2H); 6,69-6,73 (m, 4H); 7,02-7,14 (m, 10H); 7,27-7,35 (superposición con el disolvente m, 4H); 7,45-7,52 (m, 4H); 7,86-7,88 (m, 1H).

10 RMN ¹³C (CDCl₃, 50 MHz): 14,2; 15,4; 22,7; 28,9; 30,4; 31,7; 118,1; 118,3; 122,5; 123,9; 124,1; 124,3; 124,8; 125,3; 129,0; 129,8; 133,7; 134,9; 135,9; 136,2; 136,8; 138,6; 140,1; 140,7; 140,8; 141,7; 146,2; 146,6; 152,3.

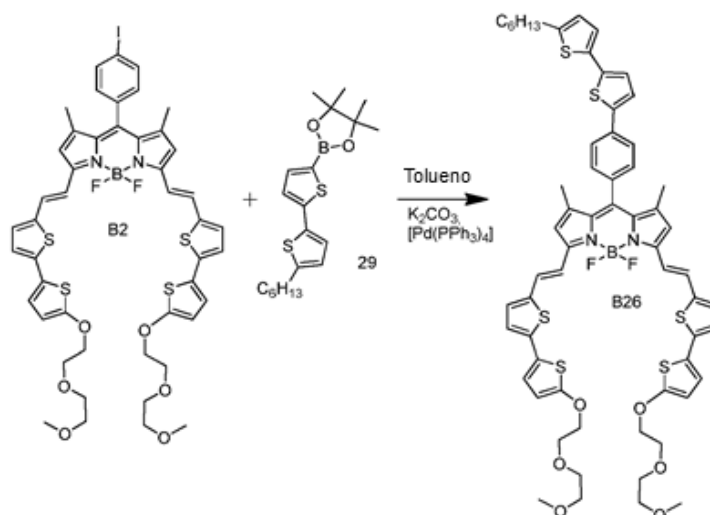
SM-ESI: 1340,3 ([M], 100)

Análisis elemental para C₇₇H₈₃BF₂N₂S₈:

	C	H	N
Calculado	68,92	6,23	2,09
Encontrado	69,27	6,54	2,38

Ejemplo 17: Síntesis del compuesto B26

15 El compuesto B26 se ha sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



5 El compuesto B26 se ha sintetizado según el procedimiento general n° 3 a partir de 102 mg (98,2 μ moles, 1 equiv.) del compuesto B2 obtenido anteriormente en el ejemplo 1,45 mg (0,118 mmoles, 1,2 equiv.) del compuesto 29, 242 μ L de una disolución 2M de K_2CO_3 y 5 mg de $[Pd(PPh_3)_4]$ (10 % molar) en un volumen de 5 mL de tolueno. Una mezcla éter de petróleo / acetato de etilo (70/30, v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 68 mg del compuesto B26 (58,9 μ moles, rendimiento 60 %).

RMN 1H (200 MHz, $CDCl_3$): 0,85-0,91 (m, 3H); 1,34-1,51 (m, 10H); 1,66-1,69 (m, 2H); 2,80 (t, 2H, $^3J = 7,5$ Hz); 3,40 (s, 6H); 3,56-3,60 (m, 4H); 3,69-3,73 (m, 4H); 3,83-3,87 (m, 4H); 4,21-4,25 (m, 4H); 6,19 (d, 2H, $^3J = 3,7$ Hz); 6,58 (s, 2H); 6,70 (d, 1H, $^3J = 3,7$ Hz); 6,90-6,94 (m, 5H); 7,02-7,09 (m, 4H); 7,24-7,48 (m, 8H); 7,70 (d, 2H, $^3J = 8,1$ Hz).

10 RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$): 14,2; 15,1; 22,7; 28,9; 30,3; 31,7; 59,2; 69,4; 70,9; 72,1; 73,2; 106,4; 117,9; 118,1; 122,4; 123,1; 123,7; 124,1; 124,2; 124,4; 125,1; 125,8; 128,7; 129,4; 129,7; 133,7; 133,9; 134,2; 134,6; 136,8; 138,1; 140,1; 141,3; 141,6; 145,9; 152,1; 165,1.

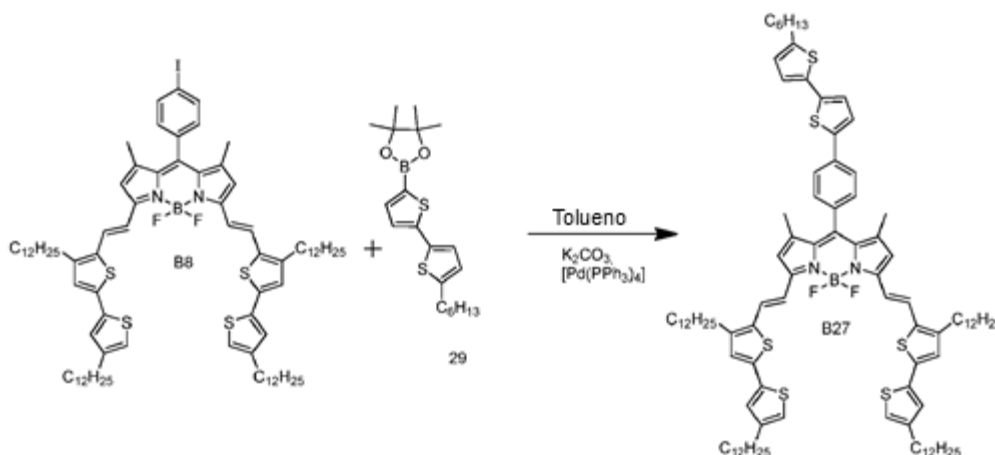
SM-ESI: 1160,2 ([M], 100).

Análisis elemental para $C_{61}H_{63}BF_2N_2O_6S_6$:

	C	H	N
Calculado	63,09	5,47	2,41
Encontrado	63,22	5,54	2,74

15 Ejemplo 18: Síntesis del compuesto B27

El compuesto B27 se ha sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



20 El compuesto B27 se ha sintetizado según el procedimiento general n° 3 a partir de 55 mg (37,5 μ moles, 1 equiv.) del compuesto B8 obtenido anteriormente en el ejemplo 5, 17 mg (45,1 μ moles, 1,2 equiv.) del compuesto 29, 90 μ L de una disolución 2M de K_2CO_3 y 5 mg de $[Pd(PPh_3)_4]$ (10 % molar) en un volumen de 5 mL de tolueno. Una mezcla éter de petróleo / CH_2Cl_2 / tolueno (75/5/20, v/v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 35 mg del compuesto B27 (21,9 μ moles, rendimiento 58 %).

25 RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$): 0,85-0,94 (m, 15H); 1,26-1,35 (m, 84H); 1,63-1,70 (m, 12H); 2,58-2,69 (m, 6H); 2,82 (t, 2H, $^3J = 7,5$ Hz); 6,61 (s, 2H); 6,72 (d, 1H, $^3J = 3,4$ Hz); 6,83 (s, 2H); 6,97 (s, 2H); 7,05 (d, 1H, $^3J = 3,4$ Hz); 7,11-7,15 (m, 3H); 7,32-7,35 (superposición con el disolvente m, 4H); 7,41 (br, 3H); 7,74 (d, 2H, $^3J = 8,2$ Hz).

RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$): 14,2; 15,1; 22,7; 22,8; 28,8; 29,5; 29,6; 29,7; 29,8; 30,3; 30,5; 30,7; 31,1; 31,8; 32,1; 117,6; 118,1; 119,8; 123,7; 124,1; 124,4; 125,1; 125,8; 125,9; 126,2; 127,1; 129,5; 134,5; 134,6; 134,8; 135,5; 137,1; 138,1; 141,3; 141,4; 144,4; 145,2; 146,1; 152,4.

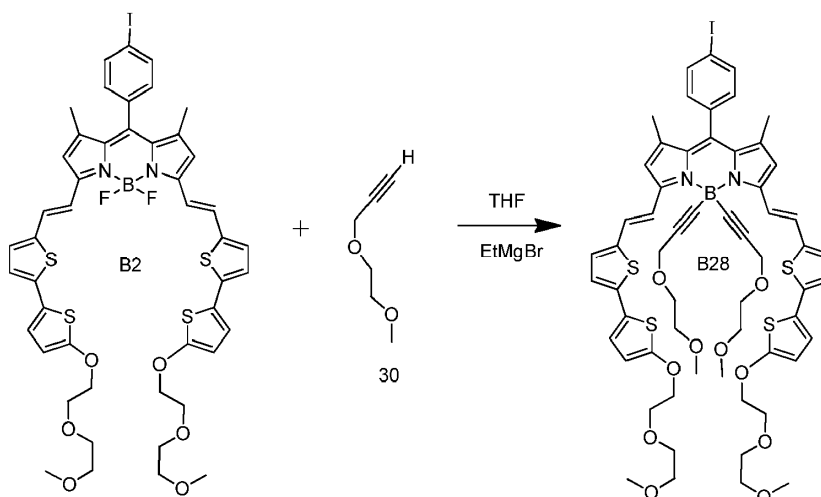
SM-ESI: 1596,8 ([M], 100)

30 Análisis elemental para $C_{99}H_{139}BF_2N_2S_6$:

	C	H	N
Calculado	74,39	8,77	1,75
Encontrado	74,64	9,05	1,96

Ejemplo 19: Síntesis del compuesto B28

El compuesto B28 se ha sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



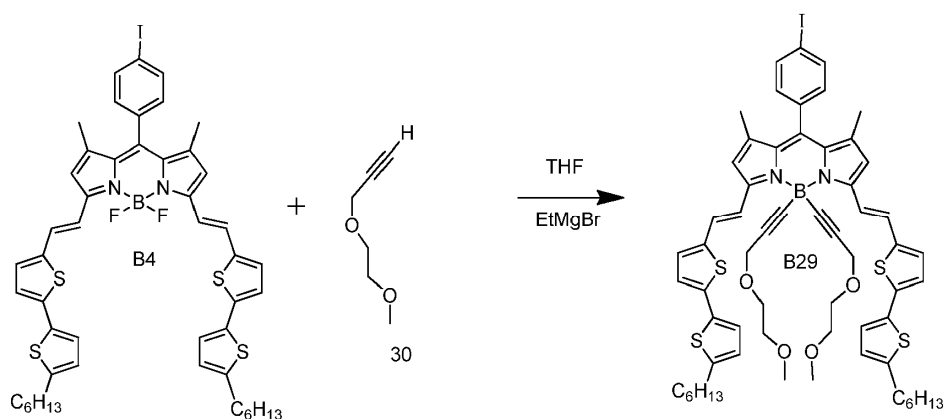
- 5 El compuesto B28 se ha sintetizado según el procedimiento general n° 2 a partir de 230 mg (0,221 mmoles, 1 equiv.) del compuesto B2 preparado anteriormente en el ejemplo 1, 88 mg (90 μ L, 0,774 mmoles, 3,5 eq) de compuesto 30 y 0,664 ml de una disolución de bromuro de etilmagnesio (0,664 mmoles, 3 equiv.) en un volumen de 10 ml de THF. Una mezcla éter de petróleo / acetato de etilo (60/40, v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 244 mg del compuesto B28 (0,2 mmoles, Rendimiento: 90 %).
- 10 RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): 1,43 (s, 6H); 3,21 (s, 6H); 3,32-3,36 (m, 4H); 3,40 (s, 6H); 3,57-3,74 (m, 12H); 3,84-3,89 (m, 4H); 4,23-4,27 (m, 8H); 6,21 (d, 2H, $^3\text{J} = 3,6$ Hz); 6,59 (s, 2H); 6,93-6,95 (m, 4H); 7,06-7,10 (m, 4H); 7,20 (d, 2H, $^3\text{J} = 15,9$ Hz); 7,83 (d, 2H, $^3\text{J} = 8,5$ Hz); 7,95 (d, 2H, $^3\text{J} = 15,9$ Hz).
- RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): 15,2; 58,8; 59,2; 59,4; 68,3; 69,4; 70,9; 71,8; 72,0; 73,2; 91,9; 94,6; 106,4; 118,5; 119,8; 122,4; 123,2; 124,1; 127,1; 129,2; 130,8; 131,9; 135,3; 136,1; 138,2; 139,7; 139,9; 140,8; 151,4; 165,0.
- 15 SM-ESI: 1226,1 ([M], 100)

Análisis elemental para $\text{C}_{59}\text{H}_{64}\text{BIN}_2\text{O}_{10}\text{S}_4$:

	C	H	N
Calculado	57,75	5,26	2,28
Encontrado	57,54	4,92	1,98

Ejemplo 20: Síntesis del compuesto B29

El compuesto B29 se ha sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



El compuesto B29 se ha sintetizado según el procedimiento general n° 2 a partir de 120 mg (0,123 mmoles, 1 equiv.) del compuesto B4 tal como se ha preparado anteriormente en el ejemplo 2, 56 mg (60 μ L, 0,49 mmoles, 4 equiv.) de compuesto 30 y 0,430 ml de una disolución de bromuro de etilmagnesio (EtMgBr) (0,430 mmoles, 3,5 equiv.) en un volumen de 10 ml de THF. Una mezcla CH_2Cl_2 / éter de petróleo (70/30, v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 134 mg del compuesto B29 (0,115 mmoles, Rendimiento 94 %).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 0,91 (t, 6H, 6,9 Hz); 1,27-1,45 (m, 18H); 1,66-1,76 (m, 4H); 2,82 (t, 4H, 7,5 Hz); 3,22 (s, 6H); 3,34-3,37 (m, 4H); 3,68-3,71 (m, 4H); 4,25 (s, 4H); 6,60 (s, 2H); 6,73 (d, 2H, $^3\text{J} = 3,5$ Hz); 7,05-7,26 (m, 10H); 7,84 (d, 2H, $^3\text{J} = 8,2$ Hz); 7,99 (d, 2H, 15,9 Hz).

10 RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): 14,2; 15,2; 22,7; 28,9; 30,4; 31,7; 58,9; 59,5; 68,3; 71,8; 94,7; 118,6; 120,0; 124,1; 124,4; 125,2; 127,1; 129,2; 130,8; 131,9; 134,7; 135,3; 138,2; 139,5; 140,0; 141,3; 146,5; 151,5.

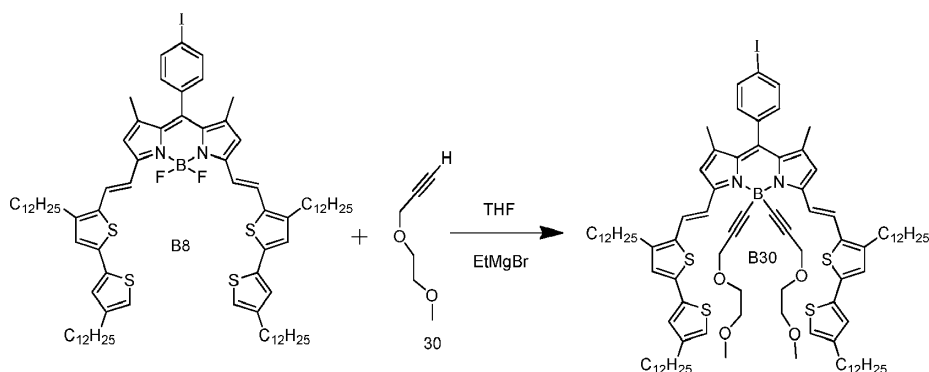
SM-ESI: 1158,2 ([M], 100)

Análisis elemental para $\text{C}_{61}\text{H}_{68}\text{BIN}_2\text{O}_4\text{S}_4$:

	C	H	N
Calculado	63,20	5,91	2,42
Encontrado	63,04	5,77	2,09

15 Ejemplo 21: Síntesis del compuesto B30

El compuesto B30 se ha sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



El compuesto B30 se ha sintetizado según el procedimiento general n° 2 a partir de 190 mg (0,129 mmoles, 1 equiv.) del compuesto B8 tal como se ha preparado anteriormente en el ejemplo 5, 52 mg (54 μ L, 0,45 mmoles, 3,5 equiv.) del compuesto 30 y 0,387 ml de una disolución de bromuro de etilmagnesio (0,387 mmoles, 3 equiv.) en un volumen de 10 ml de THF. Una mezcla éter de petróleo / acetato de etilo (90/10, v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 200 mg del compuesto B30 (0,120 mmoles, Rendimiento: 93 %).

20

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 0,89 (m, 12H); 1,27-1,34 (m, 72H); 1,48 (s, 6H); 1,66 (br, 8H); 2,59-2,71 (m, 8H); 3,20 (s, 6H); 3,35-3,38 (m, 4H); 3,70-3,74 (m, 4H); 4,27 (s, 4H); 6,64 (s, 2H); 6,84 (s, 2H); 6,98 (s, 2H); 7,11-7,14 (m, 4H); 7,32 (d, 2H, $^3\text{J} = 15,8\text{Hz}$); 7,86 (d, 2H, $^3\text{J} = 8,20\text{Hz}$); 7,93 (d, 2H, $^3\text{J} = 15,8\text{Hz}$).

5 RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): 14,1; 15,1; 22,7; 28,7; 29,3; 29,5; 29,6; 29,7; 30,4; 30,5; 31; 31,9; 58,7; 59,4; 68,2; 71,7; 91,8; 94,5; 118,4; 119,1; 119,6; 125,2; 125,8; 126,3; 130,8; 135,3; 135,8; 136,9; 137,7; 138,1; 139,6; 144,4; 144,7; 151,7.

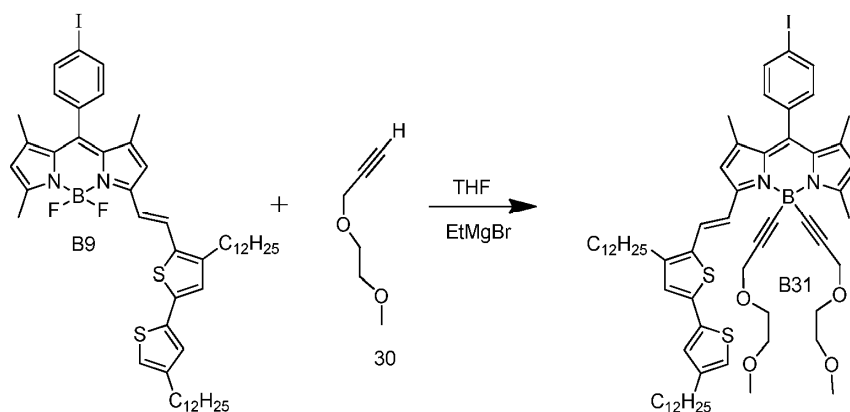
SM-ESI: 1662,1 ([M], 100).

Análisis elemental para $\text{C}_{97}\text{H}_{140}\text{BIN}_2\text{O}_4\text{S}_4$:

	C	H	N
Calculado	70,01	8,48	1,68
Encontrado	69,72	8,34	1,45

10 Ejemplo 22: Síntesis del compuesto B31

El compuesto B31 se ha sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



15 El compuesto B31 se ha sintetizado según el procedimiento general n° 2 a partir de 130 mg (0,135 mmoles, 1 equiv.) del compuesto B9 tal como se ha preparado anteriormente en el ejemplo 5, 54 mg (57 μL , 0,47 mmoles, 3,5 equiv.) de compuesto 30 y 0,4 ml de una disolución de bromuro de etilmagnesio (0,4 mmoles, 3 equiv.) en un volumen de 10 ml de THF. Una mezcla éter de petróleo / acetato de etilo (90/10, v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 140 mg del compuesto B31 (0,121 mmoles, Rendimiento 90 %).

20 RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 0,86-0,90 (m, 6H); 1,27-1,34 (m, 36H); 1,43 (s, 3H); 1,46 (s, 3H); 1,61-1,67 (m, 4H); 2,57-2,77 (m, 4H); 2,77 (s, 3H); 3,26 (s, 6H); 3,39-3,43 (m, 4H); 3,60-3,71 (m, 4H); 4,24 (s, 4H); 6,05 (s, 1H); 6,60 (s, 1H); 6,83 (s, 1H); 6,95 (s, 1H); 7,07-7,12 (m, 3H); 7,25 (d, 1H, $^3\text{J} = 15,8\text{Hz}$); 7,85 (d, 2H, $^3\text{J} = 8,20\text{Hz}$); 7,92 (d, 1H, $^3\text{J} = 15,8\text{Hz}$).

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): 14,2; 15,0; 15,2; 16,4; 22,8; 28,7; 29,4; 29,5; 29,6; 29,7; 29,8; 30,5; 30,6; 31,1; 32,1; 58,9; 59,6; 68,5; 71,8; 91,5; 94,6; 118,1; 119,3; 119,8; 121,9; 124,9; 125,7; 126,2; 130,2; 130,6; 130,9; 135,3; 135,8; 136,9; 137,6; 138,2; 138,3; 140,2; 140,7; 144,5; 151,7; 155,7.

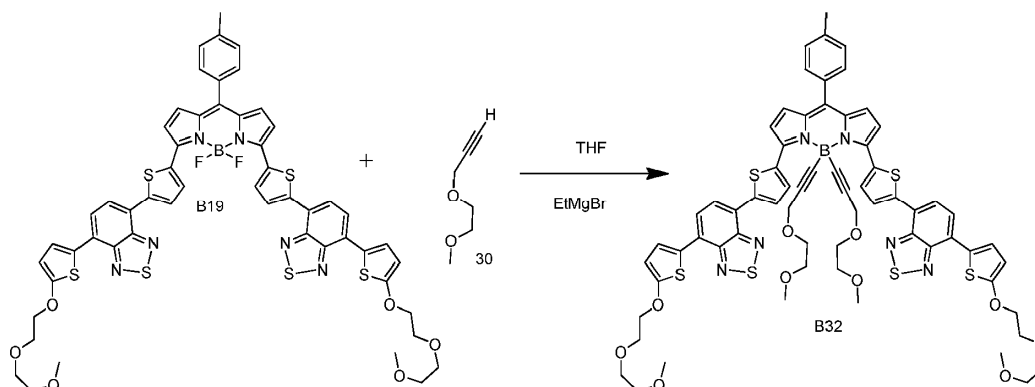
25 SM-ESI: 1150,2 ([M], 100).

Análisis elemental para $\text{C}_{64}\text{H}_{88}\text{BIN}_2\text{O}_4\text{S}_2$:

	C	H	N
Calculado	66,77	7,70	2,43
Encontrado	66,42	7,38	2,09

Ejemplo 23: Síntesis del compuesto B32

El compuesto B32 se ha sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



El compuesto B32 se ha sintetizado según el procedimiento general n° 2 a partir de 60 mg (53,8 μ moles, 1 equiv.) del compuesto B19 tal como se ha preparado anteriormente en el ejemplo 11, 25 mg (25 μ L, 0,215 mmoles, 4 equiv.) de compuesto 30 y 0,190 ml de una disolución de bromuro de etilmagnesio (0,190 mmoles, 3,5 equiv.) en un volumen de 5 ml de THF. Una mezcla éter de petróleo / acetato de etilo (70/30, v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 56 mg del compuesto B32 (43 μ moles, Rendimiento: 80 %).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): 2,49 (s, 3H); 3,11 (s, 6H); 3,23-3,26 (m, 4H); 3,34-3,40 (m, 4H); 3,42 (s, 6H); 3,59-3,61 (m, 4H); 3,73-3,76 (m, 4H); 3,89-3,92 (m, 4H); 4,05 (s, 4H); 4,31-4,34 (m, 4H); 6,37 (d, 2H, $^3\text{J} = 4,02$ Hz); 6,84 (d, 2H, $^3\text{J} = 4,35$ Hz); 7,05 (s, ancho 2H); 7,32 (d, 2H, $^3\text{J} = 7,8$ Hz); 7,48 (d, 2H, $^3\text{J} = 7,8$ Hz); 7,70 (d, 2H, $^3\text{J} = 7,4$ Hz); 7,87 (s ancho, 4H); 8,2 (s ancho, 2H); 8,86-8,90 (m, 2H).

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): 21,5; 29,8; 58,9; 59,2; 59,4; 68,3; 69,5; 71; 71,8; 72,1; 73,1; 93,8; 106,7; 121,6; 123,9; 124,3; 126,1; 126,7; 127; 128,4; 128,6; 129; 130,7; 132,1; 134,5; 136; 140; 141,8; 149; 152,6; 152,7; 167,2.

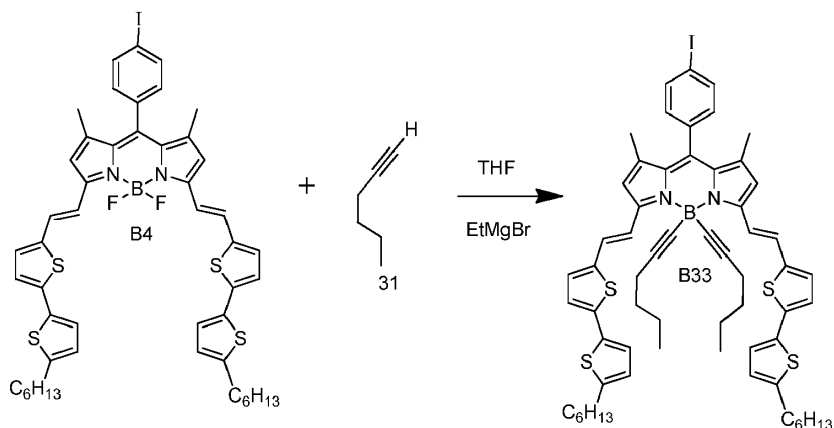
SM-ESI: 1302,2 ([M], 100).

Análisis elemental para $\text{C}_{66}\text{H}_{63}\text{BN}_6\text{O}_{10}\text{S}_6$:

	C	H	N
Calculado	60,82	4,87	6,45
Encontrado	60,57	4,74	6,29

Ejemplo 24: Síntesis del compuesto B33

El compuesto B33 se ha sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



5 El compuesto B33 se ha sintetizado según el procedimiento general n° 2 a partir de 130 mg (0,134 mmoles, 1 equiv.) del compuesto B4 tal como se ha preparado anteriormente en el ejemplo 2, 33 mg (47 μ L, 0,4 mmoles, 3 equiv.) de compuesto 31 y 0,335 ml de una disolución de bromuro de etilmagnesio (0,335 mmoles, 2,5 equiv.) en un volumen de 10 ml de THF. Una mezcla éter de petróleo / tolueno (90/10, v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 120 mg del compuesto B33 (0,109 mmoles, Rendimiento: 81 %).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): 0,82-0,94 (m, 12H); 1,26-1,75 (m, 26H); 1,64-1,75 (m, 4H); 2,17-2,23 (m, 4H); 2,83 (t, 4H, $^3\text{J} = 7,5$ Hz); 6,60 (s, 2H); 6,73 (d, 2H, $^3\text{J} = 3,8$ Hz); 7,05-7,25 (m, 10H); 7,83 (d, 2H, $^3\text{J} = 8,1$ Hz); 8,15 (d, 2H, $^3\text{J} = 15,9$ Hz).

10 RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): 13,6; 14,1; 15,2; 19,8; 22,4; 22,5; 22,7; 28,9; 30,4; 30,7; 31,7; 68,1; 94,5; 118,5; 121,0; 123,9; 124,1; 125,1; 126,5; 128,8; 131,0; 131,9; 135,1; 135,7; 136,3; 138,2; 139,1; 139,6; 141,9; 146,2; 151,5.

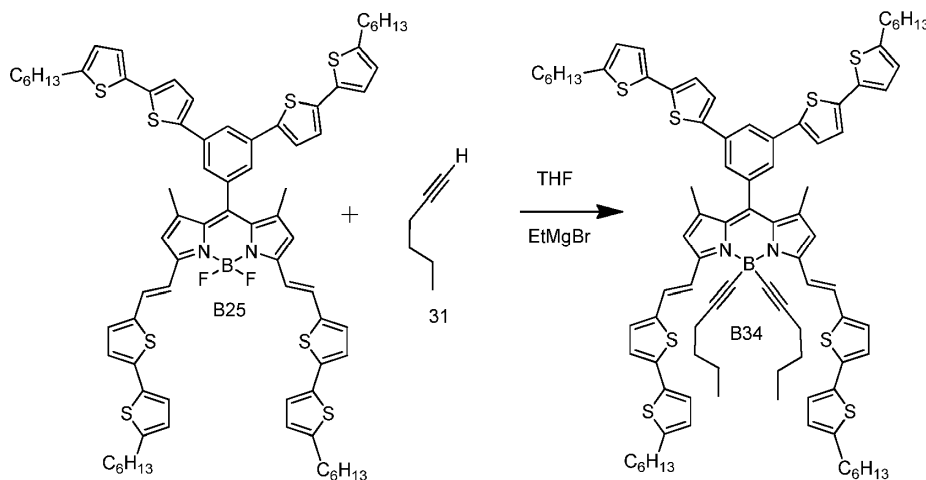
SM-ESI: 1094,2 ([M], 100).

Análisis elemental para $\text{C}_{61}\text{H}_{68}\text{BN}_2\text{S}_4$:

	C	H	N
Calculado	66,90	6,26	2,56
Encontrado	66,69	6,09	2,28

Ejemplo 25: Síntesis del compuesto B34

15 El compuesto B34 se ha sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



20 El compuesto B34 se ha sintetizado según el procedimiento general n° 2 a partir de 90 mg (67 μ moles, 1 equiv.) del compuesto B25 tal como se ha preparado anteriormente en el ejemplo 16, 17 mg (24 μ L, 0,2 mmoles, 3 equiv.) de compuesto 31 (comercial) y 0,167 ml de una disolución de bromuro de etilmagnesio (0,167 mmoles, 2,5 equiv.) en un volumen de 5 ml de THF. Una mezcla éter de petróleo / tolueno (90/10, v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 90 mg del compuesto B34 (61,4 μ moles. Rendimiento: 91 %).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): 0,84-0,95 (m, 18H); 1,28-1,36 (m, 28H); 1,49-1,71 (m, 16H); 2,21-2,24 (m, 4H); 2,78-2,87 (m, 10H); 6,63 (s, 2H); 6,70-3,75 (m, 4H); 7,03-7,12 (m, 10H); 7,20 (s, 1H); 7,27-7,32 (m, 3H); 7,49-7,50 (m, 2H); 7,84-7,86 (m, 1H); 8,20 (d, 2H, $^3\text{J} = 15,9$ Hz).

25 RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): 14,1; 14,2; 15,6; 19,8; 22,4; 22,7; 28,9; 30,3; 30,4; 31,7; 31,8; 96,9; 118,5; 121,1; 122,3; 123,8; 124,1; 124,5; 125,1; 126,4; 128,8; 132,1; 134,6; 135,1; 135,6; 134,4; 138,3; 139,0; 139,7; 140,9; 142,0; 146,0; 146,2; 151,5.

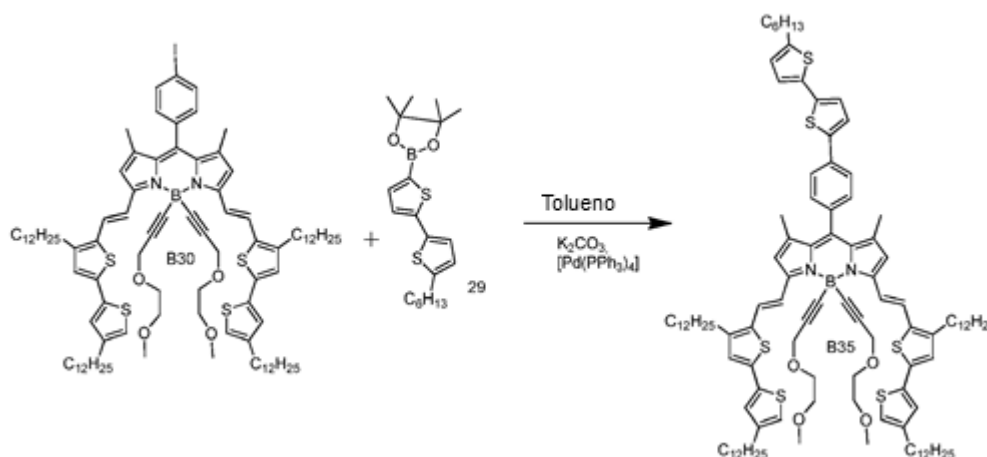
SM-ESI: 1464,4 ([M], 100).

Análisis elemental para $\text{C}_{89}\text{H}_{101}\text{BN}_2\text{S}_8$:

	C	H	N
Calculado	72,91	6,94	1,91
Encontrado	73,28	7,17	2,18

Ejemplo 26: Síntesis del compuesto B35

El compuesto B35 se ha sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



- 5 El compuesto B35 se ha sintetizado según el procedimiento general n° 3 a partir de 70 mg (42 μ moles, 1 equiv.) del compuesto B30 tal como se ha preparado anteriormente en el ejemplo 21, 20 mg (50,5 μ moles, 1,2 equiv.) de compuesto 29, 0,11 mL de una disolución 2M de K_2CO_3 y 5 mg de $[Pd(PPh_3)_4]$ (10 % molar) en un volumen de 5 mL de tolueno. Una mezcla éter de petróleo / acetato de etilo (90/10, v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 43 mg del compuesto B35 (24,3 μ moles, Rendimiento: 58 %).
- 10 RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$): 0,86-0,91 (m, 15H); 1,27-1,35 (m, 78H); 1,27-1,35 (m, 16H); 2,61 (t, 4H, $^3J = 7,8$ Hz); 2,68 (t, 4H, $^3J = 7,8$ Hz); 2,82 (t, 2H, $^3J = 7,4$ Hz); 3,20 (s, 6H); 3,35-3,38 (m, 4H); 3,71-3,73 (m, 4H); 4,28 (s, 4H); 6,63 (s, 2H); 6,72 (d, 1H, $^3J = 3,7$ Hz); 6,84 (s, 2H); 6,97 (s, 2H); 7,05 (d, 1H, $^3J = 3,3$ Hz); 7,12 (d, 1H, $^3J = 3,7$ Hz); 7,14 (s, 2H); 7,29-7,37 (m, 5H); 7,73 (d, 2H, $^3J = 8,2$ Hz); 7,93 (d, 2H, $^3J = 15,6$ Hz).
- 15 RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$): 14,2; 15,3; 22,8; 28,8; 28,9; 29,5; 29,6; 29,7; 29,8; 30,3; 30,5; 30,7; 31,1; 31,7; 32,1; 58,8; 59,6; 68,3; 71,9; 118,4; 119,4; 119,7; 123,7; 124,1; 124,3; 125,0; 125,2; 125,7; 125,9; 126,5; 128,9; 129,6; 132,2; 134,7; 136; 137,1; 137,7; 138,1; 140,1; 141,5; 144,5; 144,7; 146; 151,7.

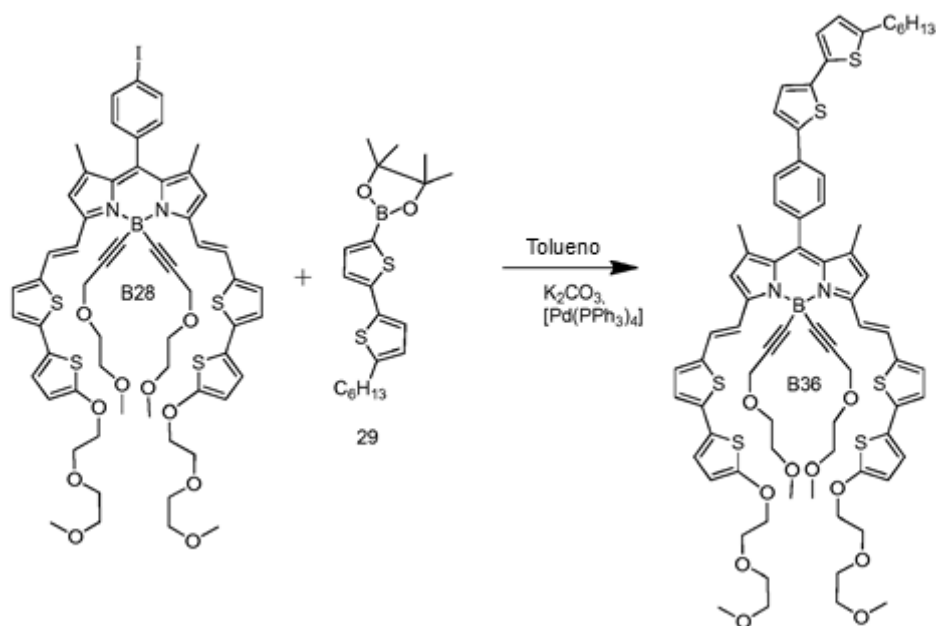
SM-ESI: 1784,9 ($[M]$, 100).

Análisis elemental para $C_{111}H_{157}BN_2O_4S_6$:

	C	H	N
Calculado	74,62	8,86	1,57
Encontrado	74,89	9,02	1,76

20 Ejemplo 27: Síntesis del compuesto B36

El compuesto B36 se ha sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



El compuesto B36 se ha sintetizado según el procedimiento general n° 3 a partir de 100 mg (81,5 μ moles, 1 equiv.) del compuesto B28 tal como se ha preparado anteriormente en el ejemplo 19, 37 mg (97,8 μ moles, 1,2 equiv.) de compuesto 29, 0,162 mL de una disolución 2M de K_2CO_3 y 5 mg de $[Pd(PPh_3)_4]$ (10 % molar) en un volumen de 5 mL de tolueno. Una mezcla éter de petróleo / acetato de etilo (60/40, v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 71 mg del compuesto B36 (53 μ moles, Rendimiento: 65 %).

RMN 1H (200 MHz, $CDCl_3$): 0,85-0,91 (m, 3H); 1,26-1,41 (m, 12H); 1,63-1,71 (m, 2H); 2,80 (t, 2H, $^3J = 7,3$ Hz); 3,23 (s, 6H); 3,32-3,37 (m, 4H); 3,42 (s, 6H); 3,58-3,3,76 (m, 12H); 3,86-3,90 (m, 4H); 4,24-4,29 (m, 8H); 6,22 (d, 2H, $^3J = 4,2$ Hz); 6,61 (s, 2H); 6,72 (d, 1H, $^3J = 3,7$ Hz); 6,94-6,96 (m, 4H); 7,03-7,12 (m, 4H); 7,20 (d, 2H, $^3J = 15,8$ Hz); 7,32-7,36 (m, 3H); 7,72 (d, 2H, $^3J = 8,5$ Hz); 7,96 (d, 2H, $^3J = 15,9$ Hz).

RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$): 14,2; 15,3; 22,7; 28,9; 29,8; 30,3; 31,7; 58,9; 59,2; 59,5; 68,4; 69,5; 70,9; 71,8; 72,1; 73,3; 106,4; 118,4; 120,0; 122,5; 123,3; 123,7; 124,1; 124,2; 124,4; 125,1; 125,8; 126,9; 128,5; 128,8; 129,1; 129,5; 132,1; 134,7; 137,5; 138,1; 139,6; 140,2; 140,9; 141,4; 151,3; 165,1.

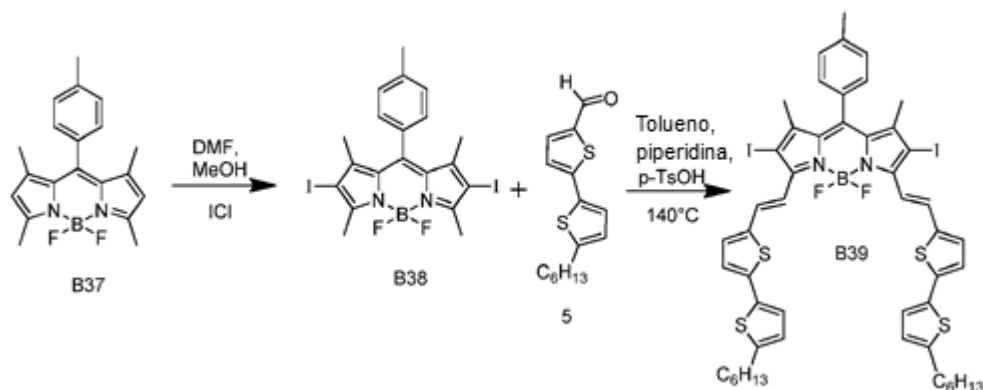
SM-ESI: 1348,2 ([M], 100).

15 Análisis elemental para $C_{73}H_{81}BN_2O_{10}S_6$:

	C	H	N
Calculado	64,96	6,05	2,08
Encontrado	64,77	5,72	1,83

Ejemplo 28: Síntesis del compuesto B39

El compuesto B39 se ha sintetizado según el esquema de síntesis siguiente:



1) Primera etapa: Síntesis del compuesto B38

5 A una disolución de compuesto B37 (500,0 mg; 1,48 mmoles) en una mezcla de metanol (30 mL) y de dimetilformamida (30 mL), se añadió una disolución de cloruro de yodo (3,25 mmoles) en metanol. La disolución se mantuvo con agitación durante 45 min. La fase orgánica se lavó mediante una disolución acuosa de tiosulfato de sodio y de agua. La fase acuosa se extrajo con éter. El compuesto B38 esperado se obtuvo con un rendimiento del 79 %, bajo la forma de un polvo rojo después de purificar por cromatografía en gel de sílice con una mezcla de disolventes como eluyente (éter de petróleo/diclorometano 7/3, v/v).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 1,40 (s, 6H); 2,46 (s, 3H); 6,64 (s, 6H); 7,21 (ABsyst, 4H, $^3\text{J} = 7,9$ Hz).

10 RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 16,1; 17,1; 21,6; 127,7; 130,2; 131,5; 131,7; 131,8; 139,6; 141,9; 145,5; 156,7.

ES-MS: 590,0 (100).

Análisis elemental para $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{BF}_2\text{I}_2\text{N}_2$:

	C	H	N
Calculado	40,71	3,25	4,75
Encontrado	40,50	2,99	4,52

2) Segunda etapa: Síntesis del compuesto B39

15 El compuesto B39 se ha sintetizado según el procedimiento general n° 1 a partir de 360 mg (0,8 mmoles, 1 equiv.) del compuesto B38 obtenido anteriormente en la etapa precedente, y de 395 mg (1,41 mmoles, 1 equiv.) de compuesto 5 en un volumen de 20 ml de tolueno. Una mezcla éter de petróleo / CH_2Cl_2 (70/30, v/v) se ha utilizado para la purificación del compuesto deseado. Se han obtenido 330 mg del compuesto B39 (0,29 mmoles, Rendimiento: 48 %).

20 RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6): 0,85-0,90 (m, 6H); 1,23-1,26 (m, 12H); 1,43 (s, 6H); 1,52-1,59 (m, 4H); 2,06 (s, 3H); 2,58 (t, 4H, $^3\text{J} = 7,7$ Hz); 6,48 (d, 2H, $^3\text{J} = 3,3$ Hz); 6,66 (d, 2H, $^3\text{J} = 7,8$ Hz); 6,83-6,92 (m, 8H); 8,04 (d, 2H, $^3\text{J} = 16$ Hz); 8,53 (d, 2H, $^3\text{J} = 16$ Hz).

SM-ESI: 1110,1 ([M], 100).

Análisis elemental para $\text{C}_{50}\text{H}_{51}\text{BF}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{S}_4$:

	C	H	N
Calculado	33,97	2,96	2,22
Encontrado	33,84	2,72	1,96

25 Ejemplo 29: Fabricación de transistores de efecto campo.

En este ejemplo, se ilustra la fabricación de transistores de efecto campo empleando los compuestos de fórmula (I) según la invención.

1) Preparación de los transistores de efecto campo

5 Los transistores de efecto campo en la configuración «bottom contact» se fabricaron a partir de sustratos comerciales de silicio y tales como los descritos en el prospecto comercial disponible en la dirección siguiente: http://www.ipms.fraunhofer.de/content/dam/ipms/common/products/COMEDD/ofe_t-e.pdf). El contacto de la puerta estaba constituido por un sustrato de silicio de tipo n (dopaje $3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$) sobre el que se depositó un óxido de la puerta (SiO_2) de 230 nm de espesor. Los contactos fuente y sumidero pre-litografiados estaban constituidos por una bicapa ITO (óxido de indio y de estaño) de 10 nm como capa de enganche, recubierta por 30 nm de oro.

10 La longitud y anchura de canal utilizadas fueron respectivamente 20 μm y 10 mm.

Estos sustratos se limpiaron utilizando baños sucesivos de acetona y de isopropanol después al final en un horno UV-ozono vendido bajo la denominación comercial de Novascan 4" UV/Ozone System de la empresa Novascan durante 15 minutos antes de introducirlos en cajas de guantes bajo atmósfera neutra (N_2).

15 Para pasivar la superficie de SiO_2 , se depositó hexametildisilazano (HMDS) en la plataforma giratoria (500 rpm durante 5 segundos después 4000 rpm durante 50 segundos) antes de un recocido térmico a 130 °C durante 15 minutos.

Los compuestos de fórmula (I) ensayados, solos o mezclados con [6,6]-fenil- C_{61} -butirato de metilo (PC_{61}BM) se depositaron entonces en la plataforma giratoria utilizando como disolvente cloroformo o clorobenceno con concentraciones de los compuestos de fórmula (I) del orden de 4 mg/ml y los parámetros de deposición siguientes: 2000 rpm durante 120 segundos después 2500 rpm durante 120 segundos.

20 Los transistores, una vez terminados, se dejaron durante una noche en vacío secundario ($< 10^{-6}$ mbar) con el fin de eliminar cualquier traza de disolvente.

2) Caracterización de los transistores de efecto campo

25 Las características de los transistores (característica de transferencia de la tensión de la puerta constante: $I_{ds} = f(V_{ds})$ en la que I_{ds} es la intensidad sumidero fuente y V_{ds} es la tensión sumidero fuente) así como su característica de transferencia de tensión de sumidero fijada ($I_{ds} = f(V_g)$ en la que V_g es la tensión de la puerta) se midieron en una estación de puntas (atmósfera controlada N_2) mediante un analizador de parámetros modelo 4200 de la empresa Keithley. En todos los casos, la movilidad de los portadores de carga se estimó a partir de las características de transferencia en modo de saturación utilizando el formalismo estándar.

30 La Figura 1 representa las características de transistores cuyo canal está constituido por el compuesto B4 según la invención y muestra el carácter ambipolar de esta molécula. La figura proporciona las características de salida para (a) los huecos (I_{ds} en μA en función de V_{ds} en voltios) y (b) para los electrones (I_{ds} en nA en función de V_{ds} en voltios).

Las movilidades extraídas para las diferentes moléculas estudiadas (independientes del disolvente utilizado) se resumen en la Tabla 1 siguiente. Las movilidades de los electrones (μ_e) y de los huecos (μ_h) se estimaron a partir de las características de transferencia de los transistores. Solo la molécula B4 presenta un carácter ambipolar.

35 Tabla 1

Molécula	μ_h (cm^2/Vs)	μ_e (cm^2/Vs)
B10	1×10^{-4}	/
B4	1×10^{-3}	1×10^{-3}
B2	1×10^{-8}	/
B12	6×10^{-7}	/
B8	3×10^{-4}	/
B9	9×10^{-4}	/
B35	2×10^{-7}	/

Molécula	μ_h (cm ² /Vs)	μ_e (cm ² /Vs)
B28	4x10 ⁻⁴	/

3) Fabricación de las células fotovoltaicas

5 Las células fotovoltaicas estudiadas se elaboraron de la manera siguiente. Los sustratos de vidrio/ITO (Lumtec®, $R_s < 15 \Omega/\square$) se limpiaron en un baño de ultrasonidos (15 minutos, 45 °C) sucesivamente con acetona, isopropanol después agua desionizada. Se trataron entonces en un horno UV-ozono vendido bajo la denominación comercial Novascan 4" UV/Ozone System por la empresa Novascan durante 30 minutos antes de depositar una capa de poli(3,4-etilendioxitiofeno:poli(sulfonato de estireno) de sodio (PEDOT:PSS). El PEDOT:PSS (empresa Clevios, grado PH) se filtró sobre una membrana de 0,45 μm , después se depositó en la plataforma giratoria (1550 rpm, 180 segundos) para obtener una capa homogénea de aproximadamente 40 nm. Después de la deposición, las muestras se esterilizaron en vacío primario a 120 °C durante 30 minutos después se introdujeron en cajas de guantes bajo atmósfera inerte (N₂).

15 Se prepararon previamente disoluciones de los compuestos según (B_n) la invención mezclados con PC₆₁BM (Empresa NanoC) con relaciones máscas B_n:PC₆₁BM que variaron de 1:0,5 a 1:3 utilizando como disolvente cloroformo (5 mg/ml de compuesto B_n) o clorobenceno (40 mg/ml de B_n). Las disoluciones se agitaron durante 2 días mínimo a 50 °C aproximadamente después a 110 °C aproximadamente 30 minutos antes de la deposición. Los sustratos se calentaron a 120 °C durante 30 minutos en el interior de la caja de guantes antes de la deposición.

La capa activa de B_n:PC₆₁BM se depositó en la plataforma giratoria utilizando un programa de dos etapas: una primera etapa de deposición a 2200 rpm durante 180 segundos después una segunda etapa de deposición a 2500 rpm durante 120 segundos.

20 El dispositivo fotovoltaico se finalizó por una deposición metálica del cátodo por efecto joule en vacío secundario (< 10⁻⁶ mbar) a través de una máscara de sombra. Se ensayaron dos configuraciones: bien un cátodo de aluminio (120 nm), bien una bicapa Ca/Al (20/120 nm). En esta segunda configuración, los recocidos térmicos (post-elaboración) eventuales se efectuaron antes de la deposición del cátodo. Cada sustrato contenía 4 células fotovoltaicas (3x3 mm²) independientes.

25 4) Caracterización de las células fotovoltaicas.

Las características corriente-tensión (I-V) de las células fotovoltaicas así preparadas se midieron gracias a un medidor de fuente (Keithley® 2400 SourceMetre). La iluminación estándar se suministró por un simulador de radiación solar equipado con una lámpara Xenon de 150 W, vendida por la empresa Lot Oriel, equipada con un filtro que produce un espectro AM1.5G. La potencia recogida por la célula (100 mW/cm²) se calibró mediante un potenciómetro ThorLabs®.

30 Los parámetros fotovoltaicos medidos se resumen en la Tabla 2 siguiente. Los espesores indicados (d) de la capa activa se midieron mediante un perfilómetro Dektak ®.

Tabla 2

Molécula	Relación TB _n :PC ₆₁ BM	V _{CO} (V)	J _{cc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	Recocido	d (nm)
B10	1:2 ^{a)}	0,76	5,84	31	1,4	70 °C, 20 min	110±10
B4	1:0,8 ^{a)}	0,60	7,7	45	2,1	100 °C, 20 min	110±10
B2	1:2 ^{a)}	0,56	5,1	30	0,9	-	110±10
B12	1:1 ^{a)}	0,55	8,5	32	1,5	80 °C, 20 min	110±10
B4	1:0,8 ^{b)}	0,74	14,2	43	4,5	100 °C, 10 min	165±10
B2	1:1 ^{b)}	0,51	3,3	33	0,6	80 °C, 10 min	165±10
B12	1:0,8 ^{b)}	0,57	2,3	30	0,4	-	165±10

B4	1:0,5 ^{c)}	0,7	14,3	47	4,7 ^{c)}	120 °C, 20 min	165±10
B3	1:2	0,54	2,28	29	0,36	-	80±10
B28	1:1	0,4	9,57	42	1,58	-	80±10
B36	1:1	0,34	3,12	32	0,34	-	80±10
B33	1:1	0,63	3,99	30	0,76	-	80±10
B29	1:1	0,48	8,00	42	1,64	80 °C, 20 min	80±10
B12	1:1	0,68	8,83	31	1,87	-	80±10
B34	1:1	0,52	1,35	28	0,20	-	80±10
B27	1:2	0,68	3,40	31	0,71	-	110±10
B35	1:1	0,52	1,99	28	0,30	-	110±10
B31	1:2	0,58	2,25	27	0,35	-	110±10
B9	1:2	0,49	1,5	19	0,20	-	110±10
B30	1:2	0,56	2,50	29	0,42	-	110±10
B8	1:2	0,52	1,77	28	0,29	-	110±10
B19	1:1	0,66	7,63	31	1,55	-	80±10
B20	1:1	0,80	3,33	27	0,72	100 °C, 10 min	80±10
B35	1:2	0,498	2,16	28	0,30	-	110±10
B6	1:0,8	0,67	1,96	33	0,43	10min, 80 °C	80±10
B7	1:0,8	0,57	2,15	28	0,35	10min, 80 °C	80±10

Tabla 2: parámetros fotovoltaicos medidos sobre los dispositivos optimizados. V_{co} : tensión de circuito abierto, J_{cc} : densidad de corriente de cortocircuito, FF: factor de forma y η : rendimiento de conversión fotovoltaica. Las condiciones de elaboración son respectivamente a): disolvente cloroformo con una concentración de 5 mg/ml de B_n ; b) disolvente clorobenceno con una concentración de 40 mg/ml de B_n y un cátodo Al; c) disolvente clorobenceno con una concentración de 40 mg/ml de B_n y un cátodo Ca/Al.

5

El factor de forma (FF) se calculó según la fórmula siguiente:

$$FF = \frac{P_{\max}}{P_{\max_{abs}}} = \frac{I_{pm} \times V_{pm}}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

en la que:

10

P_{\max} = Potencia eléctrica máxima medida

$P_{\max_{abs}}$ = Potencia eléctrica máxima absoluta

I_{pm} = Intensidad de corriente a la potencia eléctrica máxima

V_{pm} = Tensión a la potencia eléctrica máxima

I_{cc} = Intensidad de cortocircuito

V_{co} = Tensión de cortocircuito.

El rendimiento (η) de cada una de las células se calculó según la fórmula siguiente:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{I_{pm} \times V_{pm}}{P_{is} \times S} = \frac{FF \times I_{sc} \times V_{co}}{P_{is} \times S}$$

en la que:

P_i = Potencia luminosa incidente

P_{is} = Flujo de potencia luminosa incidente (fijado a 100 mW/cm²)

S = Superficie de la célula fotovoltaica

10 Estos resultados muestran que las células de conversión fotovoltaicas presentan una V_{co} que puede alcanzar 0,74 V para la célula preparada a partir del compuesto B10, incluso 0,76 V para la célula preparada con el compuesto B4, lo que es superior a lo obtenido con las células más eficaces actualmente en la bibliografía actual (célula Konarka P3HT/PCBM: $V_{co} < 0,65$ V; C.J. Brabec et al., Adv. Mater., 2009, 21, 1323-1338).

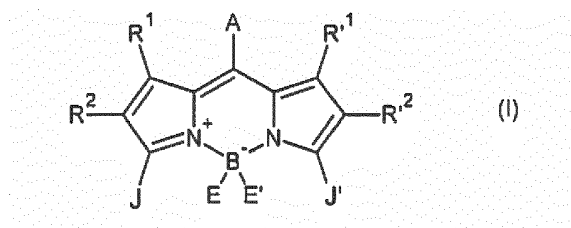
15 Las curvas (J-V) obtenidas con la molécula B4 se representan en la Figura 2 adjunta en la que la densidad de corriente (J) en mA/cm² es función de la tensión (V) en voltios. En esta figura, la curva a) (símbolo X) corresponde a las condiciones de elaboración disolvente cloroformo con una concentración de 5 mg/ml de B_n ; la curva b) (símbolo □) corresponde a las condiciones de elaboración disolvente clorobenceno con una concentración de 40 mg/ml de B_n y un cátodo Al; y la curva c) (símbolo •) corresponde a las condiciones de elaboración disolvente clorobenceno con una concentración de 40 mg/ml de B_n y un cátodo Ca/Al.

20 La fuerte densidad de corriente de cortocircuito (aproximadamente 14,2 mA/cm²) medida en las condiciones b) y c) para la molécula B4 es compatible con la ancha respuesta espectral medida sobre una célula elaborada según las condiciones b) ilustrada en la Figura 3 adjunta en la que el rendimiento de la célula fotovoltaica elaborada a partir de B4 en las condiciones: b) disolvente clorobenceno con una concentración de 40 mg/ml de B_n y un cátodo Al (en %) es función de la longitud de onda λ (en nm). Esta respuesta espectral se midió sobre un banco dedicado utilizando como
25 fuente luminosa una lámpara halógena Oriel 250 W que pasa a través de una rueda de filtros ópticos pasa banda.

Las figuras 4 y 5 adjuntas proporcionan respectivamente las curvas (J-V) obtenidas con las moléculas B19 (sin
tratamiento térmico; $V_{co} = 0,66$ V; $J_{cc} = 7,63$ mA/cm²; FF = 0,31; PCE = 1,55 %.) y B20 (después de tratamiento térmico
a 100 °C durante 10 min.; $V_{co} = 0,80$ V; $J_{cc} = 3,33$ mA/cm²; FF = 0,27; PCE = 0,72 %.). En estas figuras, la densidad
30 de corriente (J) en mA/cm² es función de la tensión (V) en voltios, y esto sin iluminación (curva alta y prácticamente plana) y con iluminación estándar (100 mW/cm²).

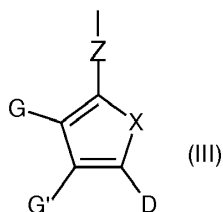
REIVINDICACIONES

1. Derivado de borodipirrometeno de fórmula (I) siguiente:



en la que:

- 5 - A representa un átomo de hidrógeno; un ciclo fenilo; un ciclo fenilo sustituido con uno o varios grupos W elegidos entre un átomo de halógeno, una cadena carbonada C₂-C₂₀, lineal o ramificada que puede contener uno o varios heteroátomos elegidos entre S, O y N, un grupo formilo, carboxilo, tiofeno, bis-tiofeno o terc-tiofeno, un ciclo fenilo, un ciclo fenilo sustituido con una cadena carbonada C₂-C₂₀, lineal o ramificada, que puede contener uno o varios heteroátomos elegidos entre S, O, Si y N, estando el o los dichos grupos W en posición 3, 4 y/o 5 de dicho ciclo fenilo; un ciclo aromático que contiene un heteroátomo elegido entre S, O, N y Si, estando dicho ciclo aromático eventualmente sustituido con un átomo de halógeno o una cadena carbonada C₂-C₂₀, lineal o ramificada que puede contener uno o varios heteroátomos elegidos entre S, O y N;
- 10 - R¹, R², R^{1'}, R^{2'}, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo C₁-C₆;
- 15 - E y E', idénticos o diferentes, representan un átomo de flúor o un grupo de fórmula (II) siguiente: -C≡C-L, en la que L se elige entre un enlace simple; un alqueniлено C₁-C₁₀ y una cadena carbonada saturada, lineal o ramificada, C₁-C₂₀ interrumpida por 1 a 10 átomos de oxígeno y en cuyo caso L se termina por un grupo elegido entre un radical alquilo C₁-C₄;
- J representa un grupo de fórmula (III) siguiente:



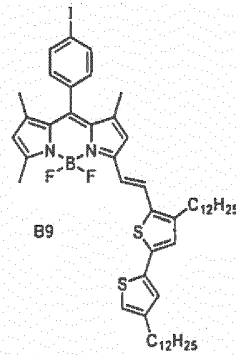
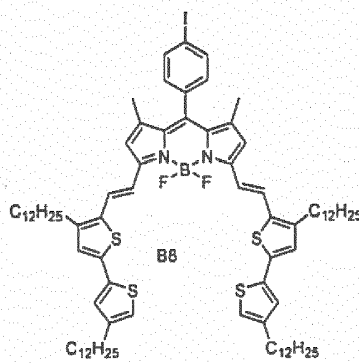
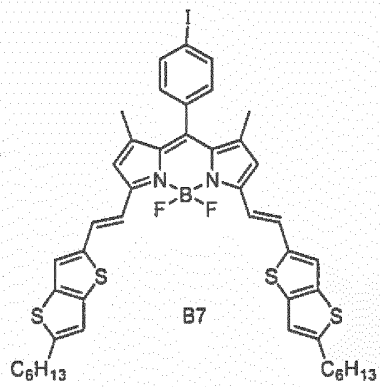
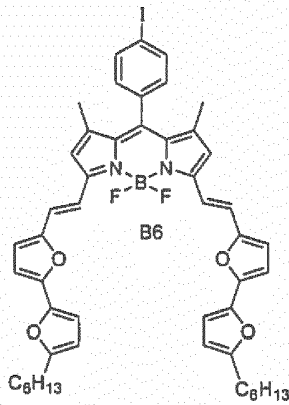
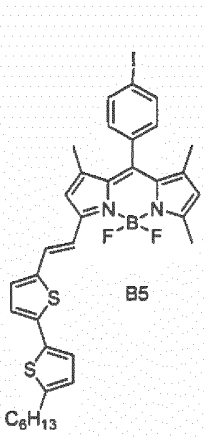
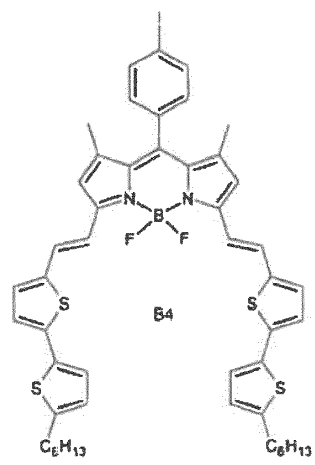
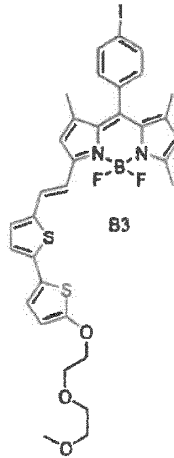
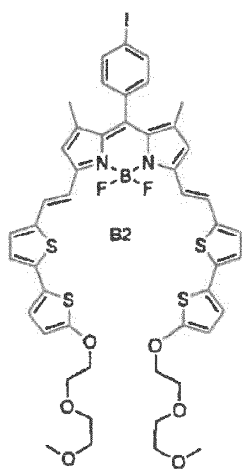
- 20 en la que:
- Z es un enlace que asegura la unión con el grupo borodipirrometeno de fórmula (I) y se elige entre una función vinilo, una función acetileno y un enlace C-C directamente unido con el grupo borodipirrometeno de fórmula (I);
- X se elige entre los heteroátomos, N, O, Si y S;
- 25 - D representa un grupo tiofeno, furano o un benzotiadiazol sustituido con uno o varios grupos tiofeno o furano con una o varias cadenas lineales o ramificadas que contienen de 2 a 20 átomos de carbono que puede contener uno o varios heteroátomos elegidos entre S, O, Si y N;
- G y G', idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, una cadena carbonada C₂-C₂₀, lineal o ramificada que puede contener uno o varios heteroátomos elegidos entre S, O, Si y N, entendiéndose que G y G' dos a dos, así como G' y D dos a dos, pueden formar igualmente conjuntamente, y con los átomos de carbono del ciclo a los que están unidos, un ciclo fusionado elegido entre los tienotiofenos y los tienopirroles;
- 30 - J' representa un grupo metilo o un grupo idéntico al grupo J de fórmula (III) tal como se ha definido anteriormente.

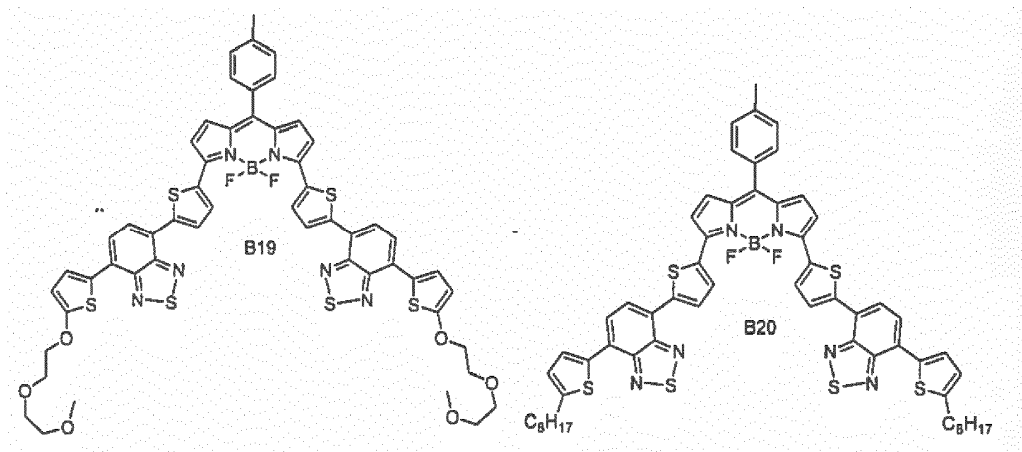
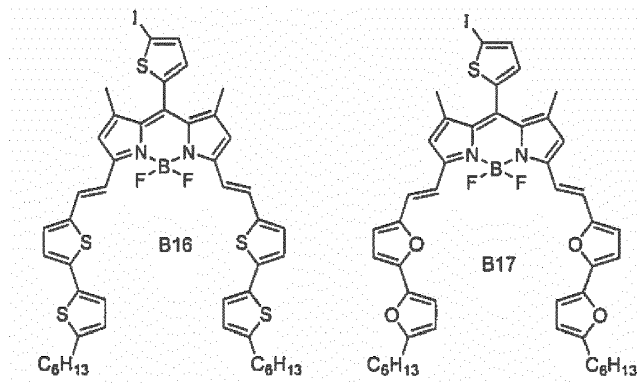
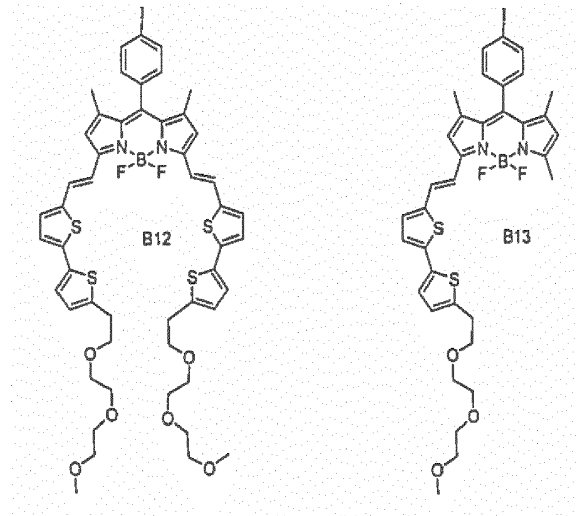
2. Derivado de borodipirrometeno según la reivindicación 1, caracterizado porque A se elige entre un átomo de hidrógeno, un grupo fenilo no sustituido, un grupo fenilo sustituido, un grupo tiofeno o un grupo tiofeno sustituido.

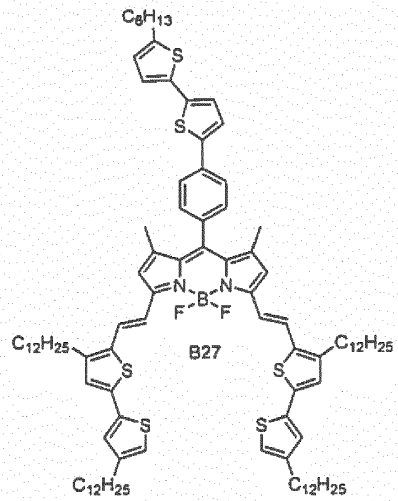
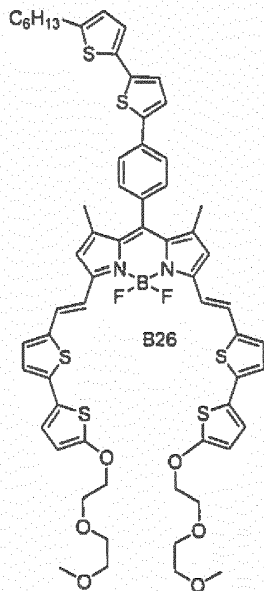
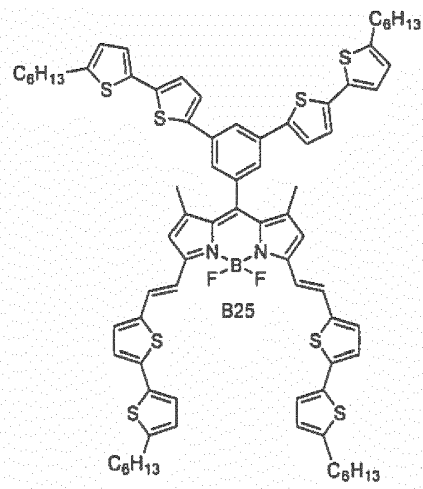
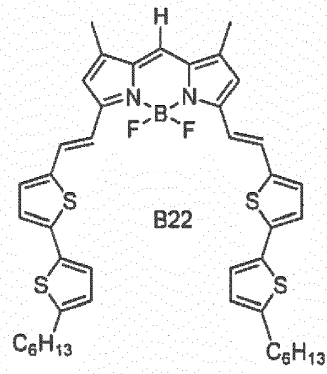
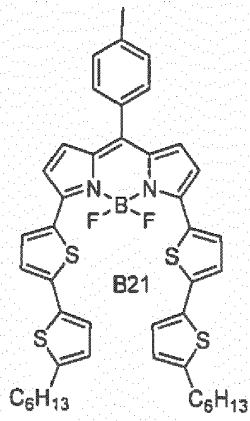
35 3. Derivado de borodipirrometeno según la reivindicación 2, caracterizado porque A se elige entre los grupos metilfenilo, yodofenilo, y yodotiofeno.

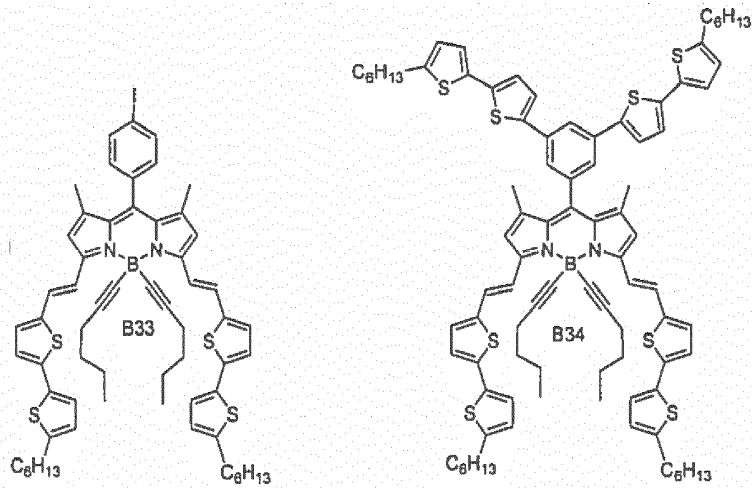
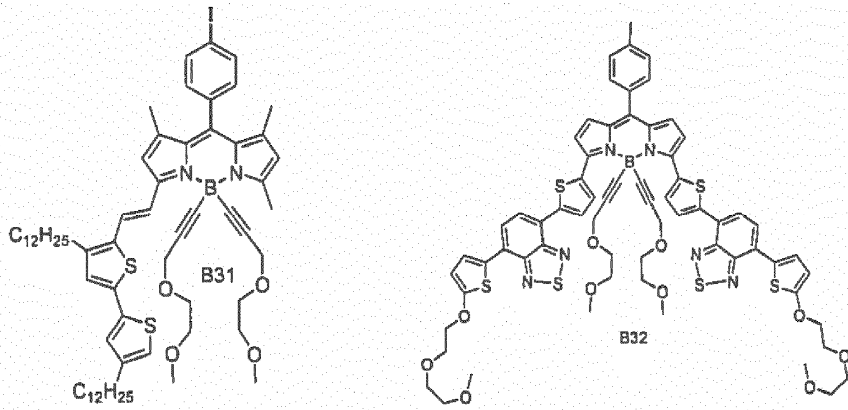
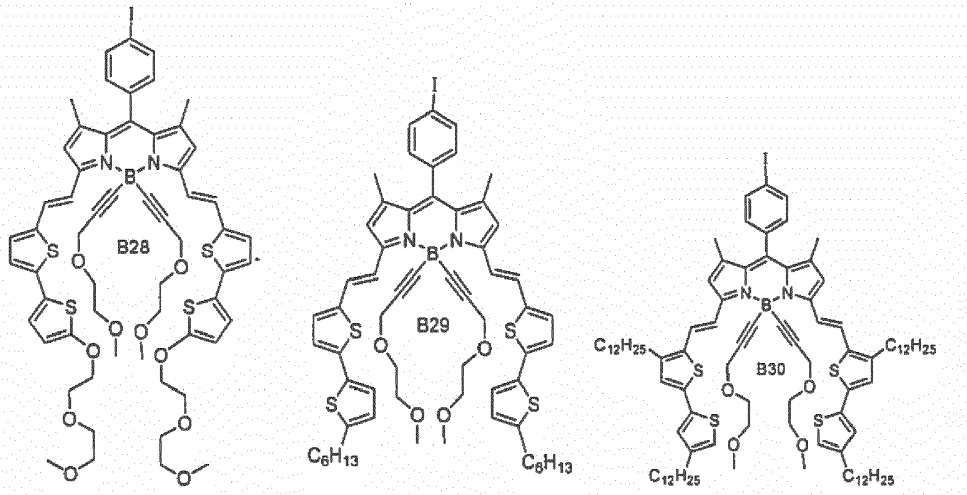
4. Derivado de borodipirrometeno según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque R¹ y R^{1'} son idénticos y representan un radical metilo y porque R² y R^{2'} son idénticos y representan un átomo de hidrógeno.

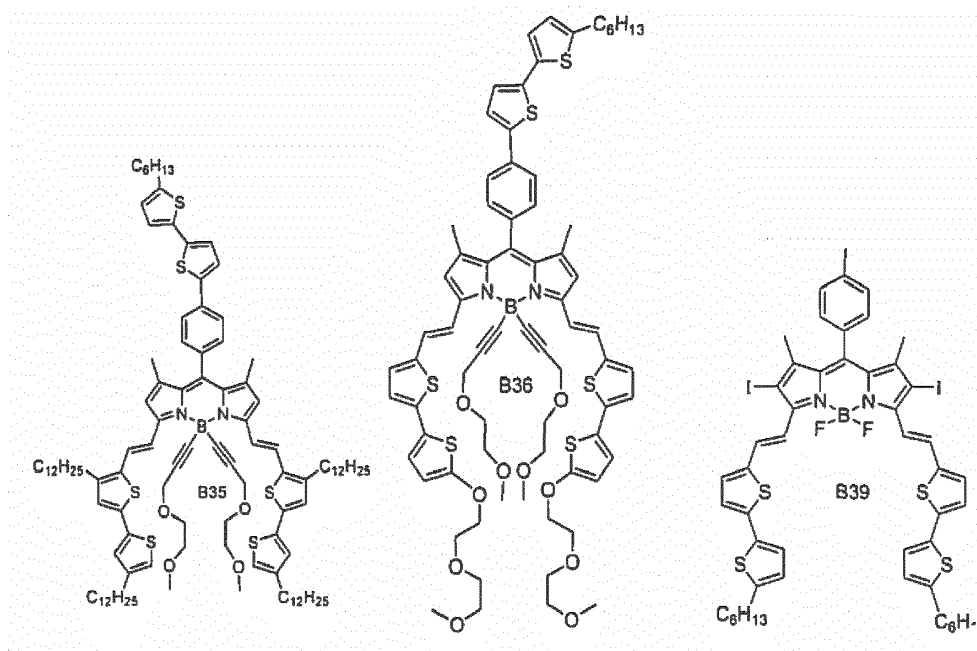
5. Derivado de borodipirrometeno según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se elige entre los compuestos B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8, B9, B12, B13, B16, B17, B19, B20, B21, B22, B25, B26, B27, B28, B29, B30, B31, B32, B33, B34, B35, B36 y B39 de fórmulas siguientes:











6. Derivado de borodipirrometeno según la reivindicación 5, caracterizado porque se elige entre los compuestos B2, B4, B19, B28 y B32.
7. Utilización de al menos un compuesto de fórmula (I) tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, como donadores de electrones, para la preparación de una heterounión volúmica en una célula fotovoltaica.
8. Utilización de al menos un compuesto de fórmula B4 tal como se ha definido en la reivindicación 6, como material semi-conductor para la elaboración de un transistor de efecto campo ambipolar.
9. Célula fotovoltaica que comprende al menos un soporte, un ánodo, una capa activa (heterounión) que comprende al menos un donador de electrones y al menos un aceptor de electrones, y un cátodo, caracterizándose dicha célula porque el donador de electrones se elige entre los compuestos de fórmula (I) tales como se han definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
10. Célula fotovoltaica según la reivindicación 9, caracterizada porque el aceptor de electrones se elige entre los derivados de fullereno, los nanotubos de carbono, los derivados de perileno y los derivados del tetracianoquinodimetano.
11. Célula según la reivindicación 9 o 10, caracterizada porque la relación másica compuesto de fórmula (I) /aceptor de electrones varía de 10/1 a 1/3.
12. Célula según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizada porque el electrodo negativo es un electrodo de aluminio.
13. Célula según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizada porque se intercala una capa tampón entre la capa activa y el electrodo positivo, estando constituida dicha capa tampón por una mezcla de dos polímeros: el poli(3,4-etilendioxitiofeno) y el poli(sulfonato de estireno) de sodio.
14. Célula según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizada porque se intercala una capa tampón entre la capa activa y el electrodo negativo, estando constituida dicha capa tampón por una capa de fluoruro de litio.
15. Transistor de efecto campo ambipolar que comprende una fuente, un sumidero, una puerta donde se aplica una tensión de mando, así como un canal constituido por un semiconductor orgánico, estando dicho canal en contacto con el aislante o el óxido de la puerta, caracterizándose dicho transistor porque el semiconductor orgánico es un compuesto de fórmula B4 tal como se ha definido en la reivindicación 6.

Figura 1

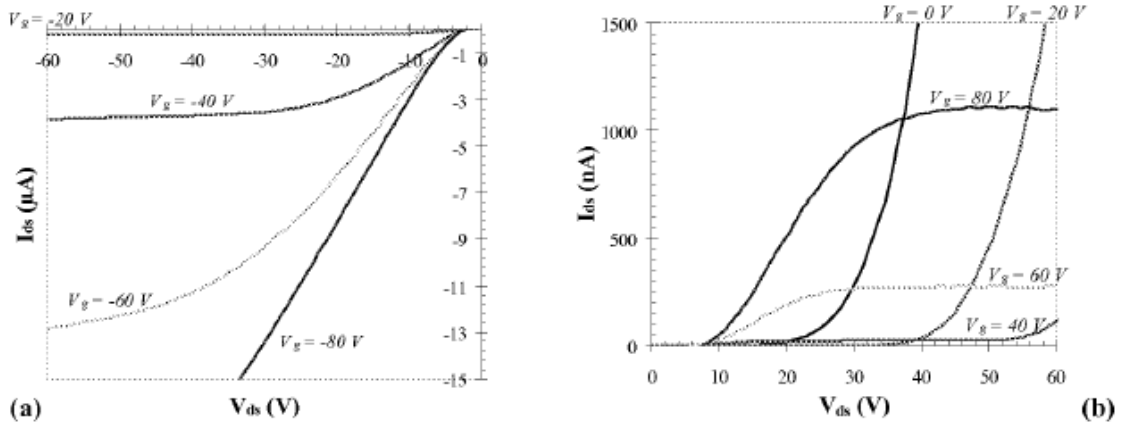


Figura 2

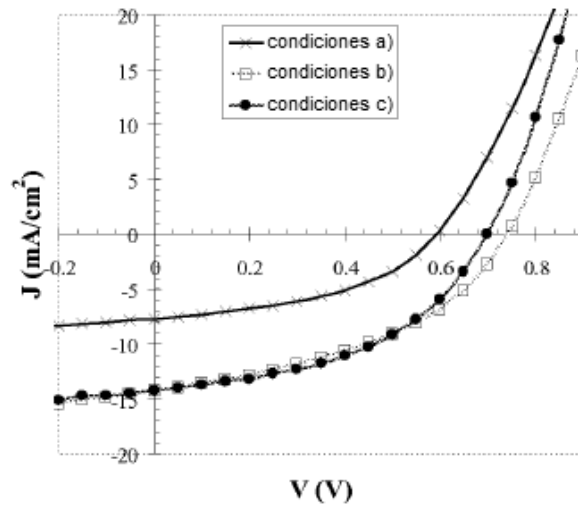


Figura 3

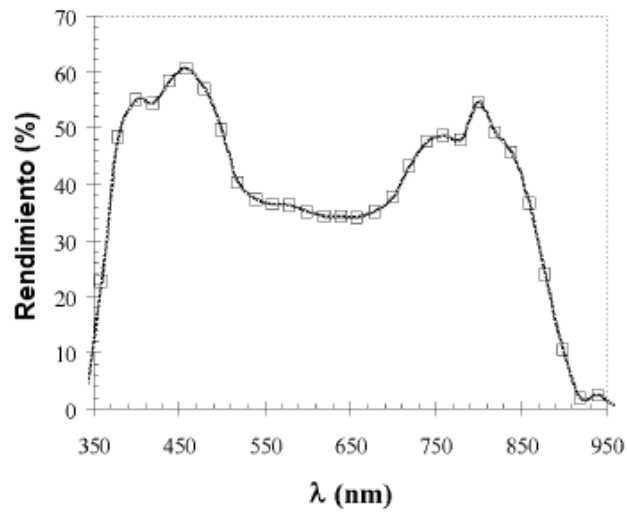


Figura 4

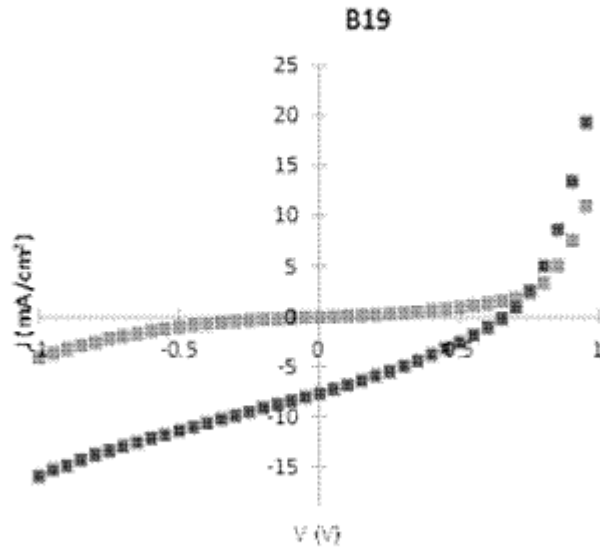


Figura 5

