

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 503**

21 Número de solicitud: 201830029

51 Int. Cl.:

C07D 471/06 (2006.01)

G01N 21/64 (2006.01)

C09B 5/62 (2006.01)

C09B 3/18 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

10.01.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

10.07.2019

Fecha de concesión:

12.11.2019

45 Fecha de publicación de la concesión:

19.11.2019

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD DE BURGOS (100.0%)

C/ Hospital del Rey s/n

09001 Burgos (Burgos) ES

72 Inventor/es:

DIEZ DE LA VARGA, Alberto;

TORROBA PÉREZ, Tomás;

CALVO GREDILLA, Patricia y

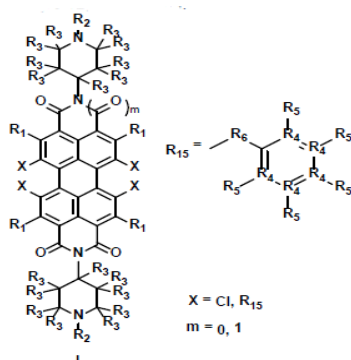
ROMERO VELÁSQUEZ, Daisy Carolina

54 Título: **Perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimidas substituidas, procedimiento de preparación y su uso como fluoróforos modulables**

57 Resumen:

Perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimidas substituidas, procedimiento de preparación y su uso como fluoróforos modulables.

La presente invención se refiere a perileno-3, 4:9,10-tetracarboxidiimidas substituidas en las posiciones 1, 6, 7 y/o 12, de fórmula I



su procedimiento de preparación, y su uso como fluoróforos modulables.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 719 503 B2

DESCRIPCIÓN

Perileno-3,4:9,10-tetracarboxidiimidas substituidas, procedimiento de preparación y su uso como fluoróforos modulables**SECTOR DE LA TÉCNICA**

- 5 Esta invención se encuadra en el sector técnico de los fluoróforos anclables a superficies o útiles en bioconjugación en los que se puede modular su emisión en función de los sustituyentes en dichas posiciones.

ESTADO DE LA TÉCNICA

- De las distintas moléculas orgánicas útiles como fluoróforos, destacan, gracias a su
 10 intensa absorción en el visible y su gran movilidad electrónica, las diimidas del ácido perileno-3,4:9,10-tetracarboxílico, conocidas como perileno diimidas (PDI) o perileno bisimidas (PBI). Su estructura aromática rígida favorece las interacciones intermoleculares y les imparte carácter semiconductor tipo n, muy útil para aplicaciones optoelectrónicas y fotovoltaicas. Estos derivados son compuestos muy estables tanto
 15 química como térmicamente, además de serlo frente a la radiación. Exhiben rendimientos cuánticos elevados, que pueden incluso llegar a la unidad. Modificaciones en sus sustituyentes alteran su solubilidad, haciéndolos versátiles en distintos medios, tanto orgánicos como acuosos. Las variaciones en los sustituyentes de las posiciones imida no afectan significativamente a sus propiedades fluorescentes, permitiendo la
 20 inclusión de biomoléculas bioconjugables, mientras que en los sustituyentes de las posiciones 1, 6, 7 o 12 (posiciones bahía) modifican sus propiedades luminiscentes, permitiendo modular, entre otras, las longitudes de onda de emisión del fluoróforo resultante.

- Estas y otras características de las PDI se encuentran recogidas en diversas
 25 monografías y artículos científicos, por ejemplo, entre los más recientes: (a) W. Jiang, L. Ye, X. Li, C. Xiao, F. Tan, W. Zhao, J. Hou y Z. Wang. Chem. Commun. 2014, 50, 1024-1026. (b) R. K. Dubey, N. Westerveld, F. C. Grozema, E. J. Sudhölter y W. F. Jager. Org. Lett. 2015, 17, 1882-1885. (c) Y. Fan, K. Ziabrev, S. Zhang, B. Lin, S. Barlow y S. R. Marder. ACS Omega 2017, 2, 377-385. (d) A. J. Payne, S. Li, S. V.
 30 Dayneko, C. Risko y G. C. Welch. Chem. Commun. 2017.

Se han explorado principalmente dos vías diferentes de funcionalización de PDI: sustitución en los nitrógenos imídicos y sustitución en las posiciones 1, 6, 7 y 12. Los ejemplos de funcionalización en estas últimas posiciones, están limitados a la inclusión

de dos o cuatro sustituyentes iguales, resultando casi todos los productos simétricos. Únicamente, en algunos casos se han conseguido derivados asimétricos en las posiciones 1,7, siendo uno de los sustituyentes un halógeno.

- Para el caso de sustitución en la posición imida, véase: N. Pasaogullari, H. Icil y M. Demuth. *Dyes Pigm.* 2006, 69, 118-127. Para el caso de disustitución en las posiciones 1 y 7, véase: (a) S. Shoaee, T. M. Clarke, C. Huang, S. Barlow, S. R. Marder, M. Heeney, I. McCulloch y J. R. Durrant. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 12919-12926. (b) X. Zhang, S. Pang, Z. Zhang, X. Ding, S. Zhang, S. He y C. Zhan. *Tetrahedron Lett.* 2012, 53, 1094-1097. (c) Q. Zhao, S. Zhang, Y. Liu, J. Mei, S. Chen, P. Lu, A. Quin, Y. Ma, J. Z. Sun y B. Z. Tang. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 7387-7394. (d) M. Zhu, H. Guo, K. Cai, F. Yang y Z. Wang. *Dyes Pigm.* 2017, 140, 179-186. Para el caso de tetrasustitución en las posiciones 1, 6, 7 y 12, véase: (a) G. Seybold y G. Wagenblast. *Dyes Pigm.* 1989, 11, 303-317. (b) H. Arms, P. Blaschka, A. Böhm y G. Henning. 2000. 1,7-Disubstituierte Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuren, Deren Dianhydride und Diimide. Patente, número de publicación: EP0869956 B1. (c) F. Wurthner. *Chem. Commun.* 2004, 1564-1579. (d) B. Pagoaga, L. Giraudet y N. Hoffmann. *Eur. J. Org. Chem.* 2014, 2014, 5178-5195.

Así pues, sería deseable disponer de una metodología para la funcionalización asimétrica de PDI en las posiciones bahía; así como de baterías de compuestos que emitan fluorescencia en función de su estructura a diferentes longitudes de onda, y que sean aplicables en ámbitos como bioconjugación o bioimagen, entre otros.

En el mercado existen ya moléculas fluorescentes útiles para bioconjugación, como bodipys o incluso unos pocos ejemplos de perilenos. Algunas muestran bajas fotoestabilidades, son muy sensibles al pH o fuerza iónica, o sus intensidades de emisión fluorescentes son bajas.

En otros casos, los fluoróforos empleados presentan longitudes de onda de emisión bajas, por lo que fenómenos no deseados como autoabsorción de energía o *scattering* son frecuentes. Algunos ejemplos generales se describen en la bibliografía para biomarcado: (a) S. I. Niu, C. Massif, G. Ulrich, P. Y. Renard, A. Romieu y R. Ziessel. *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 7229-7242. (b) F. Heisig, S. Gollos, S. J. Freudenthal, A. El-Tayeb, J. Iqbal y C. E. Müller. *J. Fluoresc.* 2014, 24, 213-230; o bioimagen: (a) M. Jurášek, S. Rimpelová, E. Kmoníčková, P. Drašar y T. Ruml. *J. Med. Chem.* 2014, 57, 7947-7954. (b) S. Parisotto, B. Lace, E. Artuso, C. Lombardi, A. Deagostino, R. Scudu, C. Garino, C. Medana y C. Prandi. *Org. Biomol. Chem.* 2017, 15, 884-893; así como

particulares empleando PDI en biomarcado: (a) M. Chen, Y. Ding, Y. Gao, X. Zhu, P. Wang, Z. Shi y Q. Liu. *RSC Adv.* 2017, 7, 25220-25228. (b) Y. L. Wu, N. E. Horwitz, K. S. Chen, D. A. Gomez-Gualdron, N. S. Luu, L. Ma, T. C. Wang, M. C. Hersam, J. T. Hupp, O. K. Farha, R. Q. Snurr y M. R. Wasielewski. *Nat. Chem.* 2017, 9, 466-472; o
 5 bioimagen: (a) K. Huth, T. Heek, K. Achazi, C. Kühne, L. H. Urner, K. Pagel, J. Dervede y R. Haag. *Chem. Eur. J.* 2017, 23, 4849-4862. (b) P. Sun, P. Yuan, G. Wang, W. Deng, S. Tian, C. Wang, X. Lu, W. Huang y Q. Fan. *Biomacromolecules* 2017.

Respecto a la sustitución selectiva en las posiciones bahía de las PDI, pocos son los
 10 trabajos que se han publicado hasta la fecha, entre ellos los que se citan en el párrafo siguiente.

Las 1,7-difenoxiperileno diimidadas han sido las más empleadas debido a su facilidad de síntesis por dibromación seguida de substitución nucleófila. La síntesis de los derivados con un único resto fenóxido es difícil y hasta la fecha solo se han preparado
 15 1-bromo-7-alcoxi derivados (H. Zhao, Y. Y. Zhang, H. Xu, Z. M. He, Z. L. Zhang y H. Q. Zhang. *Tetrahedron* 2015, 71, 7752-7757). Para las 1,6,7,12-tetrafenoxiperileno diimidadas simétricas, se ha utilizado una metodología similar. En primer lugar, halogenación de las posiciones bahía de los perileno dianhídridos, con posterior formación de la imida por condensación con aminas. Finalmente, en un proceso de
 20 sustitución nucleofílica o mediante reacciones catalizadas por metales de transición, se han obtenido los derivados tetrasustituídos simétricos correspondientes ((a) V. I. Rogovik, L. F. Gutnik. *Zhurnal Organicheskoi Khimii* 1988, 24, 635-639. (b) G. Syebold, G. Wagenblast. *Dyes. Pigm.* 1989, 11, 303-317. (c) C. Huang, S. Barlow y S. R. Marder. *J. Org. Chem.* 2011, 76, 2386-2407). Finalmente, no hay trabajos en que se
 25 reporte la síntesis de PDI asimétricas en las cuatro posiciones bahía.

Un problema en bioconjugación es la disposición de amplias baterías de moléculas anclables, lo que obliga al desarrollo de sistemas específicos para cada aplicación con elevados costes temporales y económicos. Esta herramienta ofrece un gran abanico de posibilidades a la hora del diseño de moléculas para biomarcado, ampliando así el
 30 número de especies disponibles. Las PDI son unos fluoróforos muy atractivos debido a que subsanan las carencias que presentan otros fluoróforos como fluoresceína, rodamina e ICG (M. H. Y. Cheng, H. Savoie, F. Bryden y R. W. Boyle. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2017, 16, 1260-1267). La gran versatilidad del método de la presente invención es que permite obtener compuestos con dos posiciones de funcionalización,

es decir radica en la posibilidad de substitución con diferentes fragmentos biológicos en las posiciones imida, permitiendo interaccionar con distintas dianas y así controlar la especificidad biológica (qué se va a detectar y a qué partes de la célula irá), y en las posiciones bahía seleccionar el color de emisión para modular la emisión fluorescente.

- 5 Además, los sustituyentes en posiciones bahía van a condicionar la solubilidad final del sistema. Al sustituirlas con grupos hidrofóbicos se produce un desplazamiento batocrómico de los máximos de absorción y emisión en comparación con las PDI no sustituidas, conservando su alta fluorescencia en solución (H. Quante y K. Müllen. Angew. Chem. Int. Ed. 1995, 34, 1323-1325). Por otro lado, la introducción de grupos
- 10 hidrofílicos no modifica apenas el desplazamiento de las bandas de absorción (C. Li y H. Wonneberger. Adv. Mater. 2012, 24, 613-636). De este modo, se pueden obtener cromóforos que absorban prácticamente en todo el espectro del visible y parte del IR cercano ((a) A. C. Grimsdale y K. Müllen. 2006. Polyphenylene-type Emissive Materials: Poly(para-phenylene)s, Polyfluorenes and Ladder Polymers in Emissive
- 15 Materials Nanomaterials, 1-82. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. (b) C. Li, M. Liu, N. G. Pschirer, M. Baumgarten y K. Müllen. Chem. Rev. 2010, 110, 6817-6855. (c) T. M. Figueira-Duarte y K. Müllen. Chem. Rev. 2011, 111, 7260-7314. (d) F. He y L. Yu. J. Phys. Chem. Lett. 2011, 2, 3102-3113. (e) C. J. Brabec, M. Heeney, I. McCulloch y J. Nelson. Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 1185-1199).
- 20 La presente invención proporciona una metodología para la síntesis de derivados de PDI asimétricos en las posiciones bahía, para los cuales no había ningún procedimiento existente.

Las perileno diimidadas (PDI) sustituidas en sus posiciones bahía (1, 6, 7 y 12) por distintos sustituyentes, como los que se describen en la presente invención, poseen

25 muchas características deseables, como una gran fluorescencia, altas estabilidades química y óptica, diferentes longitudes de onda de emisión fluorescente en función de los sustituyentes en dichas posiciones y la posibilidad de una fácil funcionalización en las posiciones *N* y *N'*, lo que permite su empleo en distintas aplicaciones como bioimagen o biomarcado.

30

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

A lo largo de la presente invención:

- el término "*regioisómeros*" se refiere a los isómeros de posición que tienen el mismo grupo funcional o sustituyente en diferentes posiciones; es decir, los *regioisómeros* tienen la misma fórmula molecular pero diferentes propiedades químicas y físicas;
- los términos "biomarcador" y "fluoróforo" tienen el significado habitual;
- 5 - el término "modulable" significa que la longitud de onda de emisión (color) se puede controlar según los sustituyentes que haya en las posiciones *bahía*. Esto es, que cada compuesto de fórmula I tiene una única longitud de onda de emisión, que va a depender de qué sustituyentes lleve. Se puede modular la longitud de emisión del producto final, seleccionando los sustituyentes;
- 10 - "alquilo C₁-C₄₀", "alquilo C₁-C₂₀", "alquilo C₁-C₁₀", "alquilo C₁-C₆" y "alquilo C₁-C₄", como grupo o parte de un grupo, independientemente se refieren a un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que contienen de 1 a 40, de 1 a 20, de 1 a 10, de 1 a 6 y de 1 a 4 átomos de carbono respectivamente;
 - "alquilo C₁-C₄" incluye los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo,
 - 15 sec-butilo y *tert*-butilo,
 - "alquilo C₁-C₆" incluye los grupos de "alquilo C₁-C₄" y, entre otros, pentilo, *iso*-pentilo, *sec*-pentilo, *neo*-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, hexilo, *iso*-hexilo y *sec*-hexilo,
 - "alquilo C₁-C₁₀" incluye los grupos de "alquilo C₁-C₆" y, entre otros, heptilo, *iso*-heptilo, octilo, *iso*-octilo, 2-etilhexilo, nonilo, 2-propilheptilo y decilo,
 - 20 - "alquilo C₁-C₂₀" incluye los grupos de "alquilo C₁-C₁₀" y, entre otros, dodecilo, 2-butilnonilo, 3-butilnonilo y 2-hexilheptilo,
 - "alquilo C₁-C₄₀" incluye los grupos "alquilo C₁-C₂₀" y, entre otros, tridecilo y tetradecilo;
- Cy₁ y Cy₃ se refieren de forma independiente a un fenilo o a un heteroarilo de 5 o 6
- 25 miembros que contiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno y azufre. Cy₁ y Cy₃ se unen al resto de la molécula a través de cualquier átomo de carbono o nitrógeno del anillo disponible. Además, Cy₁ y Cy₃ pueden estar opcionalmente sustituidos tal y como se indica en la definición de la fórmula I, los sustituyentes pueden ser iguales o distintos y pueden estar situados en cualquier
- 30 posición disponible del sistema de anillos. Ejemplos incluyen, entre otros, fenilo, tienilo, furilo, pirrolilo, tiazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, imidazolilo, pirazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo y piridazinilo;
- Cy₂ se refiere a un anillo monocíclico de 3 a 7 miembros o bicíclico de 6 a 11
- 35 miembros que puede ser carbocíclico o heterocíclico. Cuando es heterocíclico puede

5 contener de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno y azufre. Los anillos bicíclicos pueden estar formados por dos anillos fusionados a través de dos átomos adyacentes de carbono o nitrógeno, o a través de dos átomos no adyacentes de carbono o nitrógeno formando un anillo con puente, o bien pueden estar formados

10 por dos anillos unidos a través de un sólo átomo de carbono formando un anillo de tipo espirano. El grupo Cy₂ puede ser saturado, parcialmente insaturado o aromático. Cy₂ está unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de carbono o nitrógeno disponible. En Cy₂ uno o más átomos de carbono o azufre de Cy₂ pueden estar opcionalmente oxidados formando grupos CO, SO o SO₂. Además, Cy₂ puede estar

15 opcionalmente sustituido como se indica a continuación, en la definición de un compuesto de fórmula I, si está sustituido, los sustituyentes pueden ser iguales o distintos y pueden estar situados en cualquier posición disponible del sistema de anillos. Ejemplos incluyen, entre otros, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, azetidino, aziridinilo, oxirano, oxetano, imidazolidinilo, isotiazolidinilo,

20 isoxazolidinilo, oxazolidinilo, pirazolidinilo, pirrolidinilo, tiazolidinilo, dioxanilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, 1,1-dioxotiomorfolinilo, piperazinilo, homopiperazinilo, piperidinilo, piranilo, tetrahidropiranilo, homopiperidinilo, oxazinilo, oxazolinilo, pirrolinilo, tiazolinilo, pirazolinilo, imidazolinilo, isoxazolinilo, isotiazolinilo, 2-oxo-pirrolidinilo, 2-oxo-piperidinilo, 4-oxo-piperidinilo, 2-oxo-piperazinilo, 2-oxo-1,2-dihidropiridilo, 2-oxo-1,2-

25 dihidropirazinilo, 2-oxo-1,2-dihidropirimidinilo, 3-oxo-2,3-dihidropiridazilo, fenilo, naftilo, tienilo, furilo, pirrolilo, tiazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, imidazolilo, pirazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, tetrazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, benzimidazolilo, benzooxazolilo, benzofuranilo, isobenzofuranilo, indolilo, isoindolilo,

30 benzotiofenilo, benzotiazolilo, quinolinilo, isoquinolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, cinolinilo, naftiridinilo, indazolilo, imidazopiridinilo, pirrolopiridinilo, tienopiridinilo, imidazopirimidinilo, imidazopirazinilo, imidazopiridazinilo, pirazolopirazinilo, pirazolopiridinilo, pirazolopirimidinilo, benzo[1,3]dioxolilo, ftalimidilo, 1-oxo-1,3-dihidroisobenzofuranilo, 1,3-dioxo-1,3-dihidroisobenzofuranilo, 2-oxo-2,3-

dihidro-1*H*-indolilo, 1-oxo-2,3-dihidro-1*H*-isoindolilo, perhidroquinolinilo, 1-oxo-perhidroisoquinolinilo, 1-oxo-1,2-dihidroisoquinolinilo, 4-oxo-3,4-dihidroquinazolinilo, 2-aza-biciclo[2.2.1]heptanilo, 5-aza-biciclo[2.1.1]hexanilo, 2*H*-espiro[benzofuran-3,4'-piperidinilo],

35 3*H*-espiro[isobenzofuran-1,4'-piperidinilo], 1-oxo-2,8-diazaespiro[4.5]decanilo y 1-oxo-2,7-diazaespiro[4.5]decanilo.

En la definición anterior de Cy₂, cuando los ejemplos especificados se refieren a un anillo bicíclico en términos generales, se incluyen todas las disposiciones posibles de los átomos.

- Cy₄ representa:

5 - un anillo carbocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 3 a 7 miembros, donde Cy₄ está unido al resto de la molécula a través de un átomo de carbono o nitrógeno disponible. Además, Cy₄ puede estar opcionalmente sustituido tal y como se indica en la definición de la fórmula I, los sustituyentes pueden ser iguales o distintos y pueden estar situados en cualquier posición disponible del sistema de anillos,

10 - o un anillo heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 3 a 7 miembros que contiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno y azufre, y donde Cy₄ está unido al resto de la molécula a través de un átomo de carbono o nitrógeno disponible, y donde uno o más átomos de carbono o azufre de
15 Cy₂ pueden estar oxidados formando grupos CO, SO o SO₂. Además, Cy₄ puede estar opcionalmente sustituido tal y como se indica en la definición de la fórmula I, los sustituyentes pueden ser iguales o distintos y pueden estar situados en cualquier posición disponible del sistema de anillos.

Ejemplos incluyen, entre otros, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo,
20 cicloheptilo, azetidino, aziridino, oxirano, oxetano, imidazolidino, isotiazolidino, isoxazolidino, oxazolidino, pirazolidino, pirrolidino, tiazolidino, dioxano, morfolino, tiomorfolino, 1,1-dioxotiomorfolino, piperazino, homopiperazino, piperidino, pirano, tetrahidropirano, homopiperidino, oxazino, oxazolino, pirrolino, tiazolino, pirazolino, imidazolino, isoxazolino, isotiazolino, 2-oxo-pirrolidino, fenilo, tienilo,
25 furilo, pirrolilo, tiazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, imidazolilo, pirazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, tetrazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, piridilo, pirazino, pirimidino y piridazino.

Cuando en las definiciones usadas a lo largo de la presente descripción para grupos
30 cíclicos los ejemplos especificados se refieren a un radical de un anillo en términos generales, por ejemplo, piridilo, tienilo o indolilo, se incluyen todas las posiciones de unión posibles. Así, por ejemplo, en las definiciones de Cy₁ a Cy₄, que no incluyen ninguna limitación respecto a la posición de unión, el término piridilo incluye 2-piridilo, 3-piridilo y 4-piridilo; y tienilo incluye 2-tienilo y 3-tienilo.

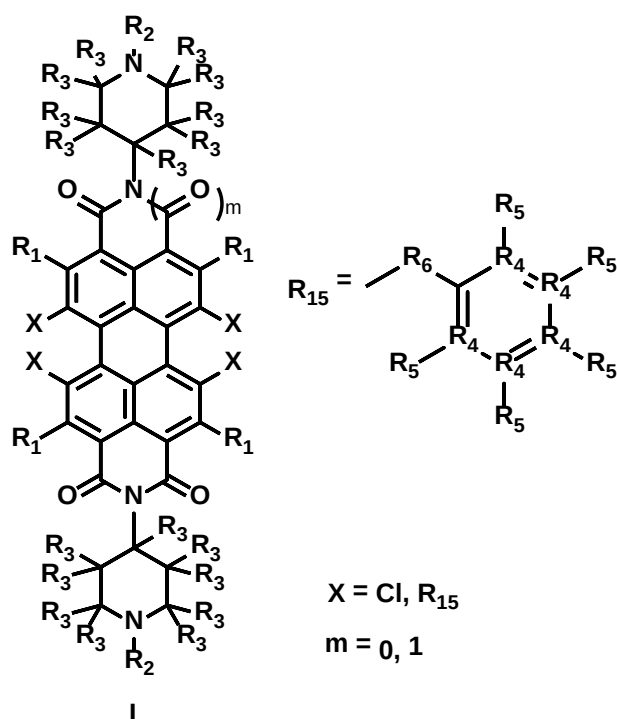
La expresión "*opcionalmente sustituido por uno o más*" significa la posibilidad de un grupo de estar sustituido por uno o más, preferiblemente por 1, 2, 3 o 4 sustituyentes, siempre que dicho grupo disponga de suficientes posiciones disponibles susceptibles de ser sustituidas. Si están presentes, dichos sustituyentes pueden ser iguales o diferentes y pueden estar situados sobre cualquier posición disponible.

Cuando en una definición de un sustituyente aparecen dos o más grupos con la misma numeración (por ejemplo -NR₇R₇, -NR₁₁R₁₁, etc.), esto no significa que tengan que ser idénticos. Cada uno de ellos se selecciona independientemente de la lista de posibles significados dada para dicho grupo, y por tanto pueden ser iguales o diferentes.

Cuando aparece la frase: "En una forma de realización particular de la presente invención..." o "En una forma de realización preferente de la presente invención..." la definición de las realizaciones que se incluyen a continuación de dicha frase, en cada caso, se refiere tanto a los compuestos de fórmula I, como a los compuestos de fórmula II, y a los compuestos de fórmula III; siempre que los grupos radicales o sustituyentes que se mencionen sean aplicables a la fórmula correspondiente.

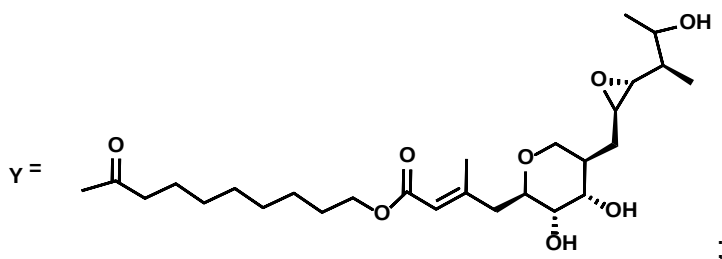
La presente invención tiene como objeto un compuesto de formula estructural I, como se define en la reivindicación 1, o según realizaciones particulares, en cualquiera de las reivindicaciones dependientes de la misma.

La presente invención se refiere en primer lugar a un compuesto de formula I:

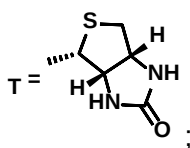


donde:

- cada R_1 y R_5 independientemente representan hidrógeno, halógeno, alquilo C_1 - C_{20} , -CN, -COR₇, -CO₂R₇, -CONR₇R₇, -OR₇, -OCOR₇, -SR₇, -NR₇R₇, -NR₇COR₇, -SO
- 5 R_7 , -SO₂R₇, -SO₂NR₇R₇, -CF₃ o Cy₁, donde alquilo C_1 - C_{20} puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más R₈, y Cy₁ puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más R₉;
- cada R_4 independientemente representa nitrógeno o C-R₅;
- cada R_3 independientemente representa hidrógeno, alquilo
- 10 C_1 - C_{20} , -CN, -COR₇, -CO₂R₇, -CONR₇R₇, -OR₇, -OCOR₇, -SR₇, -NR₇R₇, -NR₇COR₇, -SO R_7 , -SO₂R₇, -SO₂NR₇R₇ o Cy₁, donde alquilo C_1 - C_{20} puede estar, independientemente, opcionalmente sustituidos por uno o más R₈, y Cy₁ puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más R₉;
- cada R_2 independientemente representa R₁₀, -COR₁₀, -CO₂R₁₀, -SO₂R₁₀,
- 15 Cy₂, -COCy₂, -CO₂Cy₂, -SO₂Cy₂ o Y, donde R₁₀ puede estar independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más R₈, Cy₂ puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más R₁₀, e Y es:



- cada R_6 independientemente representa oxígeno o azufre;
- cada R_7 independientemente representa hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} o Cy_4 , donde alquilo C_1-C_{20} puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más R_{13} , y Cy_4 puede estar opcionalmente sustituido por uno o más R_{14} ;
- 5 o dos grupos R_7 están unidos formando con el átomo de nitrógeno un heterociclo de 5 a 7 miembros, saturado:
 - no sustituido;
 - o sustituido por uno o más R_{14} ,
 - 10 - o no sustituido, que contiene un heteroátomo seleccionado de oxígeno, azufre o nitrógeno no sustituido,
 - o no sustituido, que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de oxígeno, azufre o nitrógeno sustituido por uno o más R_{14} ,
 - o sustituido por uno o más R_{14} ; que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de oxígeno, azufre o nitrógeno no sustituido,
 - 15 - o sustituido por uno o más R_{14} ; que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de oxígeno, azufre o nitrógeno sustituido por uno o más R_{14} ;
- cada R_8 independientemente representa Cy_3 , $-OR_{11}$, $-SR_{11}$ o $-NR_{11}R_{11}$, donde Cy_3 puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más R_9 ;
- 20 - cada R_{10} independientemente representa hidrógeno, alquilo C_1-C_{40} , Cy_4 , $-OR_{11}$, $-SR_{11}$, $-NR_{11}R_{11}$ $-(CH_2CH_2O)_2-(CH_2)_2-NH-(CO)-(CH_2)_4-T$ o $-(CH_2)_5-NH-(CO)-(CH_2)_4-T$ donde alquilo C_1-C_{40} puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más R_{12} o SiR_{19} , Cy_4 puede estar,
- 25 independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más R_9 , y T es:



- cada R_{11} independientemente representa hidrógeno, alquilo C_1-C_6 o Cy_3 , donde alquilo C_1-C_6 puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o

más -OH o -OC₁-C₄ alquilo, donde alquilo C₁-C₄ puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más -OH, y Cy₃ puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más alquilo C₁-C₆;

5 - o dos grupos R₁₁ están unidos formando con el átomo de nitrógeno formando un heterociclo de 5 a 7 miembros, saturado:

- no sustituido,

- o sustituido por uno o más grupos alquilo C₁-C₆,

- o no sustituido, que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de nitrógeno no sustituido, oxígeno y azufre,

10 - o no sustituido, que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de oxígeno, azufre o nitrógeno sustituido por uno o más grupos alquilo C₁-C₆,

- o sustituido por uno o más grupos alquilo C₁-C₆, que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de nitrógeno no sustituido, oxígeno y azufre,

15 - o sustituido por uno o más grupos alquilo C₁-C₆, que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de oxígeno, azufre o nitrógeno sustituido por uno o más grupos alquilo C₁-C₆;

- cada R₉ y R₁₄ independientemente representan R₁₁, -OR₁₁, -SR₁₁ o -NR₁₁R₁₁;

- cada R₁₂ y R₁₃ independientemente representan -OR₁₁, -SR₁₁, -NR₁₁R₁₁ o Cy₃, donde Cy₃ puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más alquilo C₁-C₆;

20 - cada R₁₉ independientemente representa alquilo C₁-C₂₀, -OC₁-C₂₀ alquilo, Cy₄ o -OCy₄, donde Cy₄ puede estar opcionalmente sustituido por uno o más R₁₄;

- cada Cy₁ y Cy₃ independientemente representan fenilo o un heterociclo aromático de 5 ó 6 miembros que contiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de nitrógeno,

25 oxígeno y azufre, y donde cada Cy₁ y Cy₃ está independientemente unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de carbono o nitrógeno disponible. Además, pueden estar opcionalmente sustituidos por sustituyentes R₉, que pueden ser iguales o distintos y pueden estar situados en cualquier posición disponible del sistema de anillos;

30 - cada Cy₂ independientemente representa un anillo saturado, parcialmente insaturado o aromático, monocíclico de 3 a 7 miembros o bicíclico de 6 a 11 miembros, que es carbocíclico o heterocíclico; cuando Cy₂ es heterocíclico contiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno y azufre; los anillos bicíclicos están formados por dos anillos fusionados a través de dos átomos adyacentes de carbono o

35 nitrógeno, o a través de dos átomos no adyacentes de carbono o nitrógeno formando

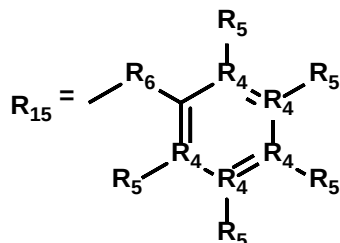
- un anillo con puente, o bien está, formados por dos anillos unidos a través de un sólo átomo de carbono formando un anillo de tipo espirano, y en Cy_2 uno o más átomos de carbono o azufre de Cy_2 no están oxidados o están oxidados formando grupos CO, SO o SO_2 , y donde Cy_2 no está sustituido o está sustituido con sustituyentes R_{10} que no son iguales o son iguales, y están situados en cualquier posición disponible del sistema de anillos; y donde. Cy_2 está unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de carbono o nitrógeno disponible; y
- cada Cy_4 independientemente representa un anillo saturado, parcialmente insaturado o aromático de 3 a 7 miembros:
- carbocíclico, donde Cy_4 está unido al resto de la molécula a través de un átomo de carbono o nitrógeno disponible, y puede estar sustituido con sustituyentes R_{14} que pueden ser iguales o no, y están situados en cualquier posición disponible del sistema de anillos,
 - o heterocíclico, que contiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno y azufre, y donde Cy_4 está unido al resto de la molécula a través de un átomo de carbono o nitrógeno disponible, y donde uno o más átomos de carbono o azufre de Cy_2 pueden estar oxidados formando grupos CO, SO o SO_2 y puede estar sustituido con sustituyentes R_{14} que pueden ser iguales o no, y están situados en cualquier posición disponible del sistema de anillos;
- así como a sus regioisómeros, y a las mezclas de dos o más compuestos de fórmula I, regioisómeros o combinaciones de ellos.

En la fórmula I, cuando $m=0$, el anillo se convierte en un anillo de cinco miembros.

- Para las realizaciones que se mencionan a continuación la definición se refiere tanto a los compuestos de fórmula I, como a los compuestos de fórmula II, y a los compuestos de fórmula III mencionadas más adelante; siempre que los grupos radicales o sustituyentes que se mencionen sean aplicables a la fórmula correspondiente.
- En una forma de realización particular de la presente invención, en el compuesto de fórmula I, cada X independientemente representa cloro.

En otra forma de realización particular de la presente invención, en el compuesto de fórmula I, cada X independientemente representa R_{15}

En otra forma de realización particular de la presente invención, en el compuesto de fórmula I, cada X independientemente representa R₁₅



- 5 En otra forma de realización particular de la presente invención, en el compuesto de fórmula I, cada R₄ independientemente representa C-R₅.

En otra forma de realización particular de la presente invención, en el compuesto de fórmula I, cada R₅ independientemente representa hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀, -CN, -COR₇, -CO₂R₇, -CONR₇R₇, -OR₇, -OCOR₇, -SR₇, -NR₇R₇, -NR₇COR₇, -SO R₇, -SO₂R₇, -SO₂NR₇R₇, -CF₃ o Cy₁, donde alquilo C₁-C₂₀ puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más R₈, Cy₁ puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más R₉, y donde R₁, R₂, R₃, R₆, R₇, R₈, R₉ y Cy₁ tienen el significado dado anteriormente.

En una forma de realización preferente de la presente invención, cada R₅ es hidrógeno.

- 15 En otra forma de realización preferente de la presente invención, cada R₅ es -CO₂CH₃.

En otra forma de realización preferente de la presente invención, cada R₅ es -CF₃.

En una forma de realización particular de la presente invención, cada R₃ independientemente representa hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀, -CN, -COR₇, -CO₂R₇, -CONR₇R₇, -OR₇, -SR₇, -NR₇R₇, -SOR₇, -SO₂R₇ o Cy₁, donde alquilo C₁-C₂₀ puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más R₈, Cy₁ puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más R₉, y donde R₁, R₂, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ y Cy₁ tienen el significado dado anteriormente.

En una forma de realización preferente de la presente invención, cada R₃ es hidrógeno.

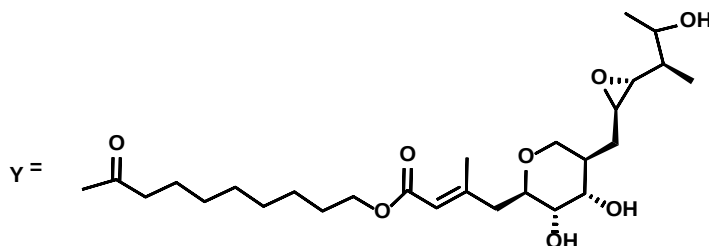
- 25 En una forma de realización particular de la presente invención, cada R₁ independientemente representa hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀, -CN, -COR₇, -CO₂R₇, -CONR₇R₇, -OR₇, -OCOR₇, -SR₇, -NR₇R₇, -NR₇COR₇, -SO

En una forma de realización preferente de la presente invención, cada R_1 es hidrógeno.

En una forma de realización particular de la presente invención, cada R_6 independientemente representa oxígeno o azufre, y donde R_1 , R_2 , R_3 y R_5 tienen el significado dado anteriormente.

- 5 En una forma de realización preferente de la presente invención, cada R_6 es un oxígeno.

En una forma de realización particular de la presente invención, cada R_2 independientemente representa R_{10} , $-\text{COR}_{10}$, $-\text{CO}_2\text{R}_{10}$, $-\text{SO}_2\text{R}_{10}$, Cy_2 , $-\text{COCy}_2$, $-\text{CO}_2\text{Cy}_2$, $-\text{SO}_2\text{Cy}_2$ o Y , donde R_{10} puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más R_8 , Cy_2 puede estar, independientemente, 10 opcionalmente sustituido por uno o más R_{10} , Y es:

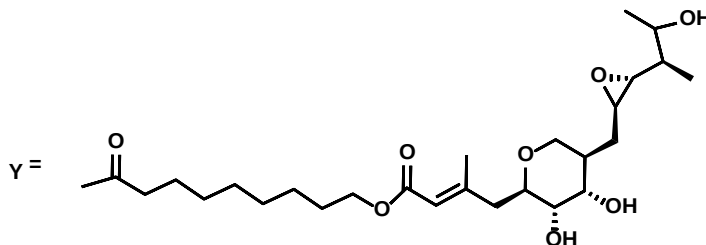


y donde R_1 , R_3 , R_5 , R_6 , R_8 , R_{10} y Cy_1 tienen el significado dado anteriormente.

En una forma de realización preferente de la presente invención, cada R_2 es hidrógeno.

- 15 En otra forma de realización preferente de la presente invención, cada R_2 es una cadena $-\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

En otra forma de realización preferente de la presente invención, cada R_2 es una cadena Y , donde Y es:



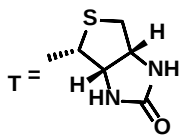
20

En una forma de realización particular de la presente invención, cada R_7 independientemente representa hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ o Cy_4 .

En otra forma de realización particular de la presente invención, dos grupos R_7 se pueden unir formando con el átomo de nitrógeno un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado que adicionalmente puede contener un heteroátomo seleccionado de nitrógeno, oxígeno y azufre, y que puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o dos R_{14} .

En otra forma de realización particular de la presente invención, cada R_9 independientemente representa R_{11} .

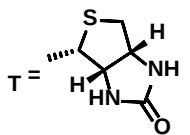
En otra forma de realización particular de la presente invención, cada R_{10} independientemente representa hidrógeno, alquilo C_1-C_{40} , Cy_4 , $-OR_{11}$, $-SR_{11}$, $-NR_{11}R_{11}$, $-(CH_2CH_2O)_2-(CH_2)_2-NH-(CO)-(CH_2)_4-T$ o $-(CH_2)_5-NH-(CO)-(CH_2)_4-T$ donde alquilo C_1-C_{40} puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más R_{12} o SiR_{19} , Cy_4 puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más R_9 , y T es:



En una forma de realización preferente de la presente invención, cada R_{10} independientemente representa hidrógeno o alquilo C_1-C_{10} , donde alquilo C_1-C_{10} puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más $-OH$ o $-OC_1-C_4$ alquilo.

En otra forma de realización preferente de la presente invención, cada R_{10} independientemente representa Cy_3 , donde Cy_3 puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más alquilo C_1-C_6 .

En otra forma de realización preferente de la presente invención, cada R_{10} independientemente representa $-(CH_2CH_2O)_2-(CH_2)_2-NH-(CO)-(CH_2)_4-T$ o $-(CH_2)_5-NH-(CO)-(CH_2)_4-T$ y T es:



En otra forma de realización preferente de la presente invención, cada R_{10} independientemente representa SiR_{19} .

En una forma de realización particular de la presente invención, cada R_{11} independientemente representa alquilo C_1-C_6 o Cy_3 , donde alquilo C_1-C_6 puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más $-OH$ o $-OC_1-C_4$ alquilo, donde alquilo C_1-C_4 puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más $-OH$, y Cy_3 puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más alquilo C_1-C_6 .

En otra forma de realización particular de la presente invención, dos grupos R_{11} están unidos formando con el átomo de nitrógeno un heterociclo de 5 a 7 miembros, saturado:

- 10 - no sustituido,
- o sustituido por uno o más grupos alquilo C_1-C_6 ,
- o no sustituido, que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de nitrógeno no sustituido, oxígeno y azufre,
- o no sustituido, que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de
- 15 oxígeno, azufre o nitrógeno sustituido por uno o más grupos alquilo C_1-C_6 ,
- o sustituido por uno o más grupos alquilo C_1-C_6 , que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de nitrógeno no sustituido, oxígeno y azufre,
- o sustituido por uno o más grupos alquilo C_1-C_6 , que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de oxígeno, azufre o nitrógeno sustituido por uno o más
- 20 grupos alquilo C_1-C_6 .

En otra forma de realización particular de la presente invención, cada R_{12} independientemente representa $-OR_{11}$ o Cy_3 , donde Cy_3 puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más alquilo C_1-C_6 .

25 En otra forma de realización particular de la presente invención, cada R_{13} independientemente representa $-OR_{11}$ o Cy_3 , donde Cy_3 puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más alquilo C_1-C_6 .

En otra forma de realización particular de la presente invención, cada R_{14}
30 independientemente representa R_{11} .

En una forma de realización particular de la presente invención, cada R_{19} independientemente representa alquilo C_1-C_{20} , $-OC_1-C_{20}$ alquilo, Cy_4 o $-OCy_4$, donde Cy_4 puede estar opcionalmente sustituido por uno o más R_{14} .

En una forma de realización preferente de la presente invención, cada R_{19}
5 independientemente representa alquilo C_1-C_{20} .

En una forma de realización preferente de la presente invención, cada Cy_1 es fenilo.

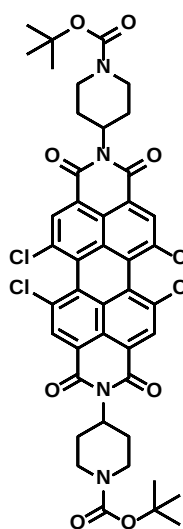
En una forma de realización particular de la presente invención, cada Cy_2 independientemente representa un anillo saturado monocíclico de 3 a 7 miembros carbocíclico o heterocíclico, donde Cy_2 está unido al resto de la molécula a través de
10 cualquier átomo de carbono o nitrógeno disponible, y donde Cy_2 contiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno y azufre.

En una forma de realización preferente de la presente invención, cada Cy_3 es fenilo.

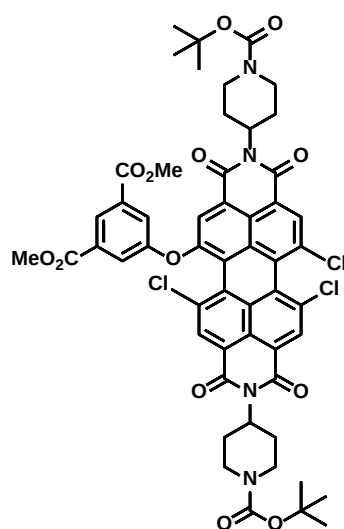
En otra forma de realización preferente de la presente invención, cada Cy_3 independientemente representa un heterociclo aromático de 5 o 6 miembros que
15 contiene de 1 o 2 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno y azufre, y donde Cy_3 está unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de carbono o nitrógeno disponible.

En una forma de realización particular de la presente invención, cada Cy_4 independientemente representa un anillo carbocíclico o heterocíclico saturado, de 3 a 7
20 miembros, que contiene opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno y azufre, y donde Cy_4 está unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de carbono o nitrógeno disponible.

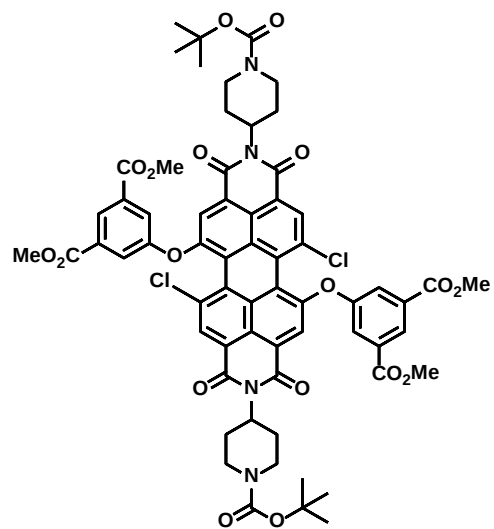
En una forma de realización particular de la presente invención, el compuesto de
25 fórmula I se selecciona de:



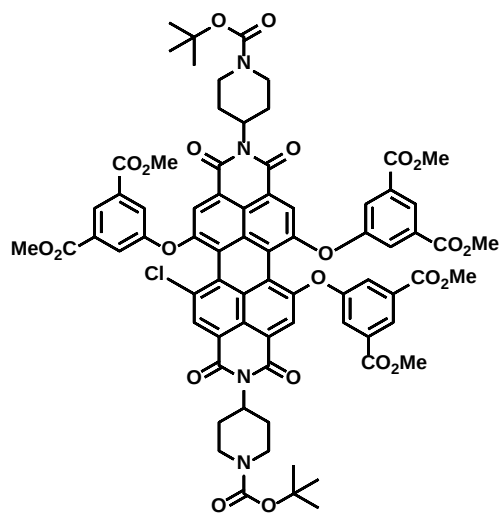
PDI 1



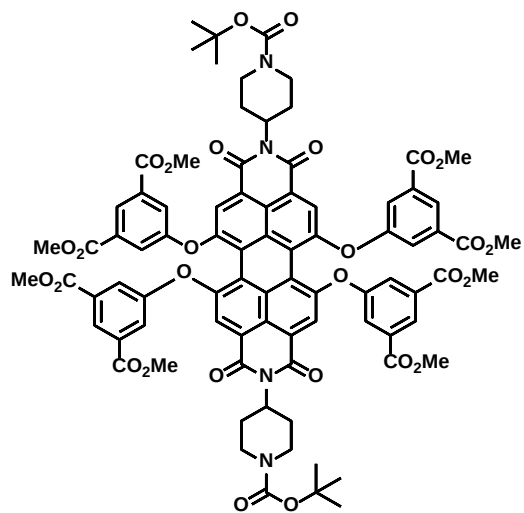
PDI 2



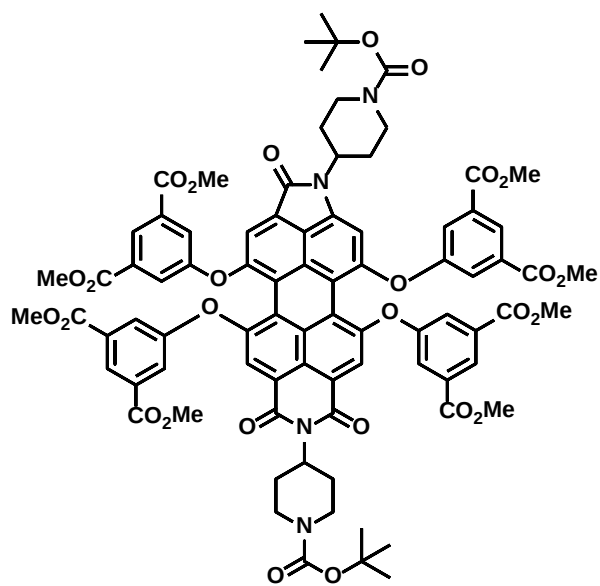
PDI 3



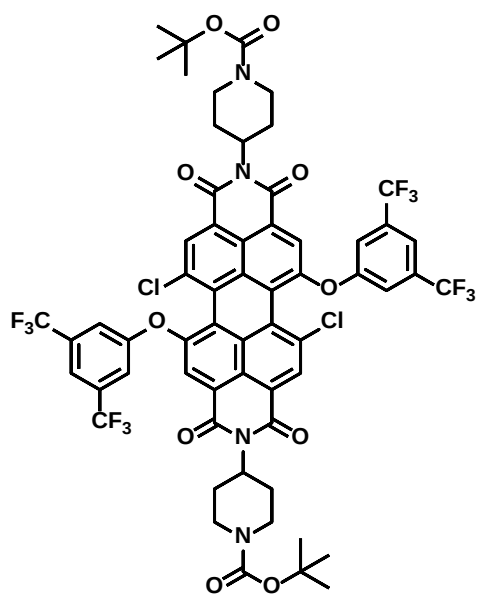
PDI 4



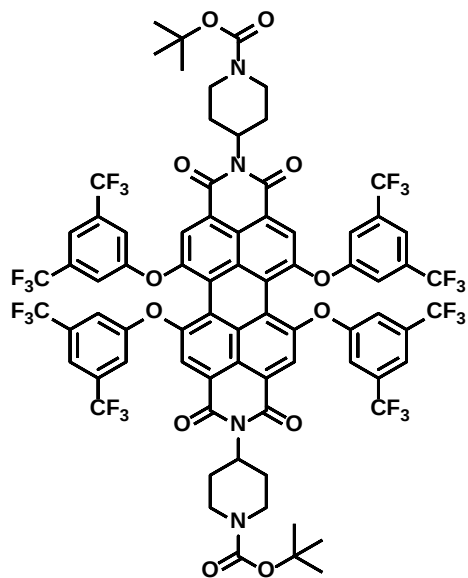
PDI 5



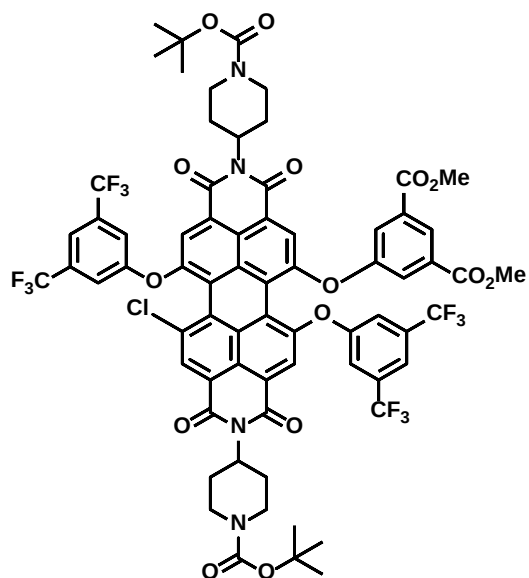
PDI 6



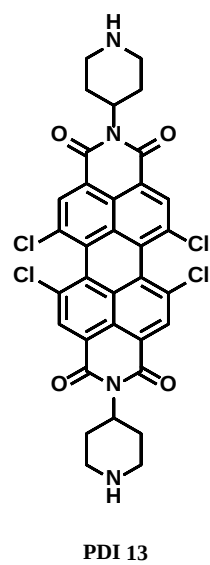
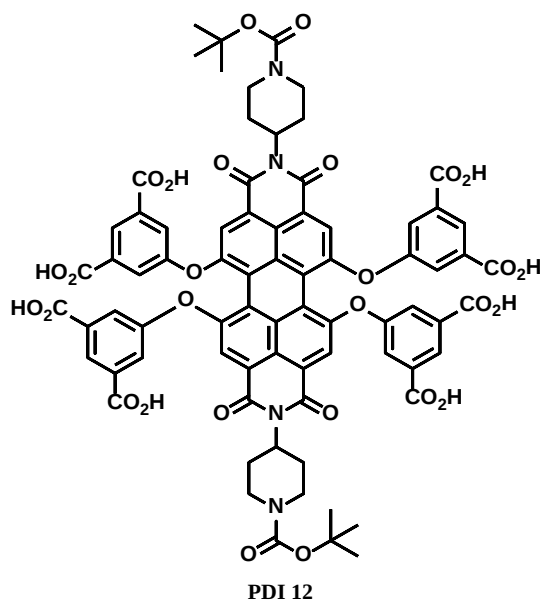
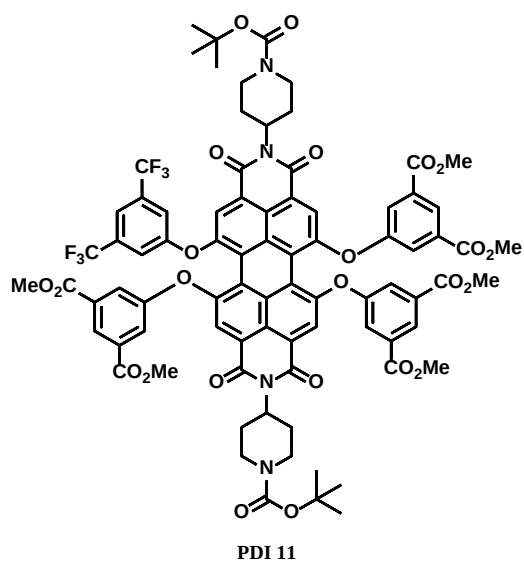
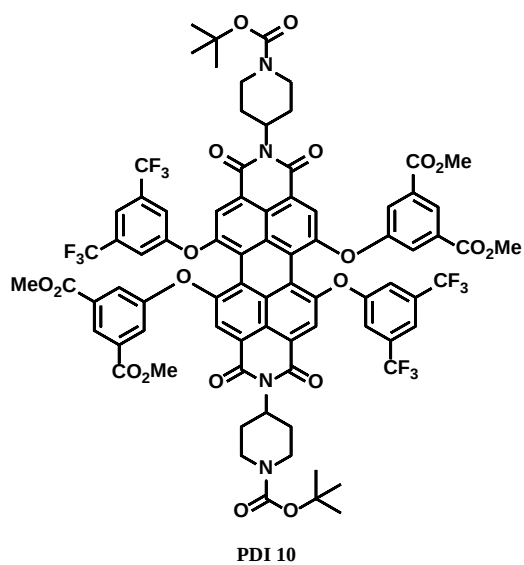
PDI 7

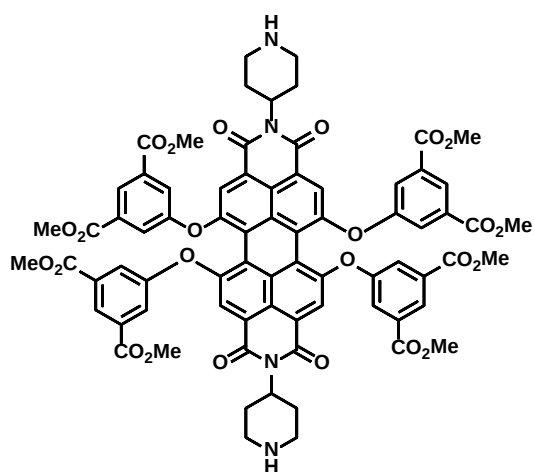


PDI 8

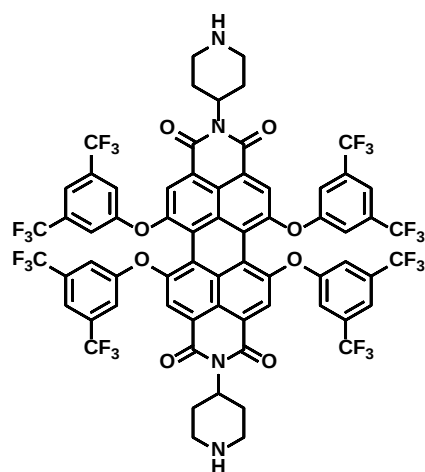


PDI 9

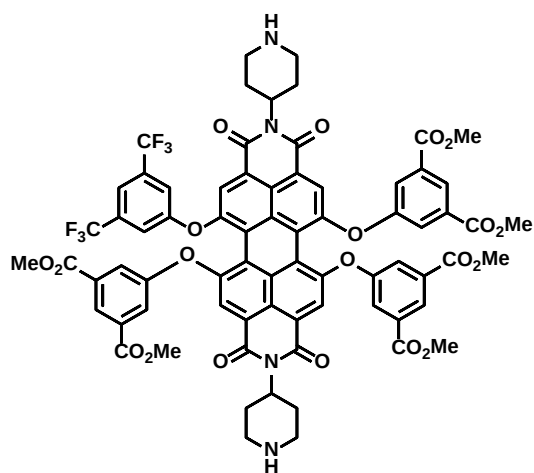




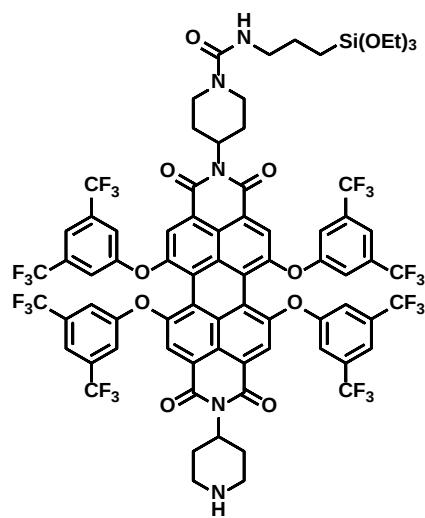
PDI 14



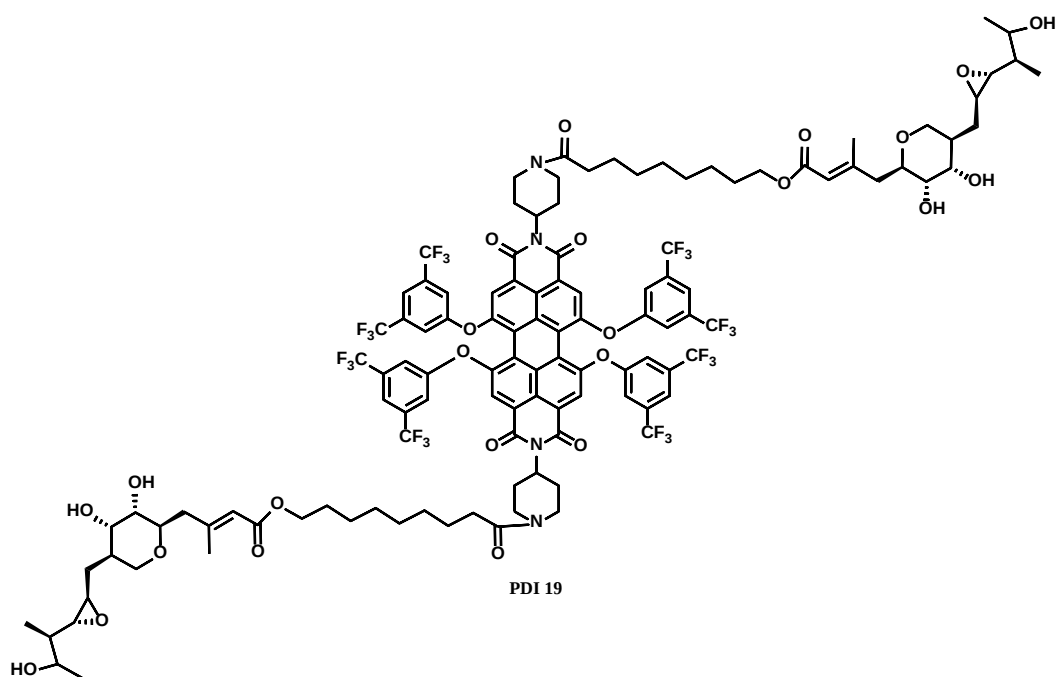
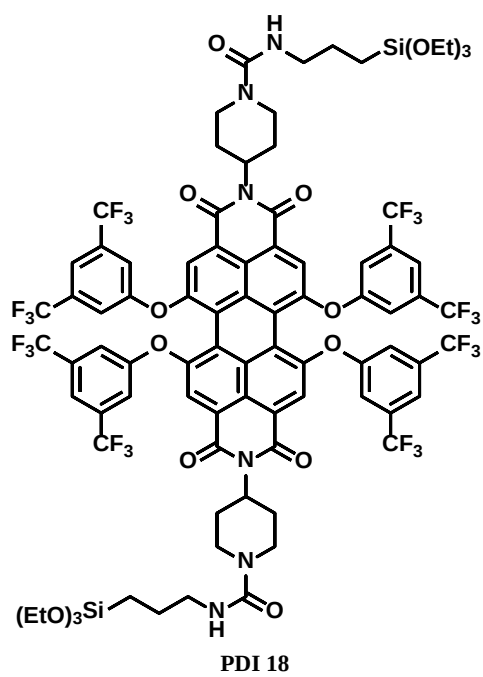
PDI 15

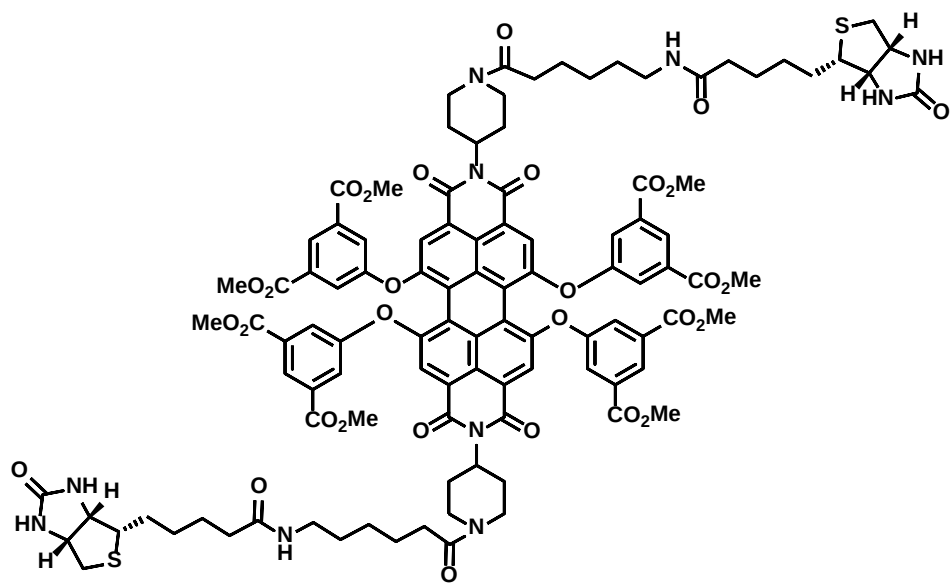


PDI 16

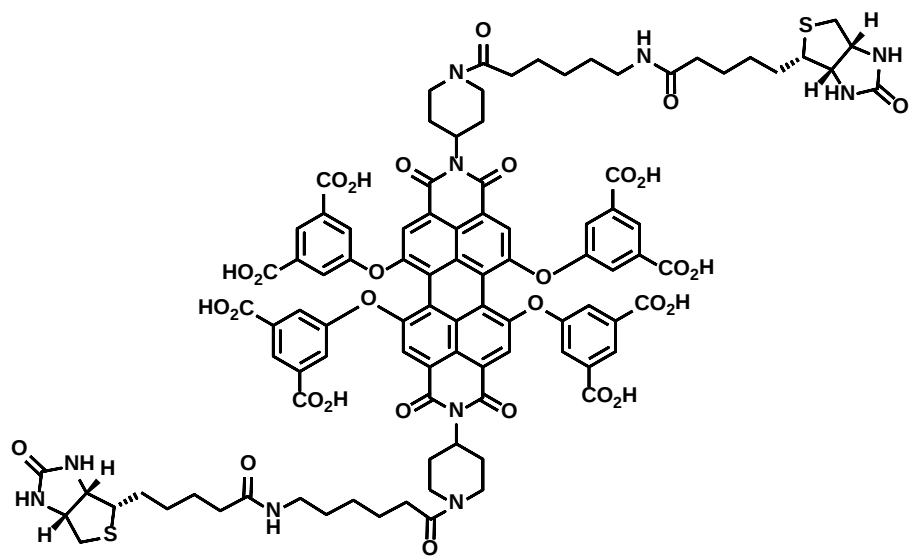


PDI 17

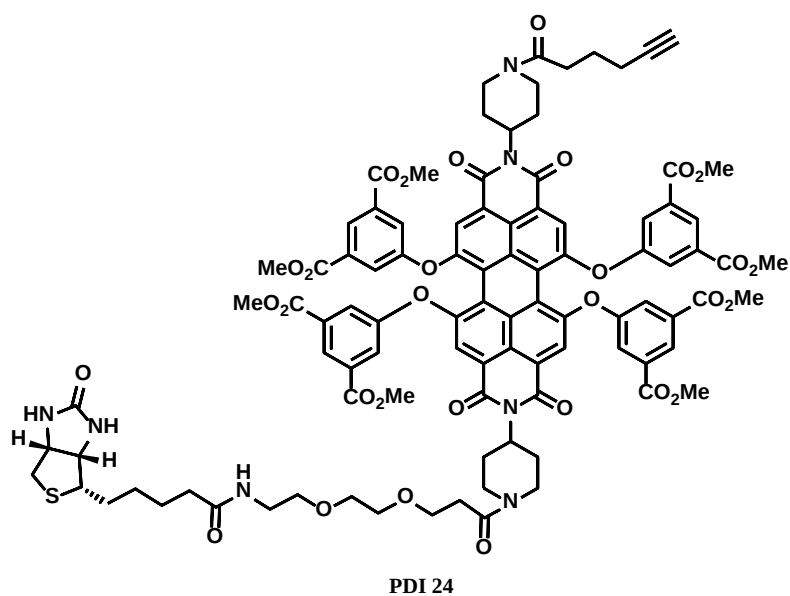
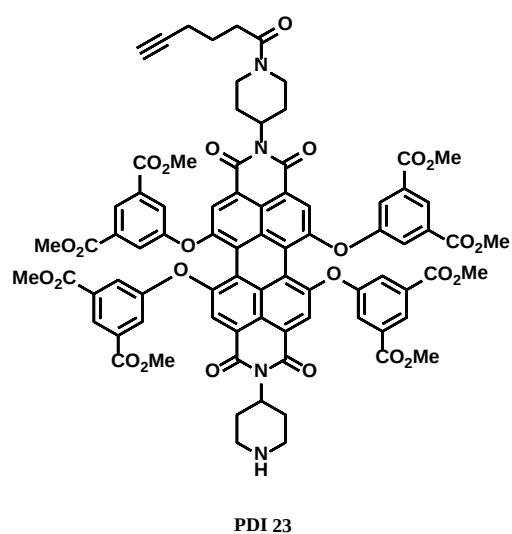
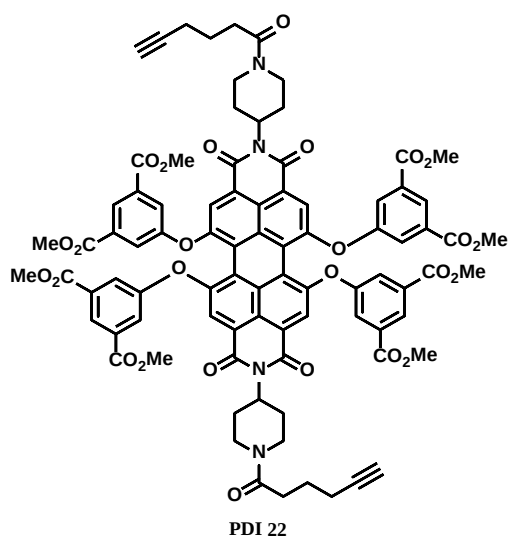




PDI 20

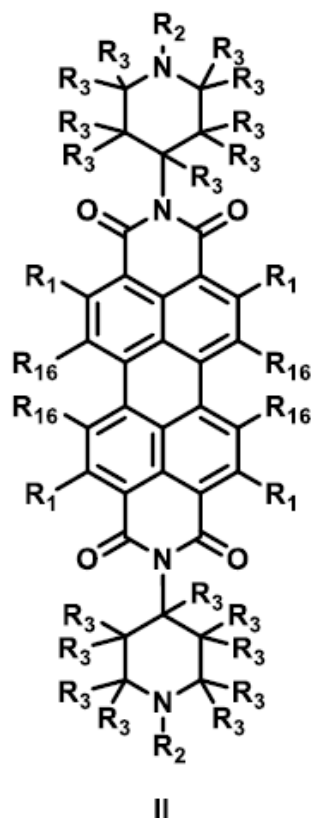


PDI 21



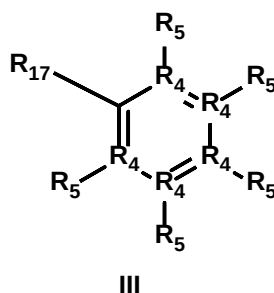
La presente invención tiene además como objeto un procedimiento para preparar un
 5 compuesto de formula estructural I, como se define en la reivindicación 26, o según realizaciones particulares, en cualquiera de las reivindicaciones dependientes de la misma.

En un segundo aspecto, la presente invención, se refiere a un procedimiento para la
 preparación de un compuesto de formula estructural I, sus regioisómeros, o mezclas de
 10 los mismos, que comprende hacer reaccionar un compuesto de formula estructural II:



donde:

- cada R_1 , R_2 , R_3 , y R_{15} tienen independientemente el mismo significado que en el caso de la fórmula I;
 - 5 - cada R_{16} independientemente representa halógeno, $-\text{OSO}_2R_{18}$ o R_{15} , con la condición de que en la estructura I resultante de esta reacción, los sustituyentes **X** (R_{16}) no pueden ser ni los cuatro iguales, ni iguales dos a dos (resultan estructuras asimétricas);
 - cada R_{18} representa alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{C}_4\text{F}_9$, $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ o Cy_5 , donde Cy_5 puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más halógenos, alquilo
 - 10 $\text{C}_1\text{-C}_4$ o $-\text{NO}_2$; y
 - cada Cy_5 representa fenilo;
- sus regioisómeros o mezclas de los mismos, con un compuesto de formula estructural III,



donde:

- cada R_4 , R_5 tienen independientemente el mismo significado que en el caso de la fórmula I;
 - cada R_{17} independientemente representa -OH o -SH;
- sus regioisómeros o mezclas de los mismos

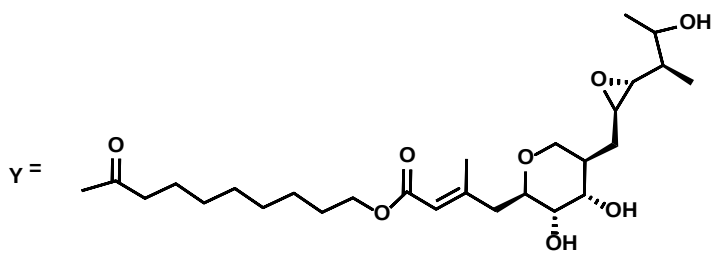
en el caso de compuestos de fórmula I con $m=1$, o

el procedimiento comprende una reacción de descarbonilación de un compuesto de fórmula II, en el caso de compuestos de fórmula I con $m=0$.

La estructura I con el anillo de 5 miembros ($m=0$) se puede obtener a partir de un compuesto de fórmula II con un anillo de 6 miembros (hay una descarbonilación durante la reacción).

Cómo se ha indicado anteriormente, realizaciones particulares del procedimiento de la invención se refieren a todas aquéllas en los que los grupos sustituyentes de la fórmula II y III tienen los significados que se han dado anteriormente para la fórmula I, siempre que los sustituyentes sean apropiados en el caso de la fórmula II o la fórmula III.

En una forma de realización particular de la presente invención, en el compuesto de fórmula II, cada R_2 independientemente representa R_{10} , $-\text{COR}_{10}$, $-\text{CO}_2\text{R}_{10}$, $-\text{SO}_2\text{R}_{10}$, Cy_2 , $-\text{COCy}_2$, $-\text{CO}_2\text{Cy}_2$, $-\text{SO}_2\text{Cy}_2$ o Y , donde R_{10} puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más R_8 , Cy_2 puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más R_{10} , Y es:



y donde R_1 , R_3 , R_8 , R_{10} y Cy_2 tienen el mismo significado que para el compuesto de fórmula I.

En una forma de realización preferente de la presente invención, en el compuesto de fórmula II, cada R_2 representa $-\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

En una forma de realización preferente de la presente invención, en el compuesto de fórmula II, cada R_1 representa hidrógeno.

En una forma de realización preferente de la presente invención, en el compuesto de fórmula II, cada R_3 representa hidrógeno.

En una forma de realización particular de la presente invención, en el compuesto de fórmula III, cada R_4 independientemente representa C- R_5 .

En otra forma de realización particular de la presente invención, en el compuesto de fórmula III, cada R_5 independientemente representa hidrógeno, halógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, $-\text{CN}$, $-\text{COR}_7$, $-\text{CO}_2\text{R}_7$, $-\text{CONR}_7\text{R}_7$, $-\text{OR}_7$, $-\text{OCOR}_7$, $-\text{SR}_7$, $-\text{NR}_7\text{R}_7$, $-\text{NR}_7\text{COR}_7$, $-\text{SO}$
 R_7 , $-\text{SO}_2\text{R}_7$, $-\text{SO}_2\text{NR}_7\text{R}_7$, $-\text{CF}_3$ o Cy_1 , donde alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más R_8 , Cy_1 puede estar, independientemente, opcionalmente sustituido por uno o más R_9 , y donde R_7 , R_8 , R_9 y Cy_1 tienen el mismo significado que para el compuesto de fórmula I.

En una forma de realización preferente de la presente invención, en el compuesto de fórmula III, cada R_5 representa hidrógeno.

En otra forma de realización preferente de la presente invención, en el compuesto de fórmula III, cada R_5 representa $-\text{CO}_2\text{CH}_3$.

En otra forma de realización preferente de la presente invención, en el compuesto de fórmula III, cada R_5 representa $-\text{CF}_3$.

En una forma de realización particular de la presente invención, en el compuesto de fórmula III, cada R_{17} representa $-\text{OH}$ o $-\text{SH}$.

En una forma de realización preferente de la presente invención, en el compuesto de fórmula III, cada R_{17} representa -OH.

La presente invención tiene también como objeto un material que consiste en un compuesto de fórmula I, o una mezcla de regioisómeros de fórmula I, o una mezcla que
5 comprende cualquiera de los compuestos de fórmula I en cualquier proporción, tal como se ha definido anteriormente, anclado mediante un enlace químico a una superficie sólida.

En una forma de realización preferente de la presente invención, la superficie sólida es sílice (SiO_2). Se pueden usar para su anclaje sobre superficies sólidas, a modo de
10 ejemplo, los compuestos denominados **PDI 17** o **PDI 18**.

Adicionalmente, la presente invención tiene como objeto el uso de un compuesto de formula estructural I, o de una mezcla de regioisómeros de formula I, o de una mezcla que comprende cualquiera de los compuestos de formula I, regioisómeros o combinaciones de ellos en cualquier proporción, como biomarcadores o fluoróforos en
15 bioimagen.

En una realización particular, la presente invención tiene como objeto el uso de los compuestos citados en el párrafo anterior, de fórmula I, o sus regioisómeros, o una mezcla que comprende cualquiera de los compuestos de fórmula I en cualquier proporción, en aplicaciones de bioimagen celular.

20 En una forma de realización preferente de la presente invención, las células a estudiar son epiteliales. Como ejemplo ilustrativo de uso de los compuestos en técnicas de biomagen celular, se puede usar el compuesto denominado **PDI 19**.

En una forma de realización particular de la presente invención, el compuesto de fórmula estructural I, como se ha definido previamente, o una mezcla de regioisómeros de fórmula I, o una mezcla que comprende cualquiera de los compuestos de fórmula I
25 en cualquier proporción se emplea en detección de compuestos biológicos (biomarcado).

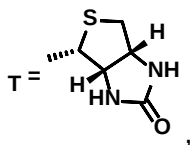
Como ejemplo ilustrativo de uso de los compuestos en biomarcado biológico la especie a detectar es avidina, y se puede usar a modo de ejemplo, los compuestos denominados **PDI 20**, **PDI 21** o **PDI 24**.
30

El método de la presente invención proporciona alternativas para la construcción de moléculas o estructuras particulares para bioconjugación, específicamente marcadores

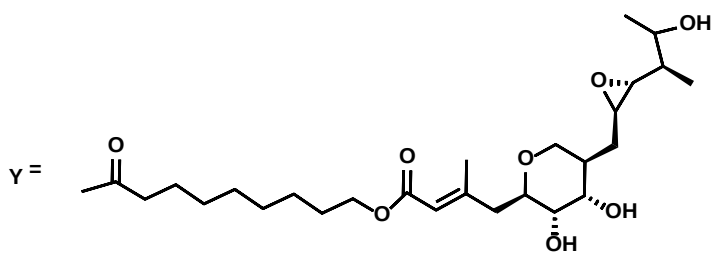
fluorescentes. De un modo rápido, sencillo y efectivo, se obtienen sets de nanoestructuras anclables a biomoléculas, con propiedades ópticas distintas y modulables (como ejemplos ilustrativos se muestran los ejemplos **PDI 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 22 y 23**). Se propone no una solución específica al problema, sino una tecnología empleable para la mejora de aplicaciones tradicionales o la exploración de nuevas.

Además, la metodología aplicada ofrece la posibilidad de unir en una o las dos posiciones imida grupos como siloxano (como ejemplos ilustrativos se muestran los ejemplos **PDI 17 y PDI 18**), útiles para inmovilizar químicamente los marcadores fluorescentes a superficies sólidas como sílice, y sobre la otra posición imida, biomoléculas. Esto permitiría la construcción de dispositivos tales como dosímetros, útiles en la detección de especies contaminantes biológicas como las enterotoxinas.

Posibles aplicaciones específicas de estos productos como fluoróforos en microscopía, son, por ejemplo, la detección de avidina o el estudio de células epiteliales; siendo útiles para los primeros, compuestos de fórmula **I** en la que al menos un R_{10} representa $-(CH_2CH_2O)_2-(CH_2)_2-NH-(CO)-(CH_2)_4-T$ o $-(CH_2)_5-NH-(CO)-(CH_2)_4-T$ donde **T** es:



tales como los ejemplos **PDI 20, 21 Y 24**; o para los últimos, compuestos de fórmula **I** en la que al menos un R_2 representa **Y**, siendo **Y**:



tales como el ejemplo **PDI 19**.

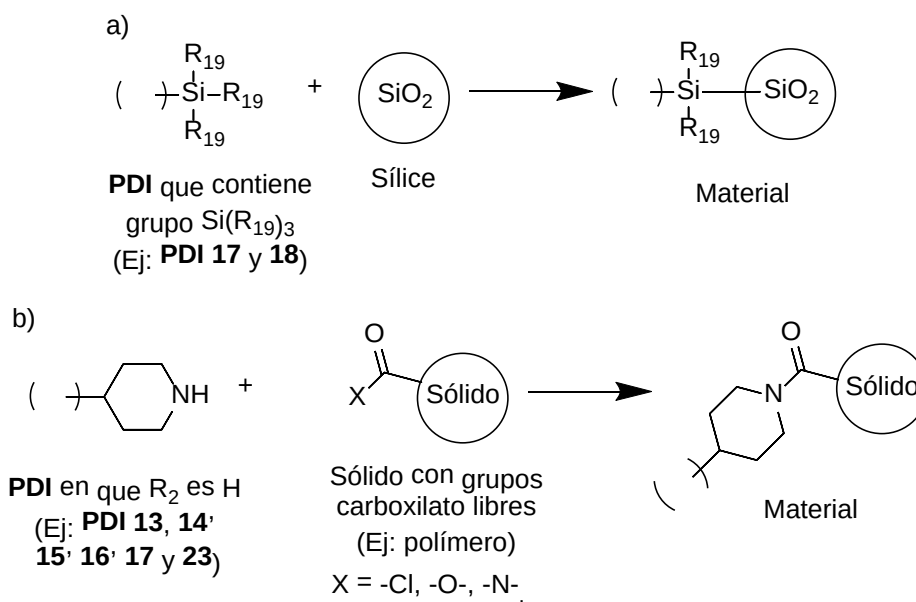
Un objeto adicional de la invención es el uso de un compuesto de fórmula estructural **I** compuesto de fórmula estructural **I**, o una mezcla de regioisómeros de fórmula **I**, o una

mezcla de cualquiera de los compuestos de fórmula I en cualquier proporción, con la condición de que R_2 no es H o $-\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, en la detección de compuestos biológicos.

Un objeto adicional de la invención es un material que consiste en un compuesto de fórmula I, tal que dicho compuesto de fórmula I es un compuesto:

- a) que contiene un grupo SiR_{19} ,
- b) o un compuesto de fórmula estructural I en el que al menos un R_2 es H,
- o regioisómeros de a) o b)
- o mezclas de ellos en cualquier proporción

anclado mediante un enlace químico sobre superficies sólidas, por ejemplo, sílice, como se muestra a modo de ejemplo en los dos esquemas que siguen:



Un objeto adicional de la invención es el uso de un material tal como se ha definido anteriormente, anclado mediante un enlace químico a una superficie sólida, por ejemplo, sílice, como biomarcador o fluoróforo en bioimagen.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Gráficos de absorción y emisión, y fotografías del compuesto **PDI 3** (en disolución) en los que se ilustra, a modo de ejemplo, el marcado efecto solvatocrómico

de este tipo de productos. Arriba: Fotografías bajo luces blanca y de 366 nm. Medio: Espectros de absorción (izquierda) y de absorción normalizada (derecha). Abajo: Espectros de emisión (izquierda) y de emisión normalizado (derecha). Las flechas indican el desplazamiento hipsocrómico de máximo de emisión con la disminución de la polaridad del medio. Disolventes: 1: Agua, 2: Metanol (MeOH), 3: Dimetilsulfóxido (DMSO), 4: *N,N*-Dimetilformamida (DMF), 5: Acetonitrilo (MeCN), 6: Acetona, 7: Acetato de etilo (AcOEt), 8: Tetrahidrofurano (THF), 9: Cloroformo (CHCl₃), 10: Diclorometano (DCM), 11: Tolueno, 12: Éter dietílico (Et₂O), 13: *n*-Hexano (Hx), 14: Ciclohexano (MCH). Para una mayor simplicidad, sólo se han representado ocho disolventes.

EJEMPLOS

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, los cuales no pueden considerarse como limitación de su alcance.

Ejemplo 1. *N,N*-Bis(*terc*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,6,7,12-tetracloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (PDI 1).

En un vial de microondas y bajo atmosfera inerte se secan dianhidrido 1,6,7,12-tetracloroperilen-3,4,9,10-tetracarboxílico (0.50 g, 0.95 mmol) y 1,4-diaza biciclo[2.2.2]octano (0.26 g, 2.41 mmol). Se añaden 20 ml de DMF anhidra y 4-amino-1-(*terc*-butilpiperidin-1-carboxilato)-piperidina (0.47 g, 2.30 mmol), se sella con un séptum y se irradia durante una hora a 110°C en microondas. El crudo de reacción se vierte sobre 15 ml de disolución acuosa de HCl 1M, se mantiene con agitación durante una hora. Finalmente, se filtra y lava con agua destilada. El producto resultante se purifica por cromatografía flash en columna (sílica gel, DCM:CH₃CN, 20:3), obteniéndose la perileno diimida como un sólido naranja (0.79 g, 0.89 mmol, 95%).

- **PF (°C):** > 350°C.
- **R_f (DCM:MeOH, 50:2):** 0.60.
- **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 2977, 2931, 2852, 1701, 1661, 1590, 1420, 1366, 1337, 1275, 1243, 1150, 1005, 951, 908, 749, 684, 547.
- **¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ:** 8.66 (s, 4H), 5.24–5.15 (m, 2H), 4.31 (s, 4H), 2.88–2.66 (m, 8H), 1.69 (d, *J* = 11 Hz, 4H), 1.51 (s, 18H).

- ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ : 162.7, 154.8, 135.5, 133.2, 131.5, 128.6, 123.6, 123.4, 79.9, 52.6, 44.2, 43.9, 29.8, 28.6, 28.4.
- EM (MALDI+, DCTB): m/z calc. for $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_6$ ($[\text{M}+2\text{H}-(\text{COOC}(\text{CH}_3)_3)]^+$): 793.1149; exp.: 793.1142.
- 5 • UV-VIS (DCM) λ_{max} / nm (ϵ / $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 515 (37900).
- Emisión (DCM) λ_{max} / nm: 548.
- τ / ns (DCM, χ^2): 5.26 (1.06).
- Φ (DCM): 0.44 ± 0.01 .

10 **Ejemplo 2. *N,N'*-Bis(*tert*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1-(dimetil-5-oxiisofthalato)-6,7,12-tricloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (PDI 2).**

En un vial de microondas y bajo atmosfera inerte se secan NaH (17.6 mg, 0.44 mmol) y 5-hidroxiisofthalato de dimetilo (104.2 mg, 0.49 mmol). Se añaden 20 ml de DMF anhidra y se deja agitar durante 10 minutos. Se agregan CuI (6.0 mg, 0.03 mmol), monohidrato de *o*-fenantrolina (12.6 mg, 0.06 mmol), carbonato de cesio (430.0 mg, 1.32 mmol) y *N,N*-bis(*tert*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,6,7,12-tetracloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (100 mg, 0.10 mmol), se sella con un séptum y se irradia durante una hora a 110°C en microondas. Se elimina el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purifica por cromatografía flash en columna (sílica gel, DCM: CH_3CN , 7:3), obteniéndose la perileno diimida como un sólido rosa (8.2 mg, 0.01 mmol, 7%).

- PF (°C): > 350°C.
- Rf (DCM:MeOH, 50:2): 0.50.
- ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.72–8.52 (m, 4H), 8.35 (dt, J = 11.2 y 1.4 Hz, 1H), 8.17 (s, 1H), 7.76 (d, J = 1.4 Hz, 1H), 5.16–5.08 (m, 2H), 4.31 (s, 4H), 3.94–3.95 (d, J = 14.4 Hz, 6H), 2.86–2.65 (m, 8H), 1.69–1.63 (m, 4H), 1.48 (s, 18H).
- 25 • EM (MALDI-, DCTB): m/z calc. for $\text{C}_{54}\text{H}_{49}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}_{13}$ ($[\text{M}]^-$): 1066.2356; exp.: 1066.0.
- UV-VIS (DCM) λ_{max} / nm (ϵ / $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 528 (40800).
- Emisión (DCM) λ_{max} / nm: 574.
- τ / ns (DCM, χ^2): 6.02 (1.19).
- 30 • Φ (DCM): 0.82 ± 0.01 .

Ejemplo 3. *N,N'*-Bis(*terc*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,7-bis(dimetil-5-oxiisofthalato)-6,12-dicloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (PDI 3).

En un vial de microondas y bajo atmosfera inerte se secan NaH (17.6 mg, 0.44 mmol) y 5-hidroxiisofthalato de dimetilo (104.2 mg, 0.49 mmol). Se añaden 20 ml de DMF anhidra y se deja agitar durante 10 minutos. Se agregan CuI (6.0 mg, 0.03 mmol), monohidrato de *o*-fenantrolina (12.6 mg, 0.06 mmol), carbonato de cesio (430.0 mg, 1.32 mmol) y *N,N*-bis(*terc*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,6,7,12-tetracloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (100 mg, 0.10 mmol), se sella con un séptum y se irradia durante una hora a 110°C en microondas. Se elimina el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purifica por cromatografía flash en columna (sílica gel, DCM:CH₃CN, 7:3), obteniéndose la perileno diimida como un sólido rosa (27.3 mg, 0.02 mmol, 20%).

- **PF (°C):** > 350°C.
- **R_f (DCM:MeOH, 50:2):** 0.30.
- **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 2951, 2928, 2854, 1732, 1701, 1667, 1587, 1502, 1459, 1431, 1408, 1402, 1366, 1323, 1292, 1249, 1170, 1135, 1107, 1032, 1002, 905, 755, 721, 669.
- **¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ:** 8.65 (d, *J* = 1.2 Hz, 2H), 8.33 (t, *J* = 1.3 Hz, 2H), 8.17 (s, 2H), 7.70 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H), 7.65 (d, *J* = 1.3 Hz, 3H), 5.17–5.09 (m, 2H), 4.29 (s, 4H), 3.88 (s, 12H), 2.90–2.60 (m, 9H), 1.66 (d, *J* = 12.7 Hz, 3H), 1.53 (s, 18H).
- **¹³C-RMN (101 MHz, CDCl₃) δ:** 166.2, 165.0, 162.9, 162.9, 156.2, 155.8, 154.9, 154.8, 135.4, 132.7, 132.5, 132.4, 132.1, 129.7, 126.6, 124.4, 124.2, 123.5, 123.1, 122.2, 121.7, 120.9, 120.2, 79.9, 52.8, 52.6, 52.5, 44.3, 43.9, 29.9, 28.6, 28.4.
- **EM (MALDI-, DCTB):** m/z calc. for C₆₄H₅₈Cl₂N₄O₁₈ ([M]⁺): 1240.3118 exp.: 1239.9431.
- **UV-VIS (DCM) λ_{max} / nm (ε / M⁻¹·cm⁻¹):** 535 (38100).
- **Emisión (DCM) λ_{max} / nm:** 575.
- **τ / ns (DCM, χ₂):** 5.25 (1.06).
- **Φ (DCM):** 0.90 ± 0.01.

Ejemplo 4. *N,N'*-Bis(*terc*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,6,7-tris(dimetil-5-oxiisofthalato)-12-cloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (PDI 4).

En un vial de microondas y bajo atmosfera inerte se secan NaH (17.6 mg, 0.44 mmol) y 5-hidroxiisofthalato de dimetilo (104.2 mg, 0.49 mmol). Se añaden 20 ml de DMF anhidra y se deja agitar durante 10 minutos. Se agregan CuI (6.0 mg, 0.03 mmol), monohidrato de *o*-fenantrolina (12.6 mg, 0.06 mmol), carbonato de cesio (430.0 mg, 1.32 mmol) y *N,N*-bis(*terc*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,6,7,12-tetracloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (100 mg, 0.10 mmol), se sella con un séptum y se irradia durante una hora a 110°C en microondas. Se elimina el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purifica por cromatografía flash en columna (sílica gel, DCM:CH₃CN, 7:3), obteniéndose la perileno diimida como un sólido rosa (15.5 mg, 0.01 mmol, 10%).

- **PF (°C):** > 350°C.
- **R_f (DCM:MeOH, 50:2):** 0.40.
- **¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ:** 8.57 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 8.32 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H), 8.16 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 8.13 (s, 1H), 8.02 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H), 7.69–7.62 (m, 4H), 5.11–5.03 (m, 2H), 4.26 (s, 4H), 3.90 (d, *J* = 22.4 Hz, 18H), 2.86–2.53 (m, 9H), 1.66–1.61 (m, 3H), 1.42 (d, *J* = 1.4 Hz, 18H).
- **EM (MALDI-, DCTB):** *m/z* calc. for C₇₄H₆₇ClN₄O₂₃ ([M]⁺): 1414.3879; exp.: 1414.4285.
- **UV-VIS (DCM) λ_{max} / nm (ε / M⁻¹·cm⁻¹):** 544 (49900).
- **Emisión (DCM) λ_{max} / nm:** 589.
- **τ / ns (DCM, χ²):** 6.29 (1.26).
- **Φ (DCM):** 0.84 ± 0.01.

Ejemplo 5. *N,N'*-Bis(*terc*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,6,7,12-tetrakis(dimetil-5-oxiisofthalato)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (PDI 5).

En un vial de microondas y bajo atmosfera inerte se secan NaH (17.6 mg, 0.44 mmol) y 5-hidroxiisofthalato de dimetilo (104.2 mg, 0.49 mmol). Se añaden 20 ml de DMF anhidra y se deja agitar durante 10 minutos. Se agregan CuI (6.0 mg, 0.03 mmol), monohidrato de *o*-fenantrolina (12.6 mg, 0.06 mmol), carbonato de cesio (430.0 mg, 1.32 mmol) y *N,N*-bis(*terc*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,6,7,12-tetracloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (100 mg, 0.10 mmol), se sella con un séptum y se irradia durante una hora a 110°C en microondas. Se elimina el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purifica por cromatografía flash en columna (sílica gel, DCM:CH₃CN, 7:3), obteniéndose la perileno diimida como un sólido rosa (69.7 mg, 0.04 mmol, 40%).

- **PF (°C):** > 350°C.
- **Rf (DCM:MeOH, 50:2):** 0.20.
- **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 2951, 2925, 2849, 1735, 1698, 1664, 1587, 1505, 1454, 1431, 1414, 1320, 1297, 1280, 1249, 1175, 1004, 999, 792, 758, 721, 669.
- 5 • **¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ:** 8.31 (t, *J* = 1.4 Hz, 4H), 8.13 (s, 4H), 7.67 (d, *J* = 1.4 Hz, 8H), 5.08–5.00 (m, 2H), 4.21 (s, 4H), 3.86 (s, 24H), 2.75–2.52 (m, 9H), 1.60 (d, *J* = 11.6 Hz, 3H), 1.40 (s, 18H).
- **¹³C-RMN (101 MHz, CDCl₃) δ:** 165.1, 163.1, 155.9, 154.9, 154.7, 133.1, 132.7, 132.0, 126.5, 124.5, 124.0, 121.2, 121.1, 120.9, 120.9, 79.8, 52.7, 52.6, 52.4, 44.1, 43.6, 29.9, 28.6, 28.4.
- 10 • **EM (MALDI-, DCTB):** *m/z* calc. for C₈₄H₇₆N₄O₂₈ ([M]⁺): 1588.4641; exp.: 1588.0849.
- **UV-VIS (DCM) λ_{max} / nm (ε / M⁻¹·cm⁻¹):** 545 (43600).
- **Emisión (DCM) λ_{max} / nm:** 584.
- 15 • **τ / ns (DCM, χ²):** 6.15 (1.22).
- **Φ (DCM):** 0.91 ± 0.01.

Ejemplo 6. *N,N'*-Bis(*terc*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,6,7,12-tetrakis(dimetil-5-oxiisofthalato)perilen-3,4:9-tricarboxi diimida (PDI 6).

20 En un vial de microondas y bajo atmosfera inerte se secan NaH (17.6 mg, 0.44 mmol) y 5-hidroxiisofthalato de dimetilo (104.2 mg, 0.49 mmol). Se añaden 20 ml de DMF anhidra y se deja agitar durante 10 minutos. Se agregan CuI (6.0 mg, 0.03 mmol), monohidrato de *o*-fenantrolina (12.6 mg, 0.06 mmol), carbonato de cesio (430.0 mg, 1.32 mmol) y *N,N*-bis(*terc*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,6,7,12-tetracloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxi

25 diimida (100 mg, 0.10 mmol), se sella con un séptum y se irradia durante una hora a 110°C en microondas. Se elimina el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purifica por cromatografía flash en columna (sílica gel, DCM:CH₃CN, 7:3), obteniéndose la perileno diimida como un sólido purpura (8.6 mg, 0.02 mmol, 5%).

- **PF (°C):** > 350°C.
- 30 • **Rf (DCM:MeOH, 50:2):** 0.20.
- **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 2954, 2926, 2852, 1735, 1698, 1665, 1590, 1496, 1454, 1428, 1391, 1363, 1323, 1243, 1175, 1005, 1002, 914, 803, 757, 721.

- **^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) δ :** 8.33 (t, $J = 1.4$ Hz, 1H), 8.31 (t, $J = 1.4$ Hz, 1H), 8.30 (t, $J = 1.4$ Hz, 1H), 8.27 (t, $J = 1.4$ Hz, 1H), 8.16 (d, $J = 3.4$ Hz, 2H), 7.75 (s, 1H), 7.67 (d, $J = 1.4$ Hz, 4H), 7.61 (t, $J = 1.5$ Hz, 4H), 6.81 (s, 1H), 5.07 (tt, $J = 12.0$ y 3.7 Hz, 1H), 4.47 (tt, $J = 12.1$ y 3.7 Hz, 1H), 4.21 (s, 4H), 3.90 (dd, $J = 3.8$ y 1.1 Hz, 24H), 2.80–2.57 (m, 7H), 1.82 (d, $J = 11.1$ Hz, 2H), 1.63 (m, 2H), 1.43 (s, 9H), 1.34 (s, 9H).
- **^{13}C -RMN (101 MHz, CDCl_3) δ :** 166.6, 165.2, 165.2, 165.2, 165.1, 163.3, 156.9, 156.8, 156.7, 156.6, 156.3, 155.8, 154.7, 154.6, 154.2, 152.6, 139.9, 132.6, 132.6, 132.5, 132.4, 132.2, 129.6, 126.3, 126.2, 126.2, 125.9, 125.6, 124.5, 124.3, 123.9, 123.9, 123.3, 123.1, 122.3, 122.2, 122.1, 122.0, 121.5, 121.4, 118.5, 116.5, 111.2, 102.5, 80.0, 79.7, 52.7, 52.3, 50.5, 44.5, 44.4, 29.9, 28.6, 28.4.
- **EM (MALDI-, DCTB):** m/z calc. for $\text{C}_{83}\text{H}_{76}\text{N}_4\text{O}_{27}$ ($[\text{M}]^+$): 1560.4691; exp.: 1560.4898.
- **UV-VIS (DCM) λ_{max} / nm (ϵ / $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$):** 548 (11800).
- **Emisión (DCM) λ_{max} / nm:** 590.
- **τ / ns (DCM, χ^2):** 5.93 (1.27).
- **Φ (DCM):** 0.78 ± 0.01 .

Ejemplo 7. *N,N'*-Bis(*terc*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,7-bis(3,5-bis(trifluorometil)fenoxi)-6,12-dicloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (PDI 7).

- En un vial de microondas y bajo atmosfera inerte se secan NaH (4.7 mg, 0.11 mmol) y 3,5-bis(trifluorometil)fenol (119.5 mg, 0.52 mmol). Se añaden 20 ml de DMF anhidra y se deja agitar durante 10 minutos. Se agregan CuI (6.6 mg, 34.6 mmol), monohidrato de *o*-fenantrolina (12.5 mg, 0.07 mmol), carbonato de cesio (451.1 mg, 1.38 mmol) y *N,N*-bis(*terc*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,6,7,12-tetracloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (100.0 mg, 0.11 mmol), se sella con un séptum y se irradia durante una hora a 110°C en microondas. Se elimina el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purifica por cromatografía flash en columna (sílica gel, DCM: CH_3CN , 5:1), obteniéndose la perileno diimida como un sólido rojo con emisión fluorescente naranja en estado sólido (42.9 mg, 0.03 mmol, 29%).
- **PF (°C):** > 350°C.
 - **R_f (DCM:MeOH, 50:1):** 0.40.

- **FT-IR (KBr, cm^{-1}):** 3069, 2975, 2933, 2864, 1703, 1668, 1595, 1511, 1462, 1410, 1372, 1334, 1295, 1278, 1180, 1138, 1104, 1027, 989, 947, 887, 807, 703, 682.
- **^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ :** 8.68 (s, 2H), 8.16 (s, 2H), 7.58 (s, 2H), 7.25 (s, 4H), 5.18–5.10 (m, 2H), 4.31 (s, 4H), 2.74–2.66 (m, 8H), 1.69 (d, 3H), 1.48 (s, 18H).
- **^{19}F -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ :** -63.71.
- **^{13}C -RMN (101 MHz, CDCl_3) δ :** 162.7, 162.7, 156.5, 154.8, 154.4, 135.8, 134.3, 133.9, 132.9, 132.4, 129.7, 124.7, 123.8, 123.7, 122.5, 121.6, 121.0, 120.1, 119.6, 118.6, 79.9, 52.6, 28.6, 28.4.
- **EM (MALDI-, DIT):** m/z calc. for $\text{C}_{60}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_{10}$ ($[\text{M}]^-$): 1280.2394; exp.: 1280.2533.
- **UV-VIS (DCM) λ_{max} / nm (ϵ / $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$):** 525 (52600).
- **Emisión (DCM) λ_{max} / nm:** 569.
- **τ / ns (DCM, χ^2):** 5.59 (1.08).
- **Φ (DCM):** 0.83 ± 0.01 .

Ejemplo 8. *N,N'*-Bis(*terc*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,6,7,12-tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (PDI 8).

- En un vial de microondas y bajo atmosfera inerte se secan NaH (4.7 mg, 0.11 mmol) y 3,5-bis(trifluorometil)fenol (119.5 mg, 0.52 mmol). Se añaden 20 ml de DMF anhidra y se deja agitar durante 10 minutos. Se agregan CuI (6.6 mg, 34.6 mmol), monohidrato de *o*-fenantrolina (12.5 mg, 0.07 mmol), carbonato de cesio (451.1 mg, 1.38 mmol) y *N,N*-bis(*terc*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,6,7,12-tetracloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (100.0 mg, 0.11 mmol), se sella con un séptum y se irradia durante una hora a 110°C en microondas. Se elimina el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purifica por cromatografía flash en columna (sílica gel, DCM: CH_3CN , 5:1), obteniéndose la perileno diimida como un sólido rojo con emisión fluorescente naranja en estado sólido (98.0 mg, 0.06 mmol, 51%).
- **PF (°C):** > 350°C.
 - **Rf (DCM:MeOH, 50:1):** 0.60.

- **FT-IR (KBr, cm^{-1}):** 3069, 2979, 2933, 2857, 1706, 1668, 1595, 1508, 1459, 1414, 1372, 1337, 1299, 1278, 1177, 1131, 1104, 1030, 989, 947, 894, 807, 703, 682.
- **^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ :** 8.19 (s, 4H), 7.61 (s, 4H), 7.29 (s, 8H), 5.11–5.05 (m, 2H), 4.27 (s, 4H), 2.78 (s, 4H), 2.69–2.55 (m, 4H), 1.67 (d, J = 9.1 Hz, 4H), 1.45 (s, 18H).
- **^{19}F RMN (300 MHz, CDCl_3) δ :** -63.70.
- **^{13}C RMN (101 MHz, CDCl_3) δ :** 162.7, 156.5, 154.7, 154.6, 134.6, 134.3, 133.9, 133.6, 133.1, 126.5, 124.7, 123.8, 121.5, 121.3, 121.1, 119.6, 118.6, 109.9, 79.8, 52.6, 44.3, 43.4, 31.1, 29.9, 28.6, 28.3.
- **EM (MALDI-, DIT):** m/z calc. for $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{F}_{24}\text{N}_4\text{O}_{12}$ ($[\text{M}]$): 1668.3193; exp.: 1668.3053.
- **UV-VIS (DCM) λ_{max} / nm (ϵ / $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$):** 534 (45000).
- **Emisión (DCM) λ_{max} / nm:** 577.
- **τ / ns (DCM, χ^2):** 5.49 (1.04).
- **Φ (DCM):** 0.98 ± 0.01 .

Ejemplo 9. *N,N'*-Bis(*tert*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,7-bis(3,5-bis(trifluorometil)fenoxi)-6-(dimetil-5-oxiisofalato)-12-cloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (PDI 9).

En un vial de microondas y bajo atmosfera inerte se secan NaH (1.7 mg, 0.07 mmol) y 5-hidroxiisofalato de dimetilo (29.5 mg, 0.14 mmol). Se añaden 20 ml de DMF anhidra y se deja agitar durante 10 minutos. Se agregan CuI (4.0 mg, 0.02 mmol), 4,4-dimetoxi-2,2-bipiridina (9.1 mg, 0.04 mmol), carbonato de cesio (274.5 mg, 0.84 mmol) y *N,N'*-bis(*tert*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,7-bis(3,5-bis(trifluorometil)fenoxi)-6,12-dicloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (90.0 mg, 0.07 mmol), se sella con un séptum y se irradia durante una hora a 110°C en microondas. Se elimina el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purifica por cromatografía flash en columna (sílica gel, DCM: CH_3CN , 5:1), obteniéndose la perileno diimida como un sólido rojo con emisión fluorescente naranja en estado sólido (8.2 mg, 0.006 mmol, 38%).

- **PF ($^{\circ}\text{C}$):** > 350°C.
- **R_f (DCM:MeOH, 50:1):** 0.41.

- **FT-IR (KBr, cm^{-1}):** 3066, 2954, 2926, 2853, 1731, 1703, 1661, 1591, 1518, 1462, 1428, 1396, 1365, 1323, 1295, 1274, 1250, 1173, 1138, 1002, 933, 905, 846, 804, 758, 724.
- **^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ :** 8.68 (s, 1H), 8.65 (s, 2H), 8.36 (s, 1H), 8.21 (s, 1H), 8.12 (s, 1H), 7.63 (s, 2H), 7.48 (s, 1H), 7.32 (s, 2H), 7.26 (s, 2H), 5.15–5.12 (m, 2H), 4.29 (s, 4H), 3.90 (s, 6H), 2.84 (s, 4H), 2.70–2.65 (m, 4H), 1.69–1.64 (m, 4H), 1.48 (s, 18H).
- **^{19}F RMN (300 MHz, CDCl_3) δ :** -63.63.
- **^{13}C RMN (101 MHz, CDCl_3) δ :** 164.9, 162.8, 155.5, 155.4, 154.8, 154.5, 135.6, 133.0, 132.6, 132.4, 128.4, 124.6, 124.4, 123.4, 122.5, 121.3, 120.7, 119.5, 118.1, 82.5, 79.9, 53.7, 53.6, 53.0, 52.8, 52.6, 52.6, 28.7, 28.5, 28.5, 28.3.
- **EM (MALDI-, DCTB) m/z :** calc. for $\text{C}_{70}\text{H}_{55}\text{ClF}_{12}\text{N}_4\text{O}_{15}$ ($[\text{M}]^+$): 1454.3165; exp.: 1454.3166.
- **UV-VIS (DCM) λ_{max} / nm (ϵ / $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$):** 531 (56100).
- **Emisión (DCM) λ_{max} / nm:** 578.
- **τ / ns (DCM, χ^2):** 6.00 (1.03).
- **Φ (DCM):** 0.92 ± 0.01 .

Ejemplo 10. *N,N'*-Bis(*terc*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,7-bis(3,5-

bis(trifluorometil)fenoxi)-6,12-bis(dimetil-5-oxiisofalato)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (PDI 10).

En un vial de microondas y bajo atmosfera inerte se secan NaH (1.7 mg, 0.07 mmol) y 5-hidroxiisofalato de dimetilo (29.5 mg, 0.14 mmol). Se añaden 20 ml de DMF anhidra y se deja agitar durante 10 minutos. Se agregan CuI (4.0 mg, 0.02 mmol), 4,4-dimetoxi-2,2-bipiridina (9.1 mg, 0.04 mmol), carbonato de cesio (274.5 mg, 0.84 mmol) y *N,N'*-bis(*terc*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,7-bis(3,5-bis(trifluorometil)fenoxi)-6,12-dicloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (90.0 mg, 0.07 mmol), se sella con un séptum y se irradia durante una hora a 110°C en microondas. Se elimina el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purifica por cromatografía flash en columna (sílica gel, DCM: CH_3CN , 5:1), obteniéndose la perileno diimida como un sólido rojo con emisión fluorescente naranja en estado sólido (3.9 mg, 0.006 mmol, 16%).

- **PF ($^{\circ}\text{C}$):** $> 350^{\circ}\text{C}$.
- **R_f (DCM:MeOH, 50:1):** 0.37.

- **FT-IR (KBr, cm^{-1}):** 2954, 2926, 2853, 1731, 1703, 1664, 1591, 151, 1459, 1428, 1407, 1365, 1320, 1278, 1246, 1177, 1135, 1107, 1027, 999, 936, 804, 755, 724, 699.
- **^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ :** 8.65 (s, 2H), 8.37–8.32 (m, 3H), 8.23–8.11 (m, 3H), 7.69 (s, 3H), 7.64 (s, 3H), 7.49 (s, 1H), 7.36 (s, 1H), 5.17–5.05 (m, 2H), 4.27 (s, 4H), 3.88 (d, $J_1 = 3.8\text{Hz}$, 12H), 2.82 (s, 4H), 2.72–2.62 (m, 4H), 1.68–1.65 (m, 4H), 1.47(s, 18H).
- **^{19}F RMN (300 MHz, CDCl_3) δ :** -63.62.
- **^{13}C RMN (101 MHz, CDCl_3) δ :** 165.3, 163.1, 158.9, 158.7, 157.5, 156.6, 152.1, 136.5, 125.1, 124.4, 122.5, 120.7, 119.7, 119.5, 97.5, 97.2, 95.7, 79.8, 66.9, 52.8, 52.8, 52.5, 38.9, 34.2, 32.2, 31.9, 29.9, 29.5, 29.1, 28.6, 24.6, 25.0, 23.1, 22.9, 14.2.
- **EM (MALDI-, DCTB) m/z :** calc. for $\text{C}_{80}\text{H}_{64}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_{20}$ ($[\text{M}]^+$): 1628.3928; exp.: 1628.3965.
- **UV-VIS (DCM) λ_{max} / nm (ϵ / $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$):** 536 (30100).
- **Emisión (DCM) λ_{max} / nm:** 583.
- **τ / ns (DCM, χ^2):** 5.88 (1.08).
- **Φ (DCM):** 0.87 ± 0.01 .

Ejemplo 11. *N,N'*-Bis(*tert*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1-(3,5-bis(trifluorometil)fenoxi)-6,7,12-tris(dimetil-5-oxiisofталato)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (PDI 11).

En un vial de microondas y bajo atmosfera inerte se secan NaH (1.7 mg, 0.07 mmol) y 5-hidroxiisofталato de dimetilo (29.5 mg, 0.14 mmol). Se añaden 20 ml de DMF anhidra y se deja agitar durante 10 minutos. Se agregan CuI (4.0 mg, 0.02 mmol), 4,4-dimetoxi-2,2-bipiridina (9.1 mg, 0.04 mmol), carbonato de cesio (274.5 mg, 0.84 mmol) y *N,N'*-bis(*tert*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,7-bis(3,5-bis(trifluorometil)fenoxi)-6,12-dicloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (90.0 mg, 0.07 mmol), se sella con un séptum y se irradia durante una hora a 110°C en microondas. Se elimina el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purifica por cromatografía flash en columna (sílica gel, DCM: CH_3CN , 5:1), obteniéndose la perileno diimida como un sólido rojo con emisión fluorescente naranja en estado sólido (6.4 mg, 0.004 mmol, 27%).

- **PF (°C):** > 350°C.

- **Rf (DCM:MeOH, 50:1):** 0.33.
- **FT-IR (KBr, cm^{-1}):** 2954, 2926, 2853, 1734, 1696, 1661, 1588, 1504, 1459, 1431, 1365, 1316, 1292, 1278, 1274, 1246, 1170, 1135, 1107, 1034, 1002, 943, 908, 807, 755, 724, 699.
- 5 • **^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ :** 8.65 (s, 2H), 8.35–8.32 (m, 3H), 8.17 (s, 3H), 7.70–7.68 (m, 3H), 7.65 (s, 1H), 7.65 (s, 2H), 7.37 (s, 2H), 5.16–5.11 (m, 2H), 4.30 (s, 4H), 3.88 (s, 18H), 2.83 (s, 4H), 2.73–2.66 (m, 4H), 1.68–1.66 (m, 4H), 1.55 (s, 18H).
- **^{19}F RMN (300 MHz, CDCl_3) δ :** -63.60.
- 10 • **^{13}C RMN (101 MHz, CDCl_3) δ :** 164.9, 163.0, 163.0, 162.0, 160.7, 160.5, 160.4, 160.2, 159.9, 159.4, 132.8, 132.4, 129.8, 126.7, 124.4, 121.7, 120.2, 120.1, 57.4, 57.3, 52.7, 52.5, 28.6.
- **EM (MALDI-, DCTB) m/z :** calc. for $\text{C}_{82}\text{H}_{70}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_{24}$ ($[\text{M}]^+$): 1608.4279; exp.: 1608.3923.
- 15 • **UV-VIS (DCM) λ_{max} / nm (ϵ / $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$):** 538 (33600).
- **Emisión (DCM) λ_{max} / nm:** 583.
- **τ / ns (DCM, χ^2):** 6.07 (0.98).
- **Φ (DCM):** 0.95 ± 0.01 .

20 **Ejemplo 12. *N,N'*-Bis(*terc*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,6,7,12-tetrakis(dicarboxi-5-oxiisofthalato)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (PDI 12).**

Sobre una disolución agitada de *N,N'*-bis(*terc*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,6,7,12-tetrakis(dimetil-5-oxiisofthalato)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (20.0 mg, 0.01 mmol) en THF (8 ml) se añade otra de LiOH (38.0 mg, 0.96 mmol) en agua (2 ml). La
 25 mezcla de reacción se deja agitando durante una noche a 45°C. Tras ese tiempo, se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose la perileno diimida como sólido marrón (17.6 mg, 0.01 mmol, 99%).

- **PF (°C):** > 350°C.
- **Rf (MeOH):** 0.00.
- 30 • **FT-IR (KBr, cm^{-1}):** 3445, 2067, 1638, 1380, 1252, 993, 624.

- **¹H-RMN (300 MHz, D₂O) δ:** 8.42 (s, 2H), 7.87–7.82 (m, 5H), 7.51–7.47 (m, 14H), 7.27 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.16 (s, 1H), 3.93–3.87 (m, 7H), 2.99–2.90 (m, 6H), 1.98–1.88 (m, 5H), 1.39 (s, 18H).
- **EM (MALDI-, DCTB) *m/z*:** calc. for C₇₆H₆₀N₄O₂₈ ([M]⁺): 1476.3389; exp.: 1476.3358.
- **UV-VIS (H₂O) λ_{max} / nm (ε / M⁻¹·cm⁻¹):** 464 (41100).
- **Emisión (H₂O) λ_{max} / nm:** 509.
- **τ / ns (H₂O, χ₂):** 5.97 (1.06).
- **Φ (H₂O):** 0.92 ± 0.01.

Ejemplo 13. *N,N*-Bis(piperidin-4-il)-1,6,7,12-tetracloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (PDI 13).

Sobre una disolución agitada de *N,N*-bis(*terc*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,6,7,12-tetracloroperilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (0.10 g, 0.11 mmol) en DCM (15 ml) se añade gota a gota ácido trifluoroacético (2.5 ml). La mezcla de reacción se deja agitando durante dos horas. Tras ese tiempo, se agrega una disolución acuosa de NaOH 1M hasta pH básico (8-9). La mezcla se extrae con DCM, se lava con agua y se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose la perileno diimida como sólido rojo (70.0 mg, 0.09 mmol, 90%).

- **PF (°C):** > 350°C.
- **R_f (DCM:MeOH, 50:4):** 0.00.
- **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 2921, 2851, 1700, 1651, 1586, 1366, 1316, 1261, 1236, 1001, 804, 745.
- **¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ:** 8.65 (s, 4H), 5.24–5.15 (m, 2H), 4.32 (s, 2H), 2.88–2.72 (m, 8H), 1.96–1.70 (m, 8H).
- **EM (ESI⁺): *m/z*:** calc. for C₃₄H₂₅Cl₄N₄O₄ ([M+H]⁺): 693.0624; exp.: 693.0618.
- **UV-VIS (DCM) λ_{max} / nm (ε / M⁻¹·cm⁻¹):** 513 (37800).
- **Emisión (DCM) λ_{max} / nm:** 548.
- **τ / ns (DCM, χ₂):** 6.73 (1.30).
- **Φ (DCM):** 0.88 ± 0.01.

Ejemplo 14. *N,N'*-Bis(piperidin-4-il)-1,6,7,12-tetrakis(dimetil-5-oxiisofталato)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (PDI 14).

Sobre una disolución agitada de *N,N'*-bis(*terc*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,6,7,12-tetrakis(dimetil-5-oxiisofталato)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (170.0 mg, 0.10 mmol) en DCM (6.5 ml) se añade gota a gota ácido trifluoroacético (4.4 ml). La mezcla de reacción se deja agitando durante dos horas. Tras ese tiempo, se agrega una disolución acuosa de NaOH 1M hasta pH básico (8-9). La mezcla se extrae con DCM, se lava con agua y se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose la perileno diimida como sólido rosa oscuro (144.0 mg, 0.11 mmol, 97%).

- **PF (°C):** > 350°C.
- **Rf (DCM:MeOH, 50:4):** 0.00.
- **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 3437, 2951, 2923, 2849, 1732, 1695, 1661, 1587, 1508, 1459, 1431, 1411, 1385, 1320, 1300, 1286, 1252, 1181, 1007, 999, 903, 803, 752, 721.
- **¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ:** 8.34 (t, *J* = 1.4 Hz, 4H), 8.17 (s, 4H), 7.70 (d, *J* = 2.1 Hz, 8H), 5.08–5.02 (m, 2H), 3.89 (s, 24H), 3.20 (d, *J* = 12.5 Hz, 4H), 2.74–2.55 (m, 9H), 1.64 (s, 3H).
- **¹³C-RMN (101 MHz, CDCl₃) δ:** 165.1, 163.1, 155.9, 154.9, 133.1, 132.7, 126.5, 124.5, 124.2, 121.2, 121.1, 120.9, 120.9, 52.7, 52.6, 46.9, 30.1, 29.9.
- **EM (MALDI+, DCTB):** *m/z* calcd for C₇₄H₆₁N₄O₂₄ ([M+H]⁺): 1389.3670; exp.: 1389.3803.
- **UV-VIS (DCM) λ_{max} / nm (ε / M⁻¹·cm⁻¹):** 548 (18600).
- **Emisión (DCM) λ_{max} / nm:** 582.
- **τ / ns (DCM, χ₂):** 5.64 (1.11).
- **Φ (DCM):** 0.95 ± 0.01.

Ejemplo 15. *N,N'*-Bis(piperidin-4-il)-1,6,7,12-tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (PDI 15).

Sobre una disolución agitada de *N,N'*-bis(*terc*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1,6,7,12-tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (0.10 g, 0.06 mmol) en DCM (900 μl) se añade gota a gota ácido trifluoroacético (600 μl). La mezcla de reacción se deja agitando durante 2 horas. Tras ese tiempo, se agrega una disolución acuosa de NaOH 1M hasta pH básico (8-9). La mezcla se extrae con DCM,

se lava con agua y se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose la perileno diimida como sólido fucsia (86.0, 0.06, 98%).

- **PF (°C):** > 350°C.
- **R_f (DCM:MeOH, 50:2):** 0.00.
- 5 • **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 3435, 3069, 2933, 2867, 1703, 1664, 1598, 1501, 1459, 1414, 1372, 1341, 1302, 1281, 1177, 1135, 1044, 992, 954, 887, 849, 804, 703, 685.
- **¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ:** 8.19 (s, 2H), 8.19 (s, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.61 (s, 2H), 7.56 (s, 2H), 7.29 (s, 6H), 7.16 (s, 1H), 7.01 (s, 1H), 5.10–5.04 (m, 2H), 3.23 (d, *J* = 12.4 Hz, 4H), 2.78–2.72 (m, 4H), 2.65–2.56 (m, 4H), 2.03–2.01 (m, 2H), 1.69 (d, *J* = 10.6 Hz, 4H).
- 10 • **¹⁹F RMN (300 MHz, CDCl₃) δ:** -63.58.
- **¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ:** 162.9, 162.7, 157.9, 157.3, 156.6, 155.6, 154.6, 134.3, 134.0, 133.8, 133.1, 126.8, 126.6, 124.8, 123.9, 123.0, 121.6, 121.4, 121.2, 121.1, 119.7, 118.6, 53.6, 52.8, 46.8, 29.9.
- 15 • **EM (MALDI⁺, DCTB) *m/z*:** calc. for C₆₆H₃₇F₂₄N₄O₈ ([M+H]⁺): 1469.2223; exp.: 1469.2139.
- **UV-VIS (DCM) λ_{max} / nm (ε / M⁻¹·cm⁻¹):** 533 (22300).
- **Emisión (DCM) λ_{max} / nm:** 577.
- 20 • **τ / ns (DCM, χ₂):** 3.03 (0.99).
- **Φ (DCM):** 0.32 ± 0.01.

Ejemplo 16. *N,N'*-Bis(piperidin-4-il)-1-(3,5-bis(trifluorometil)fenoxi)-6,7,12-tris(dimetil-5-oxiisofalato)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (PDI 16).

- 25 Sobre una disolución agitada de *N,N'*-bis(*terc*-butilpiperidin-1-carboxilato)-1-(3,5-bis(trifluorometil)fenoxi)-6,7,12-tris(dimetil-5-oxiisofalato)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (50.0 mg, 0.03 mmol) en DCM (450 μl) se añade gota a gota ácido trifluoroacético (300 μl). La mezcla de reacción se deja agitando durante dos horas. Tras ese tiempo, se agrega una disolución acuosa de NaOH 1M hasta pH básico (8-9).
- 30 La mezcla se extrae con DCM, se lava con agua y se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose la perileno diimida como sólido rojo con emisión fluorescente naranja en estado sólido (40.8 mg, 0.03 mmol, 93%).

- **PF (°C):** > 350°C.
- **Rf (DCM:MeOH, 50:2):** 0.00.
- **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 3452, 2954, 2923, 2853, 1730, 1703, 1665, 1591, 1505, 1459, 1431, 1375, 1320, 1278, 1246, 1173, 1134, 1107, 1037, 999, 940, 905, 793, 755, 720.
- **¹H-RMN (300 MHz, MeOD) δ:** 8.52 (s, 2H), 8.11 (s, 2H), 8.07 (s, 2H), 8.02 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H), 7.95 (s, 1H), 7.66 (s, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.54 (s, 5H), 7.47 (s, 1H), 5.29-5.20 (m, 2H), 3.83 (s, 18H), 3.51 (d, *J* = 12.2 Hz, 4H), 3.19–3.07 (m, 5H), 3.03–2.87 (m, 5H), 2.01 (s, 4H).
- **¹⁹F-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ:** -63.75.
- **¹³C-RMN (101 MHz, CDCl₃) δ:** 169.5, 161.9, 160.6, 158.4, 124.4, 124.2, 116.8, 116.5, 116.1, 115.9, 114.4, 112.1, 112.0, 110.7, 109.6, 108.3, 107.5, 106.5, 104.9, 52.5, 49.3, 49.1, 48.9, 48.7, 48.5, 46.2, 45.6, 44.0, 38.7, 30.3, 29.6, 22.5.
- **EM (MALDI+, DIT) *m/z*:** calc. for C₇₂H₅₅F₆N₄O₂₀ ([M+H]⁺):1409.3308; exp.: 1409.3330.
- **UV-VIS (DCM) λ_{max} / nm (ε / M⁻¹·cm⁻¹):** 540 (17500).
- **Emisión (DCM) λ_{max} / nm:** 584.
- **τ / ns (DCM, χ₂):** 5.88 (1.08).
- **Φ (DCM):** 0.81 ± 0.01.

Ejemplo 17. *N*-(Piperidin-4-il)-*N'*-((3-(triethoxisilil)propil)piperidin-1-carboxamida)-1,6,7,12-tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (PDI 17).

En un matraz de fondo redondo equipado con un núcleo de agitación y bajo atmósfera inerte se seca *N,N'*-bis(piperidin-4-il)-1,6,7,12-tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (80.0 mg, 0.05 mmol), se añade cloroformo (100 ml) y se sitúa en un baño de arena a 120°C con agitación. Se añaden 13 µl de 3-(triethoxisilil)propilisocianato disuelto en cloroformo (50 ml) mediante un sistema de inyección automático (70 ml con un flujo de 0.2 ml/min). La reacción se deja agitar durante 24 horas a reflujo (61 C). Se elimina el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purifica por cromatografía flash en columna (sílica

gel, DCM:CH₃CN:MeOH, 50:3:1.5), obteniéndose la perileno diimida como un sólido marrón con emisión fluorescente naranja en estado sólido (15.0 mg, 0.01 mmol, 16%).

- **PF (°C):** > 350°C.
- **R_f (DCM:MeOH, 50:2):** 0.14.
- 5 • **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 3426, 3072, 2976, 2928, 1701, 1668, 1596, 1512, 1458, 1413, 1386, 1374, 1335, 1299, 1278, 1179, 1137, 1107, 1086, 990, 951, 888, 852, 804, 728, 701, 680.
- **¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ:** 8.19 (d, *J* = 6.5 Hz, 4H), 7.60 (d, *J* = 5.1 Hz, 4H), 7.28 (d, *J* = 2.4 Hz, 8H), 5.14–5.09 (m, 2H), 4.78–4.75 (m, 1H),
10 4.09 (d, *J* = 12.5 Hz, 2H), 3.83–3.78 (m, 6H), 3.62 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 3.25–3.20 (m, 2H), 3.11–3.00 (m, 4H), 2.92–2.85 (m, 2H), 2.70–2.60 (m, 2H), 1.83 (d, *J* = 10.7 Hz, 2H), 1.69 (s, 1H), 1.67–1.58 (m, 4H), 1.22–1.18 (m, 9H), 0.65–0.61 (m, 2H).
- **¹⁹F RMN (300 MHz, CDCl₃) δ:** -63.58.
- 15 • **¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ:** 162.6, 162.4, 157.4, 156.5, 156.4, 154.7, 154.5, 134.6, 134.3, 133.9, 133.6, 133.1, 126.5, 124.7, 124.2, 123.8, 121.6, 121.5, 121.3, 121.3, 121.1, 120.9, 119.6, 118.6, 118.3, 58.6, 53.6, 52.5, 49.6, 44.8, 44.3, 43.4, 32.1, 30.4, 29.8, 29.7, 29.5, 29.3, 29.1, 28.2, 25.8, 23.5, 22.8, 18.4, 14.3, 7.8.
- 20 • **EM (MALDI+, DCTB) *m/z*:** calc. for C₇₆H₅₈F₂₄N₅O₁₂Si ([M+H]⁺): 1716.3463; exp.: 1716.3628.

Ejemplo 18. *N,N'*-Bis((3-(triethoxysilil)propil)piperidin-1-carboxamida)-1,6,7,12-tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (PDI 18).

- 25 En un matraz de fondo redondo equipado con un núcleo de agitación y bajo atmosfera inerte se seca *N,N'*-bis(piperidin-4-il)-1,6,7,12-tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (80.0 mg, 0.05 mmol), se añade cloroformo (100 ml) y se sitúa en un baño de arena a 120°C con agitación. Se añaden 13 µl de 3-(triethoxysilil)propilisocianato disuelto en cloroformo (50 ml) mediante
30 un sistema de inyección automático (70 ml con un flujo de 0.2 ml/min). La reacción se deja agitar durante 24 horas a reflujo (61 C). Se elimina el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purifica por cromatografía flash en columna (sílica

gel, DCM:CH₃CN:MeOH, 50:3:1.5), obteniéndose la perileno diimida como un sólido marrón con emisión fluorescente naranja en estado sólido (30.0 mg, 0.015 mmol, 28%).

- **PF (°C):** > 350°C.
- **R_f (DCM:MeOH, 50:2):** 0.26.
- 5 • **FT-IR (KBr, cm⁻¹):** 2979, 2926, 2854, 1702, 1666, 1594, 1511, 1455, 1413, 1370, 1307, 1300, 1281, 1182, 1133, 1106, 1073, 991, 952, 886, 846, 804, 754, 731, 701, 682.
- **¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ:** 8.18 (s, 4H), 7.61 (s, 3H), 7.56 (s, 2H), 7.29 (s, 7H), 5.14–5.18 (m, 2H), 4.75–4.73 (m, 2H), 4.10 (d, *J* = 13.0 Hz, 4H), 3.84–3.78 (m, 12H), 3.26–3.21 (m, 4H), 2.91–2.85 (m, 4H), 2.71–2.61 (m, 4H), 1.69–1.59 (m, 8H), 1.23–1.19 (m, 18H), 0.66–0.62 (m, 4H).
- 10 • **¹⁹F RMN (300 MHz, CDCl₃) δ:** -63.59.
- **¹³C RMN (101 MHz, CDCl₃) δ:** 162.6, 157.4, 156.5, 154.6, 134.6, 134.3, 134.0, 133.6, 133.1, 126.5, 124.7, 123.8, 121.5, 121.3, 121.1, 119.6, 118.6, 58.6, 52.5, 44.3, 43.4, 29.8, 29.5, 28.2, 23.6, 23.4, 18.4, 7.8.
- 15 • **EM (MALDI+, DCTB) *m/z*:** calc. for C₈₄H₇₃F₂₄N₆O₁₅Si₂ ([M-OEt]⁺): 1917.4284; exp.: 1917.4368.

Ejemplo 19. *N,N'*-Bis((mupirocin)piperidin-1-carboxamida)-1-(3,5-

20 ***bis(trifluorometil)fenoxi)-6,7,12-tris(dimetil-5-oxiisofalato)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (PDI 19).***

Sobre una disolución agitada de mupirocina 92% (13.6 mg, 0.03 mmol) en DCM (700 µl), se añaden *N,N'*-diisopropiletilamina (10 µl, 0.05 mmol), *N,N'*-bis(piperidin-4-il)-1,6,7,12-tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenoxi)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (20.0 mg, 0.01 mmol) disuelto en DCM (1 ml) y PyBOP (14.2 mg, 0.03 mmol). La mezcla de reacción se deja agitando durante dos horas a 25°C. Se elimina el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purifica por cromatografía flash en columna (sílica gel, DCM:CH₃CN:MeOH, 50:3:3), obteniéndose la perileno diimida como sólido fucsia (18.6 mg, 0.01 mmol, 56%).

- 30 • **PF (°C):** > 350°C.
- **R_f (DCM:MeOH, 50:4):** 0.27.

- **FT-IR (KBr, cm^{-1}):** 3690, 3675, 3647, 3627, 3567, 2954, 2919, 2850, 1730, 1699, 1668, 1650, 1637, 1591, 1557, 1508, 1455, 1400, 1372, 1337, 1278, 1180, 1132, 1089, 1051, 957, 890 797, 755, 727, 702.
- **^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) δ :** 8.19 (s, 4H), 7.61 (s, 4H), 7.29 (s, 8H), 5.72 (d, J = 13.4 Hz, 2H), 5.17 (s, 2H), 4.80 (d, J = 10.4 Hz, 2H), 4.07–4.03 (m, 6H), 3.84 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 3.82 (s, 1H), 3.80 (s, 1H), 3.78 (s, 1H), 3.74 (d, J = 3.4 Hz, 2H), 3.65 (s, 1H), 3.54 (dd, J = 11.7 y 2.9 Hz, 2H), 3.44 (t, J = 8.6 Hz, 2H), 3.35–3.26 (m, 1H), 3.14 (t, J = 12.6 Hz, 3H), 2.79 (td, J = 5.6 y 2.4 Hz, 2H), 2.69 (dd, J = 7.9 y 2.3 Hz, 2H), 2.62–2.53 (m, 6H), 2.35–2.26 (m, 6H), 2.19 (s, 9H), 2.02 (s, 6H), 1.71 (t, J = 6.5 Hz, 9H), 1.47 (d, J = 6.9 Hz, 2H), 1.41 (d, J = 6.7 Hz, 2H), 1.31 (s, 18H), 1.20 (d, J = 6.2 Hz, 9H), 0.95 (dd, J = 14.1 y 7.1 Hz, 6H).
- **^{19}F -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ :** -63.74.
- **EM (MALDI+, DCTB) m/z :** calc. for $\text{C}_{118}\text{H}_{120}\text{F}_{24}\text{N}_4\text{O}_{24}\text{Na}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$): 2455.7801; exp.: 2455.7965.
- **UV-VIS (DCM) λ_{max} / nm (ϵ / $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$):** 535 (25700).
- **Emisión (DCM) λ_{max} / nm:** 580.
- **τ / ns (DCM, χ^2):** 5.35 (1.07).
- **Φ (DCM):** 0.62 ± 0.01 .

Ejemplo 20. *N,N'*-Bis((6-biotinamidohexanil)piperidin-1-carboxamida)-1,6,7,12-tetrakis(dimetil-5-oxiisofthalato)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (PDI 20).

Sobre una disolución agitada de 6-biotinamidohexanoato de *N*-succinimidilo (12.7 mg, 0.03 mmol) en DCM (700 μl), se añaden *N,N'*-diisopropiletilamina (10 μl , 0.06 mmol), *N,N'*-bis(piperidin-4-il)-1,6,7,12-tetrakis(dimetil-5-oxiisofthalato)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (20.0 mg, 0.01 mmol) disuelto en DCM (1.1 ml) y PyBOP (14.6 mg, 0.03 mmol). La mezcla de reacción se deja agitando durante dos horas a 25°C. Se elimina el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purifica por cromatografía flash en columna (sílica gel, DCM:MeOH, 4:1), obteniéndose la perileno diimida como sólido rosa (18.1 mg, 0.009 mmol, 63%).

- **PF ($^{\circ}\text{C}$):** $> 350^{\circ}\text{C}$.
- **R_f (DCM:MeOH, 50:4):** 0.41.

- **FT-IR (KBr, cm^{-1}):** 2957, 2925, 2854, 1732, 1701, 1647, 1590, 1462, 1428, 1326, 1300, 1286, 1258, 1107, 996, 758.
- **^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ :** 8.31 (t, $J = 1.5$ Hz, 4H), 8.13 (s, 4H), 7.67 (d, $J = 1.5$ Hz, 8H), 6.66 (s, 1H), 6.07 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H), 5.18–5.10 (m, 2H), 4.72 (d, $J = 9.6$ Hz, 3H), 4.47–4.43 (m, 2H), 4.32–4.22 (m, 2H), 3.86 (m, 25H), 3.70–3.61 (m, 2H), 3.17–3.04 (m, 6H, CH_2), 2.85 (dd, $J = 12.9$ y 4.9 Hz, 2H), 2.68 (d, $J = 12.9$ Hz, 2H), 2.63–2.55 (m, 7H), 2.37–2.30 (m, 4H), 2.13 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H), 1.79–1.51 (m, 15H), 1.48–1.34 (m, 9H).
- **^{13}C -RMN (101 MHz, $\text{CDCl}_3\text{:MeOD}$) δ :** 174.1, 171.9, 165.1, 163.1, 162.9, 155.8, 154.7, 132.9, 132.5, 126.3, 124.3, 123.8, 123.7, 123.6, 120.9, 120.8, 61.9, 60.1, 55.3, 54.2, 52.5, 43.8, 43.7, 40.3, 38.9, 36.3, 35.6, 30.7, 29.6, 28.5, 28.1, 27.8, 26.4, 25.4, 25.1.
- **HRMS (MALDI+, DCTB):** m/z calc. for $\text{C}_{106}\text{H}_{111}\text{N}_{10}\text{O}_{30}\text{S}_2$ $[(\text{M}+\text{H})^+]$: 2067.6904; exp.: 2067.6920.
- **UV-VIS (DCM) λ_{max} / nm (ϵ / $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$):** 550 (33700).
- **Emisión (DCM) λ_{max} / nm:** 585.
- **τ / ns (DCM, χ^2):** 5.71 (1.24).
- **Φ (DCM):** 0.94 ± 0.01 .

Ejemplo 21. *N,N'*-Bis((6-biotinamidohexanil)piperidin-1-carboxamida)-1,6,7,12-tetrakis(dicarboxi-5-oxiisofthalato)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (PDI 21).

Sobre una disolución agitada de *N,N'*-bis((6-biotinamidohexanil)piperidin-1-carboxamida)-1,6,7,12-tetrakis(dimetil-5-oxiisofthalato)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (24.0 mg, 0.01 mmol) en THF (8 ml) se añade otra de LiOH (21.0 mg, 0.92 mmol) en agua (2 ml). La mezcla de reacción se deja agitando durante una noche a 45°C. Tras ese tiempo, se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose la perileno diimida como sólido aceitoso marrón (23.5 mg, 0.01 mmol, 99%).

- **PF (°C):** $> 350^\circ\text{C}$.
- **R_f (MeOH):** 0.00.
- **FT-IR (KBr, cm^{-1}):** 3431, 2940, 2857, 2781, 1976, 1635, 1567, 1454, 1408, 1385, 1320, 1260, 1206, 1152, 1124, 1104, 1022, 968, 871, 596.

- **¹H-RMN (300 MHz, D₂O) δ:** 7.88 (s, 2H), 7.77 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.64 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.53 (s, 4H), 7.43–7.32 (m, 6H), 4.56–4.53 (m, 2H), 4.36–4.32 (m, 2H), 3.62–3.50 (m, 2H), 3.32–3.22 (m, 4H), 3.13 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H), 2.93 (dd, *J* = 18.1 y 5.3 Hz, 4H), 2.73 (d, *J* = 13.1 Hz, 2H), 2.57–2.61 (m, 3H), 2.42–2.28 (m, 4H), 2.14 (m, 5H), 2.01 (s, 5H), 1.57–1.45 (m, 15H), 1.35–1.29 (m, 10H).
- **¹³C-RMN (101 MHz, D₂O) δ:** 176.8, 165.5, 143.4, 127.4, 125.3, 125.3, 117.9, 111.5, 62.2, 60.4, 55.5, 39.9, 39.4, 37.7, 35.7, 28.3, 28.0, 27.8, 27.3, 26.3, 25.7, 25.4.
- **EM (MALDI-, DCTB):** *m/z* calc. for C₉₈H₉₄N₁₀O₃₀S₂ [(M)]: 1954.5573; exp.: 1954.5641.
- **UV-VIS (H₂O) λ_{max} / nm (ε / M⁻¹·cm⁻¹):** 468 (46100).
- **Emisión (H₂O) λ_{max} / nm:** 512.
- **τ / ns (H₂O, χ²):** 6.73 (1.24).
- **Φ (H₂O):** 0.81 ± 0.01.

Ejemplo 22. N,N'-Bis((hex-5-in)piperidin-1-carboxilato)-1,6,7,12-tetrakis(dimetil-5-oxiisofthalato)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (PDI 22).

Sobre una disolución agitada de *N,N'*-diisopropiletilamina (16.7 mg, 0.13 mmol) y *N,N'*-bis(piperidin-4-il)-1,6,7,12-tetrakis(dimetil-5-oxiisofthalato)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (45 mg, 0.032 mmol) en DCM (10 ml) bajo atmósfera inerte, se añade gota a gota cloruro de hex-5-inoilo (9.0 mg, 0.07 mmol). La mezcla de reacción se deja agitando durante 1.5 horas a 25°C. Se elimina el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purifica por cromatografía flash en columna (sílica gel, DCM:MeOH, 25:1), obteniéndose la perileno diimida como sólido rosa (20.0 mg, 0.01 mmol, 40%).

- **PF (°C):** > 350°C.
- **R_f (DCM:MeOH, 50:2):** 0.50.
- **¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ:** 8.33 (t, *J* = 1.4 Hz, 4H), 8.15 (s, 4H), 7.69 (d, *J* = 1.4 Hz, 8H), 5.18–5.12 (m, 2H), 4.78 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 4.02 (d, *J* = 12.3 Hz, 2H), 3.88 (s, 24H), 3.10 (t, *J* = 12.8 Hz, 2H), 2.72–2.55 (m,

6H), 2.45 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H), 2.27 (td, $J = 6.7$ y 2.6 Hz, 4H), 1.94 (t, $J = 2.6$ Hz, 2H), 1.85–1.82 (m, 4H), 1.75–1.67 (m, 4H).

- **^{13}C -RMN (101 MHz, CDCl_3) δ :** 170.6, 165.0, 163.1, 155.8, 154.8, 133.0, 132.6, 126.4, 124.4, 123.9, 121.2, 121.1, 120.9, 83.9, 69.1, 52.7, 51.9, 45.6, 41.9, 31.7, 29.7, 28.8, 28.1, 23.9, 18.1.
- **HRMS (MALDI+, DCTB):** m/z calc. for $\text{C}_{86}\text{H}_{73}\text{N}_4\text{O}_{26}$ $[(\text{M}+\text{H})^+]$: 1577.4508; exp.: 1577.4524.
- **UV-VIS (DCM) λ_{max} / nm (ϵ / $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$):** 550 (29700).
- **Emisión (DCM) λ_{max} / nm:** 589.
- **τ / ns (DCM, χ^2):** 6.03 (1.23).
- **Φ (DCM):** 0.95 ± 0.01 .

Ejemplo 23. *N*-((Hex-5-in)piperidin-1-carboxilato)-*N'*-(piperidin-4-il)-1,6,7,12-tetrakis(dimetil-5-oxiisofthalato)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (PDI 23).

15 Sobre una disolución agitada de *N,N'*-diisopropiletilamina (18.6 mg, 0.14 mmol) y *N,N'*-bis(piperidin-4-il)-1,6,7,12-tetrakis(dimetil-5-oxiisofthalato)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (100.0 mg, 0.07 mmol) en DCM (50 ml) bajo atmósfera inerte, se añade gota a gota cloruro de hex-5-inoilo (9.4 mg, 0.07 mmol). La mezcla de reacción se deja agitando durante 5 horas a 25°C. Se elimina el disolvente a presión reducida y el

20 producto resultante se purifica por cromatografía flash en columna (sílica gel, DCM:MeOH, 50:1), obteniéndose la perileno diimida como sólido rosa (22.3 mg, 0.015 mmol, 21%).

- **PF (°C):** $> 350^\circ\text{C}$.
- **R_f (DCM:MeOH, 50:2):** 0.70.
- **^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3) δ :** 8.35 (q, $J = 1.2$ Hz, 4H), 8.16 (d, $J = 12.2$ Hz, 4H), 7.68 (dd, $J = 3.8$ y 1.4 Hz, 8H), 5.19–5.12 (m, 2H), 4.79 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 4.02 (d, $J = 12.9$ Hz, 1H), 3.88 (s, 24H), 3.17–3.04 (m, 6H), 2.76–2.53 (m, 4H), 2.47 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.27 (td, $J = 6.7$ y 2.6 Hz, 2H), 1.94 (t, $J = 2.6$ Hz, 1H), 1.87–1.83 (m, 4H), 1.74 (d, $J = 14.8$ Hz, 2H).
- **^{13}C -RMN (101 MHz, CDCl_3 :MeOD) δ :** 171.2, 165.9, 165.0, 163.0, 155.7, 154.8, 154.7, 154.6, 136.7, 132.8, 132.4, 132.2, 126.3, 124.5, 124.3,

124.1, 123.6, 121.2, 121.1, 121.0, 120.7, 97.5, 53.8, 52.6, 52.4, 52.3, 29.5, 24.0, 23.8, 17.8.

- **HRMS (MALDI, DCTB+):** m/z calc. for C₈₀H₆₇N₄O₂₅ [(M+H)⁺]: 1483.4089; exp.: 1483.4134.
- **UV-VIS (DCM) $\lambda_{\max}$ / nm (ϵ / M⁻¹·cm⁻¹):** 575 (22700).
- **Emisión (DCM) $\lambda_{\max}$ / nm:** 590.
- **τ / ns (DCM, χ^2):** 5.62 (1.28).
- **Φ (DCM):** 0.84 ± 0.01.

10 **Ejemplo 24. *N*-((Hex-5-in)piperidin-1-carboxilato)-*N'*-((9-biotinamido-4,7-dioxanoniol)piperidin-1-carboxamida)-1,6,7,12-tetrakis(dimetil-5-oxiisofalato)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (PDI 24).**

Sobre una disolución agitada de 6-biotinamido-4,7-dioxanonanoato de *N*-succinimidilo (6.5 mg, 0.013 mmol) en DCM (700 μ l), se añaden *N,N'*-diisopropiletilamina (4.5 μ l, 0.026 mmol), *N*-((hex-5-in)piperidin-1-carboxilato)-*N'*-(piperidin-4-il)-1,6,7,12-tetrakis(dimetil-5-oxiisofalato)perilen-3,4:9,10-tetracarboxi diimida (20.0 mg, 0.013 mmol) disuelto en DCM (4 ml) y PyBOP (6.8 mg, 0.013 mmol). La mezcla de reacción se deja agitando durante tres horas a 25°C. Se elimina el disolvente a presión reducida y el producto resultante se purifica por cromatografía flash en columna (sílica gel, DCM:MeOH, 100:1), obteniéndose la perileno diimida como sólido rosa (13.0 mg, 0.012 mmol, 54%).

- **PF (°C):** > 350°C.
- **R_f (DCM:MeOH, 50:2):** 0.80.
- **¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ :** 8.34–8.33 (m, 4H), 8.15 (d, *J* = 3.1 Hz, 4H), 7.69 (t, *J* = 12.2 Hz, 8H), 6.82 (s, 1H), 5.99 (s, 1H), 5.21–5.10 (m, 2H), 4.79–4.75 (m, 2H), 4.48–4.45 (m, 1H), 4.30–4.27 (m, 1H), 4.03–3.97 (m, 1H), 3.88 (s, 24H), 3.67 (dt, *J* = 6.7 y 3.4 Hz, 2H), 3.60 (s, 2H), 3.53 (t, *J* = 4.3 Hz, 2H), 3.40 (s, 2H), 3.10 (tq, *J* = 7.4 y 4.3 Hz, 4H), 2.84 (d, *J* = 11.1 Hz, 1H), 2.72–2.54 (m, 9H), 2.46 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.26 (td, *J* = 6.8 y 2.7 Hz, 2H), 2.21 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 1.94 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H), 1.85 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.75–1.68 (m, 4H), 1.50 (d, *J* = 4.5 Hz, 6H), 1.42 (d, *J* = 6.7 Hz, 4H).

- **^{13}C -RMN (101 MHz, $\text{CDCl}_3\text{:MeOD}$) δ :** 173.7, 170.6, 169.5, 165.1, 163.7, 163.1, 155.9, 154.9, 133.1, 132.7, 126.6, 124.5, 123.9, 121.2, 121.2, 121.1, 121.1, 120.9, 120.9, 83.9, 70.3, 69.1, 67.3, 61.9, 60.4, 53.9, 53.6, 52.7, 52.0, 51.8, 45.6, 42.2, 41.9, 39.2, 35.8, 33.5, 31.7, 29.8, 25.6, 23.9, 17.8, 18.2, 18.6.
- **HRMS (MALDI, DCTB+):** m/z calc. for $\text{C}_{97}\text{H}_{93}\text{N}_7\text{O}_{30}\text{SNa}$ $[(\text{M}+\text{Na})^+]$: 1890.5580; exp.: 1890.5542.
- **UV-VIS (DCM) λ_{max} / nm (ϵ / $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$):** 550 (31100).
- **Emisión (DCM) λ_{max} / nm:** 589.
- **τ / ns (DCM, χ^2):** 6.78 (1.22).
- **Φ (DCM):** 0.87 ± 0.01 .

Propiedades ópticas de los compuestos de la invención

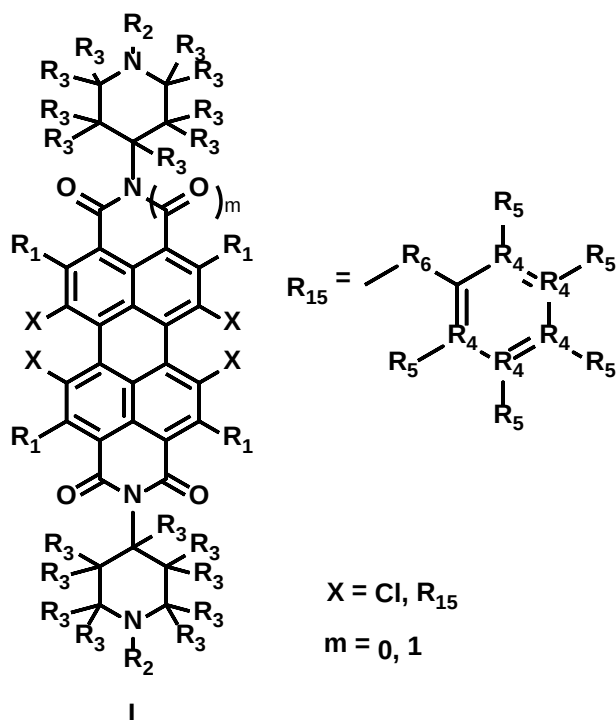
La Tabla 1 muestra un resumen de las propiedades ópticas de los compuestos **PDI** especificados en esta memoria. Se indican: el disolvente en que están medidas; λ_{abs} : longitud de onda del máximo de absorción; ϵ : coeficiente de absortividad molar, λ_{em} : longitud de onda del máximo de emisión; Φ : rendimiento cuántico (medido empleando el método de la esfera integradora); τ : tiempo de vida media de fluorescencia (medido excitando a 404 nm con un láser de picosegundos); χ^2 : valor *chi-cuadrado* (medida de la calidad del ajuste del tiempo de vida media experimental a una suma de dos exponenciales).

Tabla 1

Ejemplo	disolvente	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$	$\varepsilon / \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	ϕ	τ / ns	χ^2
PDI 1	DCM	515	37900	548	0.44	5.26	1.06
PDI 2	DCM	528	40800	574	0.82	6.02	1.19
PDI 3	DCM	535	38100	575	0.90	5.25	1.06
PDI 4	DCM	544	49900	589	0.84	6.29	1.26
PDI 5	DCM	545	43600	584	0.91	6.15	1.22
PDI 6	DCM	548	11800	590	0.78	5.93	1.27
PDI 7	DCM	525	52600	569	0.83	5.59	1.08
PDI 8	DCM	534	45000	577	0.98	5.49	1.04
PDI 9	DCM	531	56100	578	0.92	6.00	1.03
PDI 10	DCM	536	30100	583	0.87	5.88	1.08
PDI 11	DCM	538	33600	583	0.95	6.07	0.98
PDI 12	H2O	464	41100	509	0.92	5.97	1.06
PDI 13	DCM	513	37800	548	0.88	6.73	1.30
PDI 14	DCM	548	18600	582	0.95	5.64	1.11
PDI 15	DCM	533	22300	577	0.32	3.03	0.99
PDI 16	DCM	540	17500	584	0.81	5.88	1.08
PDI 19	DCM	535	25700	580	0.62	5.35	1.07
PDI 20	DCM	550	33700	585	0.94	5.71	1.24
PDI 21	H2O	468	46100	512	0.81	6.73	1.24
PDI 22	DCM	550	29700	589	0.95	6.03	1.23
PDI 23	DCM	575	22700	590	0.84	5.62	1.28
PDI 24	DCM	550	31100	589	0.87	6.78	1.22

REIVINDICACIONES

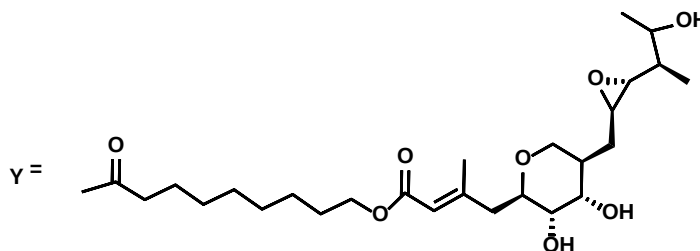
1. Un compuesto de formula I,



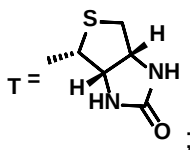
5 donde:

- cada R_1 y R_5 independientemente representan hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_{20} , $-\text{CN}$, $-\text{COR}_7$, $-\text{CO}_2R_7$, $-\text{CONR}_7R_7$, $-\text{OR}_7$, $-\text{OCOR}_7$, $-\text{SR}_7$, $-\text{NR}_7R_7$, $-\text{NR}_7\text{COR}_7$, $-\text{SO}R_7$, $-\text{SO}_2R_7$, $-\text{SO}_2\text{NR}_7R_7$, $-\text{CF}_3$ o Cy_1 , donde el grupo alquilo C_1-C_{20} no está sustituido o está, independientemente, sustituido por uno o más R_8 , y Cy_1 no está sustituido, o está,
- 10 independientemente, sustituido por uno o más R_9 ;
- cada R_4 independientemente representa nitrógeno o $\text{C}-R_5$;
- cada R_3 independientemente representa hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , $-\text{CN}$, $-\text{COR}_7$, $-\text{CO}_2R_7$, $-\text{CONR}_7R_7$, $-\text{OR}_7$, $-\text{OCOR}_7$, $-\text{SR}_7$, $-\text{NR}_7R_7$, $-\text{NR}_7\text{COR}_7$, $-\text{SO}R_7$, $-\text{SO}_2R_7$, $-\text{SO}_2\text{NR}_7R_7$ o Cy_1 , donde el grupo alquilo C_1-C_{20} no está sustituido o está,
- 15 independientemente, sustituido por uno o más R_8 , y Cy_1 no está sustituido o está, independientemente sustituido por uno o más R_9 ;
- cada R_2 independientemente representa R_{10} , $-\text{COR}_{10}$, $-\text{CO}_2R_{10}$, $-\text{SO}_2R_{10}$, Cy_2 , $-\text{COCy}_2$, $-\text{CO}_2\text{Cy}_2$, $-\text{SO}_2\text{Cy}_2$ o Y , donde R_{10} no está sustituido o está,

independientemente, sustituido por uno o más R_8 , Cy_2 no está sustituido o está, independientemente, sustituido por uno o más R_{10} , e Y es:



- cada R_6 independientemente representa oxígeno o azufre;
- 5 - cada R_7 independientemente representa hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} o Cy_4 , donde el grupo alquilo C_1-C_{20} no está sustituido o está, independientemente, sustituido por uno o más R_{13} , y Cy_4 no está sustituido o está sustituido por uno o más R_{14} ;
- o dos grupos R_7 están unidos formando con el átomo de nitrógeno un heterociclo de 5 a 7 miembros, saturado:
- 10 - no sustituido,
- o sustituido por uno o más R_{14} ,
- o no sustituido, que contiene un heteroátomo adicional seleccionado de oxígeno, azufre o nitrógeno no sustituido,
- o no sustituido, que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de
- 15 oxígeno, azufre o nitrógeno sustituido por uno o más R_{14} ,
- o sustituido por uno o más R_{14} ; que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de oxígeno, azufre o nitrógeno no sustituido,
- o sustituido por uno o más R_{14} ; que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de oxígeno, azufre o nitrógeno sustituido por uno o más R_{14} ;
- 20 - cada R_8 independientemente representa Cy_3 , $-OR_{11}$, $-SR_{11}$ o $-NR_{11}R_{11}$, donde Cy_3 no está sustituido o está, independientemente, sustituido por uno o más R_9 ;
- cada R_{10} independientemente representa hidrógeno, alquilo C_1-C_{40} , Cy_4 , $-OR_{11}$, $-SR_{11}$, $-NR_{11}R_{11}$, $-(CH_2CH_2O)_2-(CH_2)_2-NH-(CO)-(CH_2)_4-T$ o $-(CH_2)_5-NH-(CO)-(CH_2)_4-T$ donde el grupo alquilo C_1-C_{40} no está sustituido, o está,
- 25 independientemente, sustituido por uno o más R_{12} o SiR_{19} , Cy_4 no está sustituido, o está, independientemente, sustituido por uno o más R_9 , y T es:



- cada R_{11} independientemente representa hidrógeno, alquilo C_1-C_6 o Cy_3 , donde el grupo alquilo C_1-C_6 no está sustituido, o está, independientemente, sustituido por uno o más $-OH$ o $-OC_1-C_4$ alquilo, donde el grupo alquilo C_1-C_4 no está sustituido, o está, independientemente, sustituido por uno o más $-OH$, y Cy_3 no está sustituido, o está, independientemente sustituido por uno o más grupos alquilo C_1-C_6 ;
- o dos grupos R_{11} están unidos formando con el átomo de nitrógeno un heterociclo de 5 a 7 miembros, saturado:
 - no sustituido,
 - o sustituido por uno o más grupos alquilo C_1-C_6 ,
 - o no sustituido, que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de nitrógeno no sustituido, oxígeno y azufre,
 - o no sustituido, que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de oxígeno, azufre o nitrógeno sustituido por uno o más grupos alquilo C_1-C_6 ,
 - o sustituido por uno o más grupos alquilo C_1-C_6 , que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de nitrógeno no sustituido, oxígeno y azufre,
 - o sustituido por uno o más grupos alquilo C_1-C_6 , que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de oxígeno, azufre o nitrógeno sustituido por uno o más grupos alquilo C_1-C_6 ;
- cada R_9 y R_{14} independientemente representan R_{11} , $-OR_{11}$, $-SR_{11}$ o $-NR_{11}R_{11}$;
- cada R_{12} y R_{13} independientemente representan $-OR_{11}$, $-SR_{11}$, $-NR_{11}R_{11}$ o Cy_3 , donde Cy_3 no está sustituido o está, independientemente, sustituido por uno o más grupos alquilo C_1-C_6 ;
- cada R_{19} independientemente representa alquilo C_1-C_{20} , $-OC_1-C_{20}$ alquilo, Cy_4 o $-OCy_4$, donde Cy_4 no está sustituido o está, independientemente, sustituido por uno o más R_{14} ;
- cada Cy_1 y Cy_3 independientemente representan fenilo o un heterociclo aromático de 5 ó 6 miembros que contiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno y azufre, y donde cada Cy_1 y Cy_3 están independientemente unidos al resto de la molécula a través de cualquier átomo de carbono o nitrógeno disponible; Cy_1 y Cy_3 no están sustituidos o están sustituidos con sustituyentes R_9 , iguales o distintos, y situados en cualquier posición disponible del sistema de anillos;

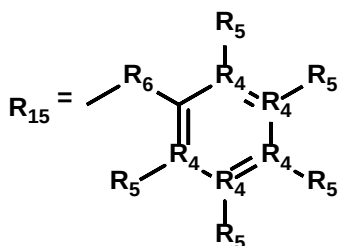
- cada Cy_2 independientemente representa un anillo saturado, parcialmente insaturado o aromático, monocíclico de 3 a 7 miembros o bicíclico de 6 a 11 miembros, que es carbocíclico o heterocíclico; cuando Cy_2 es heterocíclico contiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno y azufre; los anillos bicíclicos están formados por dos anillos fusionados a través de dos átomos adyacentes de carbono o nitrógeno, o a través de dos átomos no adyacentes de carbono o nitrógeno formando un anillo con puente, o bien está, formados por dos anillos unidos a través de un sólo átomo de carbono formando un anillo de tipo espirano, y en Cy_2 uno o más átomos de carbono o azufre de Cy_2 no están oxidados o están oxidados formando grupos CO, SO o SO₂, y donde Cy_2 no está sustituido o está sustituido con sustituyentes R₁₀ que no son iguales o son iguales, y están situados en cualquier posición disponible del sistema de anillos; y donde. Cy_2 está unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de carbono o nitrógeno disponible; y

- cada Cy₄ independientemente representa un anillo saturado, parcialmente insaturado o aromático de 3 a 7 miembros:

- carbocíclico, donde Cy₄ está unido al resto de la molécula a través de un átomo de carbono o nitrógeno disponible, y no está sustituido o está sustituido con sustituyentes R₁₄ que no son iguales o son iguales, y están situados en cualquier posición disponible del sistema de anillos,

- heterocíclico, que contiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno y azufre, y donde Cy₄ está unido al resto de la molécula a través de un átomo de carbono o nitrógeno disponible, y donde uno o más átomos de carbono o azufre de Cy₂ no están oxidados o están oxidados formando grupos CO, SO o SO₂ y no está sustituido o está sustituido con sustituyentes R₁₄ que no son iguales o son iguales, y están situados en cualquier posición disponible del sistema de anillos; o uno de sus regioisómeros.

2.- Compuesto según la reivindicación 1, donde al menos un **X** es cloro o donde al menos un **X** es R₁₅



3.- Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde al menos un grupo R_4 es $C-R_5$.

4.- Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde cada R_5 independientemente, representa hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_{20} , $-CN$, $-COR_7$, $-CO_2R_7$, $-CONR_7R_7$, $-OR_7$, $-OCOR_7$, $-SR_7$, $-NR_7R_7$, $-NR_7COR_7$, $-SOR_7$, $-SO_2R_7$, $-SO_2NR_7R_7$, $-CF_3$ o Cy_1 , donde el grupo alquilo C_1-C_{20} no está sustituido, o está, independientemente, sustituido por uno o más R_8 , Cy_1 no está sustituido, o está, independientemente, sustituido por uno o más R_9 , y donde R_1 , R_2 , R_3 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 y Cy_1 tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

5.- Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde al menos un R_5 es hidrógeno, o al menos un R_5 es $-CO_2CH_3$, o al menos un R_5 es $-CF_3$.

6.- Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde cada R_3 independientemente representa hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} , $-CN$, $-COR_7$, $-CO_2R_7$, $-CONR_7R_7$, $-OR_7$, $-SR_7$, $-NR_7R_7$, $-SOR_7$, $-SO_2R_7$ o Cy_1 , donde alquilo C_1-C_{20} no está sustituido, o está, independientemente, sustituido por uno o más R_8 , Cy_1 no está sustituido, o está, independientemente, sustituido por uno o más R_9 , y donde R_1 , R_2 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 y Cy_1 tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

7.- Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde al menos un R_3 es hidrógeno.

8.- Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde cada R_1 independientemente representa hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_{20} , $-CN$, $-COR_7$, $-CO_2R_7$, $-CONR_7R_7$, $-OR_7$, $-OCOR_7$, $-SR_7$, $-NR_7R_7$, $-NR_7COR_7$, $-SOR_7$, $-SO_2R_7$, $-SO_2NR_7R_7$, $-CF_3$ o Cy_1 , donde el grupo alquilo C_1-C_{20} no está sustituido, o está, independientemente, sustituido por uno o más R_8 , Cy_1 no está sustituido, o está, independientemente, sustituido por uno o más R_9 , y donde R_1 , R_3 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 y Cy_1 tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

9.- Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde al menos un R_1 es hidrógeno.

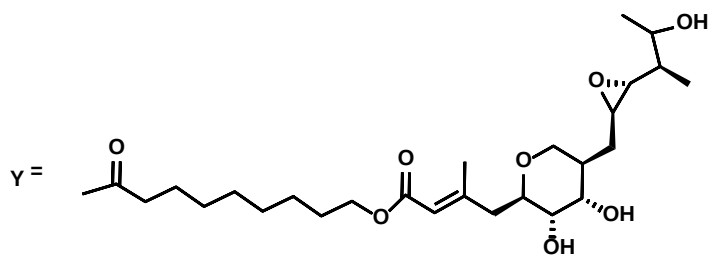
10.- Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde cada R_6 independientemente representa oxígeno o azufre, y donde R_1 , R_2 , R_3 y R_5 tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

11.- Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde al menos un R_6 es un oxígeno.

10

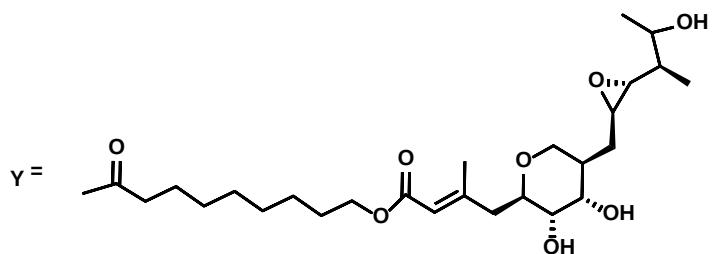
12.- Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde cada R_2 independientemente representa R_{10} , $-\text{COR}_{10}$, $-\text{CO}_2\text{R}_{10}$, $-\text{SO}_2\text{R}_{10}$, Cy_2 , $-\text{COCy}_2$, $-\text{CO}_2\text{Cy}_2$ o Y , donde R_{10} no está sustituido, o está, independientemente, sustituido por uno o más R_8 , Cy_2 no está sustituido, o está, independientemente, sustituido por uno o más R_{10} , Y es:

15



y donde R_1 , R_3 , R_5 , R_6 , R_8 , R_{10} y Cy_1 tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

20 13.- Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde al menos un R_2 es hidrógeno, o donde al menos un R_2 es $-\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ o donde al menos un R_2 es Y , donde Y es:



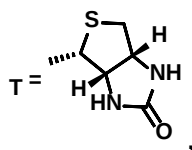
14.- Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde cada R_7 independientemente representa hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} o Cy_4 , o donde dos grupos R_7 están unidos formando con el átomo de nitrógeno un heterociclo de 5 a 7 miembros, saturado:

- 5 - no sustituido,
 - o sustituido por uno o más R_{14} ,
 - o no sustituido, que contiene un heteroátomo adicional seleccionado de oxígeno, azufre o nitrógeno no sustituido,
 - o no sustituido, que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de
 10 oxígeno, azufre o nitrógeno sustituido por uno o más R_{14} ,
 - o sustituido por uno o más R_{14} ; que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de oxígeno, azufre o nitrógeno no sustituido,
 - o sustituido por uno o más R_{14} ; que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de oxígeno, azufre o nitrógeno sustituido por uno o más R_{14} .

15

15.- Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde cada R_9 independientemente representa R_{11} .

- 16.- Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde cada R_{10}
 20 independientemente representa hidrógeno, alquilo C_1-C_{40} ,
 Cy_4 , $-OR_{11}$, $-SR_{11}$ $-NR_{11}R_{11}$ $-(CH_2CH_2O)_2$ $-(CH_2)_2-NH-(CO)-(CH_2)_4-T$
 o $-(CH_2)_5-NH-(CO)-(CH_2)_4-T$, donde el grupo alquilo C_1-C_{40} no está sustituido o está, independientemente, sustituido por uno o más R_{12} o SiR_{19} , Cy_4 no está sustituido o está, independientemente, sustituido por uno o más R_9 , y **T** es:



25

- o cada R_{10} independientemente representa alquilo C_1-C_{10} , donde el grupo alquilo C_1-C_{10} no está sustituido o está, independientemente, sustituido por uno o más $-OH$ o $-OC_1-C_4$ alquilo,
 - o cada R_{10} independientemente representa Cy_3 no sustituido, o sustituido por uno o
 30 más alquilo C_1-C_6 .

17.- Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, donde cada R_{11} independientemente representa:

- alquilo C_1-C_6 no sustituido, o sustituido por uno o más -OH o $-OC_1-C_4$ alquilo, donde alquilo C_1-C_4 no está sustituido o está sustituido por uno o más -OH,

5 - o Cy_3 no sustituido, o sustituido por uno o más grupos alquilo C_1-C_6 ,

- o donde dos grupos R_{11} están unidos formando con el átomo de nitrógeno un heterociclo de 5 a 7 miembros, saturado:

- no sustituido,

- o sustituido por uno o más grupos alquilo C_1-C_6 ,

10 - o no sustituido, que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de nitrógeno no sustituido, oxígeno y azufre,

- o no sustituido, que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de oxígeno, azufre o nitrógeno sustituido por uno o más grupos alquilo C_1-C_6 ,

15 - o sustituido por uno o más grupos alquilo C_1-C_6 , que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de nitrógeno no sustituido, oxígeno y azufre,

- o sustituido por uno o más grupos alquilo C_1-C_6 , que adicionalmente contiene un heteroátomo seleccionado de oxígeno, azufre o nitrógeno sustituido por uno o más grupos alquilo C_1-C_6 .

20 18.- Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, donde cada R_{12} independientemente representa $-OR_{11}$ o Cy_3 , donde Cy_3 no está sustituido o está, independientemente, sustituido por uno o más grupos alquilo C_1-C_6 .

25 19.- Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, donde cada R_{13} independientemente representa $-OR_{11}$ o Cy_3 , donde Cy_3 no está sustituido, o está, independientemente, sustituido por uno o más grupos alquilo C_1-C_6 .

20- Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, donde cada R_{14} independientemente representa R_{11} .

30

21.- Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, donde cada R_{19} independientemente representa alquilo C_1-C_{20} , $-OC_1-C_{20}$ alquilo, Cy_4 o $-OCy_4$, donde Cy_4 no está sustituido, o está, independientemente, sustituido por uno o más R_{14} .

22.- Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, donde cada Cy_1 independientemente representa fenilo.

5 23.- Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, donde cada Cy_2 independientemente representa un anillo saturado monocíclico de 3 a 7 miembros carbocíclico o heterocíclico, donde Cy_2 está unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de carbono o nitrógeno disponible, y donde Cy_2 contiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno y azufre.

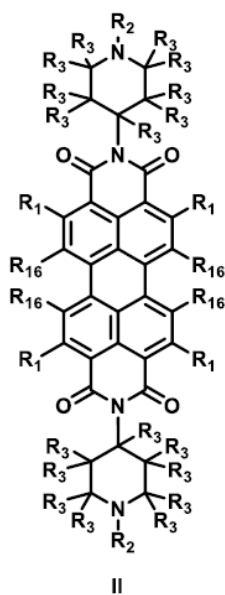
10 24.- Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, donde cada Cy_3 independientemente representa fenilo, o donde cada Cy_3 independientemente representa un heterociclo aromático de 5 o 6 miembros que contiene de 1 o 2 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno y azufre, y donde Cy_3 está unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de carbono o nitrógeno disponible.

15

25.- Compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, donde cada Cy_4 independientemente representa un anillo:

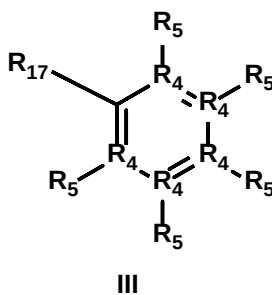
- carbocíclico saturado, de 3 a 7 miembros y donde Cy_4 está unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de carbono disponible, o
- 20 - heterocíclico saturado, de 3 a 7 miembros que contiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno y azufre, y donde Cy_4 está unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de carbono o nitrógeno disponible.

25 26.- Un procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula estructural I, sus regioisómeros, o mezclas de los mismos, que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula estructural II:



donde:

- cada R_1 , R_2 , R_3 , y R_{15} tienen independientemente el mismo significado que en el caso de la fórmula I;
 - cada R_{16} independientemente representa halógeno, $-\text{OSO}_2\text{R}_{18}$ o R_{15} , con la condición de que en la estructura I resultante de esta reacción, los sustituyentes X (R_{16}) no son los cuatro iguales, ni son iguales dos a dos;
 - cada R_{18} representa alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{C}_4\text{F}_9$, $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ o Cy_5 , donde Cy_5 no está sustituido o está, independientemente, sustituido por uno o más halógenos, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o $-\text{NO}_2$; y
 - cada Cy_5 independientemente representa fenilo;
- sus regioisómeros, o mezclas de los mismos,
- con un compuesto de formula estructural III,



donde:

- cada R_4 , R_5 tienen independientemente el mismo significado que en el caso de la fórmula I;

- cada R_{17} independientemente representa -OH o -SH;

sus regioisómeros o mezclas de los mismos,

5 en el caso de compuestos de fórmula I con $m=1$, o

el procedimiento comprende una reacción de descarbonilación de un compuesto de fórmula II, en el caso de compuestos de fórmula I con $m=0$.

27.- Procedimiento según la reivindicación 26, donde al menos un R_4 es C- R_5 .

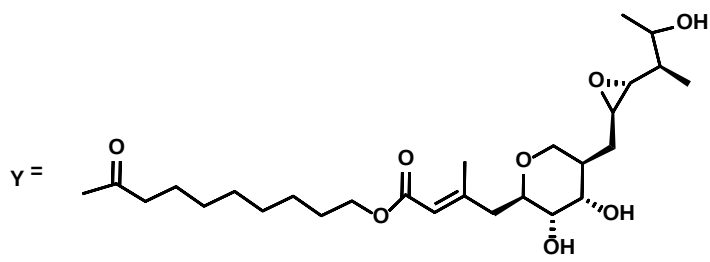
10

28.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 27, donde R_5 independientemente representa hidrógeno, halógeno, alquilo C_1 - C_{20} , -CN, -COR₇, -CO₂R₇, -CONR₇R₇, -OR₇, -OCOR₇, -SR₇, -NR₇R₇, -NR₇COR₇, -SOR₇, -SO₂R₇, -SO₂NR₇R₇, -CF₃ o Cy₁, donde el grupo alquilo C_1 - C_{20} no está sustituido, o
15 está, independientemente, sustituido por uno o más R₈, Cy₁ no está sustituido, o está, independientemente, sustituido por uno o más R₉, y donde R₁, R₂, R₃, R₆, R₇, R₈, R₉ y Cy₁ tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

29.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 27, donde al
20 menos un R₅ es -CO₂CH₃.

30.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 29, donde al menos un R₁₇ es -OH o -SH.

25 31.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 30, donde cada R₂ independientemente representa hidrógeno, R₁₀, -COR₁₀, -CO₂R₁₀, -SO₂R₁₀, Cy₂, -COCy₂, -CO₂Cy₂, -SO₂Cy₂ o Y, donde R₁₀ no está sustituido o está, independientemente, sustituido por uno o más R₈, Cy₂ no está sustituido o está, independientemente, sustituido por uno o más R₁₀, donde Y es:



y donde R_1 , R_3 , R_8 , R_{10} y Cy_2 tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

32.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 30, donde al
5 menos un R_2 es $-\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

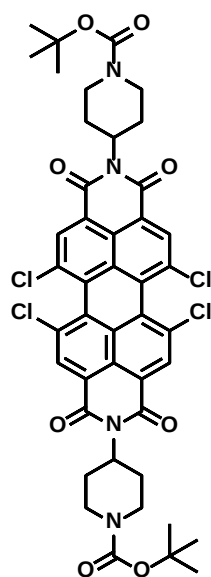
33.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 32, donde al menos un R_1 es hidrógeno.

10 34.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 33, donde al menos un R_3 es hidrógeno.

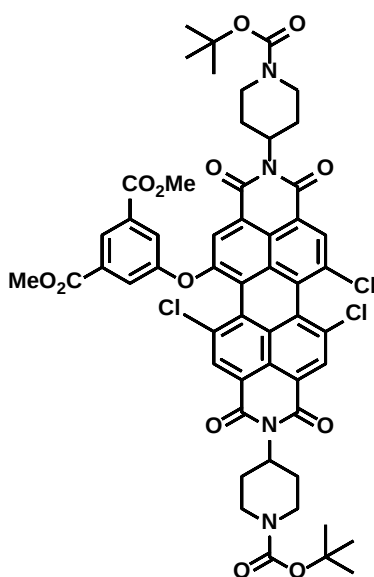
35.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 26 a 34, donde cada R_{10} independientemente representa hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{40}$, Cy_4 , $-\text{OR}_{11}$, $-\text{SR}_{11}$
15 o $-\text{NR}_{11}\text{R}_{11}$, donde el grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ no está sustituido o está, independientemente, sustituido por uno o más R_{12} , y Cy_4 no está sustituido o está, independientemente, sustituido por uno o más R_9 .

36.- Un compuesto según la reivindicación 1, seleccionado de:

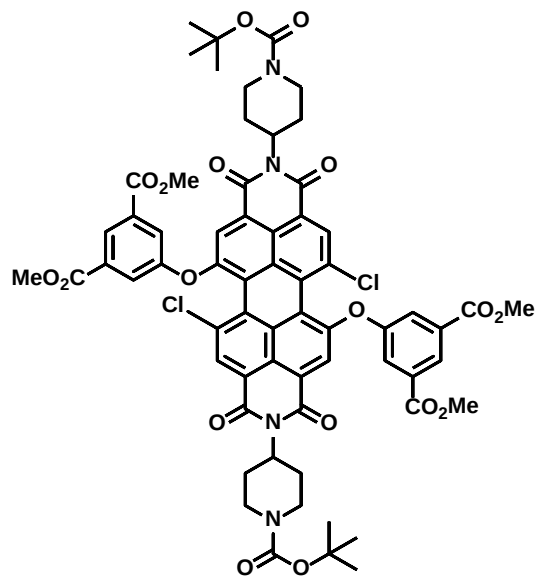
20



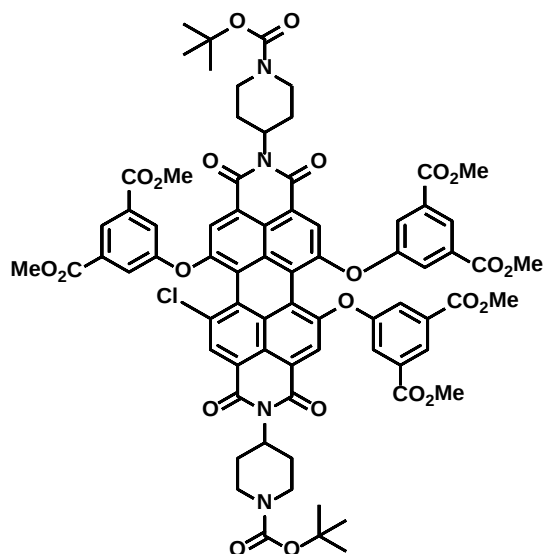
PDI 1



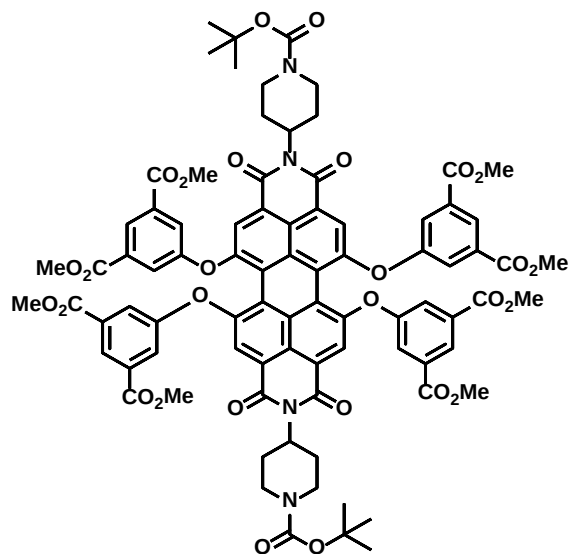
PDI 2



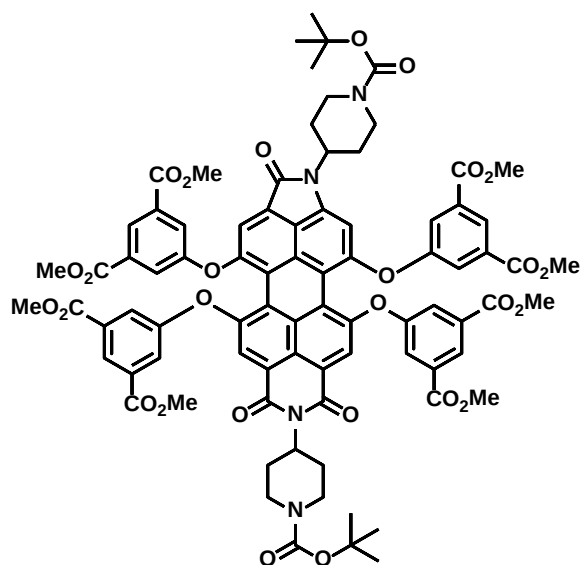
PDI 3



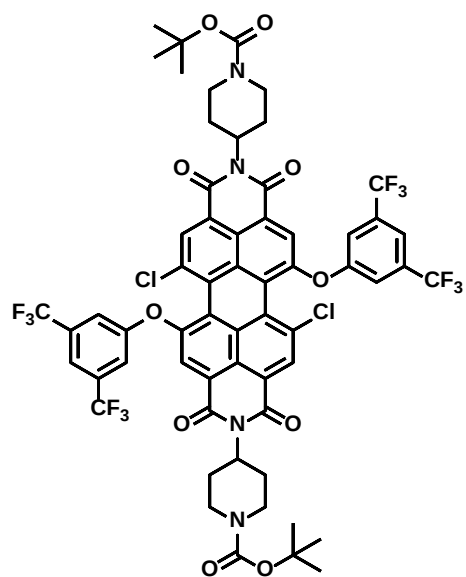
PDI 4



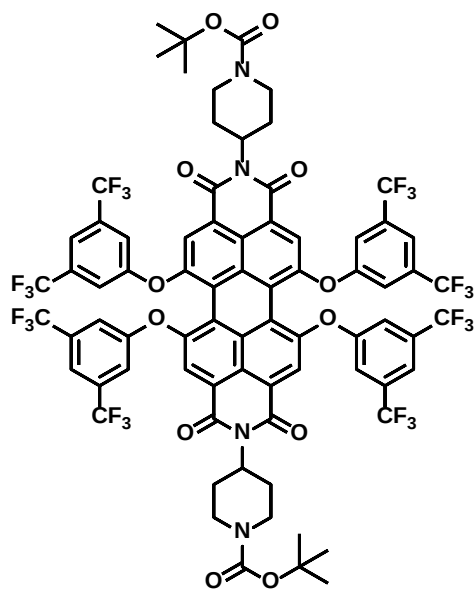
PDI 5



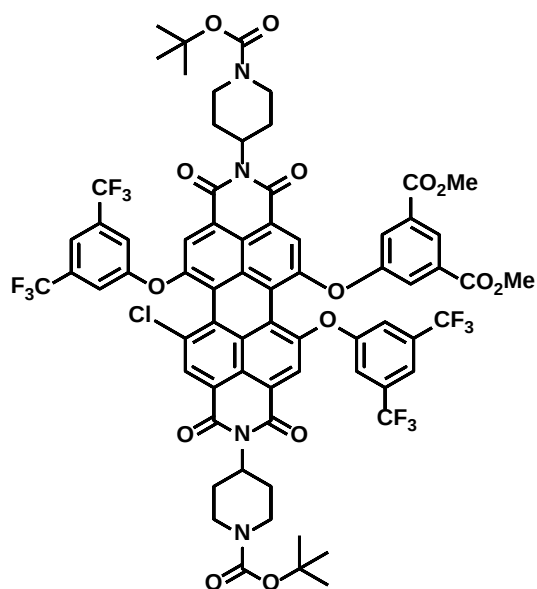
PDI 6



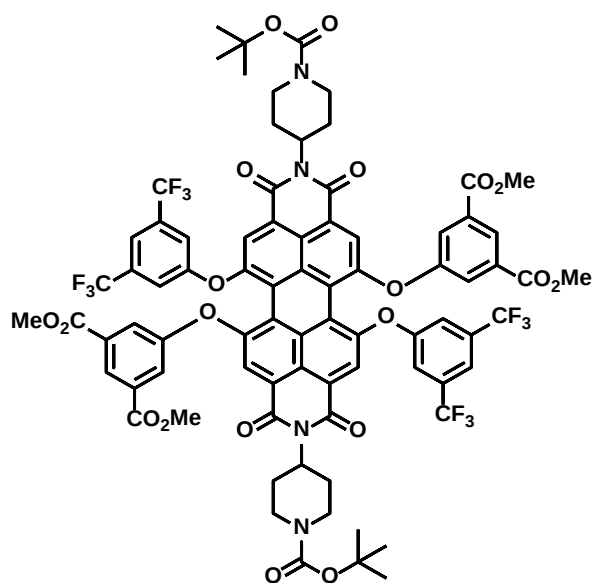
PDI 7



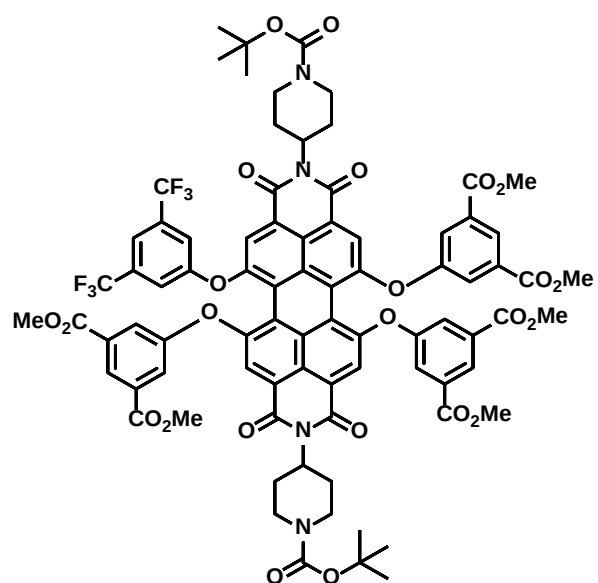
PDI 8



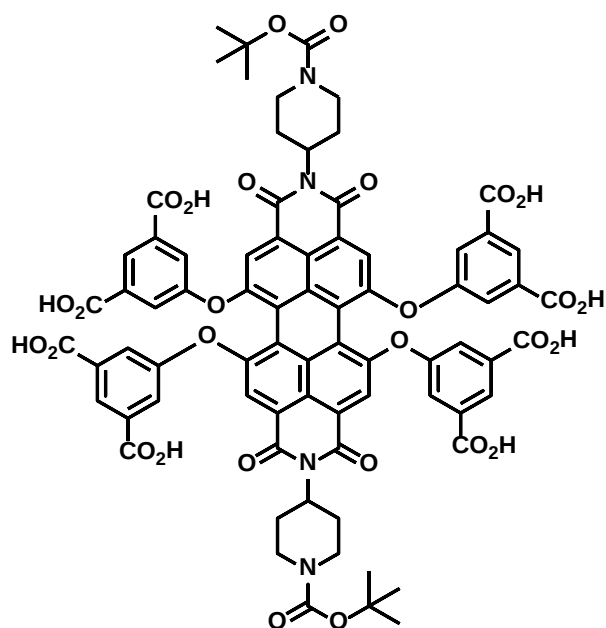
PDI 9



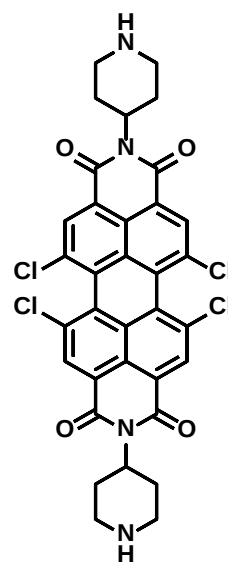
PDI 10



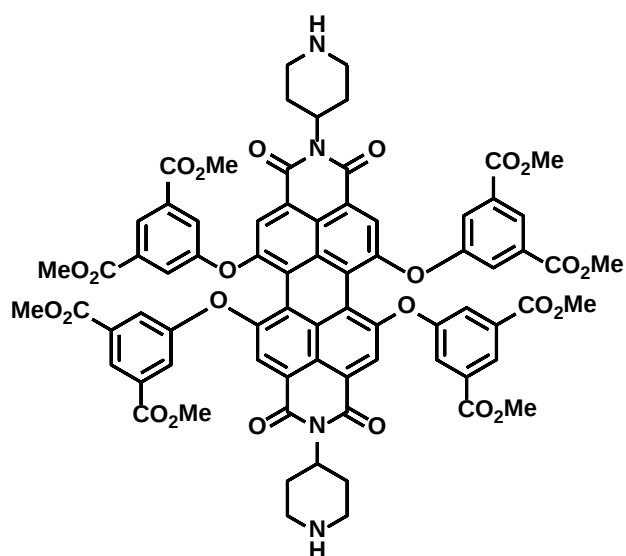
PDI 11



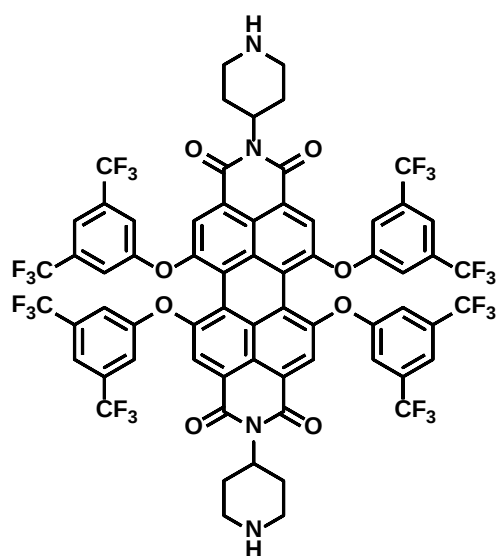
PDI 12



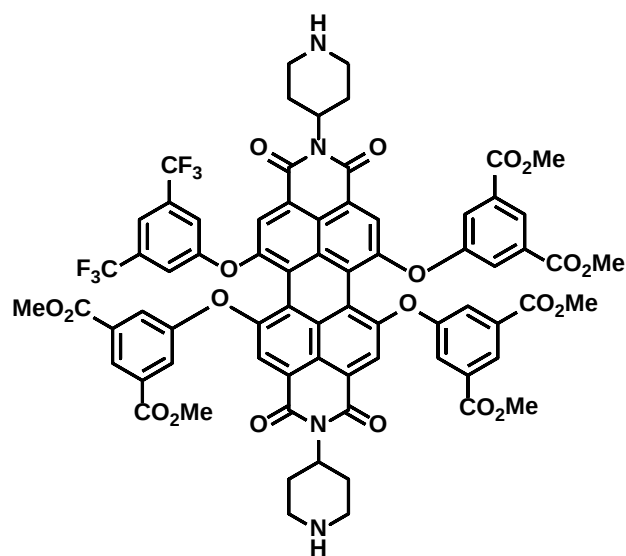
PDI 13



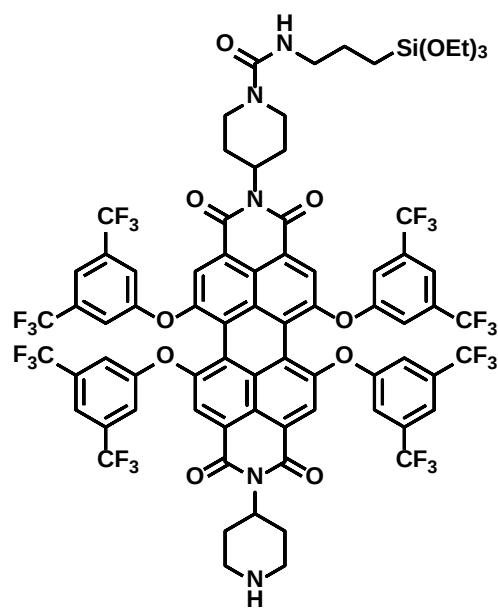
PDI 14



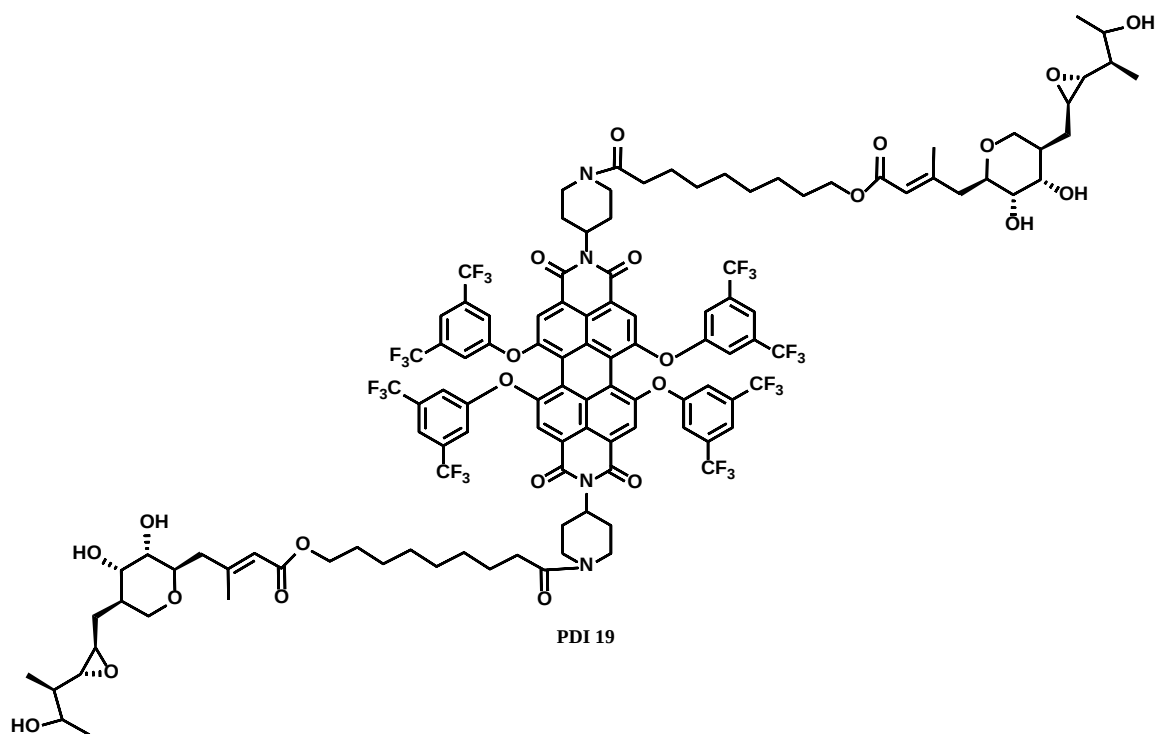
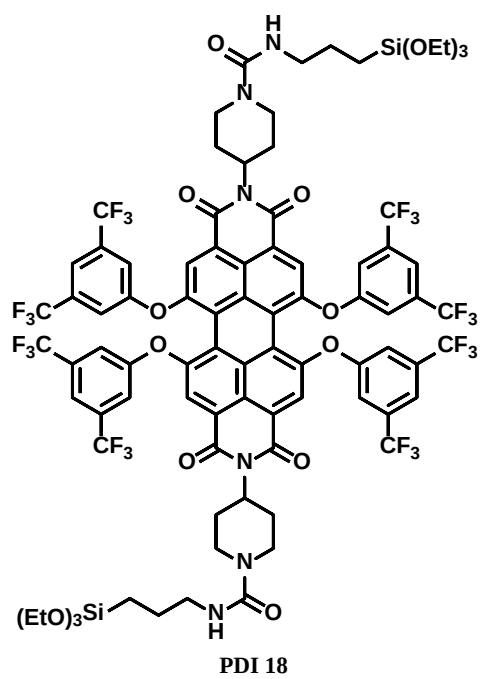
PDI 15

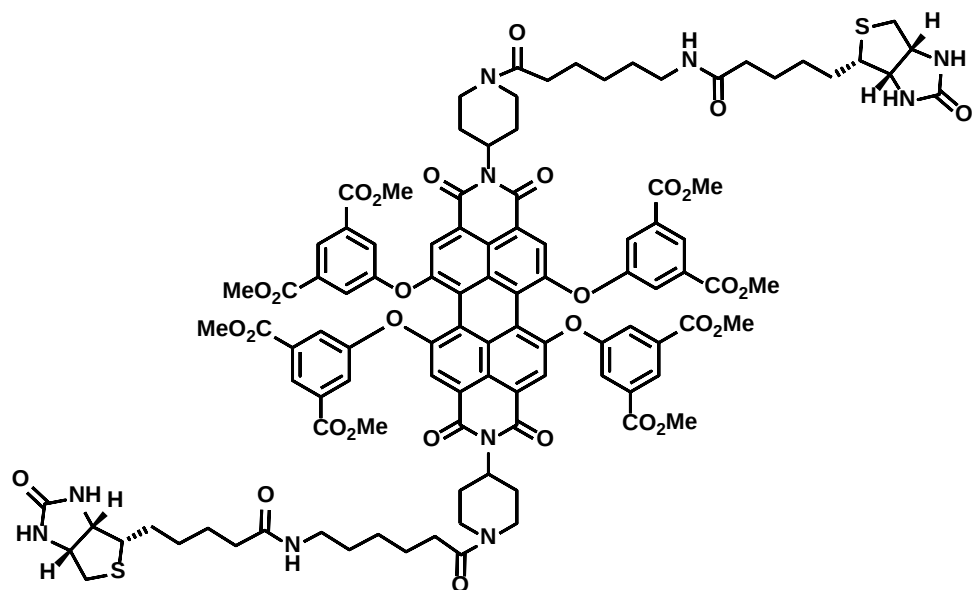


PDI 16

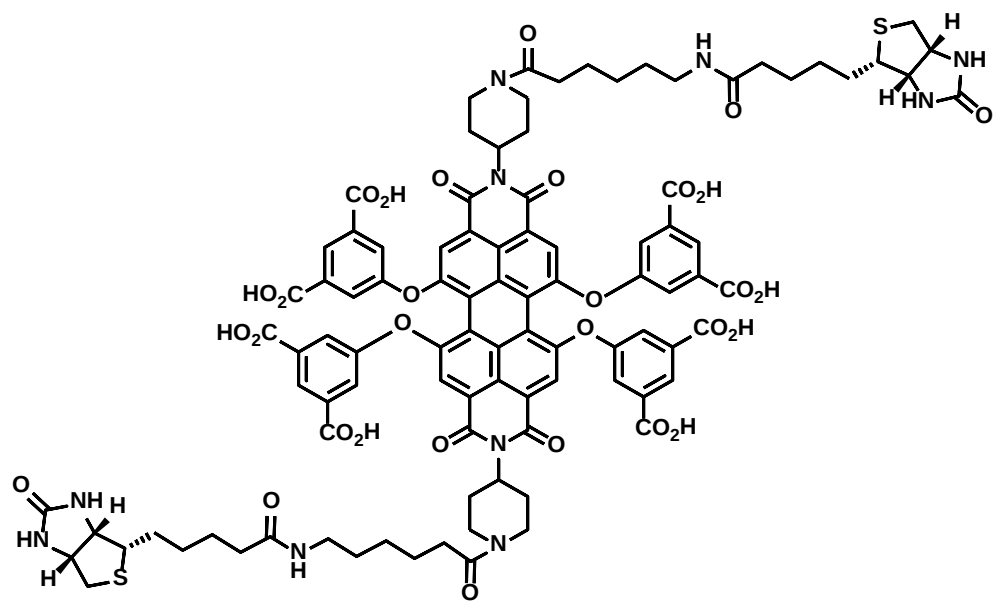


PDI 17

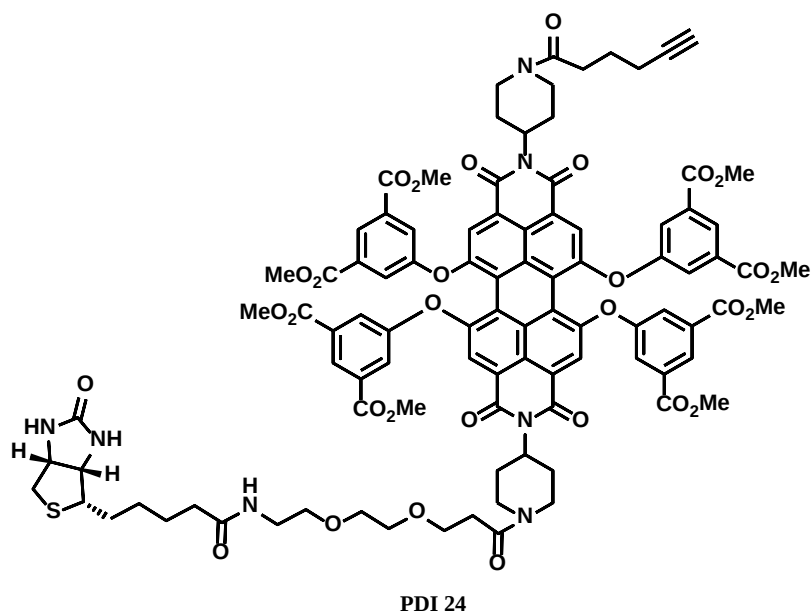
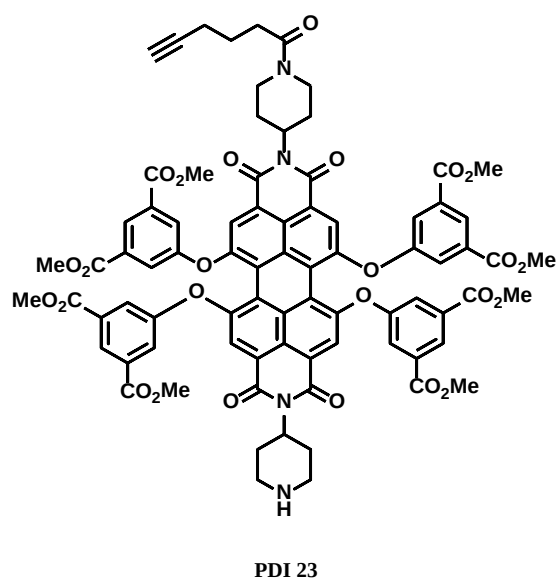
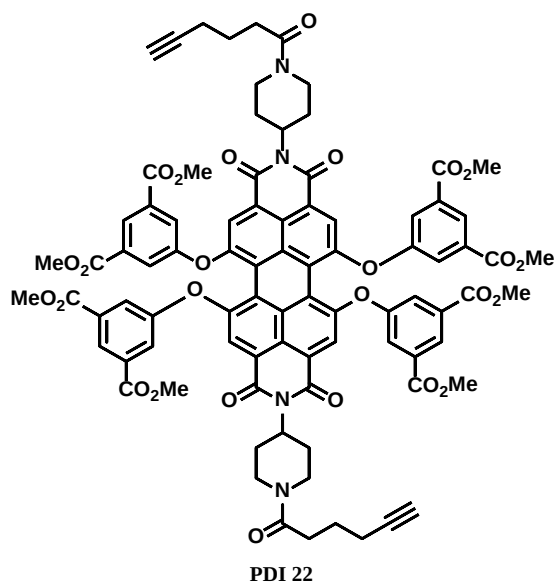




PDI 20



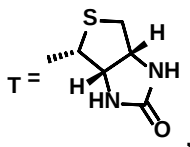
PDI 21



37.- Uso de un compuesto de fórmula estructural I, o de una mezcla de regioisómeros
 5 de fórmula I, o de una mezcla de cualquiera de los compuestos de fórmula I en
 cualquier proporción como fluoróforos, en los que la longitud de onda de emisión es
 modulable, en aplicaciones de bioimagen o biomarcado.

38.- Uso según la reivindicación 37, donde el compuesto de fórmula estructural I, o una
 10 mezcla de regioisómeros de fórmula I, o una mezcla de cualquiera de los compuestos
 de fórmula I en cualquier proporción, se emplea en bioimagen celular.

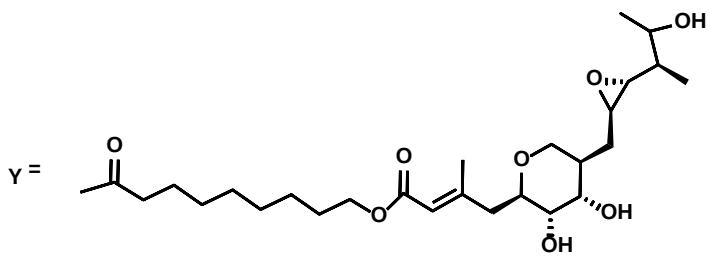
39.- Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 37 a 38, donde el compuesto de fórmula estructural I es un compuesto en el que al menos un R_{10} independientemente representa $-(CH_2CH_2O)_2-(CH_2)_2-NH-(CO)-(CH_2)_4-T$ o $-(CH_2)_5-NH-(CO)-(CH_2)_4-T$ donde T es:



5

en la detección de avidina.

40.- Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 37 a 38, en el que el compuesto de fórmula I tiene al menos un R_2 que es Y, siendo Y:



10

en el estudio de células epiteliales.

41.- Uso según la reivindicación 38, donde el compuesto de fórmula estructural I, o una mezcla de regioisómeros de fórmula I, o una mezcla de cualquiera de los compuestos de fórmula I en cualquier proporción, con la condición de que R_2 no es H o $-CO_2C(CH_3)_3$, se emplea en detección de compuestos biológicos.

15

42.- Un material que consiste en un compuesto de fórmula I, tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 1 a 25, con la condición de que dicho compuesto de fórmula I es un compuesto:

20

- a) que contiene un grupo SiR_{19} ,
- b) o un compuesto de fórmula estructural I en el que al menos un R_2 es H,
- o regioisómeros de a) o b)
- o mezclas de ellos en cualquier proporción

25

anclado mediante un enlace químico sobre superficies sólidas.

43.- Un material según la reivindicación 42, en el que la superficie sólida es sílice.

44. Uso del material definido en la reivindicación 42 como biomarcador o fluoróforo en bioimagen.

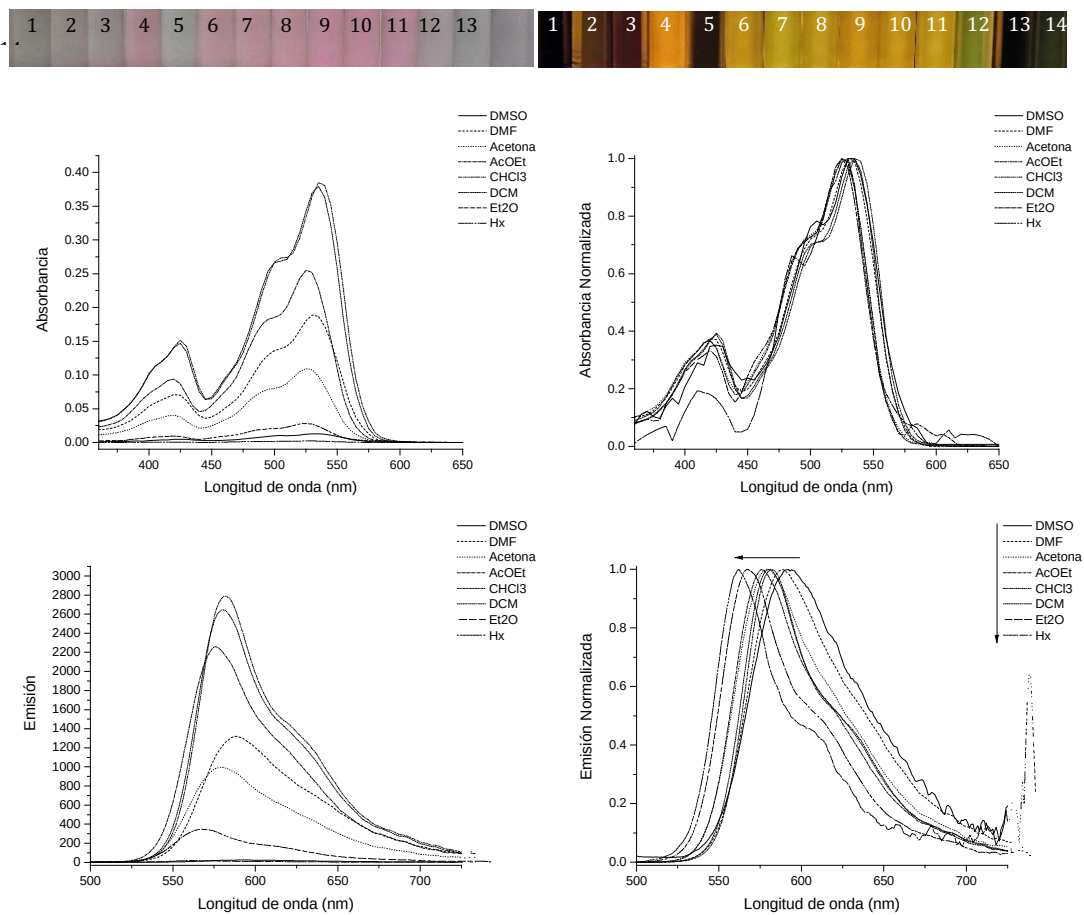


Fig. 1