

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 322**

51 Int. Cl.:

C07D 321/00	(2006.01)	C07C 217/80	(2006.01)	C09B 57/00	(2006.01)
C07D 295/135	(2006.01)	C07C 217/76	(2006.01)		
C09B 11/22	(2006.01)	C07C 211/52	(2006.01)		
C09B 11/12	(2006.01)	C07C 211/50	(2006.01)		
C09B 11/06	(2006.01)	C07C 43/205	(2006.01)		
C09B 11/02	(2006.01)	C07C 217/92	(2006.01)		
C07F 7/08	(2006.01)	C07C 255/43	(2006.01)		
C07D 209/88	(2006.01)	C07F 9/535	(2006.01)		
C07D 471/04	(2006.01)	C09B 1/02	(2006.01)		
C07C 217/94	(2006.01)	C09B 11/28	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.12.2017** **PCT/EP2017/084782**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.07.2018** **WO18122359**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2017** **E 17828936 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2023** **EP 3562817**

54 Título: **Materiales orgánicos con efectos ópticos**

30 Prioridad:

29.12.2016 EP 16306849

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.05.2024

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) (50.0%)**

**3, rue Michel Ange
75016 Paris, FR y
UNIVERSITÉ PARIS CITÉ (50.0%)**

72 Inventor/es:

**LAINÉ, PHILIPPE;
POULARD, LAURÉLIE y
DUPEYRE, GRÉGORY**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 970 322 T3

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

DESCRIPCIÓN

Materiales orgánicos con efectos ópticos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a derivados de diarilcarbenio en forma de V estéricamente congestionados (que abarcan especies de triarilcarbenio compuestas por solo dos "brazos electroactivos" principales de modo que se conserva su topología clave global en forma de V), así como su uso como cromóforos moleculares de interés como tales (p. ej., moléculas de tinte) y como componentes de pigmentos que muestran efectos ópticos especiales.

10 De hecho, dichos derivados de diarilcarbenio de características electrónicas sintonizables pueden servir como bloques de construcción de materiales moleculares orgánicos organizados que presentan propiedades ópticas especiales que incluyen (1) reflexión parecida a un metal o (2) efectos de iridiscencia o brillo perlado, que se denominan efectos ópticos especiales que se originan respectivamente por la interacción de la luz con la superficie del material, en el primer caso (1), o con el material en volumen, en el segundo caso (2).

Antecedentes de la invención

15 Los carbocationes representan intermediarios clave en la química orgánica que fueron estudiados meticulosamente por G. A. Olah (premio Nobel 1994), quien continuamente buscó formar tipos persistentes de estas especies, en particular manipulándolos a baja temperatura en sistemas superácidos. [Olah, G. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1393-1405]

20 En este peculiar campo de la química orgánica existen, sin embargo, algunos compuestos estables del tipo triarilcarbenio, siendo algunos de ellos de suma importancia (p. ej., para la implementación de tintes), como los tintes de triarilmetano (violeta de metilo, verde malaquita y tintes fucsina, tintes fenólicos, tintes azul Victoria) y tintes de xanteno que son sus homólogos puenteados (entre los que se encuentran la rodamina y la fluoresceína, por ejemplo). Por otro lado, los diarilcarbenios suelen ser lo suficientemente estables como para poder estudiarlos espectroscópicamente sin necesidad de aislarlos en su forma pura. De hecho, estos a menudo se generan *in situ* (en solución) por medio de los precursores adecuados, y reaccionan inmediatamente con especies nucleófilas adecuadas.

25 Por ejemplo, los iones difenilcarbenio ya se han descrito previamente en la literatura. En particular, Mayr *et al.* [Mayr *et al. J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123(39), 9500-9512] han sintetizado análogos del bien conocido azul hidrol de Michler.

30 Los difenilcarbenios de Mayr han demostrado ser compuestos de referencia muy útiles puesto que permitieron establecer amplias escalas de electrofilia y nucleofilia, a pesar de su estabilidad discutible, especialmente en solución, que descarta cualquier utilización posterior como tal. De hecho, hasta ahora se han publicado muy escasos ejemplos de diarilcarbenio estable.

Takekuma *et al.* han sintetizado diarilcarbenios que poseen un grupo 3-guaiazulenilo (o azulen-1-ilo). [Takekuma *et al. Tetrahedron* 2007, 63, 12058-12070], mientras que Barbero *et al.* han informado recientemente sobre la síntesis de tetrafluoroboratos de diarilcarbenio estables en laboratorio que contienen restos de indolilo o pirrolilo (véase [Barbero *et al. J. Org. Chem.* 2012, 77, 4278-4287] y [Barbero *et al. J. Org. Chem.* 2015, 80, 4791-4796]).

35 De forma interesante, Sorensen *et al.* han descrito sales de tetrafluoroborato de triazatriangulenio, que constituyen una clase específica de iones de trifenilcarbenio, cuyos anillos de fenilo están unidos entre sí mediante átomos de nitrógeno [Sorensen *et al. J. Mater. Chem.* 2012, 22, 4797-4805]. Dichas moléculas de triazatriangulenio son tintes electroactivos y se autoensamblan para formar estructuras supramoleculares altamente ordenadas. Se ha demostrado que, al ser una estructura de película fina policristalina anisotrópica, garantizan un transporte eficaz de excitones.

40 Wada *et al.* también ha estudiado las sales de carbenio [Wada *et al. Bull. Chem. Cos. Jpn*, 70, 2737-2741 (1997), *Unusual stabilities and reactivities of tris- and bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)carbenium salts*].

45 La reflexión especular de la luz en general está relacionada con la conducción electrónica (plasmón superficial). Sin embargo, el desarrollo de materiales moleculares orgánicos reflectantes, no conductores y libres de metales, basados en procesos excitónicos, allanaría el camino para una gran variedad de aplicaciones en un amplio espectro de áreas: desde reflectores o espejos hasta fotónica, pinturas y recubrimientos (incluidas implementaciones especializadas para las cuales la coexistencia de la conducción electrónica y la reflexión de la luz es perjudicial), tintas de seguridad, productos cosméticos, optoelectrónica y tecnología láser, entre otros.

50 Los pigmentos de efectos especiales son materiales de nanopartículas o mesopartículas que dan efectos de color adicionales, tales como la dependencia angular del color (iridiscencia, brillo) o la textura. También denominados "pigmentos de brillo", estos pigmentos se subdividen en 2 clases: pigmentos de efecto metálico y pigmentos de brillo perlado (véase [Special Effect Pigments, G. Pfaff, 2008, 2a. Rev. ed., Vincentz Network GmbH & Co. KG, Hannover/Alemania] y [Metal Effect Pigments, Fundamentals and Applications, P. Wißling, 2006, Vincentz Network GmbH & Co. KG, Hannover/Alemania]).

Con excepción de los ejemplos de "pigmentos de efecto" basados en estructuras orgánicas, entre los que se encuentran los llamados "cristales fotónicos" que se encuentran principalmente en la naturaleza (p. ej., plaquetas de guanina aisladas de escamas de pescado y determinados cristales líquidos), la industria de los "pigmentos de efecto" se basa casi exclusivamente en partículas metálicas y materiales inorgánicos estructurados expresamente (p. ej., plaquetas cristalinas de HgCl_2 , sales de plomo, arsénico o bismuto, PbHPO_4 en forma de plaquetas, combinación de mica- TiO_2 , carbonato básico de plomo, oxiclورو de bismuto, plaquetas de aluminio recubiertas con Fe_2O_3 , mica sintética recubierta de óxido metálico, mica de óxidos de hierro, mica de óxido de cromo (III), láminas de Al_2O_3 , láminas de SiO_2 , láminas de borosilicato).

La mayoría de estos pigmentos sufren problemas ambientales y/o de durabilidad: por ejemplo, el mercurio, el plomo, el arsénico y el cromo se consideran altamente tóxicos.

Así pues, existe una necesidad de pigmentos iridiscentes/perlados orgánicos, ambientalmente benignos y duraderos.

Hasta ahora, "pigmento de efecto metálico" es una subfamilia del grupo de los "pigmentos metálicos", que incluye "pigmentos metálicos" (que consiste en metales puros o aleaciones metálicas) y pigmentos de color inorgánicos u orgánicos que poseen por lo menos un átomo metálico en su fórmula.

En este caso proponemos utilizar materiales moleculares puramente orgánicos como "pigmentos de efecto metálico". Aunque se sabe que los polímeros conductores muestran un brillo metálico (véase [Tanaka *et al. Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1980, 53, 3430-3435], [Morikita *et al. Adv. Mater.* 2001, 13, 1862-1864] y [Yamamoto *et al. Macromolecules* 2003, 36, 4262-4267]), muy pocos materiales de bajo peso molecular presentan dicho comportamiento y ninguno tiene importancia para la industria. Solo se pueden citar escasos ejemplos de la literatura, tal como 1-*aril*-2-[5-(tricianoetenil)-2-tienil]pirroles, (*E*)-5,5'-di(tiofen-2-il)-3,3'-bi[tiofen-3(2*H*)-iliden]-2,2'-dionas, bis[4-(2-dimetilaminoetoxi)fenil]diazeno y una molécula donadora-aceptora que tiene restos de dicetonato de boro(III) (véase [Ogura *et al. Org. Biomol. Chem.* 2003, 1, 3845-3850], [Ogura *et al. Tetrahedron* 2006, 62, 2484-2491], [Evans *et al. Org. Biomol. Chem.* 2013, 11, 3871-3879], [Kondo *et al. Langmuir* 2014, 30, 4422-4426] y [Poon *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 128, 3711-3715]). Esos compuestos son el resultado de una casualidad más que de un diseño molecular específico y, en la mayoría de los casos, no están completamente caracterizados, incluso desde el punto de vista de la racionalización de sus propiedades ópticas inusuales.

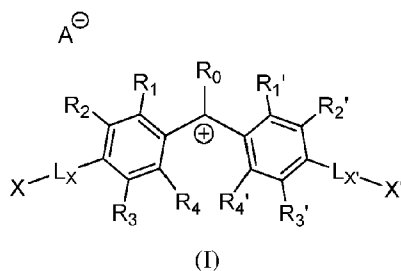
Sin embargo, es digno de mención el ejemplo informado de un material polimérico basado en alcohol polivinílico (PVA) y dopado con agregados J de TDBC (hidróxido de 5,6-dicloro-2-[[5,6-dicloro-1-etil-3-(4-sulfobutil)-bencimidazol-2-iliden]-propenil]-1-etil-3-(4-sulfobutil)bencimidazol, sal sódica), que muestra propiedades ópticas parecidas a las de los metales (véase [Gentile *et al. Nano Lett.* 2014, 14, 2339-2344] y [Gentil *et al. J. Opt.* 2016, 18, 015001]).

Por lo tanto, existe la necesidad de materiales orgánicos reflectantes alternativos a los compuestos inorgánicos y de base metálica. Con esta finalidad, la presente invención se basa en el autoensamblaje de cromóforos específicamente concebidos que presentan coeficientes de extinción molar enormes y bandas de absorción muy marcadas.

En este contexto, existe un gran interés en desarrollar bloques de construcción cromóforos que presenten las características electrónicas mencionadas anteriormente, es decir, nuevos derivados estables de diarilcarbenio con topología en forma de V. De hecho, por un lado, los compuestos individuales son interesantes por sí mismos como cromóforos altamente eficaces. Por otro lado, estas sales pueden autoensamblarse, lo que permite la formación de materiales supramoleculares orgánicos anisotrópicos que muestran "efectos ópticos especiales".

Compendio de la invención

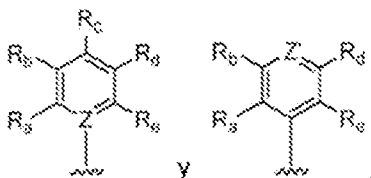
La presente divulgación se refiere, por tanto, a un compuesto de la siguiente fórmula (I) (no abarcada en las reivindicaciones):



en el que:

• R_0 representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1 - C_6 , un grupo haloalquilo de C_1 - C_6 , un grupo aril-(C_1 - C_6)alquilo, un grupo heteroaril-(C_1 - C_6)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C_1 - C_6)alquilo, un grupo heterociclo, un grupo heterociclo-(C_1 - C_6)alquilo, un grupo OR_5 , un grupo SR_6 , un grupo NR_7R_8 , un grupo PR_9R_{10} , un grupo COR_{11} , un grupo CO_2R_{12} , un grupo $CONR_{13}R_{14}$, un grupo SO_2R_{15} , un grupo SO_3H , un

grupo CN, un grupo NO₂, un grupo OCOR₁₆, un grupo OCO₂R₁₇, un grupo NR₁₈COR₁₉ o un grupo NR₂₀SO₂R₂₁ o se selecciona del grupo que consiste en:



en el que:

5 Z representa C o $N^+ A_2^-$ y Z' representa N o $N^+ - R_C' A_2^-$, en el que

A_z^- representa un anión orgánico o inorgánico monovalente, y

R_c' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆.

10 Ra y Re representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo aril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heteroaril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heterociclo, un grupo heterociclo-(C₁-C₆)alquilo, un grupo OR₂₂ o un grupo SR₂₃ y

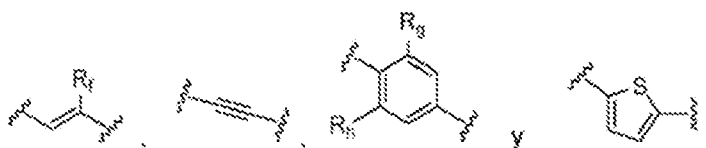
R_b, R_c y R_d representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo cicloalquilo, grupo cicloalquil-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heterociclo o un grupo heterociclo-(C₁-C₆)alquilo;

15 ■ R₁, R_{1'}, R₄ y R_{4'} representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-
C₆, un grupo alqueno de C₂-C₆, un grupo alquino de C₂-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo arilo, un grupo
heteroarilo, un grupo aril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heteroaril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-
(C₁-C₆)alquilo, un grupo heterociclo, un grupo heterociclo-(C₁-C₆)alquilo, un grupo ((CH₂)_mOR)₂₄, un grupo (CH₂)_mSR)₂₅,
un grupo OR)₂₆, un grupo SR)₂₇, un grupo NR)₂₈R₃₁, un grupo PR)₃₀R₃₁, un grupo COR)₃₂, un grupo CO₂R)₃₃, un grupo
20 CONR)₃₄R₃₅, un grupo OCOR)₃₆, un grupo OCO₂R)₃₇, un grupo NR)₃₈COR)₃₉, o un grupo NR)₄₀SO₂R)₄₁, en el que m y m'
son, independientemente entre sí, iguales a 1, 2 o 3, preferiblemente 1;

con la condición de que cuando R_1 , R_1' , R_4 y R_4' son iguales, por lo menos uno de R_a y R_e no es igual que R_1 ;

25 ■ R₂, R_{2'}, R₃ y R_{3'} representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo alquenilo de C₂-C₆, un grupo alquinilo de C₂-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo aril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heteroaril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heterociclo, un grupo heterociclo-(C₁-C₆)alquilo, un grupo OR₄₂, un grupo SR₄₃, un grupo NR₄₄R₄₅, un grupo COR₄₆, un grupo CO₂R₄₇ o un grupo CONR₄₈R₄₉;

- L_x y L_x' representan cada uno, independientemente entre sí, un enlace o un grupo seleccionado del grupo que consiste en:



en el que R_f, R_g y R_h representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆ o un grupo haloalquilo de C₁-C₆;

• X and X' representan cada uno, independientemente entre sí, NR₅₀R₅₁, PR₅₂R₅₃, OR₅₄, SR₅₅, heterociclo, heteroarilo o arilo, en en el que:

35 - dichos heterociclo y heteroarilo comprenden por lo menos un heteroátomo que tiene un par solitario de electrones conjugados con C⁺, y están opcionalmente sustituidos por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, alquilo de C₁-C₆, haloalquilo de C₁-C₆, OR₅₆, SR₅₇ y NR₅₈R₅₉ y

40 - dicho arilo es *para*-sustituido por un grupo seleccionado entre NR₆₀R₆₁, PR₆₂R₆₃, OR₆₄ y SR₆₅, y opcionalmente está sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, alquilo de C₁-C₆, haloalquilo de C₁-C₆, OR₆₆, SR₆₇ y NR₆₈R₆₉;

o

▪ R_1 y R_2 , R_3 y R_4 , R_1' y R_2' y/o R_3' y R_4' , independientemente entre sí, forman junto con los átomos de carbono que los llevan un ciclo seleccionado del grupo que consiste en cicloalquenilo, heterociclo, arilo y heteroarilo, estando dicho ciclo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, alquilo de C_1 - C_6 , haloalquilo de C_1 - C_6 , OR_{70} , SR_{71} y $NR_{72}R_{73}$;

y/o

▪ R_4 and R_4' forman juntos un enlace o una cadena seleccionada del grupo que consiste en $-C(R_{74}R_{75})-$, $-(CH_2)_n-$, $-Si(R_{76}R_{77})-$, $-(CH_2)_p-Y-(CH_2)_q-$ e $-Y-(CR_{78}R_{79})_r-Y'$, en el que:

- Y e Y' representan cada uno, independientemente entre sí, O, S or NR_{80} ,

- n es igual a 2 o 3,

- p es igual a 1 o 2,

- q es igual a 0 o 1,

- r es igual a 1 o 2,

- R_{74} , R_{75} , R_{78} a R_{80} representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C_1 - C_6 o un grupo arilo, y

- R_{76} y R_{77} representan cada uno, independientemente entre sí, un grupo alquilo de C_1 - C_6 o un grupo arilo;

y/o

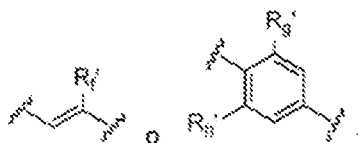
▪ L_x representa un enlace; X representa $NR_{50}'R_{51}'$, $PR_{52}'R_{53}'$, OR_{54}' o SR_{55}' ; y R_2 y NR_{50}' , R_2 y PR_{52}' , R_2 y OR_{54}' , R_2 y SR_{55}' , R_3 y NR_{51}' , R_3 y PR_{53}' , R_3 y OR_{54}' y/o R_3 y SR_{55}' , independientemente entre sí, forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1 - C_6 , un grupo haloalquilo de C_1 - C_6 , OR_{81} , SR_{82} y $NR_{83}R_{84}$; y R_{50}' , R_{51}' , R_{52}' y R_{53}' representan respectivamente R_{50} , R_{51} , R_{52} y R_{53} cuando no están enlazados con R_2 o R_3 ;

y/o

▪ $L_{x'}$ representa un enlace; X' representa $NR_{50}'R_{51}'$, $PR_{52}'R_{53}'$, OR_{54}' o SR_{55}' ; y R_2' y NR_{50}' , R_2' y PR_{52}' , R_2' y OR_{54}' , R_2' y SR_{55}' , R_3' y NR_{51}' , R_3' y PR_{53}' , R_3' y OR_{54}' y/o R_3' y SR_{55}' , independientemente entre sí, forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, alquilo de C_1 - C_6 , haloalquilo de C_1 - C_6 , OR_{81} , SR_{82} y $NR_{83}R_{84}$; y R_{50}' , R_{51}' , R_{52}' y R_{53}' representan respectivamente R_{50} , R_{51} , R_{52} y R_{53} cuando no están enlazados con R_2' o R_3' ;

y/o

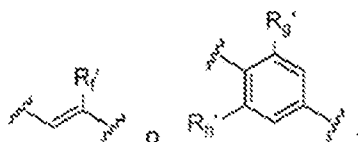
▪ L_x representa



y R_2 y R_f' , R_2 y R_g' y/o R_3 y R_h' , independientemente entre sí, forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo cicloalquenilo o arilo;

y/o

▪ L_x representa



y R_2 y R_1' , R_2 y R_9' y/o R_3 y R_{11}' , independientemente entre sí, forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo cicloalqueno o arilo;

y

- 5 • R_5 a R_{53} , R_{56} a R_{63} , R_{66} a R_{73} y R_{81} a R_{84} representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo haloalquilo de C_1-C_6 , un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo aril-(C_1-C_6)alquilo, un grupo heteroaril-(C_1-C_6)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C_1-C_6)alquilo, un grupo heterociclo o un grupo heterociclo-(C_1-C_6)alquilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo haloalquilo de C_1-C_6 , un grupo OR_{85} , un grupo SR_{86} y un grupo $NR_{87}R_{88}$, en el que R_{85} a R_{88} representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1-C_6 ;

y

- 15 • R_{54} , R_{55} , R_{64} y R_{65} representan cada uno, independientemente entre sí, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo haloalquilo de C_1-C_6 , un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo aril-(C_1-C_6)alquilo, un grupo heteroaril-(C_1-C_6)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C_1-C_6)alquilo, un grupo heterociclo o un grupo heterociclo-(C_1-C_6)alquilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo haloalquilo de C_1-C_6 , un grupo OR_{85} , un grupo SR_{86} y un grupo $NR_{87}R_{88}$, en el que R_{85} a R_{88} representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1-C_6 ;

y

- 20 • A representa un anión monovalente o multivalente, orgánico o inorgánico.

La presente invención se refiere a un compuesto de la fórmula (I) anterior, en la que:

R_0 representa un átomo de hidrógeno, un alquilo de C_1-C_6 , un cicloalquilo que comprende de 3 a 7 átomos de carbono, un heterociclo monocíclico insaturado que comprende 5 o 6 miembros, o CN,

- 25 • $R_1 = R_1' = R_4 = R_4'$, y R_1 representa, un alquilo de C_1-C_6 , un haloalquilo de C_1-C_6 , fenilo, cicloalquilo que comprende de 3 a 7 átomos de carbono, $(CH_2)_mOR_{24}$, $(CH_2)_mSR_{25}$, OR_{26} , SR_{27} , $NR_{28}R_{29}$, en el que m o m' es igual a 1, 2 o 3, preferiblemente 1;

o

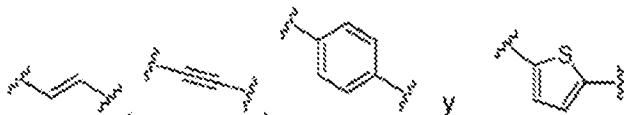
R_4 y R_4' forman juntos un enlace o una cadena seleccionada del grupo que consiste en $-C(R_{74}R_{75})-$, o $-(CH_2)_n-$ en el que:

- 30 - n es igual a 2 o 3,

- R_{74} , R_{75} , representan cada uno, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1-C_6 ,

• $R_2 = R_2' = R_3 = R_3'$, y R_2 y R_3 representan cada uno un átomo de hidrógeno;

• $L_x = L_x'$, y L_x representa un enlace, o un grupo seleccionado del grupo que consiste en:



- 35 • $X = X'$, y X representa $NR_{50}R_{51}$, heterociclo, heteroarilo o arilo, en el que:

- dichos grupos heterociclo y heteroarilo comprenden por lo menos un átomo de nitrógeno que porta un par solitario de electrones conjugados con C^+ , y están opcionalmente sustituidos por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo haloalquilo de C_1-C_6 , un grupo OR_{56} , un grupo SR_{57} y un grupo $NR_{58}R_{59}$, y

- 40 - dicho arilo es *para*-sustituido por un grupo $NR_{60}R_{61}$, y opcionalmente está sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo haloalquilo de C_1-C_6 , un grupo OR_{66} , un grupo SR_{67} y un grupo $NR_{68}R_{69}$;

o

• $L_x = L_x'$, y L_x representa un enlace, $X = X'$ y X representa $NR_{50}R_{51}$, y

45

R₂ y NR_{50'}, y R_{2'} y NR_{50'} forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un alquilo de C₁-C₆, un haloalquilo de C₁-C₆, OR₈₁, SR₈₂ y NR₈₃R₈₄;

y

- 5 R₃ y NR_{51'}, y R_{3'} y NR_{51'} forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un alquilo de C₁-C₆, un haloalquilo de C₁-C₆, OR₈₁, SR₈₂ y NR₈₃R₈₄;

y R_{50'}, R_{51'}, R_{52'} y R_{53'} representan respectivamente R₅₀, R₅₁, R₅₂ y R₅₃ cuando no están enlazados con R₂ o R₃;

y

- 10 • R₂₄ a R₂₉, R₅₀, R₅₁, R₅₆ a R₅₉, R₆₆ a R₆₉ y R₈₁ a R₈₄ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo arilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₈₅, un grupo SR₈₆ y un grupo NR₈₇R₈₈, en el que R₈₅ a R₈₈ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆;

- 15 y

• A representa un anión monovalente o multivalente, orgánico o inorgánico.

Definiciones

El término "halógeno" tal como se usa en la presente invención se refiere a flúor, bromo, cloro y yodo. Ventajosamente, se trata de un átomo de flúor.

- 20 El término "alquilo de C₁-C₆", tal como se usa en la presente invención, se refiere a una cadena hidrocarbonada saturada, lineal o ramificada que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, que incluyen, entre otros, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, *sec*-butilo, *tert*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo y similares.

- El término "haloalquilo de C₁-C₆" tal como se usa en la presente invención se refiere a cualquier grupo alquilo de C₁-C₆ como se define anteriormente en el que uno o más átomos de hidrógeno han sido reemplazados cada uno por un átomo de halógeno. Puede ser en particular un grupo trifluorometilo.

- 25 El término "alquenilo de C₂-C₆" tal como se usa en la presente invención se refiere a una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada que comprende por lo menos un doble enlace y que comprende de 2 a 6 átomos de carbono que incluyen, entre otros, etenilo (p. ej., vinilo), propenilo (p. ej., alilo) y similares.

- 30 El término "alquinilo de C₂-C₆" tal como se usa en la presente invención se refiere a una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada que comprende por lo menos un triple enlace y que comprende de 2 a 6 átomos de carbono que incluyen, entre otros, etinilo, propinilo y similares.

El término "cicloalquilo", tal como se usa en la presente invención, se refiere a un anillo hidrocarbonado saturado que comprende de 3 a 7, ventajosamente de 5 a 7, átomos de carbono que incluyen, entre otros, ciclohexilo, ciclopentilo, ciclopropilo, cicloheptilo y similares.

- 35 El término "cicloalquenilo", tal como se usa en la presente invención, se refiere a un anillo hidrocarbonado insaturado que comprende de 3 a 7, ventajosamente de 5 a 6, átomos de carbono, que incluyen, entre otros, ciclopentenilo, ciclohexenilo, ciclopentadienilo, ciclohexadienilo y similares. El término "heterociclo", tal como se usa en la presente invención, se refiere a un monociclo o policiclo no aromático, saturado o insaturado, que comprende anillos fusionados, con puente o espiránicos, preferiblemente anillos fusionados, que comprenden ventajosamente de 3 a 10, en particular de 3 a 6, átomos en cada anillo, en el que los átomos del anillo o anillos comprenden uno o más, ventajosamente de 1 a 3, heteroátomos seleccionados entre O, S, y N, preferiblemente O y N, siendo el resto átomos de carbono.

- 45 Un heterociclo saturado es más particularmente un heterociclo monocíclico saturado de 3, 4, 5 o 6 miembros, incluso más particularmente un heterociclo monocíclico saturado de 5 o 6 miembros tal como una aziridina, una azetidina, una pirrolidina, un tetrahydrofurano, un 1,3-dioxolano, un tetrahydrotiofeno, una tiazolidina, una isotiazolidina, una oxazolidina, una isoxazolidina, una imidazolidina, una pirazolidina, una triazolidina, una piperidina, una piperazina, un 1,4-dioxano, una morfolina o una tiomorfolina.

- Un heterociclo insaturado es más particularmente un heterociclo monocíclico o bicíclico insaturado, comprendiendo cada ciclo 5 o 6 miembros, tales como 1*H*-azirina, una pirrolina, un dihydrofurano, un 1,3-dioxoleno, un dihydrotiofeno, una tiazolina, una isotiazolina, una oxazolina, una isoxazolina, una imidazolina, una pirazolina, una triazolina, una dihidropiridina, una tetrahydropiridina, una dihidropirimidina, una tetrahydropirimidina, una dihidropiridazina, una tetrahydropiridazina, una dihidropirazina, una tetrahydropirazina, una dihidrotriazina, una tetrahydrotriazina, un 1,4-dioxeno, una indolina, un 2,3-dihydrobenzofurano (cumarina), un 2,3-dihydrobenzotiofeno, un 1,3-benzodioxol, un 1,3-

benzoxatiol, una benzoxazolina, una benzotiazolina, una bencimidazolina, un cromano o un cromeno.

El término "arilo", tal como se usa en la presente invención, se refiere a un grupo hidrocarbonado aromático que comprende preferiblemente de 6 a 14 átomos de carbono y que comprende uno o más anillos fusionados, tales como, por ejemplo, un grupo fenilo, un grupo naftilo o un grupo antraceniilo. Ventajosamente, será un grupo fenilo.

- 5 El término "heteroarilo" tal como se usa en la presente invención se refiere a un heterociclo aromático como se define anteriormente. Puede ser más particularmente un heterociclo aromático monocíclico, bicíclico o tricíclico, comprendiendo cada ciclo 5 o 6 miembros, tales como un pirrol, un furano, un tiofeno, un tiazol, un isotiazol, un oxazol, un isoxazol, un imidazol, un pirazol, un triazol, una piridina, una pirimidina, un indol, un benzofurano, un benzotiofeno, un benzotiazol, un benzoxazol, un bencimidazol, un indazol, un benzotriazol, una quinolina, una isoquinolina, una cinolina, una quinazolina, una quinoxalina, un carbazol o julolidina.

El término "cicloalquil-(C₁-C₆)alquilo" tal como se usa en la presente invención se refiere a cualquier grupo cicloalquilo como se define anteriormente, que está unido a la molécula por medio de un grupo alquilo de C₁-C₆ como se define anteriormente.

- 15 El término "heterociclo-(C₁-C₆)alquilo" tal como se usa en la presente invención se refiere a un grupo heterociclo como se define anteriormente, que está unido a la molécula por medio de un grupo alquilo de C₁-C₆ como se define anteriormente.

El término "aril-(C₁-C₆)alquilo" tal como se usa en la presente invención se refiere a cualquier grupo arilo como se define anteriormente, que está unido a la molécula por medio de un grupo alquilo de C₁-C₆ como se define anteriormente. En particular, puede ser un grupo bencilo.

- 20 El término "heteroaril-(C₁-C₆)alquilo" tal como se usa en la presente invención se refiere a un grupo heteroarilo como se define anteriormente, que está unido a la molécula por medio de un grupo alquilo de C₁-C₆ como se define anteriormente.

- La expresión "anión orgánico o inorgánico" se refiere, en el sentido de la presente invención, a un ion conjugado cargado negativamente. Puede ser en particular un haluro (fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), anión de perclorato, nitrato, sulfato, alquilsulfato, bencenosulfonato, *p*-toluenosulfonato, clorosulfonato, fluorosulfonato, trifluorosulfonato, metanosulfonato, bencenosulfonato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, tetraquis(pentafluorofenil)borato, tris(tetraclorobencenodiolato)fosfato(V) (TRISPHAT), (1,1'-binaftaleno-2,2'-diolato) (bis(tetracloro-1,2-bencenodiolato)fosfato(V) (BINPHAT), acetato, trifluoroacetato, propionato, benzoato, oxalato, succinato, oleato, estearato, citrato, 4-hidroxifenolato, 2,3,5,6-tetracloro-4-hidroxifenolato, 2,3-dicloro-5,6-diciano-4-hidroxifenolato (DDQH), hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato o hexafluorofosfato. Preferiblemente, es un anión de hexafluorofosfato, 2,3-dicloro-5,6-diciano-4-hidroxifenolato (DDQH), tetrafluoroborato, haluro o triflato, más preferiblemente un anión de 2,3-dicloro-5,6-diciano-4-hidroxifenolato (DDQH) o hexafluorofosfato, en particular un anión de hexafluorofosfato.

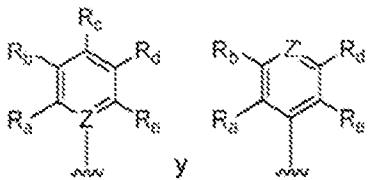
En el contexto de la presente invención, "C⁺" se refiere al átomo de carbono trivalente que está enlazado con R₀.

En el contexto de la presente invención, los términos "precursor" o "intermedio" se utilizan indistintamente.

35 Descripción detallada y realizaciones adicionales

La invención se expone en las reivindicaciones adjuntas

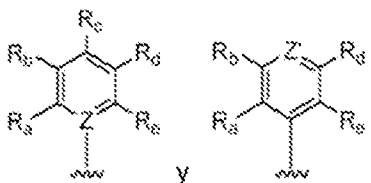
Según una divulgación particular, R₀ representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₅, un grupo SR₆ y un grupo NR₇R₈, un grupo CN o un grupo NO₂, o se selecciona del grupo que consiste en:



40

en el que R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, Z and Z' son como se define anteriormente.

Según otra divulgación particular, R_0 representa un átomo de hidrógeno, un grupo haloalquilo de C_1-C_6 , un grupo NR_7R_8 , un grupo CN o un grupo NO_2 , o se selecciona del grupo que consiste en:



en el que:

- 5 - Z representa C o $N^+ A_z^-$ y Z' representa N o $N^+ R_{c'} A_z^-$, en el que

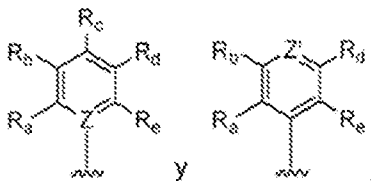
A_z^- representa un anión de hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, DDQH, haluro o triflato, preferiblemente un anión de DDQH o hexafluorofosfato, en particular un anión de hexafluorofosfato, y

$R_{c'}$ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1-C_6 , en particular un grupo metilo, etilo o propilo,

- 10 - R_a y R_e representan cada uno, independientemente entre sí, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo arilo o un grupo OR_{22} , y

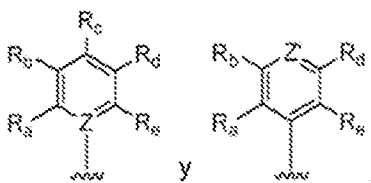
- R_b , R_c y R_d son iguales y representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1-C_6 .

Según todavía otra divulgación particular, R_0 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo NR_7R_8 , un grupo CN, un grupo CF_3 o un grupo NO_2 , o se selecciona del grupo que consiste en:



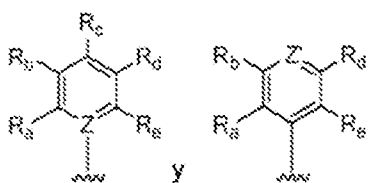
- 15 en el que R_a y R_e representan cada uno, independientemente entre sí, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo arilo o un grupo OR_{22} , en particular un grupo metilo, un grupo OCH_3 o grupo fenilo; y R_b , R_c y R_d representan cada uno un átomo de hidrógeno.

Según otra divulgación particular más, R_0 representa un átomo de hidrógeno, un grupo NR_7R_8 , un grupo CN, un grupo CF_3 o un grupo NO_2 , o se selecciona del grupo que consiste en:



- 20 en el que R_a y R_e representan cada uno, independientemente entre sí, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo arilo o un grupo OR_{22} , en particular un grupo metilo, un grupo OCH_3 o grupo fenilo; y R_b , R_c y R_d representan cada uno un átomo de hidrógeno.

- 25 Según todavía otra divulgación particular, R_0 representa un átomo de hidrógeno, un grupo CF_3 , un grupo NR_7R_8 , un grupo CN o un grupo NO_2 , en el que R_7 y R_8 representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo aril- (C_1-C_6) alquilo, un grupo heteroaril- (C_1-C_6) alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil- (C_1-C_6) alquilo, un grupo heterociclo o un grupo heterociclo- (C_1-C_6) alquilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo haloalquilo de C_1-C_6 , un grupo OR_{85} , un grupo SR_{86} y un grupo $NR_{87}R_{88}$, en el que de R_{85} a R_{88} representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1-C_6 ; o se selecciona del grupo que consiste en:
- 30



en el que:

- Z representa C o N⁺ A_z⁻ y Z' representa N o N⁺-R_c' A_z⁻, en el que

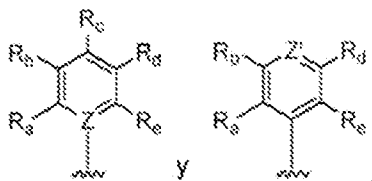
A_z⁻ representa un anión de hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, DDQH, haluro o triflato, y

5 R_c' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆, en particular un grupo metilo, etilo o grupo *n*-propilo,

- R_a y R_e son iguales y representan un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo arilo o un grupo OR₂₂, en el que R₂₂ representa grupo alquilo de C₁-C₆, y

- R_b, R_c y R_d son un átomo de hidrógeno.

10 Según otra divulgación particular más, R₀ representa un átomo de hidrógeno, un grupo CF₃, un grupo NR₇R₈, un grupo CN o un grupo NO₂, en el que R₇ y R₈ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo arilo, un grupo aril-(C₁-C₆)alquilo o un grupo cicloalquilo, en particular un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo, un grupo isopropilo, un grupo *n*-butilo, un grupo isobutilo, un grupo *sec*-butilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo bencilo, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclopropilo; o se selecciona del grupo que consiste en:



en el que:

- Z representa C o N⁺ A_z⁻ y Z' representa N o N⁺-R_c' A_z⁻, en el que

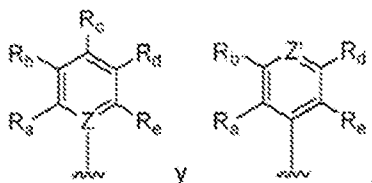
A_z⁻ representa un anión de hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, DDQH, haluro o triflato, y

R_c' representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, etilo o propilo,

20 - R_a y R_e son iguales y representan un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo fenilo, un grupo metoxi o un grupo etoxi, y

- R_b, R_c y R_d son un átomo de hidrógeno.

Según todavía otra divulgación particular, R₀ representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona del grupo que consiste en:



25 en el que Z representa C o N⁺ A_z⁻ y Z' representa N o N⁺-R_c' A_z⁻, en el que A_z⁻ representa un anión de hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, DDQH, haluro o triflato; R_a y R_e son iguales y representan un grupo metilo, fenilo o metoxi; y R_b, R_c y R_d son un átomo de hidrógeno.

30 Según una realización preferida, R₀ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆ o un grupo CN, preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo CN, en particular un átomo de hidrógeno.

Según una divulgación particular, R₁, R₁', R₄ y R₄' representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo aril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo heterociclo, un grupo (CH₂)_mOR₂₄, un grupo (CH₂)_mSR₂₅, un grupo OR₂₆, un grupo SR₂₇, un grupo NR₂₈R₂₉ o un grupo PR₃₀R₃₁.

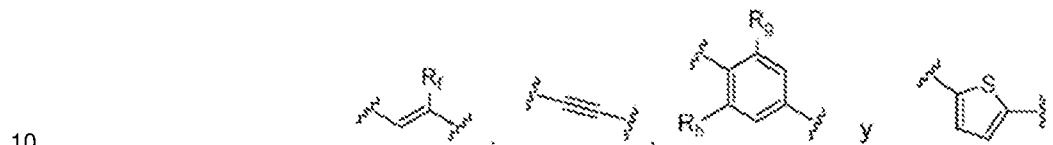
- Según otra divulgación particular, R_1 , R_1' , R_4 y R_4' representan cada uno, independientemente entre sí, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo haloalquilo de C_1-C_6 , un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo aril- (C_1-C_6) alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo heterociclo, un grupo $(CH_2)_mOR_{24}$, un grupo $((CH_2)_mSR_{25})$, un grupo OR_{26} , un grupo SR_{27} , un grupo $NR_{28}R_{29}$ o un grupo $PR_{30}R_{31}$, en el que R_{24} a R_{31} representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo cicloalquilo o heterociclo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno o un grupo alquilo de C_1-C_6 .
- Según todavía otra divulgación particular, R_1 , R_1' , R_4 and R_4' representan cada uno, independientemente entre sí, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo haloalquilo de C_1-C_6 , un grupo arilo, un grupo bencilo, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclopropilo, un grupo $(CH_2)_mOR_{24}$, un grupo $(CH_2)_mSR_{25}$, un grupo OR_{26} , un grupo SR_{27} , un grupo $NR_{28}R_{29}$, un grupo $PR_{30}R_{31}$, en el que R_{24} a R_{31} representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1-C_6 .
- Según una realización, R_1 , R_1' , R_4 and R_4' representan cada uno, independientemente entre sí, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo haloalquilo de C_1-C_6 , un grupo fenilo, un grupo $(CH_2)_mOR_{24}$, un grupo $(CH_2)_mSR_{25}$, un grupo OR_{26} o un grupo SR_{27} .
- Según una realización preferida, R_1 , R_1' , R_4 y R_4' representan un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo haloalquilo de C_1-C_6 , un grupo fenilo, un grupo $(CH_2)_mOR_{24}$, un grupo $(CH_2)_mSR_{25}$, un grupo OR_{26} o un grupo SR_{27} , en el que R_{24} a R_{27} representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1-C_6 . Según una realización, R_1 , R_1' , R_4 and R_4' representan un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo, un grupo isopropilo, un grupo *n*-butilo, un grupo isobutilo, un grupo *sec*-butilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo CF_3 , un grupo fenilo, un grupo CH_2OR_{24} , un grupo CH_2SR_{25} , un grupo OR_{26} o un grupo SR_{27} , en el que R_{24} a R_{27} representan cada uno, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo, un grupo isopropilo, un grupo *n*-butilo, un grupo isobutilo, un grupo *sec*-butilo, un grupo *tert*-butilo. Según otra realización, R_1 , R_1' , R_4 and R_4' representa un CH_2OR_{24} o OR_{26} , en el que R_{24} y R_{26} representan un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo. Según otra realización, R_1 representa un OH, CH_2OCH_3 o grupo metoxi.
- Según una divulgación, $R_1 = R_1'$ y $R_4 = R_4'$.
- Según una divulgación, $R_1 = R_4$, and $R_1' = R_4'$, en particular $R_1 = R_4 = R_1' = R_4'$, con la condición de que cuando R_1 , R_1' , R_4 y R_4' son iguales, por lo menos uno de R_a y R_e no es igual que R_1 .
- Según todavía otra realización particular, $R_1 = R_4 = R_1' = R_4'$, y R_1 representa un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo haloalquilo de C_1-C_6 , un grupo fenilo, un grupo $(CH_2)_mOR_{24}$, un grupo $(CH_2)_mSR_{25}$, un grupo OR_{26} o un grupo SR_{27} .
- Según todavía otra realización particular, $R_1 = R_4 = R_1' = R_4'$, y R_1 representa un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo haloalquilo de C_1-C_6 , un grupo fenilo, un grupo CH_2OR_{24} , un grupo CH_2SR_{25} , un grupo OR_{26} o un grupo SR_{27} .
- Según todavía otra realización particular, $R_1 = R_4 = R_1' = R_4'$, y R_1 representa un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo, un grupo isopropilo, un grupo *n*-butilo, un grupo isobutilo, un grupo *sec*-butilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo CF_3 , un grupo fenilo, un grupo CH_2OR_{24} , un grupo CH_2SR_{25} , un grupo OR_{26} o un grupo SR_{27} , en el que R_{24} a R_{27} representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, etilo o *n*-propilo.
- Según una realización particular, $R_1 = R_4 = R_1' = R_4'$, y R_1 representa un grupo CH_2OR_{24} o un grupo OR_{26} , en el que R_{24} y R_{26} representan un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, etilo o *n*-propilo. En particular, R_1 representa un OH, CH_2OCH_3 o un grupo metoxi, más preferiblemente un grupo metoxi.
- Según una realización preferida, $R_1 = R_4 = R_1' = R_4'$, y R_1 representa un grupo alquilo de C_1-C_6 , tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo, un grupo isopropilo, un grupo *n*-butilo, un grupo isobutilo, un grupo *sec*-butilo o un grupo *tert*-butilo, o un grupo OR_{26} , en el que R_{26} representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, etilo o *n*-propilo. Preferiblemente R_1 representa un grupo metilo o un grupo metoxi.
- Según una divulgación particular, R_2 , R_2' , R_3 y R_3' representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o halógeno, o un grupo alquilo de C_1-C_6 , en particular un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo *n*-propilo.
- Según una realización preferida, R_2 , R_2' , R_3 and R_3' representan cada uno un átomo de hidrógeno.
- En una realización particular $R_1 = R_1'$, $R_2 = R_2'$, $R_3 = R_3'$ y $R_4 = R_4'$.
- En una divulgación particular, R_1 y R_2 , R_3 y R_4 , R_1' y R_2' , y/o R_3' y R_4' , independientemente entre sí, forman junto con los átomos de carbono que los portan un ciclo seleccionado del grupo que consiste en cicloalqueno, heterociclo, arilo y heteroarilo, estando opcionalmente sustituido dicho ciclo por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo haloalquilo de C_1-C_6 , un grupo OR_{70} , un grupo SR_{71} y un grupo $NR_{72}R_{73}$, en el que R_{70} a R_{73} representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1-C_6 .

En otra divulgación particular, R_1 y R_2 , R_3 y R_4 , R_1' y R_2' , y/o R_3' y R_4' , independientemente entre sí, forman junto con los átomos de carbono que los portan un ciclo seleccionado del grupo que consiste en ciclopenteno, ciclohexeno, benceno, naftaleno, 1,3-dioxoleno y 1,4-dioxeno.

5 En otra divulgación particular más, R_1 y R_2 , y R_1' y R_2' , forman junto con los átomos de carbono que los portan un benceno.

En otra divulgación particular más, R_1 y R_2 , R_3 y R_4 , R_1' y R_2' , y/o R_3' y R_4' , entre sí forman junto con los átomos de carbono que los portan un benceno o un naftaleno.

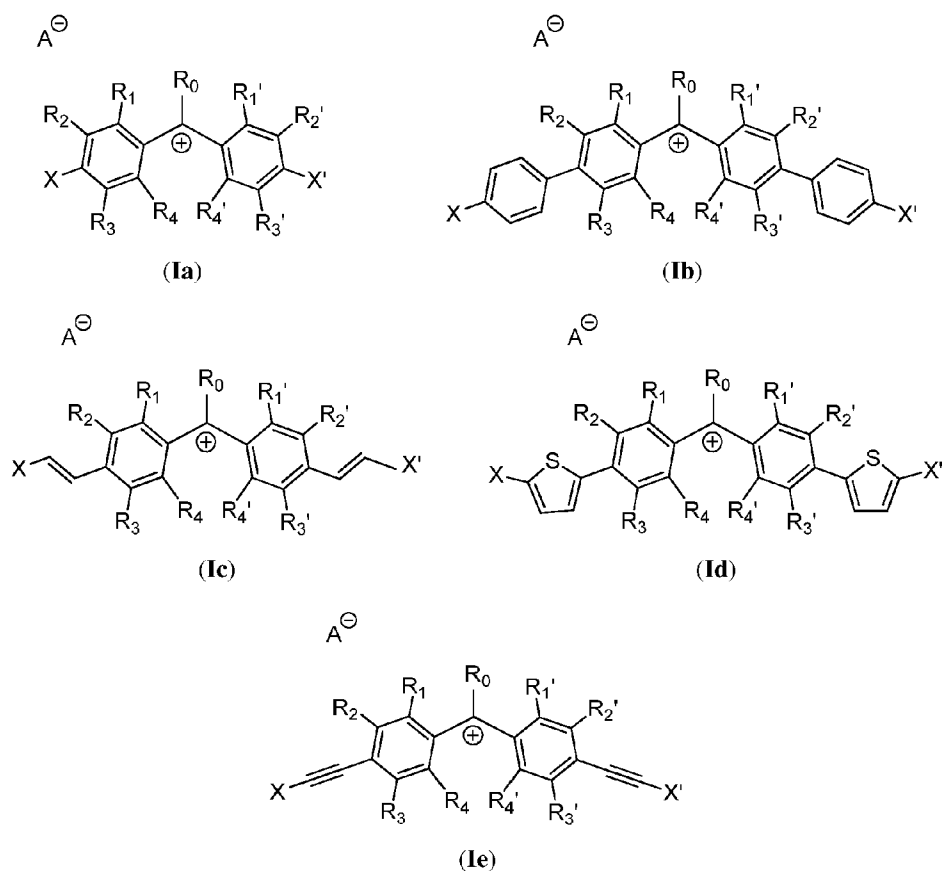
En una divulgación particular, L_x y $L_{x'}$ representan cada uno, independientemente entre sí, un enlace o un grupo seleccionado del grupo que consiste en:



en el que R_f , R_g y R_h representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o halógeno, un grupo alquilo de C_1 - C_6 o un grupo haloalquilo de C_1 - C_6 ; preferiblemente, un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo, un grupo isopropilo, un grupo *n*-butilo, un grupo isobutilo, un grupo *sec*-butilo, un grupo *tert*-butilo o un grupo CF_3 , en una divulgación particular un átomo de hidrógeno.

15 En esta divulgación particular, L_x y $L_{x'}$ son iguales.

En los compuestos de la invención, L_x y $L_{x'}$ son iguales, R_f , R_g y R_h are H y de ahí que los compuestos según la invención pueden tener una de las fórmulas siguientes:



20 en el que R_0 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , X y X' son como se define anteriormente.

Ventajosamente, L_x y $L_{x'}$ cada uno de ellos representa un enlace, por lo que los compuestos según la invención corresponden a la fórmula (Ia).

En una divulgación particular, X y X' representan cada uno, independientemente entre sí, NR₅₀R₅₁, NR₅₂R₅₃, OR₅₄, SR₅₅, heterociclo, heteroarilo o arilo, en el que:

- 5 - R₅₀ a R₅₃ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un alquilo de C₁-C₆, un arilo un aril-(C₁-C₆)alquilo, un heteroaril-(C₁-C₆)alquilo, un cicloalquilo, un heterociclo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₈₅, un grupo SR₈₆ y un grupo NR₈₇R₈₈, en el que R₈₅ a R₈₈ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆;
- 10 - R₅₄ a R₅₅ representan cada uno, independientemente entre sí, un alquilo de C₁-C₆, un arilo, un aril-(C₁-C₆)alquilo, un heteroaril-(C₁-C₆)alquilo, un cicloalquilo, un heterociclo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₈₅, un grupo SR₈₆ y un grupo NR₈₇R₈₈, en el que R₈₅ a R₈₈ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆;
- 15 - dichos heterociclo y heteroarilo comprenden por lo menos un heteroátomo que porta un par de electrones solitarios conjugados con C⁺, y están opcionalmente sustituidos por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₅₆, un grupo SR₅₇ y un grupo NR₅₈R₅₉, en el que R₅₆ a R₅₉ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆; y
- 20 - dicho arilo es *para*-sustituido por un grupo seleccionado entre NR₆₀R₆₁, PR₆₂R₆₃, OR₆₄, y SR₆₅, y opcionalmente está sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₆₆, un grupo SR₆₇ y un grupo NR₆₈R₆₉; en el que:
- R₆₀ a R₆₃ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo arilo, un grupo aril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heteroaril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo cicloalquilo o un grupo heterociclo;
- R₆₄ y R₆₅ representan cada uno, independientemente entre sí, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo arilo, un grupo aril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heteroaril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo cicloalquilo o un grupo heterociclo; y
- 25 R₆₆ a R₆₉ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆.

En una realización particular, X y X' representan cada uno NR₅₀R₅₁, heterociclo, heteroarilo o arilo, en el que:

- 30 - R₅₀ y R₅₁ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo, un grupo isopropilo, un grupo *n*-butilo, un grupo isobutilo, un grupo *sec*-butilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo bencilo, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclopropilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₈₅, un grupo SR₈₆ y un grupo NR₈₇R₈₈, en el que R₈₅ a R₈₈ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆;
- 35 - dichos heterociclo y heteroarilo comprenden por lo menos un heteroátomo que porta un par de electrones solitarios conjugados con C⁺, y están opcionalmente sustituidos por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₅₆, un grupo SR₅₇ y un grupo NR₅₈R₅₉, en el que R₅₆ a R₅₉ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆; y
- 40 ventajosamente, dicho heterociclo se selecciona del grupo que consiste en: aziridina, azetidina, pirrolidina, tiazolidina, isotiazolidina, oxazolidina, isoxazolidina, imidazolidina, pirazolidina, triazolidina, piperidina, piperazina, morfolina, tiomorfolina, 1*H*-azirina, pirrolina, tiazolina, isotiazolina, oxazolina, isoxazolina, imidazolina, pirazolina, triazolina, dihidropiridina, tetrahidropiridina, dihidropirimidina, tetrahidropirimidina, dihidropiridazina, tetrahidropiridazina, dihidropirazina, tetrahidropirazina, dihidrotriazina, tetrahidrotriazina, indolina, 1,3-benzoxatol, benzoxazolina, benzotiazolina y bencimidazolina;
- 45 todavía ventajosamente, dicho heteroarilo se selecciona del grupo que consiste en: pirrol, tiazol, isotiazol, oxazol, isoxazol, imidazol, pirazol, triazol, piridina, pirimidina, indol, benzotiazol, benzoxazol, bencimidazol, indazol, benzotriazol, quinolina, isoquinolina, cinolina, quinoxalina, quinoxalina y carbazol; y
- 50 - dicho arilo es *para*-sustituido por un grupo seleccionado entre NR₆₀R₆₁, PR₆₂R₆₃, OR₆₄, y SR₆₅, y opcionalmente está sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₆₆, un grupo SR₆₇ y un grupo NR₆₈R₆₉, en el que:

R₆₀ a R₆₃ representan cada uno, independientemente uno del otro, un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo, un grupo isopropilo, un grupo *n*-butilo, un grupo isobutilo, un grupo *sec*-butilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo bencilo, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclopropilo;

R₆₄ a R₆₅ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo, un grupo isopropilo, un grupo *n*-butilo, un grupo isobutilo, un grupo *sec*-butilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo bencilo, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclopropilo; y

R₆₆ a R₆₉ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆.

- 5 En otra realización más, X y X' representan cada uno, independientemente entre sí, NR₅₀R₅₁, heterociclo, heteroarilo o arilo, en el que:

10 - dichos heterociclo y heteroarilo comprenden por lo menos un átomo de nitrógeno que porta un par solitario de electrones conjugados con C⁺, y están opcionalmente sustituidos por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₅₆, un grupo SR₅₇, un grupo NR₅₈R₅₉, y

- dicho arilo es *para*-sustituido por un grupo NR₆₀R₆₁, y opcionalmente está sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₆₆, un grupo SR₆₇ y un grupo NR₆₈R₆₉.

En otra realización más, X y X' representan cada uno NR₅₀R₅₁, heterociclo, heteroarilo o arilo, en el que:

- 15 - R₅₀ y R₅₁ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo, un grupo isopropilo, un grupo *n*-butilo, un grupo isobutilo, un grupo *sec*-butilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo bencilo, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclopropilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₈₅, un grupo SR₈₆ y un grupo NR₈₇R₈₈, en el que R₈₅ a R₈₈ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆;

20 - dicho grupo heterociclo y heteroarilo comprende por lo menos un átomo de nitrógeno que porta un par solitario de electrones conjugados con C⁺, y están opcionalmente sustituidos por uno o más grupos seleccionados entre un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₅₆, un grupo SR₅₇, un grupo NR₅₈R₅₉, en el que R₅₆ a R₅₉ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆;

25 ventajosamente, dicho heterociclo se selecciona del grupo que consiste en: aziridina, azetidina, pirrolidina, piperidina, piperazina, morfolina, tiomorfolina, 1*H*-azirina, pirrolina e indolina;

todavía ventajosamente, dicho heteroarilo se selecciona del grupo que consiste en: pirrol, indol, julolidina y carbazol; y

- 30 - dicho arilo es *para*-sustituido por un grupo NR₆₀R₆₁, en el que R₆₀ y R₆₁ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo, un grupo isopropilo, un grupo *n*-butilo, un grupo isobutilo, un grupo *sec*-butilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclopentilo o ciclopropilo, y opcionalmente está sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₆₆, un grupo SR₆₇, un grupo NR₆₈R₆₉, en el que R₆₆ a R₆₉ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆;

ventajosamente, dicho arilo es un fenilo, un naftilo o un antraceno.

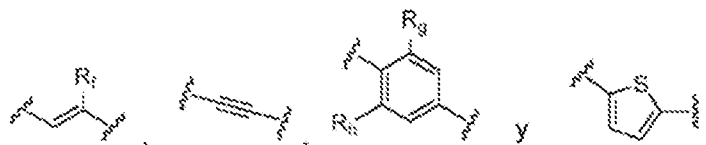
- 40 En una realización preferida, X and X' representan cada uno, NR₅₀R₅₁, en el que R₅₀ y R₅₁ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo, un grupo isopropilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclopropilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo OR₈₅, un grupo SR₈₆, un grupo NR₈₇R₈₈, en el que R₈₅ a R₈₈ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆, en particular un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo *n*-propilo; preferiblemente, R₅₀ y R₅₁ son iguales.

- 45 En los compuestos de la invención, X y X' son iguales.

En una realización particular, A representa un anión de hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, DDQH, haluro o triflato, preferiblemente un anión de DDQH o hexafluorofosfato, en particular un anión de hexafluorofosfato.

En una realización particular:

L_x y L_{x'} representan cada uno un enlace o un grupo seleccionado del grupo que consiste en:



en el que R₁, R₂ y R₃ representan cada uno un átomo de hidrógeno; y

- 5 X y X' representan cada uno NR₅₀R₅₁, heterociclo, heteroarilo o arilo, en el que:

- dichos heterociclo y heteroarilo comprenden por lo menos un átomo de nitrógeno que porta un par de electrones solitarios conjugados con C+, y están opcionalmente sustituidos por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₅₆, un grupo SR₅₇, un grupo NR₅₈R₅₉, y

- 10 - dicho arilo es *para*-sustituido por un grupo NR₆₀R₆₁, y opcionalmente está sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₆₆, un grupo SR₆₇ y un grupo NR₆₈R₆₉.

En los compuestos según la invención, L_x = L_{x'} y X = X'.

- 15 En otra realización preferida más, L_x = L_{x'} y X = X', en el que L_x y L_{x'} representan cada uno un enlace, y X y X' representan cada uno NR₅₀R₅₁, en el que R₅₀ y R₅₁ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo, un grupo isopropilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclopropilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo OR₈₅, un grupo SR₈₆, un grupo NR₈₇R₈₈, en el que R₈₅ a R₈₈ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆, en particular un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo *n*-propilo; preferiblemente, R₅₀ y R₅₁ son iguales.

En los compuestos de la invención, L_x = L_{x'} y X = X', R₁ = R_{1'}, R₂ = R_{2'}, R₃ = R_{3'}, R₄ = R_{4'}.

Según una divulgación particular,

• R₀ es como se define anteriormente;

- 25 • R₁ = R_{1'}, y R₁ representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un alquilo alquenilo de C₂-C₆, un grupo alquinilo de C₂-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo aril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heteroaril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heterociclo, un grupo heterociclo-(C₁-C₆)alquilo, un grupo (CH₂)_mOR₂₄, un grupo (CH₂)_mSR₂₅, un grupo OR₂₆, un grupo SR₂₇, un grupo NR₂₈R₂₉, un grupo PR₃₀R₃₁, un grupo COR₃₂, un grupo CO₂R₃₃, un grupo CONR₃₄R₃₅, un grupo OCOR₃₆, un grupo OCO₂R₃₇, un grupo NR₃₈COR₃₉, o un grupo NR₄₀SO₂R₄₁, en el que m y m' son, independientemente entre sí, iguales a 1, 2 o 3, preferiblemente 1;

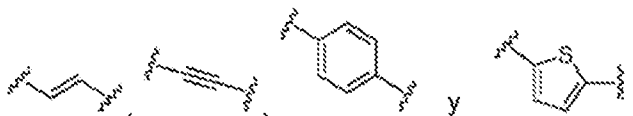
- 35 • R₄ = R_{4'}, y R₄ representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un alquilo alquenilo de C₂-C₆, un grupo alquinilo de C₂-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo aril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heteroaril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heterociclo, un grupo heterociclo-(C₁-C₆)alquilo, un grupo (CH₂)_mOR₂₄, un grupo (CH₂)_mSR₂₅, un grupo OR₂₆, un grupo SR₂₇, un grupo NR₂₈R₂₉, un grupo PR₃₀R₃₁, un grupo COR₃₂, un grupo CO₂R₃₃, un grupo CONR₃₄R₃₅, un grupo OCOR₃₆, un grupo OCO₂R₃₇, un grupo NR₃₈COR₃₉, o un grupo NR₄₀SO₂R₄₁, en el que m y m' son, independientemente entre sí, iguales a 1, 2 o 3, preferiblemente 1;

con la condición de que cuando R₁ y R₄ son iguales, por lo menos uno de R_a y R_e no es igual que R_{1'};

- 40 • R₂ = R_{2'}, and R₃ = R_{3'} y R₂ y R₃ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo alquenilo de C₂-C₆, un grupo alquinilo de C₂-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, arilo, un grupo heteroarilo, un grupo aril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heteroaril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heterociclo, un grupo heterociclo-(C₁-C₆)alquilo, un grupo OR₄₂, un grupo SR₄₃, un grupo NR₄₄R₄₅, un grupo COR₄₆, un grupo CO₂R₄₇ o un grupo CONR₄₈R₄₉, preferiblemente un átomo de hidrógeno;

45

- $L_x = L_x'$, y L_x representa un enlace, o un grupo seleccionado del grupo que consiste en:



- $X = X'$, y X representa $NR_{50}R_{51}$, heterociclo, heteroarilo o arilo, en el que:

5 - dichos grupos heterociclo y heteroarilo comprenden por lo menos un átomo de nitrógeno que porta un par solitario de electrones conjugados con C^+ , y están opcionalmente sustituidos por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo haloalquilo de C_1-C_6 , un grupo OR_{56} , un grupo SR_{57} y un grupo $NR_{58}R_{59}$, y

10 - dicho arilo es *para*-sustituido por un grupo $NR_{60}R_{61}$, y opcionalmente está sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo haloalquilo de C_1-C_6 , un grupo OR_{66} , un grupo SR_{67} y un grupo $NR_{68}R_{69}$.

o

- $L_x = L_x'$ y L_x representa un enlace; $X = X'$ y X representa $NR_{50}'R_{51}'$, $PR_{52}'R_{53}'$, OR_{54}' , SR_{55}' ; y

15 R_2 y NR_{50}' , y R_2' y NR_{50}' ; R_2 y PR_{52}' , y R_2' y PR_{52}' ; R_2 y OR_{54}' , y R_2' y OR_{54}' ; o R_2 y SR_{55}' , y R_2' y SR_{55}' forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un alquilo de C_1-C_6 , un haloalquilo de C_1-C_6 , OR_{81} , SR_{82} y $NR_{83}R_{84}$;

y/o

20 R_3 y NR_{51}' , y R_3' y NR_{51}' ; R_3 y PR_{53}' , y R_3' y PR_{53}' ; R_3 y OR_{54}' , y R_3' y OR_{54}' ; o R_3 y SR_{55}' , y R_3' y SR_{55}' forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un alquilo de C_1-C_6 , un haloalquilo de C_1-C_6 , OR_{81} , SR_{82} y $NR_{83}R_{84}$;

y R_{50}' , R_{51}' , R_{52}' y R_{53}' representan respectivamente R_{50} , R_{51} , R_{52} y R_{53} cuando no están enlazados con R_2 o R_3 ;

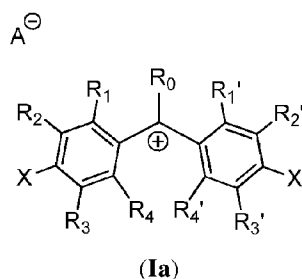
y

- R_5 a R_{88} son como se define anteriormente;

25 y

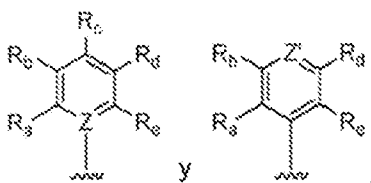
- A es como se define anteriormente.

En una divulgación particular, L_x y L_x' ambos representan un enlace y, por tanto, los compuestos según la divulgación tienen la fórmula siguiente:



30 en el que:

- R_0 representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona del grupo que consiste en:



en el que Z representa C o N⁺ A_z⁻ y Z' representa N o N⁺-R_c' A_z⁻, en el que A_z⁻ representa un anión de hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, DDQH, haluro o triflato; R_a y R_e son iguales y representan un grupo metilo, fenilo o metoxi; y R_b, R_c y R_d son un átomo de hidrógeno;

5 • R₁ = R₄ = R₁' = R₄', y R₁ representa un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo arilo, un grupo (CH₂)_mOR₂₄, un grupo (CH₂)_mSR₂₅, un grupo OR₂₆, un grupo SR₂₇;

• R₂ = R₂' = R₃ = R₃' y representan cada uno un átomo de hidrógeno o halógeno, o un grupo alquilo de C₁-C₆, en particular un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo *n*-propilo;

• X = X', y X representa NR₅₀R₅₁, heterociclo, heteroarilo o arilo, en el que:

10 - dichos grupos heterociclo y heteroarilo comprenden por lo menos un átomo de nitrógeno que porta un par solitario de electrones conjugados con C⁺, y están opcionalmente sustituidos por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₅₆, un grupo SR₅₇ y un grupo NR₅₈R₅₉, y

15 - dicho arilo es *para*-sustituido por un grupo NR₆₀R₆₁, y opcionalmente está sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₆₆, un grupo SR₆₇ y un grupo NR₆₈R₆₉;

• A representa un anión de hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, DDQH, haluro o triflato, preferiblemente un anión de DDQH o hexafluorofosfato, en particular un anión de hexafluorofosfato.

En una realización, L_x y L_x' ambos representan un enlace y, por tanto, los compuestos según la invención corresponden a la fórmula (Ia), en la que:

20 • R₀ representa un átomo de hidrógeno;

• R₁ = R₄ = R₁' = R₄', y R₁ representa un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo, un grupo isopropilo, un grupo *n*-butilo, un grupo isobutilo, un grupo *sec*-butilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo CF₃, un grupo fenilo, un grupo CH₂OR₂₄, un grupo CH₂SR₂₅, un grupo OR₂₆ o un grupo SR₂₇, en el que R₂₄ a R₂₇ representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo *n*-propilo;

25 • R₂, R₂', R₃ y R₃' representan cada uno un átomo de hidrógeno;

30 • X = X' representan cada uno NR₅₀R₅₁, en el que R₅₀ y R₅₁ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo, un grupo isopropilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclopropilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo OR₈₅, un grupo SR₈₆, un grupo NR₈₇R₈₈, en el que R₈₅ a R₈₈ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆, en particular un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo *n*-propilo; preferiblemente, R₅₀ y R₅₁ son iguales; y

• A representa un anión de hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, DDQH, haluro o triflato, preferiblemente un anión de DDQH o hexafluorofosfato, en particular un anión de hexafluorofosfato.

35 Según una divulgación particular, R₄ y R₄' forman juntos un enlace o una cadena seleccionada del grupo que consiste en -C(R₇₄R₇₅)-, -(CH₂)_n-, -Si(R₇₆R₇₇)-, -(CH₂)_p-Y-(CH₂)_q- e -Y(CR₇₈R₇₉)_r-Y'-.

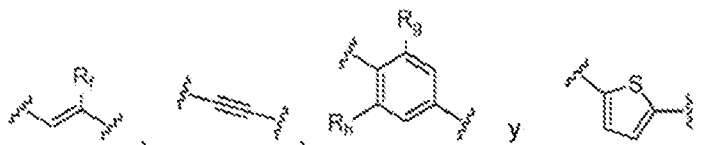
Según otra divulgación particular, R₄ y R₄' forman juntos una cadena seleccionada del grupo que consiste en -C(R₇₄R₇₅)-, -Si(R₇₆R₇₇)-, en el que:

40 R₇₄ y R₇₅ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆ o un grupo arilo, en particular un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo o un grupo fenilo; y

R₇₆ y R₇₇ representan cada uno, independientemente entre sí, un grupo alquilo de C₁-C₆ o un grupo arilo, en particular un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo o un grupo fenilo.

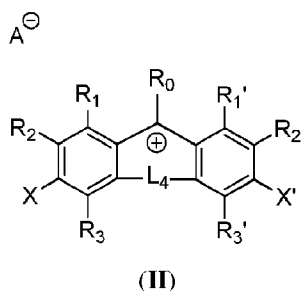
45 En una divulgación, R₄ y R₄' forman juntos un enlace o una cadena seleccionada del grupo que consiste en -(CH₂)_n-, -(CH₂)_p-Y-(CH₂)_q- y -Y(CR₇₈R₇₉)_r-Y'-, en el que Y e Y' representan cada uno, independientemente entre sí, O, S o NR₈₀; n es igual a 2 o 3; p es igual a 1 o 2; q es igual a 0 o 1; preferiblemente, p = q = 1; r es igual a 1 o 2; y R₇₈ a R₈₀ representan cada uno independientemente entre sí, un grupo alquilo de C₁-C₆ o un grupo arilo, en particular un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo o un grupo fenilo.

En una divulgación particular, $L_x = L_{x'}$ y representan cada uno un enlace o un grupo seleccionado del grupo que consiste en:



5 R₄ y R₄' forman juntos un enlace o una cadena seleccionada del grupo que consiste en -C(R₇₄R₇₅)-, -(CH₂)_n-, -Si(R₇₆R₇₇)_n-, -(CH₂)₉-Y-(CH₂)₉- e -Y(CR₇₈R₇₉)_n-Y'-.

En una divulgación particular, L_x y L_x' ambos representan un enlace y, por tanto, un compuesto según la divulgación puede representarse mediante la fórmula siguiente (II):



en el que:

10 L₄ representa un enlace o una cadena seleccionada del grupo que consiste en C(R₇₄R₇₅)-, -(CH₂)_n-, -Si(R₇₆R₇₇)-, -(CH₂)_p-Y-(CH₂)_q- e -Y(CR₇₈R₇₉)_r-Y'-, preferiblemente un enlace o una cadena seleccionada del grupo que consiste en -(CH₂)_n-, -(CH₂)_p-Y-(CH₂)_q- e -Y-(CR₇₈R₇₉)_r-Y'-, en el que Y, Y', n, p, q, r y R₇₄ a R₇₉ son como se definen anteriormente;

$R_0, R_1, R_2, R_3, R_1', R_2', R_3', X$ y X' son como se define anteriormente.

15 Ventajosamente, L₄ puede representar un enlace, o una cadena seleccionada del grupo que consiste en -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -CH₂-NR₇₄-CH₂- and -O-CR₇₈R₇₉-O- y -O-(CH₂)₂-O-.

En una realización particular, un compuesto según la invención está representado por la fórmula (II), en la que R₂, R₂', R₃, R₃' representan cada uno un átomo de hidrógeno.

En otra realización particular, un compuesto según la invención está representado por la fórmula (II), en la que $R_1 = R_1'$, y R_1 representa un grupo alquilo de C_1 - C_6 , un grupo haloalquilo de C_1 - C_6 , un grupo arilo, un grupo $(CH_2)_mOR_{24}$, un grupo $(CH_2)_mSR_{25}$, un grupo OR_{26} , un grupo SR_{27} ; según una realización un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo, un grupo isopropilo, *n*-butilo, un grupo isobutilo, un grupo *sec*-butilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo CF_3 , un grupo fenilo, un grupo CH_2OR_{24} , un grupo CH_2SR_{25} , un grupo OR_{26} o un grupo SR_{27} , en el que R_{24} a R_{27} representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, grupo etilo o *n*-propilo; según otra realización un grupo CH_2OR_{24} o un grupo OR_{26} , en el que R_{24} y R_{26} representan un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, etilo o *n*-propilo; aún más preferiblemente, R_1 representa un grupo metoxi.

En otra realización particular más, un compuesto según la invención está representado por la fórmula (II), en la que X = X' y representan cada uno NR₅₀R₅₁, heterociclo, heteroarilo o arilo, en el que:

30 - dichos heterociclo y heteroarilo comprenden por lo menos un átomo de nitrógeno que porta un par de electrones solitarios conjugados con C+, y están opcionalmente sustituidos por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₅₆, un grupo SR₅₇, un grupo NR₅₈R₅₉, y

35 - dicho arilo es *para*-sustituido por un grupo NR₆₀R₆₁, y opcionalmente está sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₆₆, un grupo SR₆₇ y un grupo NR₆₈R₆₉.

En una divulgación, según la divulgación está representada por la fórmula (II), en la que:

40 ▪ L₄ representa un enlace o una cadena seleccionada del grupo que consiste en -C(R₇₄R₇₅)-, -(CH₂)_n-, -Si(R₇₆R₇₇)-, -(CH₂)_p-Y-(CH₂)_q- e -Y-(CR₇₈R₇₉)_r-Y'-, preferiblemente un enlace o una cadena seleccionada del grupo que consiste en -(CH₂)_n-, -(CH₂)_p-Y-(CH₂)_q- e -Y-(CR₇₈R₇₉)_r-Y'-, en la que Y, Y', n, p, q, r y R₇₄ a R₇₉ son como se definen anteriormente;

• R₀ representa un átomo de hidrógeno;

• R₁ = R₁', y R₁ representa un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo, un grupo isopropilo, un grupo *n*-butilo, un grupo isobutilo, un grupo *sec*-butilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo CF₃, un grupo fenilo, un grupo CH₂OR₂₄, un grupo CH₂SR₂₅, un grupo OR₂₆ o un grupo SR₂₇, en el que R₂₄ a R₂₇ representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, etilo o *n*-propilo;

• R₂, R₂', R₃, R₃' representan cada uno un átomo de hidrógeno;

• X = X' representan cada uno NR₅₀R₅₁, en el que R₅₀ y R₅₁ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo, un grupo isopropilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo ciclohexilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclopropilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo OR₈₅, un grupo SR₈₆, un grupo NR₈₇R₈₈, en el que R₈₅ a R₈₈ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆, en particular un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo *n*-propilo; preferiblemente, R₅₀ y R₅₁ son iguales; y

• A representa un anión de hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, haluro, DDQH o triflato, preferiblemente un anión de DDQH o hexafluorofosfato, en particular un anión de hexafluorofosfato.

En una divulgación particular:

• L_x representa un enlace; X representa NR₅₀R₅₁', PR₅₂R₅₃', OR₅₄' o SR₅₅'; y R₂ y NR₅₀', R₂ y PR₅₂', R₂ y OR₅₄', R₂ y SR₅₅', R₃ y NR₅₁', R₃ y PR₅₃', R₃ y OR₅₄' y/o R₃ y SR₅₅', independientemente entre sí, forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, OR₈₁, SR₈₂ y NR₈₃R₈₄; y R₅₀', R₅₁', R₅₂' y R₅₃' representan respectivamente R₅₀, R₅₁, R₅₂ y R₅₃ cuando no están enlazados con R₂ o R₃;

y/o

• L_x' representa un enlace; X' representa NR₅₀R₅₁', PR₅₂R₅₃', OR₅₄' o SR₅₅'; y R₂' y NR₅₀', R₂' y PR₅₂', R₂' y OR₅₄', R₂' y SR₅₅', R₃' y NR₅₁', R₃' y PR₅₃', R₃' y OR₅₄' y/o R₃' y SR₅₅', independientemente entre sí, forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, alquilo de C₁-C₆, haloalquilo de C₁-C₆, OR₈₁, SR₈₂ y NR₈₃R₈₄; y R₅₀', R₅₁', R₅₂' y R₅₃' representan respectivamente R₅₀, R₅₁, R₅₂ y R₅₃ cuando no están enlazados con R₂ o R₃.

En otra realización particular:

• L_x representa un enlace; X representa NR₅₀R₅₁'; y R₂' y NR₅₀', y/o R₃' y NR₅₁', independientemente entre sí, forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₈₁, un grupo SR₈₂ y un grupo NR₈₃R₈₄; y R₅₀' y R₅₁' representan respectivamente R₅₀ y R₅₁ cuando no están enlazados con R₂ o R₃; y L_x' representa un enlace; X' representa NR₅₀R₅₁'; y R₂' y NR₅₀' y/o R₃' y NR₅₁', independientemente entre sí, forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, alquilo de C₁-C₆, haloalquilo de C₁-C₆, OR₈₁, SR₈₂ y NR₈₃R₈₄; y R₅₀' representan respectivamente R₅₀ y R₅₁ cuando no están enlazados con R₂ o R₃; R₈₁ a R₈₄ cada uno representa, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un alquilo de C₁-C₆.

Todavía en otra realización particular:

• L_x representa un enlace; X representa NR₅₀R₅₁'; y R₂' y NR₅₀', y/o R₃' y NR₅₁', independientemente entre sí, forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, OR₈₁, SR₈₂ y NR₈₃R₈₄; en el que:

dicho heterociclo se selecciona del grupo que consiste en: pirrolidina, tiazolidina, isotiazolidina, oxazolidina, isoxazolidina, imidazolidina, pirazolidina, triazolidina, piperidina, piperazina, morfolina, tiomorfolina, 1*H*-azirina, pirrolina, tiazolina, isotiazolina, oxazolina, isoxazolina, imidazolina, pirazolina, triazolina, dihidropiridina, tetrahidropiridina, dihidropirimidina, tetrahidropirimidina, dihidropiridazina, tetrahidropiridazina, dihidropirazina, tetrahidropirazina, dihidrotriazina, tetrahidrotriazina, indolina, 1,3-benzoxatiol, benzoxazolina, benzotiazolina y bencimidazolina; y

dicho heteroarilo se selecciona del grupo que consiste en: pirrol, tiazol, isotiazol, oxazol, isoxazol, imidazol, pirazol, triazol, piridina, pirimidina, indol, benzotiazol, benzoxazol, bencimidazol, indazol, benzotriazol, quinolina, isoquinolina, cinolina, quinazolina, quinoxalina y carbazol;

y

• L_x representa un enlace; X' representa $NR_{50}'R_{51}'$; y R_2' y NR_{50}' , y/o R_3' y NR_{51}' , independientemente entre sí, forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1 - C_6 , un grupo haloalquilo de C_1 - C_6 , OR_{81} , SR_{82} y $NR_{83}R_{84}$; en el que:

5 dicho heterociclo se selecciona del grupo que consiste en: pirrolidina, tiazolidina, isotiazolidina, oxazolidina, isoxazolidina, imidazolidina, pirazolidina, triazolidina, piperidina, piperazina, morfolina, tiomorfolina, 1*H*-azirina, pirrolina, tiazolina, isotiazolina, oxazolina, isoxazolina, imidazolina, pirazolina, triazolina, dihidropiridina, tetrahidropiridina, dihidropirimidina, tetrahidropirimidina, dihidropiridazina, tetrahidropiridazina, dihidropirazina, tetrahidropirazina, dihidrotriazina, tetrahidrotriazina, indolina, 1,3-benzoxatol, benzoxazolina, benzotiazolina y bencimidazolina; y

dicho heteroarilo se selecciona del grupo que consiste en: pirrol, tiazol, isotiazol, oxazol, isoxazol, imidazol, pirazol, triazol, piridina, pirimidina, indol, benzotiazol, benzoxazol, bencimidazol, indazol, benzotriazol, quinolina, isoquinolina, cinolina, quinazolina, quinoxalina y carbazol;

• R_{81} a R_{84} representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1 - C_6 .

15 En otra realización particular más:

• L_x representa un enlace; X representa $NR_{50}'R_{51}'$; y R_2' y NR_{50}' , y/o R_3' y NR_{51}' , independientemente entre sí, forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, alquilo de C_1 - C_6 , OR_{81} y $NR_{83}R_{84}$; en el que:

20 dicho heterociclo se selecciona del grupo que consiste en pirrolidina, imidazolidina, pirazolidina, piperidina, piperazina, morfolina, pirrolina, imidazolina, pirazolina, triazolina, dihidropiridina, tetrahidropiridina, dihidropirimidina, tetrahidropirimidina, dihidropiridazina, tetrahidropiridazina, dihidropirazina, tetrahidropirazina, dihidrotriazina y tetrahidrotriazina; y

dicho heteroarilo se selecciona del grupo que consiste en: pirrol, imidazol, pirazol, triazol, piridina y pirimidina;

25 y

• L_x representa un enlace; X' representa $NR_{50}'R_{51}'$; y R_2' y NR_{50}' , y/o R_3' y NR_{51}' , independientemente entre sí, forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, alquilo de C_1 - C_6 , OR_{81} y $NR_{83}R_{84}$; en el que:

30 dicho heterociclo se selecciona del grupo que consiste en pirrolidina, imidazolidina, pirazolidina, piperidina, piperazina, morfolina, pirrolina, imidazolina, pirazolina, triazolina, dihidropiridina, tetrahidropiridina, dihidropirimidina, tetrahidropirimidina, dihidropiridazina, tetrahidropiridazina, dihidropirazina, tetrahidropirazina, dihidrotriazina y tetrahidrotriazina; y

dicho heteroarilo se selecciona del grupo que consiste en: pirrol, imidazol, pirazol, triazol, piridina y pirimidina;

35 • R_{81} a R_{84} representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1 - C_6 , en particular un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo *n*-propilo.

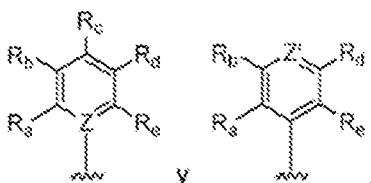
En una realización particular:

$L_x = L_x'$, y L_x representa un enlace, $X = X'$ y X representa $NR_{50}'R_{51}'$, y

40 R_2 y NR_{50}' , y R_2' y NR_{50}' , R_3 y NR_{51}' , y R_3' y NR_{51}' forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo.

En una divulgación, L_x y L_x' ambos representan un enlace y, por tanto, los compuestos según la divulgación corresponden a la fórmula (Ia), en la que:

• R_0 representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona del grupo que consiste en:



en el que Z representa C o N⁺ A_z⁻ y Z' representa N o N⁺-R_c' A_z⁻, en el que A_z⁻ representa un anión de hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, DDQH, haluro o triflato, preferiblemente un anión DDQH o hexafluorofosfato, en particular un anión hexafluorofosfato, R_a y R_e son iguales y representan un grupo metilo, fenilo o metoxi; y R_b, R_c y R_d son un átomo de hidrógeno;

- 5 • R₁ = R₄ = R₁' = R₄', y R₁ representa un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo arilo, un grupo (CH₂)_mOR₂₄, un grupo (CH₂)_mSR₂₅, un grupo OR₂₆ o un grupo SR₂₇;

- 10 • X representa NR₅₀'R₅₁'; y R₂ y NR₅₀', y/o R₃ y NR₅₁', independientemente entre sí, forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₈₁, un grupo SR₈₂ y un grupo NR₈₃R₈₄;

y/o

- 15 • X' representa NR₅₀'R₅₁'; y R₂ y NR₅₀', y/o R₃ y NR₅₁', independientemente entre sí, forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un alquilo de C₁-C₆, un haloalquilo de C₁-C₆, OR₈₁, SR₈₂ y NR₈₃R₈₄;

• A representa un anión de hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, DDQH, haluro o triflato, preferiblemente un anión de DDQH o hexafluorofosfato, en particular un anión de hexafluorofosfato.

En una realización, L_x y L_x' ambos representan un enlace y, por tanto, los compuestos según la invención corresponden a la fórmula (Ia), en la que:

- 20 • R₀ representa un átomo de hidrógeno;

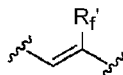
• R₁ = R₄ = R₁' = R₄', y R₁ representa un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo, un grupo isopropilo, un grupo *n*-butilo, un grupo iso-butilo, un grupo *sec*-butilo, un grupo *tert*-butilo, un grupo CF₃, un grupo fenilo, un grupo CH₂OR₂₄, un grupo CH₂SR₂₅, un grupo OR₂₆ o un grupo SR₂₇, en el que R₂₄ a R₂₇ representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo *n*-propilo;

- 25 • X representa NR₅₀'R₅₁'; y R₂ y NR₅₀', y/o R₃ y NR₅₁', independientemente entre sí, forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un alquilo de C₁-C₆, un haloalquilo de C₁-C₆, OR₈₁, SR₈₂ y NR₈₃R₈₄; y/o

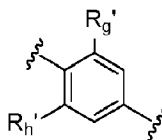
- 30 • X' representa NR₅₀'R₅₁'; y R₂ y NR₅₀', y/o R₃ y NR₅₁', independientemente entre sí, forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un alquilo de C₁-C₆, un haloalquilo de C₁-C₆, OR₈₁, SR₈₂ y NR₈₃R₈₄;

• R₈₁ a R₈₄ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆, en particular un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo *n*-propilo;

- 35 • A representa un anión de hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, DDQH, haluro o triflato, preferiblemente un anión de DDQH o hexafluorofosfato, en particular un anión de hexafluorofosfato.

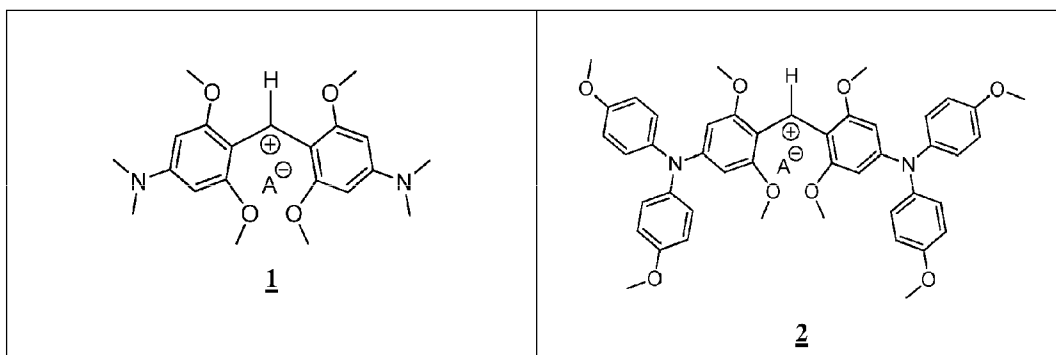


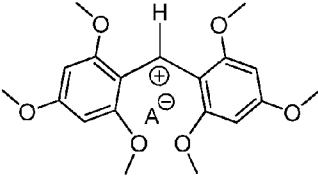
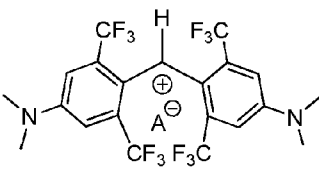
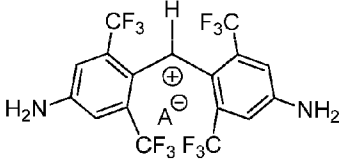
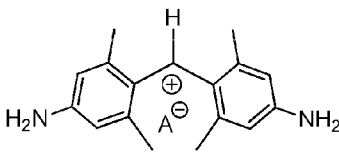
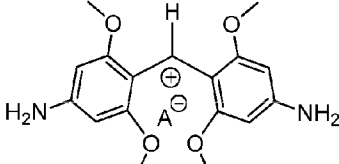
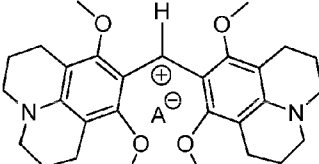
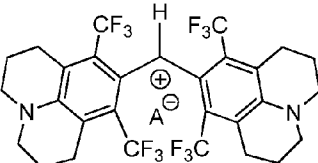
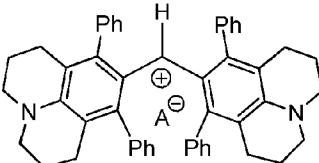
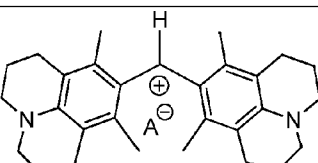
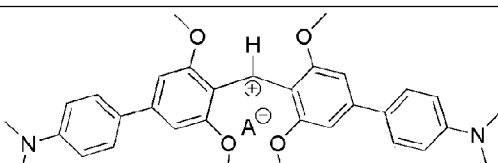
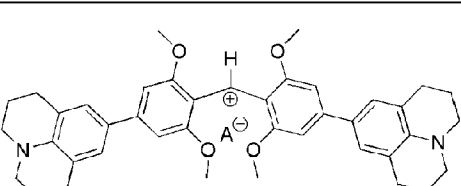
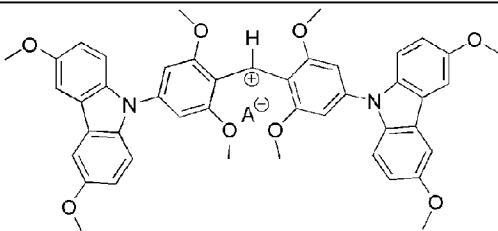
En una divulgación particular, L_x y L_x' ambos representan entre sí, forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo cicloalquenilo o un grupo arilo, en particular un grupo ciclohexadienilo o un grupo fenilo.

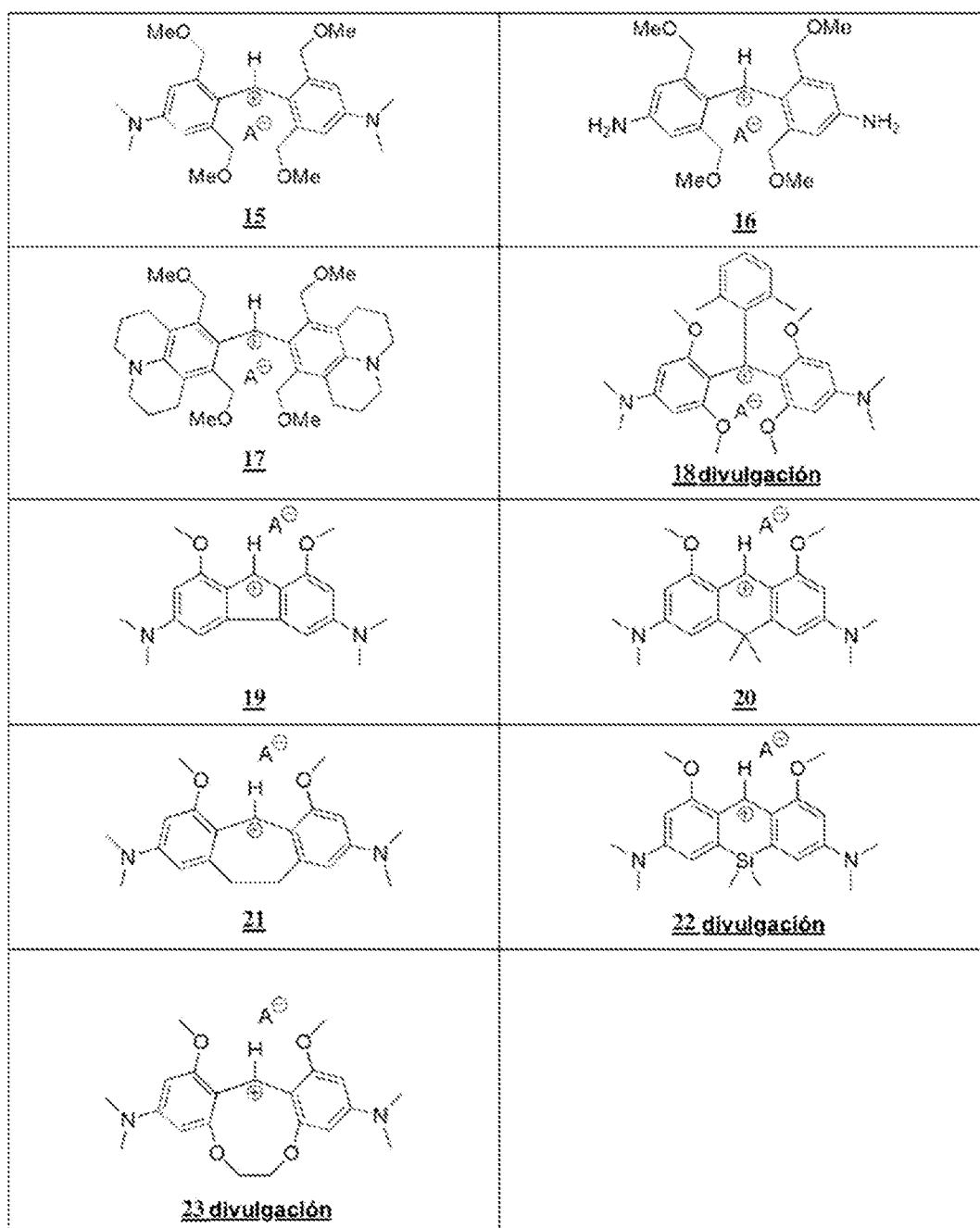


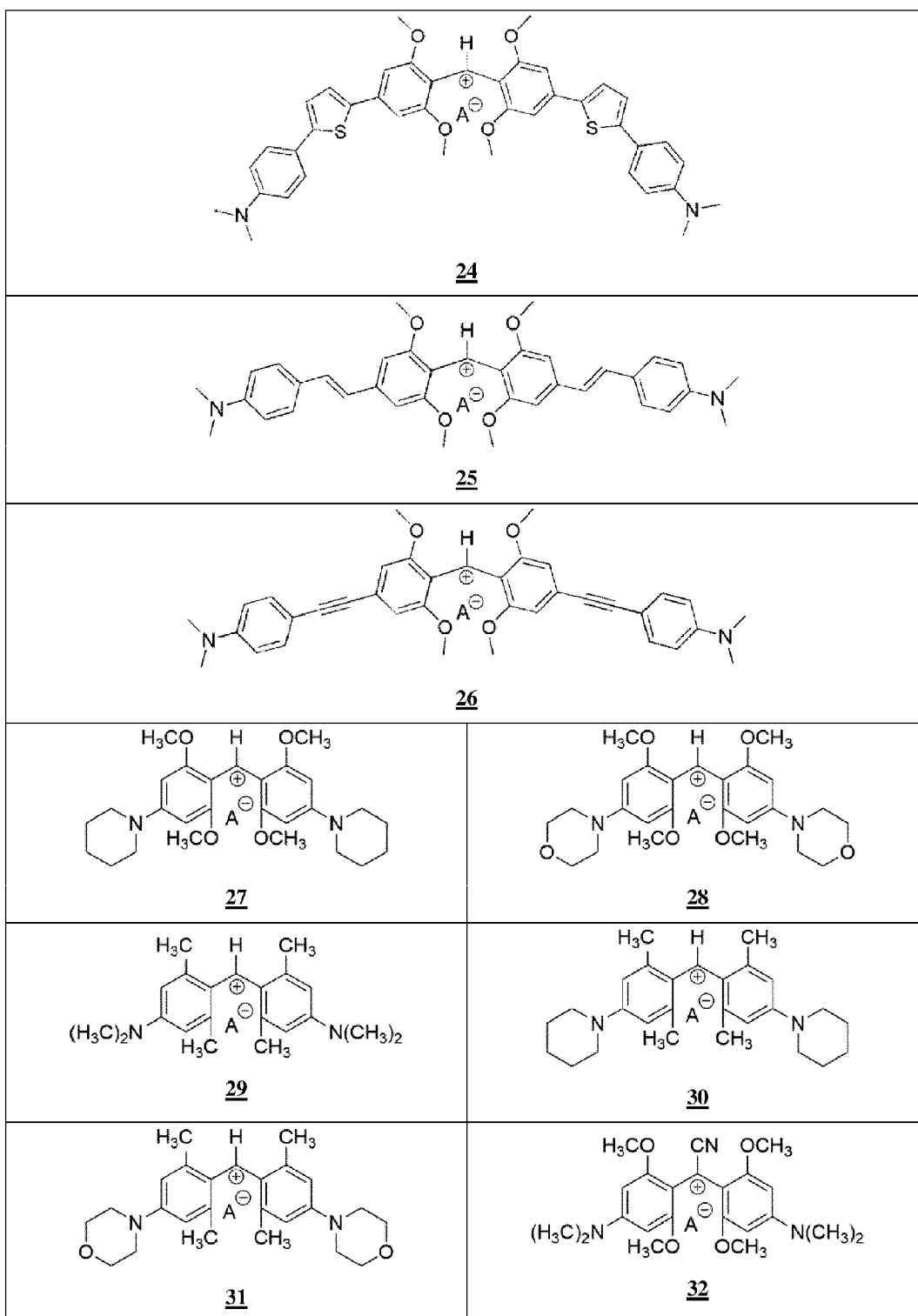
- 40 En otra divulgación particular, L_x y L_x' ambos representan entre sí, forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo cicloalquenilo o un grupo arilo, en particular un grupo ciclohexadienilo o un grupo fenilo.

En una realización particular, un compuesto de la presente invención o la presente divulgación se elige entre los compuestos siguientes:



 <u>3</u>	 <u>4</u>
 <u>5</u>	 <u>6</u>
 <u>7</u>	 <u>8</u>
 <u>9</u>	 <u>10</u>
 <u>11</u>	 <u>12</u>
 <u>13</u>	 <u>14</u>





en el que A representa un anión de hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, DDQH, haluro o triflato, preferiblemente un anión de DDQH o hexafluorofosfato, en particular un anión de hexafluorofosfato.

Según una realización particular, los compuestos que pertenecen a la invención se definen en la reivindicación 4.

- 5 En particular, un compuesto de la presente divulgación se elige entre los compuestos 1, 2 y 4 a 32.

Ventajosamente, un compuesto de la presente invención se elige entre los compuestos 1, 2, 8, 11 y 27 a 32.

La invención se refiere también al uso de un compuesto según la invención como cromóforo.

El término "cromóforo" se refiere aquí a una molécula cuya absorción electrónica se sitúa por lo menos en el intervalo espectral de la luz visible (entre aproximadamente 400 nm y 700 nm), que no es exclusiva de la absorción en los dominios del ultravioleta cercano y del infrarrojo cercano.

La invención se refiere también a un material que comprende por lo menos un compuesto según la invención.

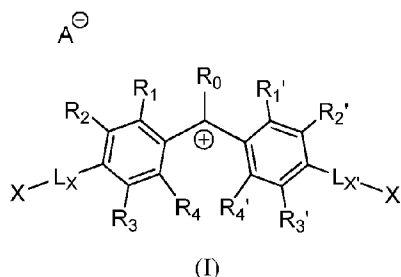
- 5 Como se ha mencionado previamente, los compuestos según la invención tienden a autoensamblarse y a formar materiales supramoleculares.

Dichos materiales pueden estar en forma de cristales, películas delgadas, láminas, plaquetas o capas y otras formas de materiales de bajas dimensiones que pueden resultar del autoensamblaje de cromóforos.

- 10 Dichos materiales supramoleculares pueden ser un pigmento, ventajosamente un pigmento de interés por su(s) efecto(s) óptico(s) especial(es).

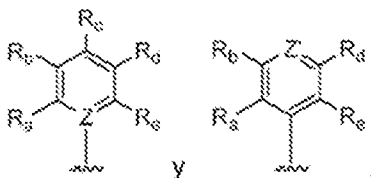
Por consiguiente, la invención se refiere al uso de los compuestos (o dichos materiales supramoleculares) según la invención como pigmento.

Así, la divulgación se refiere al uso como pigmento de un compuesto de la fórmula general (I) siguiente:



- 15 en el que:

- R_0 representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1 - C_6 , un grupo haloalquilo de C_1 - C_6 , un grupo aril-(C_1 - C_6)alquilo, un grupo heteroaril-(C_1 - C_6)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C_1 - C_6)alquilo, un grupo heterociclo, un grupo heterociclo-(C_1 - C_6)alquilo, un grupo OR_5 , un grupo SR_6 , un grupo NR_7R_8 , un grupo PR_9R_{10} , un grupo COR_{11} , un grupo CO_2R_{12} , un grupo $CONR_{13}R_{14}$, un grupo SO_2R_{15} , un grupo SO_3H , un grupo CN , un grupo NO_2 , un grupo $OCOR_{16}$, un grupo OCO_2R_{17} , un grupo $NR_{18}COR_{19}$ o un grupo $NR_{20}SO_2R_{21}$, o se selecciona del grupo que consiste en:



en el que:

- Z representa C o N^+ A_z^- y Z' representa N o $N^+-R_c' A_z^-$, en el que

- 25 A_z^- representa un anión orgánico o inorgánico monovalente, y

R_c' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1 - C_6 ,

- R_a y R_e representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1 - C_6 , un grupo haloalquilo de C_1 - C_6 , un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo aril-(C_1 - C_6)alquilo, un grupo heteroaril-(C_1 - C_6)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C_1 - C_6)alquilo, un grupo heterociclo, un grupo heterociclo-(C_1 - C_6)alquilo, un grupo OR_{22} o un grupo SR_{23} y

- 30 - R_b , R_c y R_d representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo alquilo de C_1 - C_6 , un grupo haloalquilo de C_1 - C_6 , un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C_1 - C_6)alquilo, un grupo heterociclo o un grupo heterociclo-(C_1 - C_6)alquilo;

- 35 • $R_1 = R_{1'}$, y R_1 representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1 - C_6 , un grupo alquénilo de C_2 - C_6 , un grupo alquínilo de C_2 - C_6 , un grupo haloalquilo de C_1 - C_6 , un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo aril-(C_1 - C_6)alquilo, un grupo heteroaril-(C_1 - C_6)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C_1 - C_6)alquilo, un grupo heterociclo, un grupo heterociclo-(C_1 - C_6)alquilo, un grupo $(CH_2)_mOR_{24}$, un grupo $(CH_2)_mSR_{25}$, un grupo OR_{26} , un grupo SR_{27} , un grupo $NR_{28}R_{29}$, un grupo $PR_{30}R_{31}$, un grupo COR_{32} , un grupo CO_2R_{33} , un grupo $CONR_{34}R_{35}$, un grupo $OCOR_{36}$, un grupo

OCO₂R₃₇, un grupo NR₃₈COR₃₉, o un grupo NR₄₀SO₂R₄₁, en el que m y m' son, independientemente entre sí, iguales a 1, 2 o 3, preferiblemente 1;

- 5 • R₄ = R_{4'}, y R₄ representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo alquénilo de C₂-C₆, un grupo alquinilo de C₂-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo aril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heteroaril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heterociclo, un grupo heterociclo-(C₁-C₆)alquilo, un grupo (CH₂)_mOR₂₄, un grupo (CH₂)_mSR₂₅, un grupo OR₂₆, un grupo SR₂₇, un grupo NR₂₈R₂₉, un grupo PR₃₀R₃₁, un grupo COR₃₂, un grupo CO₂R₃₃, un grupo CONR₃₄R₃₅, un grupo OCOR₃₆, un grupo OCO₂R₃₇, un grupo NR₃₈COR₃₉, o un grupo NR₄₀SO₂R₄₁, en el que m y m' son, independientemente entre sí, iguales a 1, 2 o 3, preferiblemente 1;

- 10 con la condición de que cuando R₁ y R₄ son iguales, por lo menos uno de R_a y R_e no es igual que R₁;

o

R₄ y R_{4'} forman juntos un enlace o una cadena seleccionada del grupo que consiste en -C(R₇₄R₇₅)-, -(CH₂)_n-, -Si(R₇₆R₇₇)-, -(CH₂)_p-Y-(CH₂)_q- e -Y(CR₇₈R₇₉)_r-Y'-, en el que:

- Y e Y' representan cada uno, independientemente entre sí, O, S or NR₈₀,

- 15 - n es igual a 2 o 3,

- p es igual a 1 o 2,

- q es igual a 0 o 1,

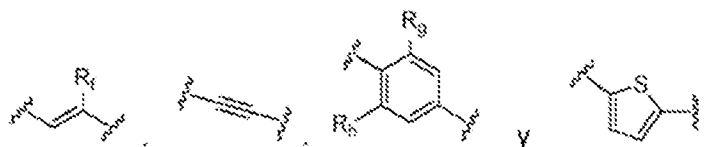
- r es igual a 1 o 2,

- 20 - R₇₄, R₇₅, R₇₈ a R₈₀ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆ o un grupo arilo, y

- R₇₆ y R₇₇ representan cada uno, independientemente entre sí, un grupo alquilo de C₁-C₆ o un grupo arilo;

- 25 • R₂ = R_{2'}, and R₃ = R_{3'} y R₂ y R₃ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo alquénilo de C₂-C₆, un grupo alquinilo de C₂-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, arilo, un grupo heteroarilo, un grupo aril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heteroaril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heterociclo, un grupo heterociclo-(C₁-C₆)alquilo, un grupo OR₄₂, un grupo SR₄₃, un grupo NR₄₄R₄₅, un grupo COR₄₆, un grupo CO₂R₄₇ o un grupo CONR₄₈R₄₉, preferiblemente un átomo de hidrógeno;

• L_x = L_{x'} y L_x representa un enlace, o un grupo seleccionado del grupo que consiste en:



- 30 en el que R_f, R_g y R_n representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆ o un grupo haloalquilo de C₁-C₆;

• X = X', y X representa NR₅₀R₅₁, PR₅₂R₅₃, OR₅₄, SR₅₅, heterociclo, heteroarilo o arilo, en el que:

- 35 - dichos grupos heterociclo y heteroarilo comprenden por lo menos un átomo de nitrógeno que porta un par solitario de electrones conjugados con C⁺, y están opcionalmente sustituidos por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₅₆, un grupo SR₅₇ y un grupo NR₅₈R₅₉, y

- dicho arilo es *para*-sustituido por un grupo NR₆₀R₆₁, PR₆₂R₆₃, OR₆₄, SR₆₅, y opcionalmente está sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₆₆, un grupo SR₆₇ y un grupo NR₆₈R₆₉.

- 40 o

• R₁ junto con R₂ y R_{1'} junto con R_{2'} forman junto con los átomos de carbono que los portan un ciclo idéntico seleccionado del grupo que consiste en cicloalquénilo, heterociclo, arilo y heteroarilo, estando dicho ciclo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un alquilo de C₁-C₆, un haloalquilo de C₁-C₆, OR₇₀, SR₇₁ y NR₇₂R₇₃;

- 45 y/o

▪ R₃ junto con R₄ y R_{3'} junto con R_{4'} forman junto con los átomos de carbono que los portan un ciclo idéntico seleccionado del grupo que consiste en cicloalquenilo, heterociclo, arilo y heteroarilo, estando dicho ciclo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un alquilo de C₁-C₆, un haloalquilo de C₁-C₆, OR₇₀, SR₇₁ y NR₇₂R₇₃;

5 y/o

▪ L_x = L_{x'} y L_x representa un enlace; X = X' y X representa NR₅₀R_{51'}, PR₅₂R_{53'}, OR_{54'}, SR_{55'}; y

R₂ y NR_{50'}, y R_{2'} y NR_{50'}; R₂ y PR_{52'}, y R_{2'} y PR_{52'}; R₂ y OR_{54'}, y R_{2'} y OR_{54'}; o R₂ y SR_{55'}, y R_{2'} y SR_{55'} forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un alquilo de C₁-C₆, un haloalquilo de C₁-C₆, OR₈₁, SR₈₂ y NR₈₃R₈₄;

10

y/o

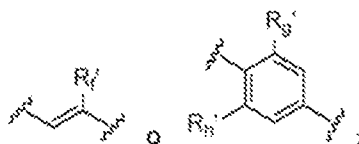
R₃ y NR_{51'}, y R_{3'} y NR_{51'}; R₃ y PR_{53'}, y R_{3'} y PR_{53'}; R₃ y OR_{54'}, y R_{3'} y OR_{54'}; o R₃ y SR_{55'}, y R_{3'} y SR_{55'} forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un alquilo de C₁-C₆, un haloalquilo de C₁-C₆, OR₈₁, SR₈₂ y NR₈₃R₈₄;

15

y R_{50'}, R_{51'}, R_{52'} y R_{53'} representan respectivamente R₅₀, R₅₁, R₅₂ y R₅₃ cuando no están enlazados con R₂ o R₃;

y/o

▪ L_x = L_{x'} y L_x representa



20 y R₂ y R_{f'}, R₂ y R_{f'}; o R₂ y R_{g'}, R₂ y R_{g'} forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo cicloalquenilo o un grupo arilo;

y/o

R₃ y R_{g'}, R_{3'} y R_{g'} forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo cicloalquenilo o un grupo arilo;

y R_{f'}, R_{g'} y R_{h'} representan respectivamente R_f, R_g y R_h cuando no están enlazados con R₂ o R₃;

25 y

▪ R₅ a R₅₃, R₅₆ a R₆₃, R₆₆ a R₇₃ y R₈₁ a R₈₄ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo aril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heteroaril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heterociclo o un grupo heterociclo-(C₁-C₆)alquilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₈₅, un grupo SR₈₆ y un grupo NR₈₇R₈₈, en el que R₈₅ a R₈₈ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆;

30

y

▪ R₅₄, R₅₅, R₆₄ y R₆₅ representan cada uno, independientemente entre sí, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo aril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heteroaril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heterociclo o un grupo heterociclo-(C₁-C₆)alquilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₈₅, un grupo SR₈₆ y un grupo NR₈₇R₈₈, en el que R₈₅ a R₈₈ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆;

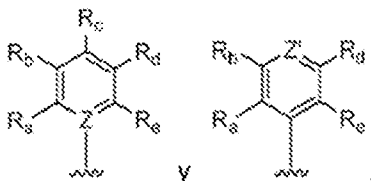
35

40 y

- A representa un anión monovalente o multivalente, orgánico o inorgánico.

En una divulgación particular:

R₀ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo NR₇R₈, un grupo CN, un grupo CF₃ o un grupo NO₂, o se selecciona del grupo que consiste en:



5

en el que:

- R_a, y R_e representan cada uno, independientemente entre sí, un grupo metilo, un grupo OCH₃ o un grupo fenilo, y
- R_b, R_c y R_d representan cada uno un átomo de hidrógeno;

preferiblemente R₀ representa un átomo de hidrógeno o un grupo CN, en particular un átomo de hidrógeno;

- 10 • R₁ = R₄ y R₁ representa un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo arilo, un grupo CH₂OR₂₄, un grupo CH₂SR₂₅, un grupo OR₂₆ o un grupo SR₂₇;

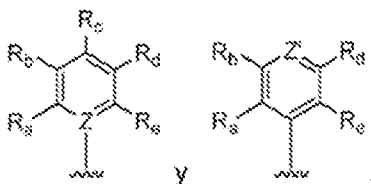
L_x = L_x, y L_x representa un enlace; y

- R₂ = R₃ y R₂ representa un átomo de hidrógeno.

- 15 En particular, dicho compuesto se elige entre los compuestos 1 a 32, preferentemente entre los compuestos 1 a 3, 8, 11 y 27 a 32.

En una divulgación particular, dicho compuesto es un compuesto de la fórmula (I) en la que:

- 20 • R₀ representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo C₁-C₆, un grupo aril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heteroaril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heterociclo, un grupo heterociclo-(C₁-C₆)alquilo, un grupo OR₅, un grupo SR₆, un grupo NR₇R₈, un grupo PR₉R₁₀, un grupo COR₁₁, un grupo CO₂R₁₂, un grupo CONR₁₃R₁₄, un grupo SO₂R₁₅, un grupo SO₃H, un grupo CN, un grupo NO₂, un grupo OCOR₁₆, un grupo OCO₂R₁₇, un grupo NR₁₈COR₁₉ o un grupo NR₂₀SO₂R₂₁, o se selecciona del grupo que consiste en:



en el que:

- 25 - Z representa C o N⁺ A_z⁻ y Z' representa N o N⁺-R_c' A_z⁻, en el que

A_z⁻ representa un anión orgánico o inorgánico monovalente, y

R_c' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆,

- 30 - R_a y R_e representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo aril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heteroaril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heterociclo, un grupo heterociclo-(C₁-C₆)alquilo, un grupo OR₂₂ o un grupo SR₂₃ y

- R_b, R_c y R_d representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heterociclo o un grupo heterociclo-(C₁-C₆)alquilo;

- 35 • R₁ = R₁', y R₁ representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo alquénilo de C₂-C₆, un grupo alquinilo de C₂-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo aril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heteroaril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heterociclo, un grupo heterociclo-(C₁-C₆)alquilo, un grupo (CH₂)_mOR₂₄, un grupo (CH₂)_mSR₂₅, un grupo OR₂₆, un grupo SR₂₇, un grupo

NR₂₈R₂₉, un grupo PR₃₀R₃₁, un grupo COR₃₂, un grupo CO₂R₃₃, un grupo CONR₃₄R₃₅, un grupo OCOR₃₆, un grupo OCO₂R₃₇, un grupo NR₃₈COR₃₉, o un grupo NR₄₀SO₂R₄₁, en el que m y m' son, independientemente entre sí, iguales a 1, 2 o 3, preferiblemente 1;

▪ R₄ = R_{4'}, y R₄ representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo alqueno de C₂-C₆, un grupo alquino de C₂-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo aril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heteroaril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heterociclo, un grupo heterociclo-(C₁-C₆)alquilo, un grupo (CH₂)_mOR₂₄, un grupo (CH₂)_mSR₂₅, un grupo OR₂₆, un grupo SR₂₇, un grupo NR₂₈R₂₉, un grupo PR₃₀R₃₁, un grupo COR₃₂, un grupo CO₂R₃₃, un grupo CONR₃₄R₃₅, un grupo OCOR₃₆, un grupo OCO₂R₃₇, un grupo NR₃₈COR₃₉, o un grupo NR₄₀SO₂R₄₁, en el que m y m' son, independientemente entre sí, iguales a 1, 2 o 3, preferiblemente 1;

con la condición de que cuando R₁ y R₄ son iguales, por lo menos uno de R_a y R_e no es igual que R₁;

o

R₄ y R_{4'} forman juntos un enlace o una cadena seleccionada del grupo que consiste en -C(R₇₄R₇₅)-, -(CH₂)_n-, -Si(R₇₆R₇₇)-, -(CH₂)_p-Y-(CH₂)_q- e -Y(CR₇₈R₇₉)_r-Y'-, en el que:

- Y e Y' representan cada uno, independientemente entre sí, O, S or NR₈₀,

- n es igual a 2 o 3,

- p es igual a 1 o 2,

- q es igual a 0 o 1,

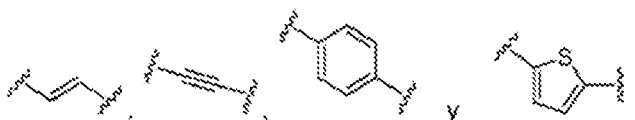
- r es igual a 1 o 2,

- R₇₄, R₇₅, R₇₈ a R₈₀ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆ o un grupo arilo, y

- R₇₆ y R₇₇ representan cada uno, independientemente entre sí, un grupo alquilo de C₁-C₆ o un grupo arilo;

▪ R₂ = R_{2'}, y R₃ = R_{3'} y R₂ y R₃ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo alqueno de C₂-C₆, un grupo alquino de C₂-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo aril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heteroaril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heterociclo, un grupo heterociclo-(C₁-C₆)alquilo, un grupo OR₄₂, un grupo SR₄₃, un grupo NR₄₄R₄₅, un grupo COR₄₆, un grupo CO₂R₄₇ o un grupo CONR₄₈R₄₉, preferiblemente un átomo de hidrógeno;

▪ L_x = L_{x'} y L_x representa un enlace, o un grupo seleccionado del grupo que consiste en:



▪ X = X', y X representa NR₅₀R₅₁, heterociclo, heteroarilo o arilo, en el que:

- dichos grupos heterociclo y heteroarilo comprenden por lo menos un átomo de nitrógeno que porta un par solitario de electrones conjugados con C⁺, y están opcionalmente sustituidos por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₅₆, un grupo SR₅₇ y un grupo NR₅₈R₅₉, y

- dicho arilo es *para*-sustituido por un grupo NR₆₀R₆₁ y está opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₆₆, un grupo SR₆₇ y un grupo NR₆₈R₆₉.

o

▪ R₁ y R₂, y R_{1'} y R_{2'} forman junto con los átomos de carbono que los portan un ciclo idéntico seleccionado del grupo que consiste en cicloalqueno, heterociclo, arilo y heteroarilo, estando dicho ciclo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un alquilo de C₁-C₆, un haloalquilo de C₁-C₆, OR₇₀, SR₇₁ y NR₇₂R₇₃;

y/o

• R₃ y R₄ y R₃' y R₄' forman junto con los átomos de carbono que los portan un ciclo idéntico seleccionado del grupo que consiste en cicloalqueno, heterociclo, arilo y heteroarilo, estando dicho ciclo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un alquilo de C₁-C₆, un haloalquilo de C₁-C₆, OR₇₀, SR₇₁ y NR₇₂R₇₃;

5 y/o

• L_x = L_x' y L_x representa un enlace; X = X' y X representa NR₅₀R₅₁', PR₅₂R₅₃', OR₅₄', SR₅₅'; y

R₂ y NR₅₀', y R₂' y NR₅₀'; R₂ y PR₅₂', y R₂' y PR₅₂'; R₂ y OR₅₄', y R₂' y OR₅₄'; o R₂ y SR₅₅', y R₂' y SR₅₅' forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un alquilo de C₁-C₆, un haloalquilo de C₁-C₆, OR₈₁, SR₈₂ y NR₈₃R₈₄;

10

y/o

R₃ y NR₅₁', y R₃' y NR₅₁'; R₃ y PR₅₃', y R₃' y PR₅₃'; R₃ y OR₅₄', y R₃' y OR₅₄'; o R₃ y SR₅₅', y R₃' y SR₅₅' forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un alquilo de C₁-C₆, un haloalquilo de C₁-C₆, OR₈₁, SR₈₂ y NR₈₃R₈₄;

15

y R₅₀', R₅₁', R₅₂' y R₅₃' representan respectivamente R₅₀, R₅₁, R₅₂ y R₅₃ cuando no están enlazados con R₂ o R₃;

y

• R₅ a R₅₃, R₅₆ a R₆₃, R₆₆ a R₇₃ y R₈₁ a R₈₄ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo aril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heteroaril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heterociclo o un grupo heterociclo-(C₁-C₆)alquilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₈₅, un grupo SR₈₆ y un grupo NR₈₇R₈₈, en el que R₈₅ a R₈₈ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆;

20

25 y

• R₅₄, R₅₅, R₆₄ y R₆₅ representan cada uno, independientemente entre sí, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un grupo aril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heteroaril-(C₁-C₆)alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo cicloalquil-(C₁-C₆)alquilo, un grupo heterociclo o un grupo heterociclo-(C₁-C₆)alquilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₈₅, un grupo SR₈₆ y un grupo NR₈₇R₈₈, en el que R₈₅ a R₈₈ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C₁-C₆;

30

y

• A representa un anión monovalente o multivalente, orgánico o inorgánico.

En una realización, la invención se refiere al uso según se define en la reivindicación 6.

35 En una realización particular, A representa un anión de hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, DDQH, haluro o triflato, preferiblemente un anión de DDQH o hexafluorofosfato, en particular un anión de hexafluorofosfato.

Más en particular, como se ejemplifica en la sección experimental, debido a su(s) efecto(s) óptico(s) especial(es), dichos compuestos son útiles como pigmento brillante; incluso más específicamente como pigmento de efecto metálico y/o pigmento de brillo perlado.

40 La invención se refiere también a un dispositivo reflectante, fotónico, nanofotónico u optoelectrónico, que comprende por lo menos un compuesto según la invención.

En el contexto de la presente invención, un dispositivo reflectante puede ser, en particular, un espejo.

La gama de medios de aplicación para los pigmentos con efectos ópticos especiales (y en algunos casos para sus cromóforos constitutivos) según la invención incluye en particular pinturas, recubrimientos, tintas de impresión, formulaciones de productos cosméticos (p. ej., lacas de uñas), así como implementaciones en los campos recreativo y artístico (p. ej., esmalte).

45

Otra posible aplicación es el diseño de pigmentos para la concepción de nuevas tintas de seguridad que se utilizan, por ejemplo, en la fabricación de papel moneda, documentos de identidad oficiales, sellos postales, banderolas fiscales, etiquetas de seguridad o marcados de productos.

50

Otra posible aplicación es el diseño de pigmentos y/o materiales para la concepción de nuevos reflectores ópticos que entran, por ejemplo, en la fabricación de pequeños espejos para óptica/microscopía/interferometría, sensores, espejos muy pequeños para láseres (cavidad óptica) o espejos para dispositivos nómadas y de embarque.

- 5 Otra posible aplicación es el diseño de pigmentos, materiales y/o tintas para la concepción de VCSEL (láser de emisión superficial de cavidad vertical) o guías de ondas ópticas a incluir en circuitos y/o dispositivos fotónicos impresos y/o integrados, o nanoestructuras excitónicas.

- 10 En lo que respecta a los cromóforos moleculares, las posibles aplicaciones abarcan desde la obtención de bioimágenes, en particular para teñir estructuras fibrilares como las asociadas con una variedad de enfermedades neurodegenerativas, entre ellas la enfermedad del Alzheimer, hasta la concepción de nuevos dispositivos limitadores ópticos de alto rendimiento que se basan en propiedades ópticas no lineales mostradas por compuestos que son objeto de la invención.

En algunas realizaciones, los recubrimientos reflectantes parecidos a metales se pueden lograr fácilmente mediante un simple recubrimiento con hoja raspadora, recubrimiento por rotación o deposición al vacío de un compuesto puro disuelto o suspendido en un medio de deposición adecuado.

- 15 Los espectros de reflectancia se pueden registrar con equipos dedicados para evaluar cuantitativamente la eficacia de la película delgada para reflejar la luz en función de la longitud de onda y el ángulo de incidencia.

Por tanto, la invención también se refiere a un recubrimiento reflectante similar al metal, que contiene por lo menos un compuesto según la invención.

- 20 La gama de medios de aplicación para espejos según la invención incluye en particular superficies reflectantes para la industria fotónica, utilizadas, por ejemplo, en el interior de equipos para aplicaciones de telecomunicaciones tales como transceptores para centros de datos. La invención también se puede utilizar para espejos más grandes utilizados, por ejemplo, en la producción de electricidad solar.

Figuras

La figura 1 representa los espectros de absorción de los compuestos **1-PF₆⁻** y **2-PF₆⁻** en solución en acetonitrilo.

- 25 La figura 2 corresponde a una imagen de una solución de 10⁻⁵ mol·L⁻¹ del compuesto **1-PF₆⁻** en acetonitrilo, caracterizado por su intenso color azul profundo.

La figura 3 corresponde a una imagen de un espejo del compuesto **1-PF₆⁻** parecido al oro que se forma en la pared de un matraz de fondo redondo, resultante de la evaporación a presión reducida de una solución concentrada de acetonitrilo del compuesto cromóforo **1-PF₆⁻**.

- 30 La figura 4a representa una vista macroscópica del compuesto **1-PF₆⁻** en su forma microcristalizada, caracterizada por su aspecto metálico y láminas de oro.

Las figuras 4b y 4c muestran vistas microscópicas del compuesto **1-PF₆⁻** en forma de grandes monocristales, obtenidos con un microscopio Zeiss-Stemi 2000-C.

- 35 La figura 5 muestra una vista microscópica del compuesto iridiscente **2-PF₆⁻** en forma policristalina, obtenido con un microscopio Zeiss-Stemi 2000-C.

La figura 6 representa los espectros de absorción de los compuestos **27-PF₆⁻**, **28-PF₆⁻**, **29-PF₆⁻**, **30-PF₆⁻**, **32-PF₆⁻** en solución en acetonitrilo.

Las figuras 7a y 7b muestran vistas microscópicas del compuesto **27-DDQH⁻** en forma policristalina, obtenidas con un microscopio Zeiss-Stemi 2000-C.

- 40 Las figuras 8a y 8b muestran vistas microscópicas del compuesto **27-PF₆⁻** en forma policristalina, obtenidas con un microscopio Zeiss-Stemi 2000-C.

Las figuras 9a y 9b muestran vistas microscópicas del compuesto **28-PF₆⁻** en forma de grandes cristales individuales (columnares), obtenidas con un microscopio Zeiss-Stemi 2000-C.

- 45 Las figuras 10a y 10b muestran vistas microscópicas del compuesto **29-DDQH⁻** en su forma microcristalizada, caracterizada por su aspecto metálico y de láminas doradas, obtenidas con un microscopio Zeiss-Stemi 2000-C.

Las figuras 11a y 11b muestran vistas microscópicas del compuesto **29-PF₆⁻** en forma de grandes monocristales, obtenidas con un microscopio Zeiss-Stemi 2000-C.

Las figuras 12a y 12b muestran vistas microscópicas del compuesto **30-PF₆⁻** en forma policristalina, obtenidas con un microscopio Zeiss-Stemi 2000-C.

Las figuras 13a y 13b muestran vistas microscópicas del compuesto **32**-DDQH⁺ en su forma microcristalizada, caracterizada por su aspecto metálico y de láminas doradas, obtenidas con un microscopio Zeiss-Stemi 2000-C.

Las figuras 14a y 14b muestran vistas microscópicas del compuesto. **32**-PF₆⁻ en forma policristalina, obtenidas con un microscopio Zeiss-Stemi 2000-C.

- 5 Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitar su alcance de ninguna manera.

Ejemplos

Se han utilizado las abreviaturas siguientes:

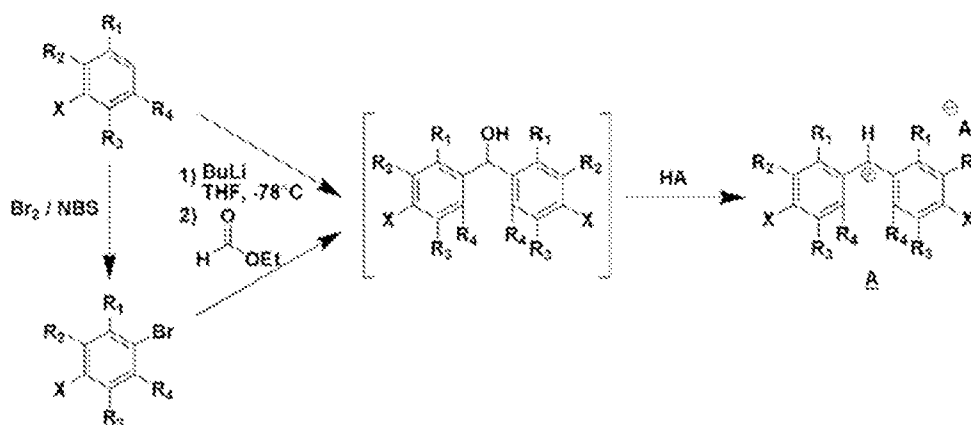
- | | | |
|----|--------|---|
| | Ac | : Acetilo (COCH ₃) |
| | Bn | : Bencilo (CH ₂ Ph) |
| 10 | Bu | : Butilo (CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) |
| | ca. | : <i>circa</i> |
| | DDQ | : 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona |
| | DMF | : Dimetilformamida |
| | EDG | : Grupo electrodonador |
| 15 | equiv. | : equivalente |
| | ESI | : Ionización por electropulverización |
| | Et | : Etilo (CH ₂ CH ₃) |
| | Me | : Metilo (CH ₃) |
| | MS | : Espectrometría de masas |
| 20 | NBS | : <i>N</i> -bromosuccinimida |
| | NIR | : Infrarrojo cercano |
| | RMN | : Resonancia magnética nuclear |
| | Ph | : Fenilo (C ₆ H ₅) |
| | THF | : Tetrahidrofurano |
| 25 | TMEDA | : Tetrametiletilendiamina |
| | TMSI | : Yoduro de trimetilsililo |
| | vis | : visible |
| | wt | : peso |

I - Síntesis de los compuestos según la invención o divulgación

- 30 I-1. Procedimientos generales

▪ Procedimiento general A:

Los compuestos de la fórmula A (difenilcarbenio con grupos electrodonadores en posición *meta* y sustituido en posición *orto*) se pueden preparar mediante el esquema de reacción 1 siguiente, en el que X es un EDG:



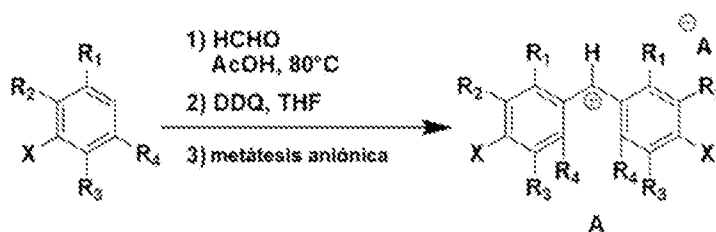
Esquema de reacción 1

Un precursor electrodonador disustituido en posición *meta* (ya sea disponible comercialmente o no) participa en una reacción de litación. Dependiendo de la naturaleza del material de partida, una etapa de bromación previa en posición *para* puede ser necesaria, que emplea Br_2 o NBS como especie reactiva [Zysman2009]. El intermedio litiado se neutraliza con formiato de etilo, lo que produce un intermedio de carbinol [Patentes], que a su vez se deshidrata fácilmente para producir el carbenio deseado cuando reacciona con especies ácidas (HA), cuya naturaleza determina la identidad del anión conjugado de carbenio (A^-). Este último puede modificarse posteriormente mediante metátesis aniónica.

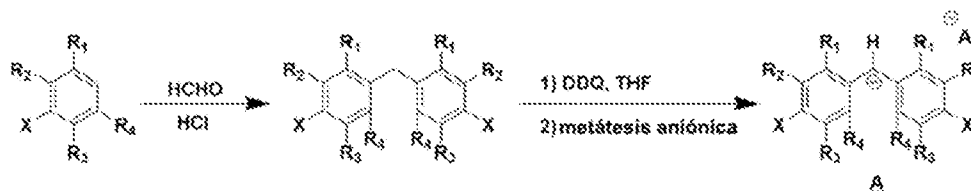
Procedimiento general Abis:

Los compuestos de la fórmula A (difenilcarbenio con grupos electrodonadores en posición *meta* y sustituido en posición *orto*) también se puede preparar mediante el esquema de reacción 2 siguiente como una reacción en un solo recipiente (Esquema 2 a)) o como una reacción de dos etapas (Esquema 2b)), en el que X es un EDG:

2a)



2b)

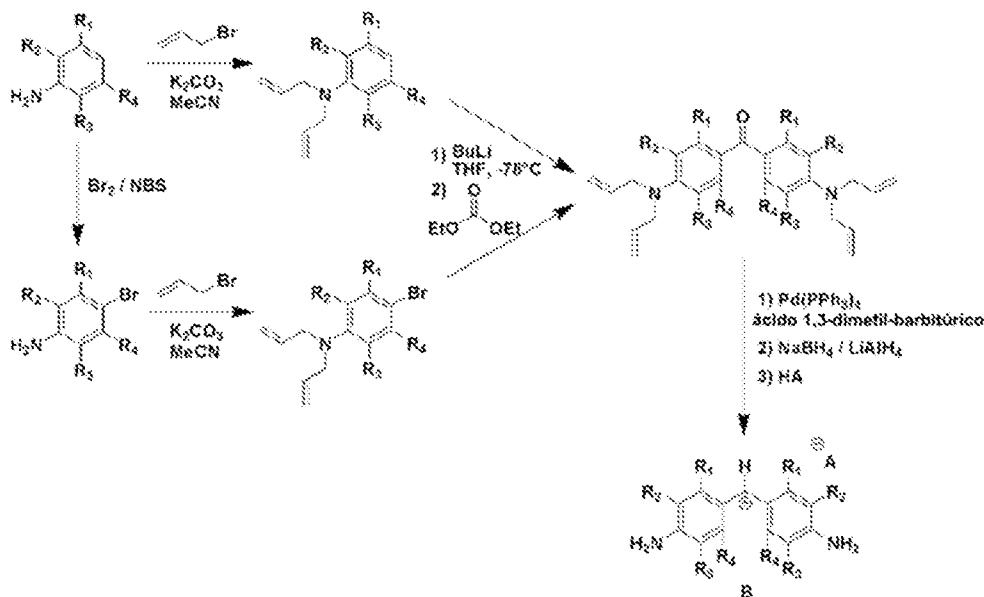


Esquema de reacción 2

Un precursor electrodonador disustituido en posición *meta* (ya sea disponible comercialmente o no) participa en una reacción de dimerización catalizada por formaldehído [Takahashi2002]. El metileno resultante, que a menudo cristaliza fácilmente, se oxida luego con DDQ (u otro oxidante adecuado, que en este caso es más particularmente un reactivo de abstracción de hidruro) para producir directamente el carbenio deseado. Opcionalmente, puede ser necesario una etapa final de metátesis para obtener el anión conjugado deseado (A^-).

• Procedimiento general B:

Los compuestos de la fórmula B (difencilcarbenio con diamino en posición *para* y sustituido en posición *orto*) se puede preparar mediante el esquema de reacción 3 siguiente:



5

Esquema de reacción 3

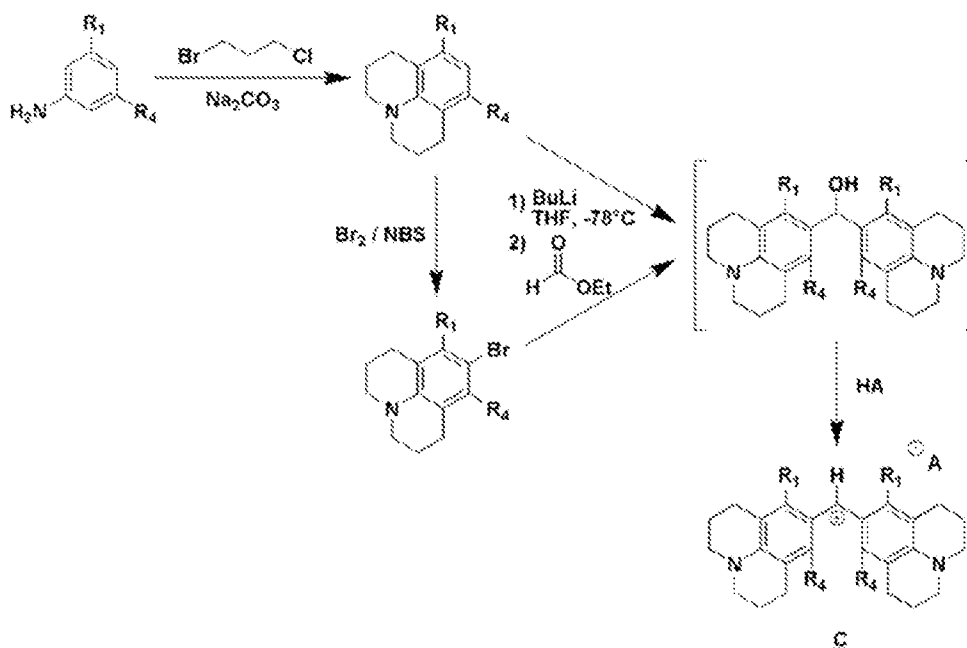
10

15

Un precursor de dialilamino disustituido en posición *meta* (sintetizado a partir de su correspondiente anilina original, disponible comercialmente o no, según un procedimiento clásico [Egawa2011]) participa en una reacción de litación. Dependiendo de la naturaleza del material de partida, puede ser necesaria una etapa de bromación en posición *para* antes de la alilación del nitrógeno, que emplea Br_2 o NBS como especie reactiva [Zysman2009]. El intermedio litiado se neutraliza con carbonato de dietilo, lo que produce un precursor de bis(dialilamino)benzofenona congestionado, cuyos grupos amina se pueden desproteger en presencia de paladio tetrakis y ácido 1,3-dimetilbarbitúrico [Egawa2011]. Luego se puede reducir la función cetona (mediante NaBH_4 o LiAlH_4) produciendo el intermedio de carbinol correspondiente que puede deshidratarse fácilmente para producir el carbenio deseado cuando reacciona con especies ácidas (HA), cuya naturaleza determina la identidad del anión conjugado de carbenio (A^-). Este último puede modificarse posteriormente mediante metátesis aniónica.

• Procedimiento general C:

Los compuestos de la fórmula C (difencilcarbenio de tipo julolidina con sustituyentes en posición *orto*) se pueden preparar mediante el esquema de reacción 4 siguiente:



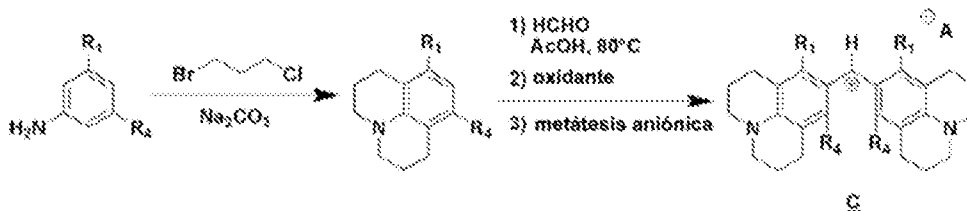
Esquema de reacción 4

Un precursor de tipo julolidina disustituido (sintetizado a partir de su correspondiente anilina original, disponible comercialmente o no, según un procedimiento clásico [Dance2008]) participa en una reacción de litación. Dependiendo de la naturaleza del material de partida, una etapa de bromación previa en posición para puede ser necesaria, que emplea Br_2 o NBS como especie reactiva [Zysman2009]. El intermedio litiado se neutraliza con formiato de etilo, lo que produce un intermedio de carbinol [Patentes], que a su vez se deshidrata fácilmente para producir el carbenio deseado cuando reacciona con especies ácidas (HA), cuya naturaleza determina la identidad del anión conjugado de carbenio (A^-). Este último puede modificarse posteriormente mediante metátesis aniónica.

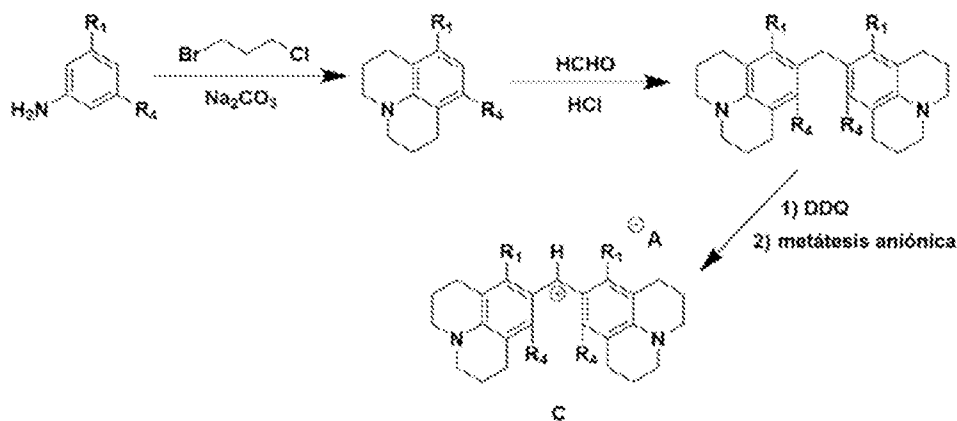
• Procedimiento general Cbis:

Los compuestos de la fórmula C (difencilcarbenio de tipo julolidina con sustituyentes en posición *orto*) también se pueden preparar mediante el esquema de reacción 5 siguiente como una reacción en un solo recipiente (Esquema 5 a)) o como una reacción de dos etapas (Esquema 5 b)):

5a)



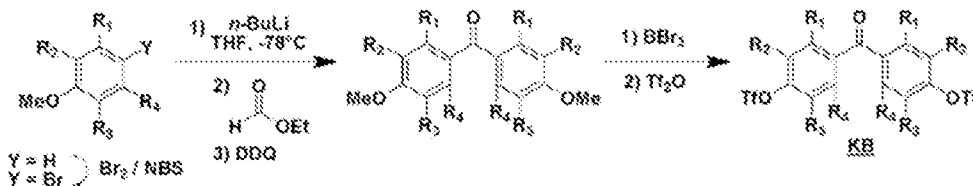
5b)



Un precursor de tipo julolidina disustituido (sintetizado a partir de su correspondiente anilina original, disponible comercialmente o no, según un procedimiento clásico [Dance2008] en una reacción de dimerización catalizada por formaldehído [Takahashi2002]. El metileno resultante, que a menudo cristaliza fácilmente, se oxida luego con DDQ (u otro oxidante adecuado, que en este caso es más particularmente un reactivo de abstracción de hidruro) para producir directamente el carbenio deseado. Opcionalmente, puede ser necesario una etapa final de metátesis para obtener el anión conjugado deseado (A⁻).

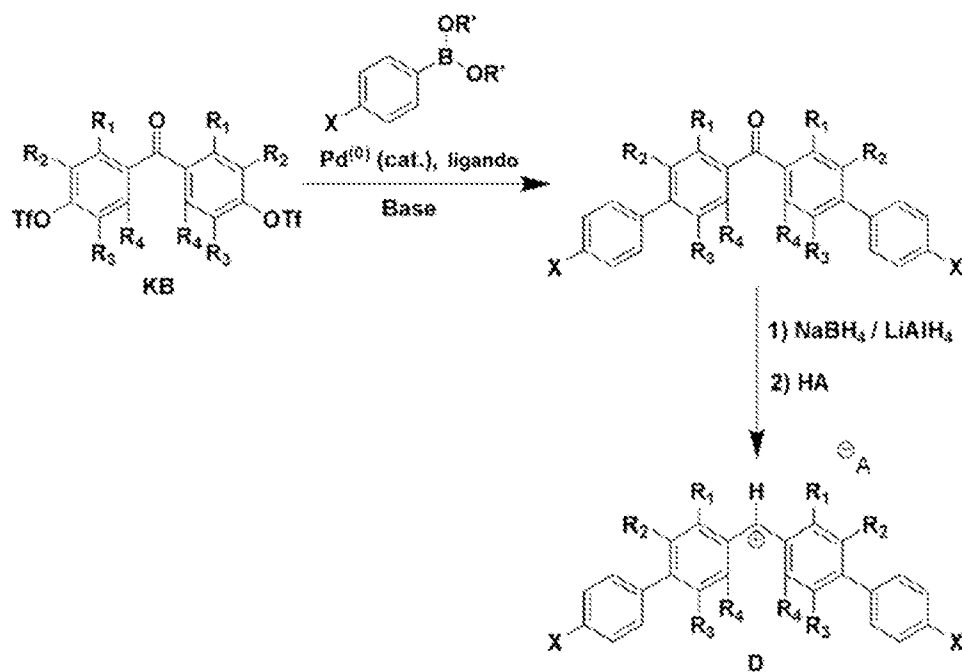
Procedimiento general D:

Los compuestos de la fórmula D se pueden obtener a partir del precursor clave de la benzofenona (KB) preparado mediante el esquema de reacción 6 siguiente:



A anisol disustituido en posición *meta* (ya sea disponible comercialmente o no) se broma en posición *para* según un procedimiento clásico que emplea Br₂ o NBS como especie reactiva [Zysman2009]. Luego, el bromoanisol resultante participa en una reacción de litación y el intermedio se neutraliza con formiato de etilo, lo que produce un intermedio de carbinol [Patentes] que posteriormente se oxida a la cetona correspondiente usando DDQ [Torricelli2013]. Los grupos metoxi de esta benzofenona se desmetilan usando BBr₃ y los restos de fenol resultantes se hacen reaccionar con anhídrido trifílico para obtener el derivado clave de la benzofenona deseado, KB.

Los compuestos de la fórmula D (difencilcarbenio con aril extendido y sustituido en posición *orto*) se pueden preparar mediante el esquema de reacción 7 siguiente, en el que X es un EDG:

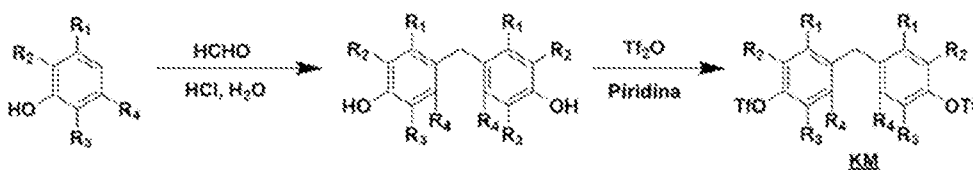


Esquema de reacción 7

La benzofenona clave KB descrita previamente puede participar en un doble acoplamiento cruzado de Suzuki al hacerla reaccionar con un éster/ácido borónico rico en electrones adecuado (disponible comercialmente o no) en presencia de una base y un catalizador de paladio. Luego la benzofenona extendida resultante se puede reducir (mediante NaBH_4 o LiAlH_4) produciendo el intermedio de carbinol correspondiente que puede deshidratarse fácilmente para producir el carbenio deseado cuando reacciona con especies ácidas (HA), cuya naturaleza determina la identidad del anión conjugado de carbenio (A^-). Este último puede modificarse posteriormente mediante metátesis aniónica.

• Procedimiento general Dbis:

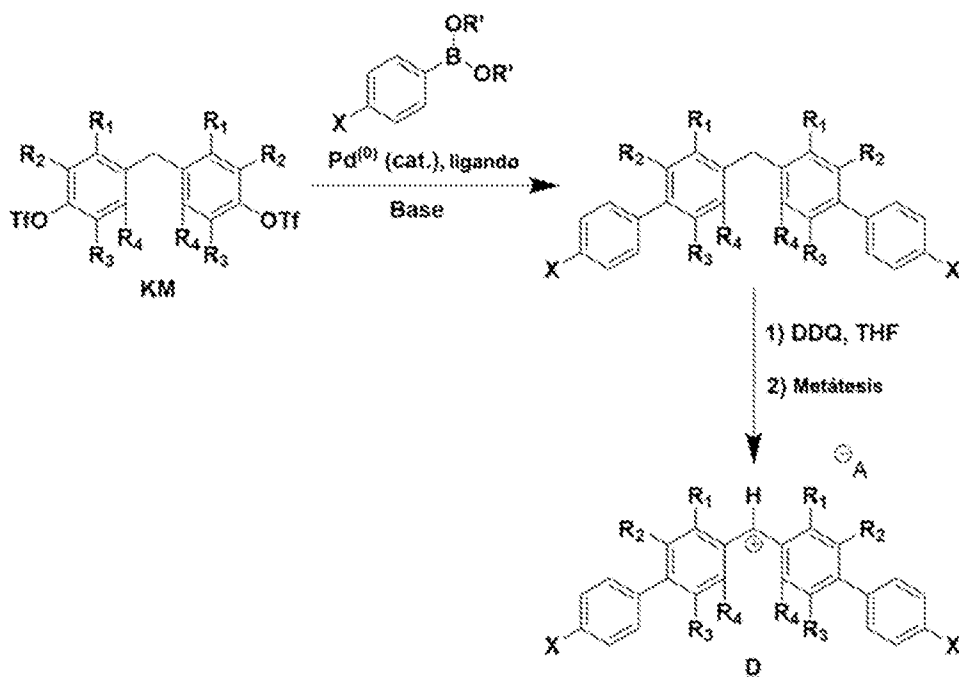
Los compuestos de la fórmula D también se pueden obtener a partir del precursor clave del metileno (KM) preparado mediante el esquema de reacción 6bis: siguiente:



Esquema de reacción 6bis

Un fenol disustituido en posición meta (ya sea disponible comercialmente o no) se dimeriza en su posición *para*, en presencia de formaldehído en condiciones ácidas (en particular HCl, H₂SO₄ or AcOH), para obtener un difenolmetano. Luego, ambos grupos hidroxi del compuesto resultante se triflatan con anhídrido triflico en presencia de piridina para obtener el derivado del metileno clave deseado, KM.

- 5 Los compuestos de la fórmula D (difencilcarbenio con aril extendido y sustituido en posición *orto*) se pueden preparar a partir de KM mediante el esquema de reacción 7bis siguiente, en el que X es un EDG:



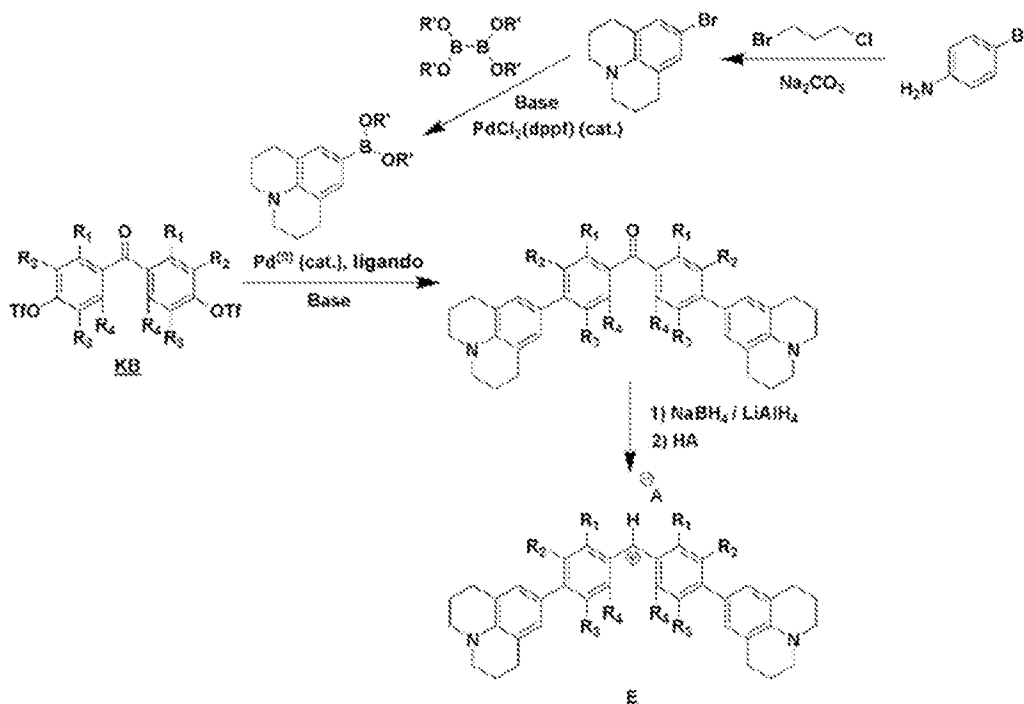
Esquema de reacción 7bis

- 10 El metileno clave KM descrito previamente puede participar en un doble acoplamiento cruzado de Suzuki al hacerlo reaccionar con un éster/ácido borónico rico en electrones adecuado (disponible comercialmente o no) en presencia de una base y un catalizador de paladio. El metileno extendido resultante luego se puede oxidar con DDQ (u otro oxidante adecuado, que en este caso es más particularmente un reactivo de abstracción de hidruro) para producir directamente el carbenio deseado. Opcionalmente, puede ser necesario una etapa final de metátesis para obtener el anión conjugado deseado (A⁻).

- 15 • Procedimiento general E:

Los compuestos de la fórmula E se pueden obtener a partir del precursor clave de la benzofenona (KB) preparado mediante el esquema de reacción 6 previamente detallado:

Los compuestos de la fórmula E (difencilcarbenio con julolidina extendida y sustituido en posición *orto*) se pueden preparar mediante el esquema de reacción 8 siguiente, en el que X es un EDG:



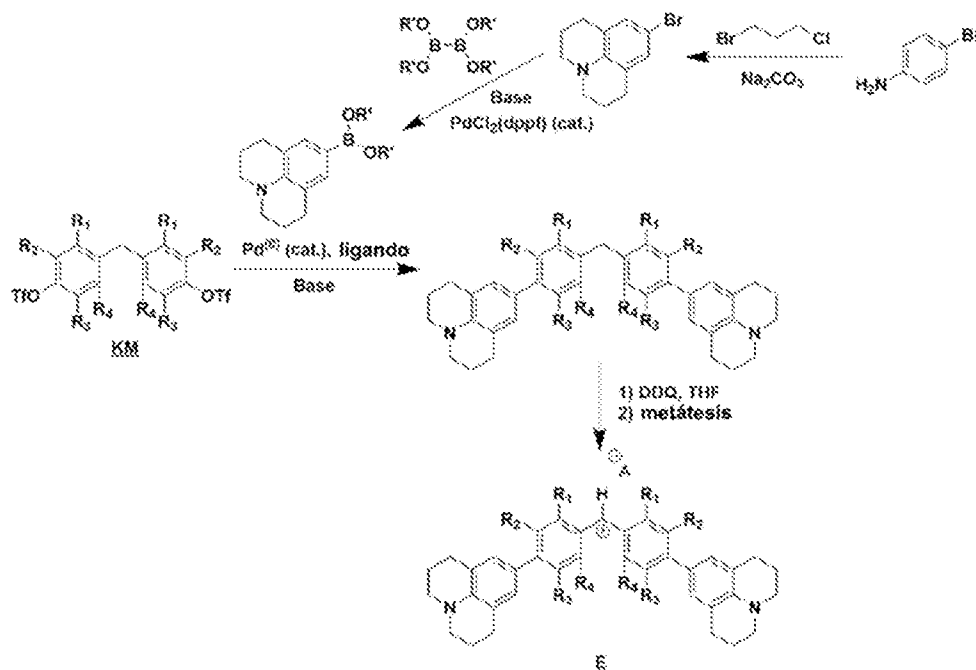
Esquema de reacción 8

- 5 El precursor clave de la benzofenona, KB, puede participar en un doble acoplamiento cruzado de Suzuki al hacerlo reaccionar con un resto de julolidina que tiene un grupo éster/ácido borónico en presencia de una base y un catalizador de paladio. La julolidina reactiva se obtiene previamente a partir de una reacción de boración clásica de Miyaura sobre la bromojulolidina, a su vez sintetizada según un método descrito en la literatura [Dance2008]. Luego la benzofenona extendida resultante se puede reducir (mediante NaBH₄ o LiAlH₄) produciendo el intermedio de carbinol correspondiente que puede deshidratarse fácilmente para producir el carbenio deseado cuando reacciona con especies ácidas (HA), cuya naturaleza determina la identidad del anión conjugado de carbenio (A⁻). Este último puede modificarse posteriormente mediante metátesis aniónica.

• Procedimiento general Ebis:

- 15 Los compuestos de la fórmula E se pueden obtener a partir del precursor clave del metileno (KM) preparado mediante el esquema de reacción 6bis previamente detallado:

Los compuestos de la fórmula E (difencilcarbenio con julolidina extendida y sustituido en posición *orto*) se pueden preparar mediante el esquema de reacción 8bis siguiente, en el que X es un EDG:



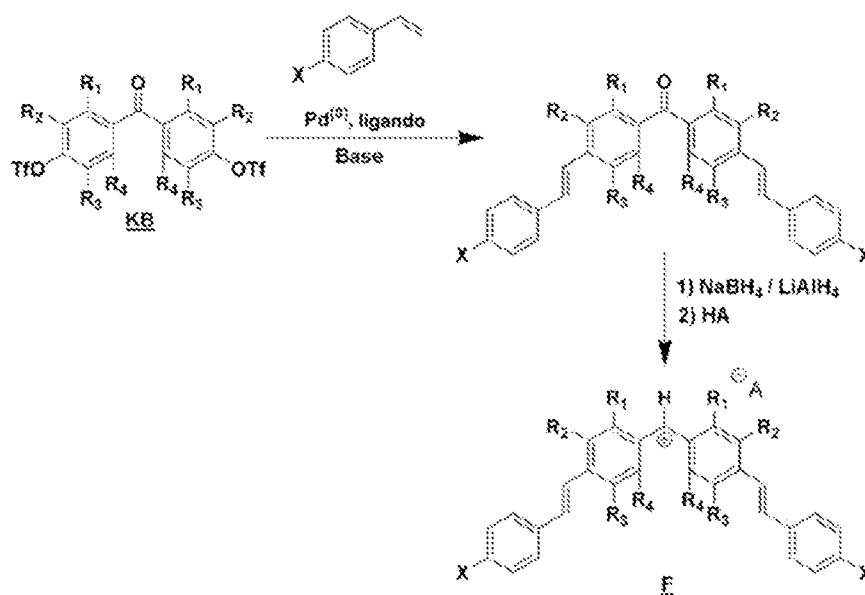
Esquema de reacción 8bis

El precursor clave del metileno, KM, puede participar en un doble acoplamiento cruzado de Suzuki al hacerlo reaccionar con un resto de julolidina que tiene un grupo éster/ácido borónico en presencia de una base y un catalizador de paladio. El metileno extendido resultante luego se puede oxidar con DDQ (u otro oxidante adecuado, que en este caso es más particularmente un reactivo de abstracción de hidruro) para producir directamente el carbenio deseado. Opcionalmente, puede ser necesario una etapa final de metátesis para obtener el anión conjugado deseado (A⁻).

• Procedimiento general F:

Los compuestos de la fórmula F se pueden obtener a partir del precursor clave de la benzofenona (KB) preparado mediante el esquema de reacción 6 previamente detallado:

Los compuestos de la fórmula F (difencilcarbenio con estirilo extendido con sustituyentes en posición *orto* y X sustituido en posición *para*) se pueden preparar mediante el esquema de reacción 9 siguiente, en el que X es un EDG:



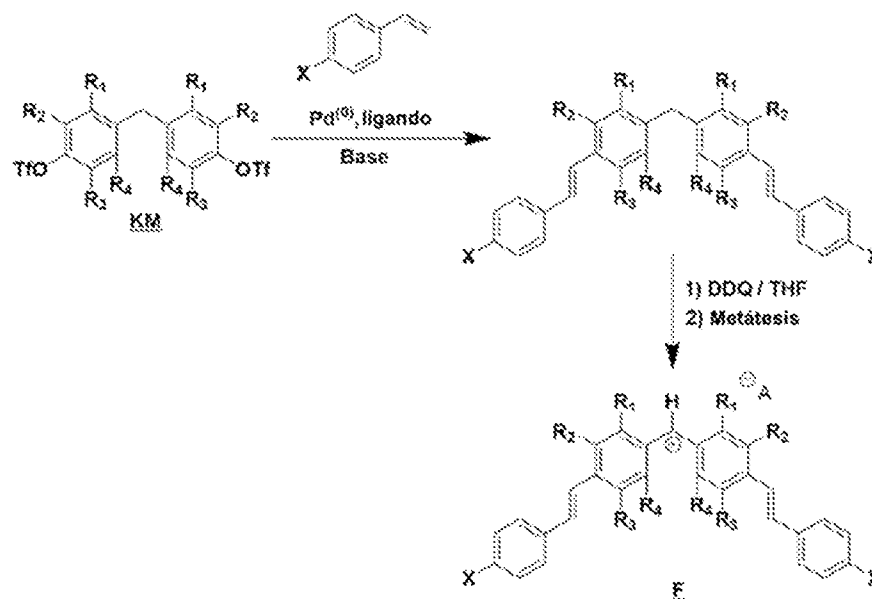
Esquema de reacción 9

La benzofenona clave KB puede participar en un doble acoplamiento de Heck al hacerla reaccionar con un precursor de estirilo sustituido con EOG en posición *para* (disponible comercialmente o no) en presencia de una base y un catalizador de paladio. Luego la benzofenona extendida resultante se puede reducir (mediante NaBH_4 o LiAlH_4) produciendo el intermedio de carbinol correspondiente que puede deshidratarse fácilmente para producir el carbenio deseado cuando reacciona con especies ácidas (HA), cuya naturaleza determina la identidad del anión conjugado de carbenio (A^-). Este último puede modificarse posteriormente mediante metátesis aniónica.

• Procedimiento general Fbis:

Los compuestos de la fórmula F se pueden obtener a partir del precursor clave del metileno (KM) preparado mediante el esquema de reacción 6bis previamente detallado:

- 10 Los compuestos de la fórmula F (difencilcarbenio con estirilo extendido, sustituyentes en posición *orto* y X sustituido en posición *para*) se pueden preparar mediante el esquema de reacción 9bis siguiente, en el que X es un EDG:



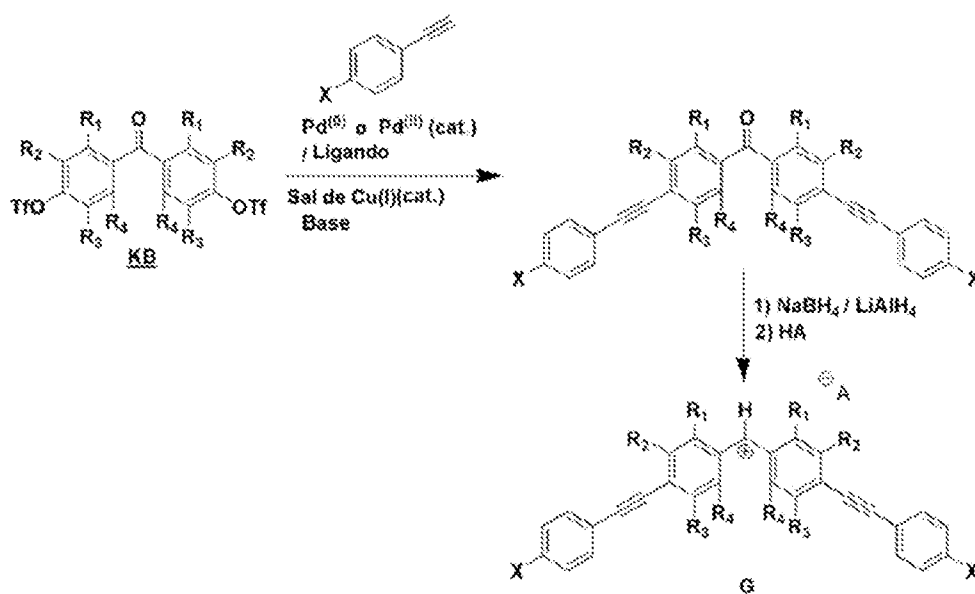
Esquema de reacción 9bis

El metileno clave KM puede participar en un doble acoplamiento de Heck al hacerlo reaccionar con un precursor de estirilo sustituido con EDG en posición *para* (disponible comercialmente o no) en presencia de una base y un catalizador de paladio. El metileno extendido resultante luego se puede oxidar con DDQ (u otro oxidante adecuado, que en este caso es más particularmente un reactivo de abstracción de hidruro) para producir directamente el carbenio deseado. Opcionalmente, puede ser necesario una etapa final de metátesis para obtener el anión conjugado deseado (A^-).

• Procedimiento general G:

Los compuestos de la fórmula G se pueden obtener a partir del precursor clave de la benzofenona (KB) preparado mediante el esquema de reacción 6 previamente detallado:

Compuestos de la fórmula G (difencilcarbenio con etinilo extendido, sustituyentes en posición *orto* y X sustituido en posición *para*) se pueden preparar mediante el esquema de reacción 10 siguiente, en el que X es un EDG:



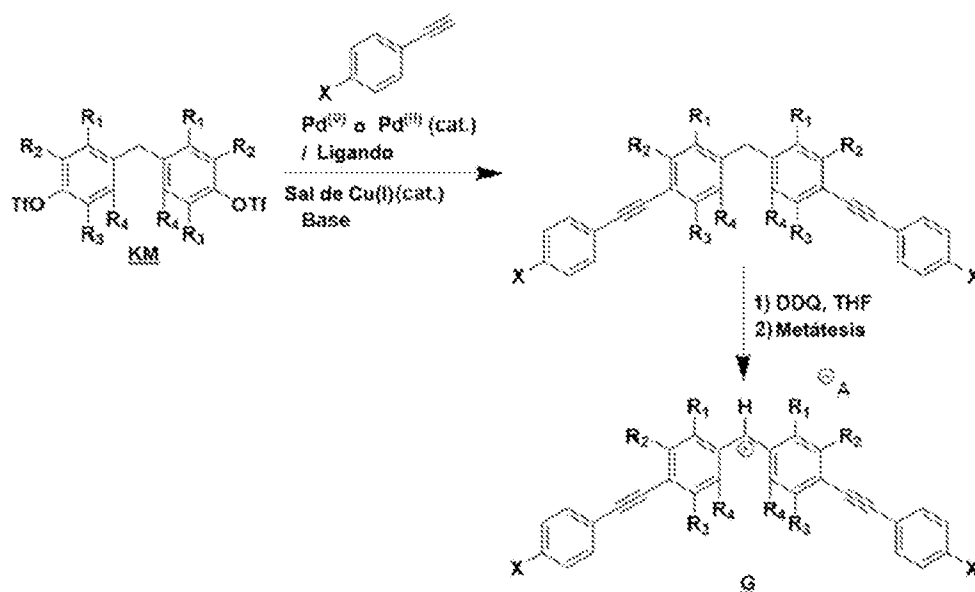
Esquema de reacción 10

La benzofenona clave KB puede participar en un doble acoplamiento de Heck al hacerla reaccionar con un precursor de de aril etinilo sustituido con EDG en posición *para* rico en electrones (disponible comercialmente o no) en presencia de una base, sal de Cu(I) y un catalizador de paladio. Luego la benzofenona extendida resultante se puede reducir (mediante $NaBH_4$ o $LiAlH_4$) produciendo el intermedio de carbinol correspondiente que puede deshidratarse fácilmente para producir el carbenio deseado cuando reacciona con especies ácidas (HA), cuya naturaleza determina la identidad del anión conjugado de carbenio (A^-). Este último puede modificarse posteriormente mediante metátesis aniónica.

• Procedimiento general Gbis:

- 10 Los compuestos de la fórmula G también se pueden obtener a partir del precursor clave del metileno (KM) preparado mediante el esquema de reacción 6bis previamente detallado:

Compuestos de la fórmula G (difencilcarbenio con etinilo extendido, sustituyentes en posición *orto* y X sustituido en posición *para*) se pueden preparar mediante el esquema de reacción 10bis siguiente, en el que X es un EDG:

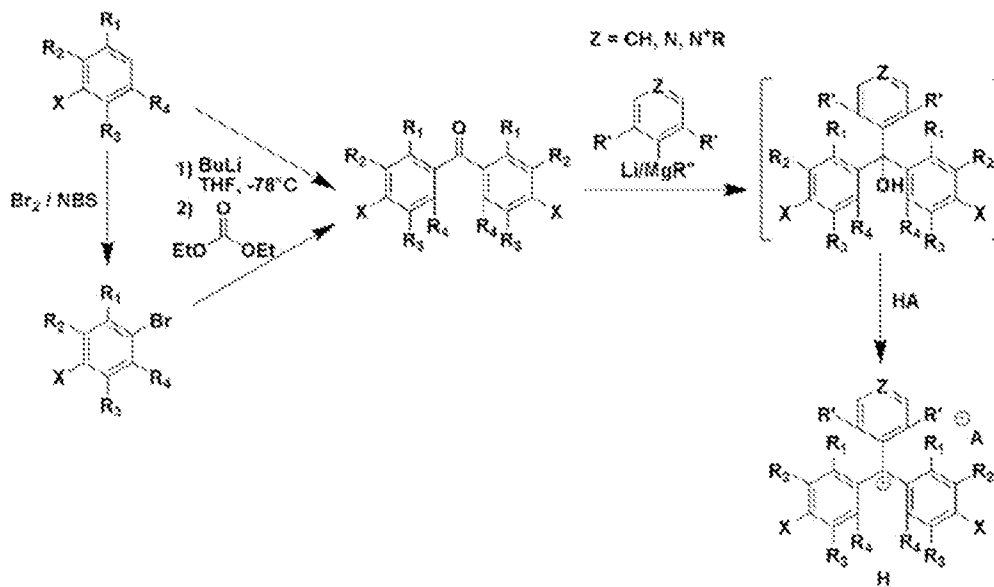


Esquema de reacción 10bis

5 El metileno clave KM puede participar en un doble acoplamiento de Heck al hacerlo reaccionar con un precursor de de aril etinilo sustituido con EDG en posición para rico en electrones (disponible comercialmente o no) en presencia de una base, sal de Cu(I) y un catalizador de paladio. El metileno extendido resultante luego se puede oxidar con DDQ (u otro oxidante adecuado, que en este caso es más particularmente un reactivo de abstracción de hidruro) para producir directamente el carbenio deseado. Opcionalmente, puede ser necesario una etapa final de metátesis para obtener el anión conjugado deseado (A^-).

• Procedimiento general H:

Los compuestos divulgados de la fórmula H (difencilcarbenio con *ipso*-aril impedido estéricamente y sustituido en posición *orto*) se pueden preparar mediante el esquema de reacción 11 siguiente, en el que X es un EDG:

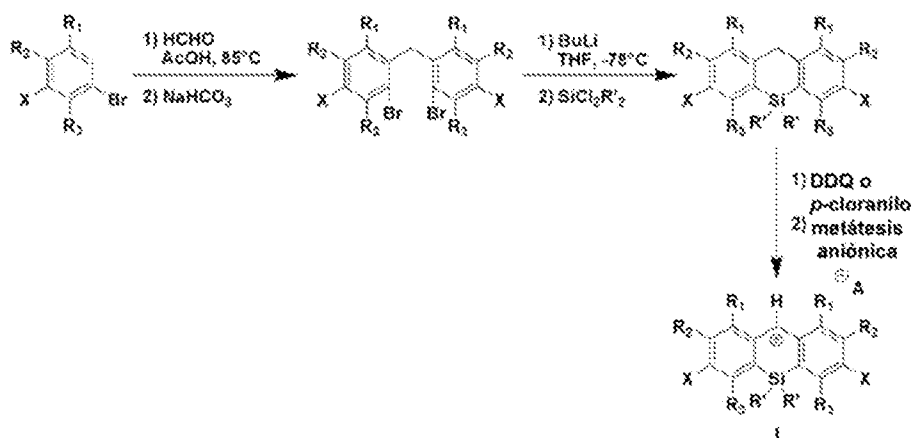


Esquema de reacción 11

15 Un precursor electrodonador disustituido en posición *meta* (ya sea disponible comercialmente o no) participa en una reacción de litación. Dependiendo de la naturaleza del material de partida, una etapa de bromación previa en posición *para* puede ser necesaria, que emplea Br_2 o NBS como especie reactiva [Zysman2009]. El intermedio litiado se neutraliza con carbonato de dietilo y produce una benzofenona que se activa aún más en presencia de un reactivo de organolitio impedido estéricamente/ de Grignard [Wu2008]. El alcohol terciario intermedio así obtenido se deshidrata fácilmente para producir el carbenio deseado cuando reacciona con especies ácidas (HA), cuya naturaleza determina la identidad del anión conjugado de carbenio (A^-). Este último puede modificarse posteriormente mediante metátesis aniónica.

20 • Procedimiento general I:

Los compuestos divulgados de la fórmula I (difencilcarbenio con puente de SiR_2 y sustituido en posición *orto*) se pueden preparar mediante el esquema de reacción 12 siguiente:

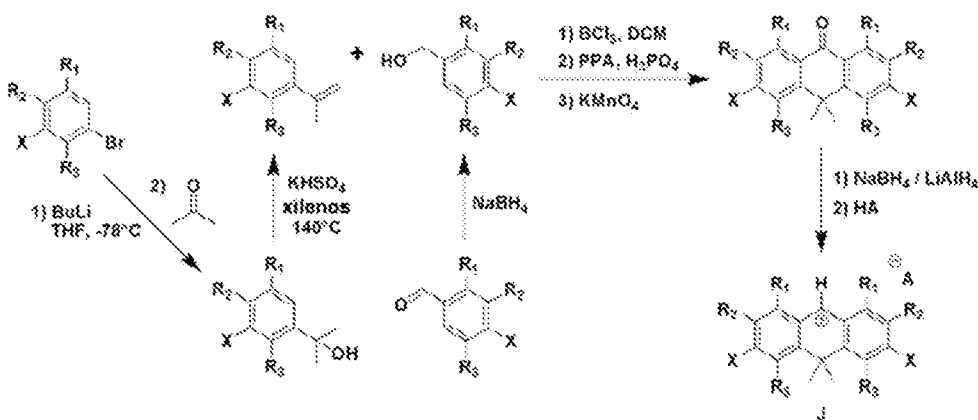


Esquema de reacción 12

El precursor electrodonador con sustituyentes en posición *meta* y bromado en posición *meta* (ya sea disponible comercialmente o no) participa en una reacción de dimerización catalizada por formaldehído para obtener el correspondiente dibromodiarilmetano [Koide2011]. Luego, los átomos de bromo se intercambian en presencia de BuLi para producir el intermedio de dilitio correspondiente que se neutraliza mediante la adición de un reactivo de dicloruro de silicio disustituído [Koide2011]. El diarilmetano con puente resultante se oxida luego con DDQ o cloranilo en posición *para* (u otro oxidante adecuado, que en este caso es más particularmente un reactivo de abstracción de hidruro) para producir directamente el carbenio deseado. Se requiere una etapa final de metátesis para obtener el anión conjugado (A⁻).

• Procedimiento general J:

Los compuestos de la fórmula J (difenilcarbenio con puente de CMe₂ y sustituido en posición *orto*) se pueden preparar mediante el esquema de reacción 13 siguiente:

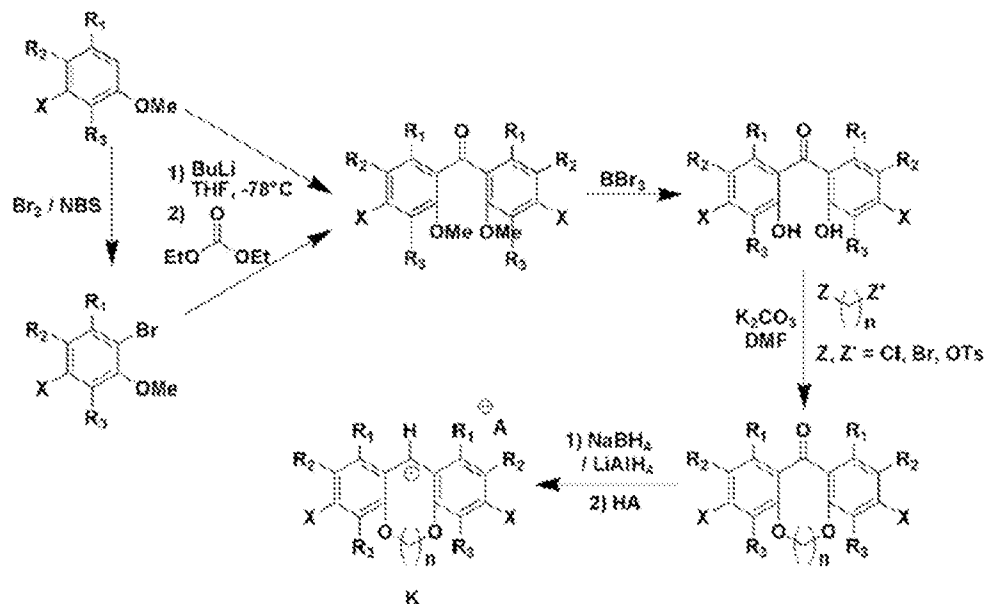


Esquema de reacción 13

Un precursor electrodonador con sustituyentes en posición *meta* y bromado en posición *meta* (ya sea disponible comercialmente o no) participa en una reacción de intercambio halógeno-metal para producir el intermedio litiado correspondiente que se neutraliza mediante la adición de acetona seca. El alcohol terciario resultante luego se deshidrata al calentarlo en presencia de KHSO₄ para obtener un exociclopropano de metileno. Esta última molécula participa con una homóloga estrechamente relacionada (pero que lleva un resto de alcohol bencílico) en una secuencia de reacciones que permiten el acoplamiento y la unión de estas dos partes [Pastierik:2014] y la oxidación final con el oxidante adecuado (p. ej., KMnO₄) para producir benzofenona con puente de CMe₂ totalmente simétrica. Esta cetona se puede reducir (mediante NaBH₄ o LiAlH₄) produciendo el intermedio de carbinol correspondiente que puede deshidratarse fácilmente para producir el carbenio deseado cuando reacciona con especies ácidas (HA), cuya naturaleza determina la identidad del anión conjugado de carbenio (A⁻). Este último puede modificarse posteriormente mediante metátesis aniónica.

• Procedimiento general K:

Los compuestos divulgados de la fórmula K (difencilcarbenio con tres átomos o más con puente y sustituido en posición *orto*) se pueden preparar mediante el esquema de reacción 14 siguiente:



5

Esquema de reacción 14

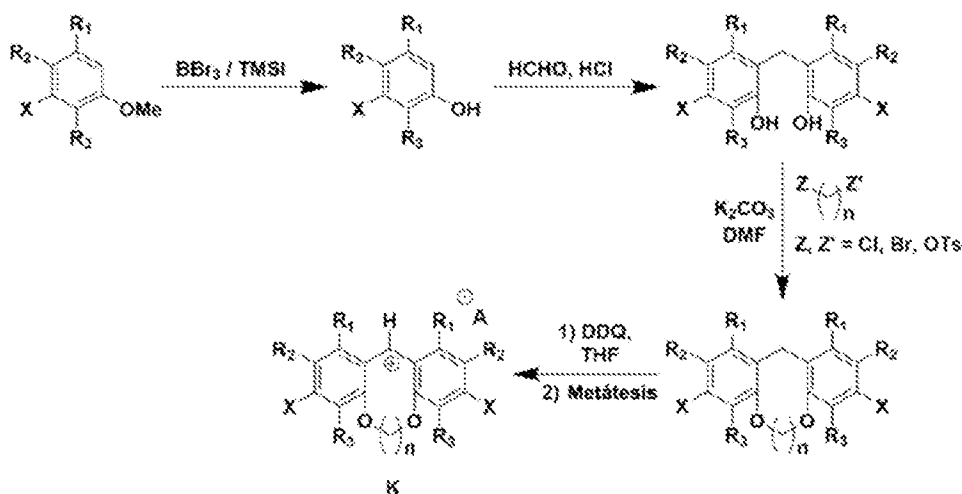
10

15

Un precursor electrodonador sustituido en posición *meta* y metoxilado en posición *meta* (ya sea disponible comercialmente o no) participa en una reacción de litación. Dependiendo de la naturaleza del material de partida, una etapa de bromación previa en posición para puede ser necesaria, que emplea Br_2 o NBS como especie reactiva [Zysman2009]. El intermedio litiado se neutraliza con carbonato de dietilo produciendo una benzofenona dimetoxi, cuyos grupos metoxi se desmetilan posteriormente usando BBr_3 . Los restos de fenol resultantes luego se unen entre sí a través de una cadena alifática de longitud controlada por la naturaleza del reactivo empleado (p. ej.: CH_2BrCl para $n = 1$, $\text{TsO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OTs}$ para $n = 2$) [Sorrell 1997]. Luego la benzofenona con puente extendida resultante se puede reducir (mediante NaBH_4 o LiAlH_4) produciendo el intermedio de carbinol correspondiente que puede deshidratarse fácilmente para producir el carbenio deseado cuando reacciona con especies ácidas (HA), cuya naturaleza determina la identidad del anión conjugado de carbenio (A^-). Este último puede modificarse posteriormente mediante metátesis aniónica.

• Procedimiento general Kbis:

Los compuestos divulgados de la fórmula K (difencilcarbenio con tres átomos o más con puente y sustituido en posición *orto*) se pueden preparar de forma alternativa mediante el esquema de reacción 14bis siguiente:

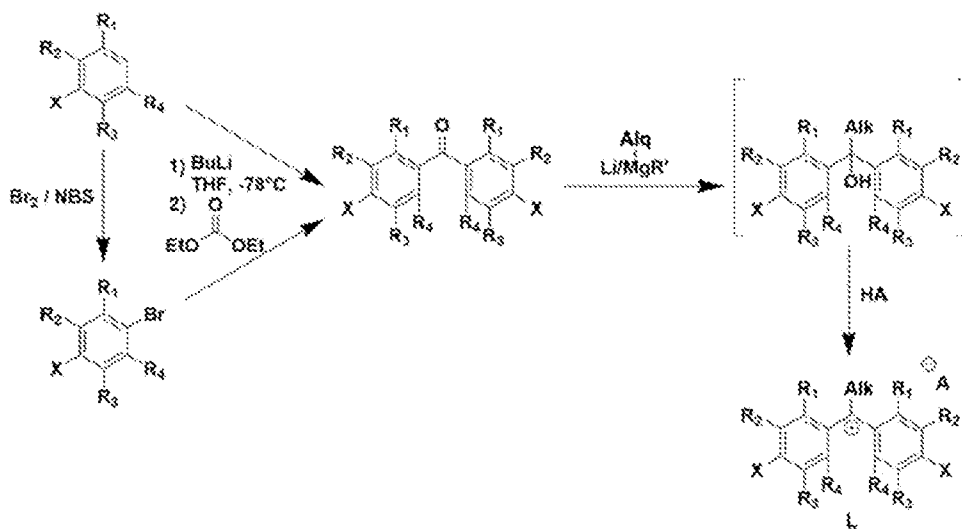


Esquema de reacción 14bis

Un precursor electrodonador sustituido en posición *meta* y metoxilado en posición *meta* (ya sea comercialmente disponible o no) se realiza en presencia de un agente desmetilante (p. ej., BBr_3 o TMSI) para obtener el fenol correspondiente. El compuesto resultante luego se dimerizó en su posición *para*, en presencia de formaldehído en condiciones ácidas (en particular HCl , H_2SO_4 o AcOH), para obtener un difenolmetano. Luego, los grupos hidroxilo se puentean entre sí a través de una cadena alifática de longitud controlada por la naturaleza del reactivo empleado (p. ej.: CH_2BrCl para $n = 1$, $\text{TsO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OTs}$ para $n = 2$) [Sorrell1997]. El metileno extendido con puente resultante luego se puede oxidar con DDQ (u otro oxidante adecuado, que en este caso es más particularmente un reactivo de abstracción de hidruro) para producir directamente el carbenio deseado. Opcionalmente, puede ser necesario una etapa final de metátesis para obtener el anión conjugado deseado (A^-).

• Procedimiento general L:

Los compuestos de la fórmula L (difencilcarbenio con *ipso*-alquil impedido estéricamente y sustituido en posición *orto*) se pueden preparar mediante el esquema de reacción 15 siguiente, en el que X es un EDG:



Esquema de reacción 15

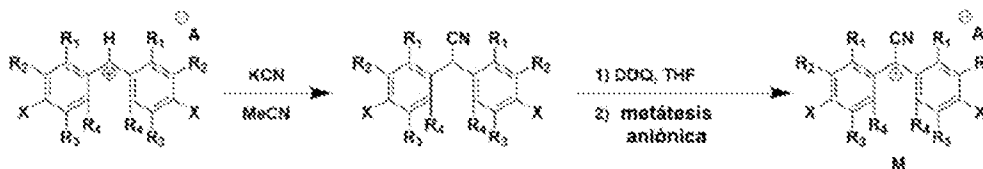
Un precursor electrodonador disustituido en posición *meta* (ya sea disponible comercialmente o no) participa en una reacción de litiación. Dependiendo de la naturaleza del material de partida, una etapa de bromación previa en posición *para* puede ser necesaria, que emplea Br_2 o NBS como especie reactiva [Zysman2009]. El intermediario litiado se neutraliza con carbonato de dietilo, produciendo una benzofenona que se activa aún más en presencia de un organometálico alquílico (ya sea lineal, ramificado o cíclico). El alcohol terciario intermedio así obtenido se deshidrata fácilmente para producir el carbenio deseado cuando reacciona con especies ácidas (HA), cuya naturaleza determina

la identidad del anión conjugado de carbenio (A^-). Este último puede modificarse posteriormente mediante metátesis aniónica.

Este procedimiento se puede aplicar a grupos alquilo acíclicos o cíclicos, sustituidos o no sustituidos. Por lo tanto, el sustituyente "Alq" en el esquema de reacción 15 anterior abarca los grupos alquilo de C_1-C_6 , haloalquilo de C_1-C_6 , aril- (C_1-C_6) alquilo, heteroaril- (C_1-C_6) alquilo, cicloalquilo, cicloalquil- (C_1-C_6) alquilo, heterociclo y heterociclo- (C_1-C_6) alquilo.

▪ Procedimiento general M:

Los compuestos de la fórmula M (difencilcarbenio con *ipso*-ciano impedido estéricamente y sustituido en posición *orto*) se pueden preparar mediante el esquema de reacción 16 siguiente, en el que X es un EDG:



Esquema de reacción 16

Un compuesto de metilo disustituido en posición *para* con grupos electrodonadores X participa en una reacción de cianación, que emplea KCN u otra sal de cianuro. El compuesto de ciano neutro resultante luego se puede oxidar con DDQ (u otro oxidante adecuado, que en este caso es más particularmente un reactivo de abstracción de hidruro) para producir directamente el carbenio deseado. Opcionalmente, puede ser necesario una etapa final de metátesis para obtener el anión conjugado deseado (A^-).

Referencias mencionadas en los procedimientos generales descritos anteriormente:

[Zysman2009]: Zysman-Colman, E., Arias, K., Siegel, J. S. *Can. J. Chem.*, 2009, 87, 440-447.

[Patentes]: CA 2311064; US 6670512

[Torricelli2013]: Torricelli, F., Bosson, J., Besnard, C., Chekini, M., Bürgi, T., Lacour, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 1796-1800.

[Egawa2011]: Egawa, T., Koide, Y., Hanaoka, K., Komatsu, T., Terai, T., Nagano, T. *Chem. Commun.*, 2011, 47, 4162-4164.

[Takahashi2002]: Takahashi, H., Kashiwa, N., Hashimoto, Y., Nagasawa, K. *Tetrahedron Lett.* 2002, 43, 2935-2938.

[Dance2008]: Dance, Z. E. X., Ahrens, M. J., Vega, A. M., Ricks, A. B., McCamant, D. W., Ratner, M.A., Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 830-832.

[Wu2008]: Wu, L., Burgess, K. *J. Org. Chem.* 2008, 73, 8711-8718.

[Koide2011]: Koide, Y., Urano, Y., Hanaoka, K., Terai, T., Nagano, T. *ACS Chem. Biol.* 2011, 6, 600-608.

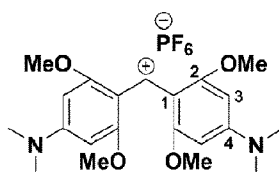
[Sorrell1997]: Sorrell, T. N., Yuan, H. *J. Org. Chem.* 1997, 62, 1899-1902.

[Pastierik2014]: Pastierik, T., Sebej, P., Medalova, J., Stacko, P., Klan, P. *J. Org. Chem.* 2014, 79, 3374-3382.

I-2. Ejemplos de síntesis de compuestos según la invención.

I-2.i. Síntesis de los compuestos **1**, **2** y **3** según el procedimiento general A

▪ Compuesto **1**-PF₆⁻:



Hexafluorofosfato de bis(4-(dimetilamino)-2,6-dimetoxifenil)metilio

A una solución de 3,5-dimetoxi-*N,N*-dimetilanilina (4,19 g, 23,15 mmol) en THF seco (40 mL) se le añadió TMEDA (0,37 mL, 2,47 mmol, 0,1 equiv.). Luego se enfrió la solución a -78 °C, antes de la adición gota a gota de una solución 2,3 M de *n*-BuLi en hexano (10,1 mL, 23,12 mmol, 1 equiv.). La suspensión se agitó durante unos minutos a -78 °C, después se dejó calentar hasta temperatura ambiente y se agitó durante otras 4 horas. Luego se enfrió la mezcla de reacción a -78 °C y se diluyó con THF (60 mL) antes de la adición gota a gota de formiato de etilo (1,0 mL, 11,63 mmol, 0,48 equiv.). La mezcla se agitó a temperatura ambiente en una atmósfera de argón durante la noche, luego se neutralizó con agua y se extrajo con CH₂Cl₂. Las capas orgánicas se reunieron, se filtraron sobre papel de filtro y se concentraron al vacío sin secar previamente con MgSO₄. El petróleo crudo así obtenido se disolvió en una cantidad mínima de EtOH, antes de la adición gota a gota de una solución ácida constituida por una solución acuosa de HPF₆ (60 % en peso; 4,69 mL, 1,2 equiv.) diluida con EtOH (8 mL). A la solución azul oscuro se le añadió una gran cantidad de mezcla de Et₂O (ca. 800 mL) mientras se agitaba enérgicamente. El sobrenadante se separó del precipitado, el cual se disolvió en un mínimo de MeCN (ca. 100 mL). A esta solución se le añadió una gran cantidad de Et₂O mezcla (ca. 800 mL) mientras se agitaba enérgicamente. El precipitado azul oscuro se separó por filtración y se purificó adicionalmente mediante precipitación sucesiva con Et₂O a partir de soluciones de CH₂Cl₂ para obtener el producto puro. Este compuesto finalmente se cristalizó mediante la difusión lenta de vapor de Et₂O en una solución de MeCN del cromóforo (Figura 2), lo que produjo cristales columnares grandes y brillantes con un brillo metálico parecido al oro (Figuras 4a, 4b y 4c) (2,14 g, 35,7 % frente al derivado de anilina inicial).

¹H RMN (400 MHz, CD₃CN): δ 3,25 (s, 12H, N(CH₃)₂); 3,84 (s, 12H, OCH₃); 5,90 (s, 4H, H₃); 8,35 (s, 1H, H_(C+)).

¹³C RMN (100 MHz, CD₃CN): δ 41,5 (N(CH₃)₂); 57,0 (OCH₃); 89,6 (C₃); 112,1 (C₁); 143,4 (CH⁺); 160,4 (C₄); 165,1 (C₂).

M = 518,4301 g.mol⁻¹.

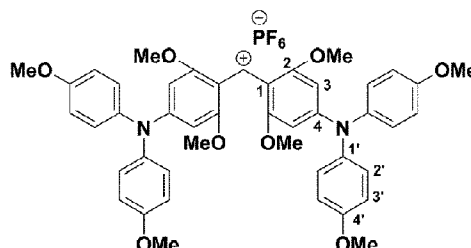
ESI-MS: *m/z*: calculado para C₂₁H₂₉N₂O₄: 373,2 [M-PF₆]⁺; encontrado 373,2 [M-PF₆]⁺,

ESI-HRMS: *m/z*: calculado para C₂₁H₂₉N₂O₄: 373,2127 [M-PF₆]⁺; encontrado 373,2139 [M-PF₆]⁺,

UV-vis-NIR (CH₃CN) λ_{máx}/nm (ε/L mol⁻¹ cm⁻¹): 583 (88 000) (como se puede observar en la figura 1).

Datos de cristal: para C_{21,33}H_{29,25}F₆N_{2,17}O₄P, monoclinico, P2₁, a = 15,2786(7), b = 40,2601(16), c = 24,1341(10) Å, α = 90,000, β = 102,7317(13), γ = 90,000; V = 14480,3, Z = 24.

• Compuesto **2**-PF₆⁻:



Hexafluorofosfato de bis(4-(dimetilamino)-2,6-dimetoxifenil)metilico

A una solución de 3,5-dimetoxi-*N,N*-bis(4-metoxifenil)anilina (4,28 g, 11,7 mmol) en THF seco (20 mL) se añadió TMEDA (0,18 mL, 1,17 mmol, 0,1 equiv.). Luego se enfrió la solución a -78 °C, antes de la adición gota a gota de una solución 2,5 M de *n*-BuLi en hexano (4,68 mL, 11,7 mmol, 1 equiv.). La suspensión se agitó durante unos minutos a -78 °C, después se dejó calentar hasta temperatura ambiente y se agitó durante otras 4 horas. Luego se enfrió la mezcla de reacción a -78 °C y se diluyó con THF (40 mL) antes de la adición gota a gota de formiato de etilo (0,50 mL, 3,86 mmol, 0,5 equiv.). La mezcla se agitó a temperatura ambiente en una atmósfera de argón durante la noche, luego se neutralizó con agua y se extrajo con CH₂Cl₂. Las capas orgánicas se reunieron, se filtraron sobre papel de filtro y se concentraron al vacío sin secar previamente con MgSO₄. El petróleo crudo así obtenido se disolvió en una cantidad mínima de EtOH, antes de la adición gota a gota de una solución ácida constituida por una solución acuosa de HPF₆ (60 % en peso; 2,4 mL, 1,2 equiv.) diluida con EtOH (8 mL). La solución de color azul verdoso oscuro se vertió en una gran cantidad de mezcla de éter de petróleo/Et₂O (relación 1:1; ca. 800 mL) mientras se agitaba enérgicamente. Esta operación se repitió siempre que el sobrenadante permaneciera verde. El precipitado azul verdoso se filtró y se disolvió en una cantidad mínima de CH₂Cl₂ antes de volver a precipitarse con una gran cantidad de Et₂O. El sobrenadante que contiene el producto diana se separó del sólido (precipitado), que es fundamentalmente un subproducto. Las capas azules combinadas se concentraron a presión reducida para dar el producto esperado en forma de un sólido azul oscuro. Se realizaron varias recrystalizaciones a partir de una mezcla de CH₂Cl₂ / Et₂O, obteniendo el producto puro como placas cristalinas iridiscentes verdosas con un brillo bronce (Figura 5) (0,622 g, 12% frente al derivado de anilina inicial).

^1H RMN (400 MHz, CD_3CN): δ 3,59 (s, 12H, $\text{OCH}_3(\text{C}_2)$); 3,81 (s, 12H, $\text{OCH}_3(\text{C}_4)$); 5,81 (s, 4H, H_3); 6,99-7,03 (m, 8H, H_3); 7,25-7,29 (m, 8H, H_2); 8,38 (s, 1H, $\text{H}(\text{C}^+)$).

^{13}C RMN (100 MHz, CD_3CN): δ 56,3 ($\text{OCH}_3(\text{C}_4)$); 56,9 ($\text{OCH}_3(\text{C}_2)$); 93,0 (C_3); 114,3 (C_1); 116,2 (C_3); 129,7 (C_2); 137,6 (CH^+); 145,0 (C_1); 160,0 (C_4); 161,2 (C_4); 165,3 (C_2).

5 $M = 886,8116 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

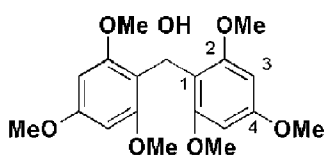
ESI-MS: m/z : calculado para $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_8$: 741,3 $[\text{M-PF}_6]^+$; encontrado 741,3 $[\text{M-PF}_6]^+$,

ESI-HRMS: m/z : calculado para $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{O}_8$: 741,3176 $[\text{M-PF}_6]^+$; encontrado 741,3141 $[\text{M-PF}_6]^+$,

UV-vis-NIR (CH_3CN) $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ($\xi/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 630 (73 500) (como se puede observar en la figura 1).

10 Datos de cristal: para $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_8\text{P}$, triclínico, P1, $a = 10,2521(3)$, $b = 10,7538(3)$, $c = 20,7783(6)$ Å, $\alpha = 95,3451(9)$, $\beta = 98,3170(8)$, $\gamma = 108,9112(8)$; $V = 2120,21$, $Z = 2$.

• Precursor del compuesto **3**:



Bis(2,4,6-trimetoxifenil)metanol

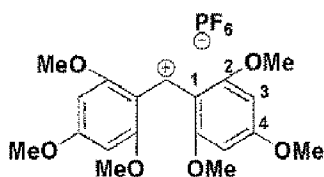
15 A una solución de 1,3,5-trimetoxibenceno (5,50 g, 32,7 mmol) en THF (12 mL) se le añadió hexano (5 mL) y TMEDA (0,49 mL, 3,27 mmol). A la solución así obtenida enfriada a -78°C se le añadió gota a gota una solución 2,5 M de *n*-butillitio en hexano (15,7 mL, 39,2 mmol). La solución lechosa se agitó a temperatura ambiente durante 4 h y luego se enfrió nuevamente a -78°C y se diluyó con THF (15 mL). A la solución fría se le añadió gota a gota formiato de etilo (1,32 mL, 1,64 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante la noche a temperatura ambiente. A la solución enfriada a 0°C se le añadió H_2O (20 mL) y una solución acuosa 0,5 M de HCl (20 mL). La mezcla se separó por filtración para
20 obtener el producto esperado en forma de un sólido blanquecino (1,135 g, 20 %).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 3,75 (s, 12H, OCH_3); 3,77 (s, 6H, OCH_3); 5,39 (d, $^3J_{\text{OH-CH}} = 10,29 \text{ Hz}$, 1H, OH); 6,09 (s, 4H, H_3); 6,51 (d, $^3J_{5\text{-OH}} = 10,29 \text{ Hz}$, 1H, CH).

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3): δ 55,3 ($\text{OCH}_3(\text{C}_4)$); 56,1 ($\text{OCH}_3(\text{C}_2)$); 64,1 (C_3); 113,9 (C_1); 159,1 (C_2); 159,8 (C_4).

ESI-MS: m/z : calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_7$: 364,2 $[\text{M}]^+$; encontrado 364,0 $[\text{M}]^+$,

25 • Compuesto **3**- PF_6^- :



Hexafluorofosfato de bis(2,4,6-trimetoxifenil)metilo

30 A bis(2,4,6-trimetoxifenil)metanol (1,00 g, 2,75 mmol) disuelto en etanol se le añadió gota a gota una solución acuosa de HPF_6 (60 % en peso, 0,5 mL). La solución incolora se volvió de color rojo oscuro. Se le añadió una mezcla (relación 1:1) de éter de petróleo y éter dietílico (200 mL). El precipitado en forma de sólido rojo oscuro se separó por filtración y después se disolvió en una cantidad mínima de acetona. A esta solución se le añadió una gran cantidad de éter dietílico (500 mL) para obtener un precipitado de color rojo oscuro, que se separó por filtración. El sólido finalmente volvió a cristalizar a partir de una mezcla de CH_2Cl_2 y EtOAc, y se obtuvo el producto esperado puro en forma de agujas de color rojo oscuro con un ligero brillo azul plateado (0,773 g, 57 %).

35 ^1H RMN (400 MHz, CD_3CN): δ 3,94 (s, 12H, $\text{OCH}_3(\text{C}_2)$); 4,08 (m, 6H, $\text{OCH}_3(\text{C}_4)$); 6,26 (s, 4H, H_3); 8,96 (s, 1H, H^+).

^{13}C RMN (100 MHz, CD_3CN): δ 58,1 ($\text{OCH}_3(\text{C}_2)$); 58,4 ($\text{OCH}_3(\text{C}_4)$); 98,2 (C_3); 116,3 (C_1); 154,8 (CH^+); 167,7 (C_2); 176,6 (C_4).

$M = 492,3465 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

UV-vis-NIR (CH_3CN) $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ($\xi/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 518,5 (39.500).

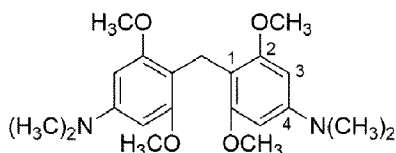
Datos de cristal: para $C_{19}H_{23}F_6O_6P$, ortorrómbico, $Pbca$, $a = 23,5779(7)$, $b = 7,3015(2)$, $c = 24,9654(7)$ Å, $\alpha = 90,000$, $\beta = 90,000$, $\gamma = 90,000$; $V = 4297,89$, $Z = 8$.

I-2.ii. Síntesis de los compuestos **1**, **2** y **27** a **31** según el procedimiento general Abis

Síntesis de precursores de diarilmetileno

- 5 Procedimiento general: En un matraz de fondo redondo de 50 mL de dos bocas equipado con un condensador de reflujo, se colocó una anilina adecuadamente sustituida (6,7 mmol) diluida mediante la adición de metanol (8 mL). Luego se añadió ácido clorhídrico (0,34 mL, 37 %) gota a gota a esta solución, antes de la adición de formalina (0,25 mL, 37 % en agua), y la mezcla resultante se sometió a reflujo durante la noche en una atmósfera de argón. Después de completar la reacción seguida de TLC, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se neutralizó mediante la adición lenta de una solución acuosa 1 M de $NaHCO_3$ hasta que se alcanzó un pH de 8. Luego se vertió la mezcla en 20 mL de agua destilada y la capa acuosa resultante se extrajo tres veces con cloroformo (3×40 mL). Después se combinaron las capas orgánicas, se secaron sobre $MgSO_4$ y se filtraron antes de eliminar el disolvente a presión reducida. El residuo finalmente se purificó mediante cromatografía ultrarrápida para obtener el compuesto diana de metileno que a menudo cristaliza fácilmente.

- 15 • Precursor del compuesto **1**:



4,4'-metilenbis(3,5-dimetoxi-N,N-dimetilanilina)

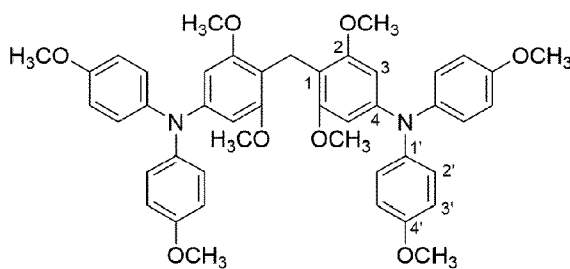
- 20 El procedimiento general anterior se aplicó a 3,5-dimetoxi-N,N-dimetilanilina [Lee2009] (3,11 g, 17,16 mmol). El compuesto del título se purificó mediante Biotage Isolera One (cartucho de sílice Snap; EtOAc/ciclohexano al 0-30 %) y volvió a cristalizar en forma de cristales prismáticos incoloros a partir de una mezcla de CH_2Cl_2 /Et₂O (1,62 g, 50,3 %).

1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ 5,94 (s, 4H, H_3), 3,82 (s, 2H, CH_2), 3,71 (s, 12H, OCH_3), 2,90 (s, 12H, $N(CH_3)_2$).

^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$) δ 159,5 (C_2), 149,9 (C_4), 109,8 (C_1), 91,4 (C_3), 56,4 (OCH_3), 41,2 ($N(CH_3)_2$), 16,6 (CH_2).

- 25 HRMS: m/z: calculado para $C_{21}H_{30}N_2NaO_4$: 397,2098 $[M+Na]^+$; encontrado: 397,2110 $[M+Na]^+$; calculado para $C_{42}H_{60}N_4NaO_8$: 771,4303 $[2M+Na]^+$; encontrado: 771,4315 $[2M+Na]^+$.

• Precursor del compuesto **2**:



4,4'-metilenbis(3,5-dimetoxi-N-bis(4-metoxifenil)anilina)

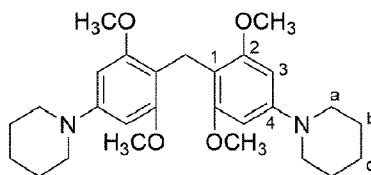
- 30 El procedimiento general anterior se aplicó a 3,5-dimetoxi-N,N-bis(4-metoxifenil)anilina [DellaPelle2014] (3,01 g, 8,24 mmol). El compuesto del título se purificó mediante Biotage Isolera One (cartucho de sílice Snap; EtOAc/ciclohexano al 0-10 %) para obtener un sólido microcristalino blanco (0,75 g, 24,5 %).

1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7,10-6,98 (m, 8H, H_2), 6,87-6,77 (m, 8H, H_3), 6,16 (s, 4H, H_3), 3,88 (s, 2H, CH_2), 3,80 (s, 12H, $OCH_3(C_4)$), 3,56 (s, 12H, $OCH_3(C_2)$).

- 35 ^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$): δ 159,1 (C_2), 155,3 (C_4), 147,2 (C_4), 141,6 (C_1), 126,0 (C_2'), 114,5 (C_3'), 113,2 (C_1), 99,5 (C_3), 56,1 ($OCH_3(C_2)$), 55,5 ($OCH_3(C_4)$), 17,1 (CH_2).

HRMS: m/z: calculado para $C_{45}H_{46}N_2NaO_8$: 765,3146 $[M+Na]^+$; encontrado: 765,3167 $[M+Na]^+$.

• Precursor del compuesto **27**:



Bis(2,6-dimetoxi-4-(piperidin-1-il)fenil)metano

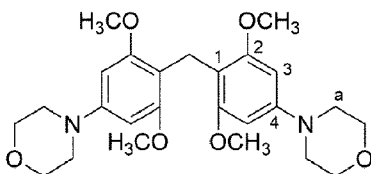
- 5 El procedimiento general anterior se aplicó a 1-(3',5'-dimetoxifenil)piperidina [Lü2011] (3,91 g, 17,67 mmol). El compuesto del título se purificó mediante Biotage Isolera One (cartucho de sílice Snap; EtOAc/ciclohexano al 0-30 %) y volvió a cristalizar en forma de cristales prismáticos incoloros a partir de una mezcla de CH₂Cl₂/ Et₂O (2,37 g, 59 %).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 6,13 (s, 4H, H₃), 3,82 (s, 2H, CH₂), 3,68 (s, 12H, OCH₃), 3,08 (t, ³J_{a-b} = 5,4 Hz, 8H, H_a), 1,74-1,67 (m, 8H, H_b), 1,59-1,51 (m, 4H, H_c).

- 10 ¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ 159,2 (C₂), 151,6 (C₄), 112,1 (C₁), 94,9 (C₃), 56,3 (OCH₃), 51,7 (C_a), 26,2 (C_b), 24,5 (C_c), 16,9 (CH₂).

HRMS: m/z: calculado para C₂₇H₃₉N₂O₄: 455,2904 [M+H]⁺; encontrado: 455,2922 [M+H]⁺. Datos de cristal: para C₂₇H₃₈N₂O₄, monoclinico, C2/c, a = 18,2443(6), b = 13,1592(4), c = 10,8058(3) Å, α = 90,000, β = 108,358(2), γ = 90,000; V = 2462,23, Z = 4.

- 15 • Precursor del compuesto **28**:



Bis(2,6-dimetoxi-4-morfolinofenil)metano

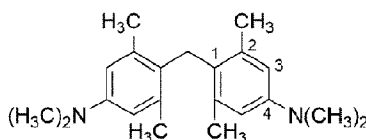
- 20 El procedimiento general anterior se aplicó a 4-(3',5'-dimetoxifenil)morfolina [Lü2011] (7,57 g, 33,90 mmol). El compuesto del título se purificó mediante Biotage Isolera One (cartucho de sílice Snap; EtOAc/ciclohexano al 0-30%) y volvió a cristalizar en forma de cristales prismáticos incoloros en AcOEt (3,55 g, 45,7 %).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 6,09 (s, 4H, H₃), 3,87-3,82 (m, 10H, H_b + CH₂), 3,69 (s, 12H, OCH₃), 3,11 (t, ³J_{a-b} = 4,8 Hz, 8H, H_a).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ 159,3 (C₂), 150,5 (C₄), 112,4 (C₁), 93,8 (C₃), 67,1 (H_b), 56,2 (OCH₃), 50,2 (H_a), 16,8 (CH₂).

- 25 HRMS: m/z: calculado para C₂₅H₃₅N₂O₆: 459,2490 [M+H]⁺; encontrado: 459,2502 [M+H]⁺. Datos de cristal: para C₂₅H₃₄N₂O₆·H₂O)_{0,25}, monoclinico, P2/c, a = 10,9761(8), b = 13,8118(11), c = 16,4099(11) Å, α = 90,000, β = 104,133(2), γ = 90,000; V = 2412,44, Z = 4.

• Precursor del compuesto **29**:



4,4'-metilenbis(N,N,3,5-tetrametilnilina)

- 30 El procedimiento general anterior se aplicó a N,N,3,5-tetrametilnilina disponible comercialmente (5,8 g, 38,86 mmol). El compuesto del título se purificó mediante Biotage Isolera One (cartucho de sílice Snap; EtOAc/ciclohexano al 0-30 %) y volvió a cristalizar en forma de cristales prismáticos incoloros a partir de CH₂Cl₂/ Et₂O (5,31 g, 88 %).

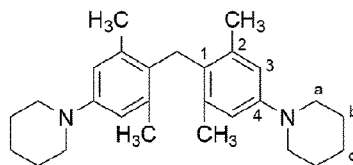
¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ 6,41 (s, 4H, H₃), 3,92 (s, 2H, CH₂), 2,91 (s, 12H, N(CH₃)₂), 2,11 (s, 12H, CH₃).

- 35 ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ 148,7 (C₄), 137,6 (C₂), 127,4 (C₁), 113,6 (C₃), 41,0 (N(CH₃)₂), 30,1 (CH₂), 21,5 (CH₃).

HRMS: m/z: calculado para $C_{21}H_{31}N_2$: 311,2482 $[M+H]^+$; encontrado: 311,2480 $[M+H]^+$.

Datos de cristal: para $C_{21}H_{30}N_2$, ortorrómbico, Pbc_a, a = 13,7462(4), b = 12,3537(3), c = 21,7385(6) Å, α = 90,000, β = 90,000, γ = 90,000; V = 3691,55(17), Z = 8.

• Precursor del compuesto **30**:



Bis(2,6-dimetil-4-(piperidin-1-il)fenil)metano

El procedimiento general anterior se aplicó a 1-(3,5-dimetilfenil)piperidina [Hatakeyama2010] (7,30 g, 38,56 mmol). El compuesto del título se purificó sencillamente lavando el producto bruto con Et₂O y luego volvió a cristalizar en forma de cristales prismáticos incoloros a partir de AcOEt (4,5 g, 59,8%).

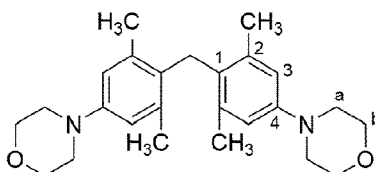
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 6,58 (s, 4H, H₃), 3,91 (s, 2H, CH₂), 3,09 (t, ³J_{a-b} = 5,4 Hz, 8H, H_a), 2,08 (s, 12H, CH₃), 1,75-1,66 (m, 8H, H_b), 1,59-1,51 (m, 4H, H_c).

¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ 150,0 (C₄), 137,5 (C₂), 129,7 (C₁), 117,2 (C₃), 51,2 (C_a), 30,4 (CH₂), 26,1 (C_b), 24,5 (C_c), 21,4 (CH₃).

HRMS: m/z: calculado para $C_{27}H_{39}N_2$: 391,3108 $[M+H]^+$; encontrado: 391,3104 $[M+H]^+$.

Datos de cristal: para $C_{27}H_{38}N_2$, monoclinico, P2₁/c, a = 11,4761(5), b = 21,1140(8), c = 19,6436(9) Å, α = 90,000, β = 105,544(2), γ = 90,000; V = 4585,68, Z = 8.

• Precursor del compuesto **31**:



Bis(2,6-dimetil-4-morfolinofenil)metano

El procedimiento general anterior se aplicó a 4-(3,5-dimetilfenil)morfolina [Wolfe2000] (5,13 g, 26,82 mmol). El producto bruto se lavó con ciclohexano y volvió a cristalizar para dar el compuesto del título en forma de cristales prismáticos incoloros a partir de CH₂Cl₂/ Et₂O (3,25 g, 61,4 %).

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ 6,56 (s, 4H, H₃), 3,93 (s, 2H, CH₂), 3,86 (t, ³J_{a-b} = 4,8 Hz, 8H, H_b), 3,12 (t, ³J_{a-b} = 4,8 Hz, 8H, H_a), 2,10 (s, 12H, CH₃).

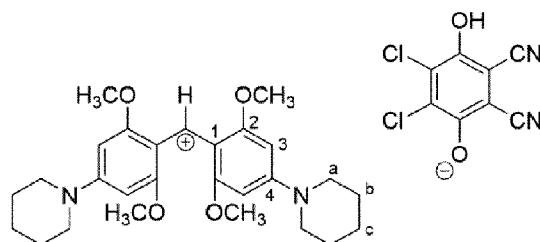
¹³C RMN (100 MHz, CDCl₃) δ 149,0 (C₄), 137,8 (C₂), 130,2 (C₁), 116,3 (C₃), 67,1 (C_b), 49,8 (C_a), 30,5 (CH₂), 21,5 (CH₃).

HRMS: m/z: calculado para $C_{25}H_{35}N_2O_2$: 395,2693 $[M+H]^+$; encontrado: 395,2705 $[M+H]^+$.

Síntesis de compuestos diana a partir de los precursores anteriores:

Procedimiento general para la síntesis de compuestos diana: A una solución agitada enérgicamente del compuesto de metileno adecuado en una cantidad mínima de THF se le añadió gota a gota una solución de oxidante (aquí más particularmente un reactivo de abstracción de hidruro) en THF, preferiblemente 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ) (1,0 equivalente). Después de agitar durante aproximadamente 2,5 minutos a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se concentró a presión reducida y después se añadió gota a gota (tras la filtración previa a través de una pipeta tapada con algodón) a una solución saturada del anión conjugado deseado, p. ej., hexafluorofosfato de potasio (metátesis de DDQH[•]/PF₆⁻). Esta suspensión se agitó durante 20 minutos antes de la filtración del precipitado oscuro, que se recogió en CH₂Cl₂. La capa orgánica resultante de color intenso (azul) se lavó con una cantidad mínima de agua destilada (hasta obtener una capa acuosa incolora) y se concentró a presión reducida. El residuo finalmente se purificó mediante cristalización lenta con vapor. Cabe destacar que se puede evitar la metátesis final para producir el compuesto de metileno asociado a un anión conjugado derivado a partir de la forma reducida del oxidante utilizado antes, p. ej., DDQH⁻.

• Compuesto **27-DDQH**:



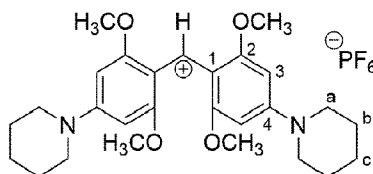
2,3-dicloro-5,6-diciano-4-hidroxifenolato de bis(2,6-dimetoxi-4-(piperidin-1-il)fenil)metilio

- 5 El procedimiento general anterior para la síntesis de compuestos diana se aplicó a bis(2,6-dimetoxi-4-(piperidin-1-il)fenil)metano descrito previamente (2,48 g, 5,45 mmol) para producir el compuesto del título que sencillamente se filtró de la mezcla de reacción para obtener un sólido microcristalino brillante (que da una solución azul) (2,79 g, 75 %) que volvió a cristalizar a partir de $\text{CD}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ en forma de placas cristalinas iridiscentes verdosas con brillo bronce.

^1H RMN (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8,13 (s, 1H, CH^+), 6,13 (s, 4H, H_3), 3,82 (s, 12H, OCH_3), 3,77-3,65 (m, 8H, H_a), 1,76-1,57 (m, 12H, $\text{H}_b + \text{H}_c$).

- 10 ^{13}C RMN (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 163,9 (C_2), 158,0 (C_4), 140,1 (CH^+), 111,0 (C_1), 89,2 (C_3), 56,4 (OCH_3), 48,6 (C_a), 25,9 (C_b), 23,8 (C_c).

• Compuesto **27-PF₆**



Hexafluorofosfato de bis(2,6-dimetoxi-4-(piperidin-1-il)fenil)metilo

- 15 Una pequeña cantidad (1,79 g, 2,64 mmol) del 2,3-dicloro-5,6-diciano-4-hidroxifenolato de bis(2,6-dimetoxi-4-(piperidin-1-il)fenil)metilio se empleó en una etapa de metátesis usando hexafluorofosfato de potasio. El compuesto del título se purificó descartando las impurezas restantes poco solubles en CH_2Cl_2 y volviendo a cristalizar por difusión lenta de Et_2O en una solución concentrada de CH_3CN para producir el carbenio deseado en forma de placas cristalinas iridiscentes verdosas con brillo bronce (1,0 g, 63,3 %).

- 20 ^1H RMN (400 MHz, CD_3CN) δ 8,26 (s, 1H, CH^+), 6,03 (s, 4H, H_3), 3,82 (s, 12H, OCH_3), 3,71-3,66 (m, 8H, H_a), 1,76-1,68 (m, 12H, $\text{H}_b + \text{H}_c$).

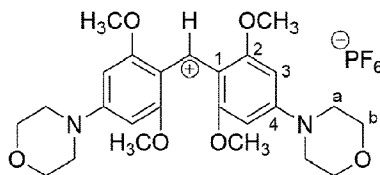
^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ 165,4 (C_2), 159,5 (C_4), 142,2 (CH^+), 112,5 (C_1), 90,2 (C_3), 57,0 (OCH_3), 49,9 (C_a), 26,9 (C_b), 24,9 (C_c).

HRMS (ESI⁺): m/z: calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_4$: 453,2748 $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$; encontrado: 453,2745 $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$.

- 25 HRMS (ESI⁻): m/z: calculado para F_6P : 144,9647 $[\text{PF}_6]^-$; encontrado: 145,0529 $[\text{PF}_6]^-$.

UV-vis-NIR (CH_3CN) $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 592 (92 419) (como se puede observar en la figura 6).

• Compuesto **28-PF₆**



Hexafluorofosfato de bis(2,6-dimetoxi-4-morfolinofenil)metilo

El procedimiento general anterior para la síntesis de compuestos diana se aplicó a bis(2,6-dimetoxi-4-morfolinofenil)metano (1,00 g, 2,18 mmol). El compuesto del título se purificó descartando las impurezas restantes poco solubles en CH_2Cl_2 y volvió a cristalizar por difusión lenta de Et_2O en una solución concentrada de CH_3CN para producir el carbenio deseado en forma de grandes cristales columnares brillantes con un brillo metálico verde (1,02 g, 77,7 %).

^1H RMN (300 MHz, CD_3CN) δ 8,34 (s, 1H, CH^+), 6,04 (s, 4H, H_3), 3,84 (s, 12H, OCH_3), 3,82-3,77 (dd, $^3J_{a-b} = 4,5$ Hz, 8H, H_b), 3,69-3,65 (dd, $^3J_{a-b} = 4,5$ Hz, 8H, H_a).

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ 165,5 (C_2), 160,4 (C_4), 143,7 (CH^+), 113,3 (C_1), 90,4 (C_3), 67,1 (C_b), 57,1 (OCH_3), 48,7 (C_a).

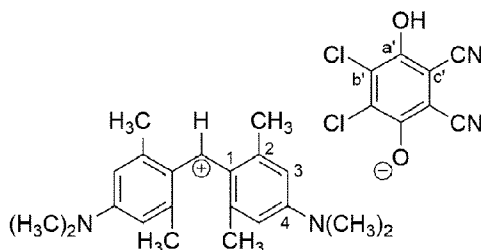
HRMS (ESI+): m/z: calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_6$: 457,2333 $[\text{M-PF}_6]^+$; encontrado: 457,2351 $[\text{M-PF}_6]^+$.

HRMS (ESI-): m/z: calculado para F_6P^- : 144,9647 $[\text{PF}_6]^-$; encontrado: 145,0727 $[\text{PF}_6]^-$.

UV-vis-NIR (CH_3CN) $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ($\xi/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 586 (79 860) (como se puede observar en la figura 6).

Datos de cristal: para $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{P} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, monoclinico, $\text{P}2_1/\text{c}$, $a = 12,2406(3)$, $b = 16,9800(3)$, $c = 15,1295(3)$ Å, $\alpha = 90,000$, $\beta = 109,7300(10)$, $\gamma = 90,000$; $V = 2959,9$, $Z = 4$.

• Compuesto **29**-DDQH $^+$



2,3-dicloro-5,6-diciano-4-hidroxifenolato de bis(4-(dimetilamino)-2,6-dimetilfenil)metilio

El procedimiento general anterior para la síntesis de compuestos diana se aplicó a 4,4'-metilenbis(*N,N*,3,5-tetrametilfenil) (5,99 g, 19,29 mmol) para producir el compuesto del título que sencillamente se filtró de la mezcla de reacción para obtener un sólido marrón (que da una solución azul) (7,0 g, 67,5%) que aparece bajo el microscopio en forma de pequeños cristales brillantes con un brillo metálico parecido al oro.

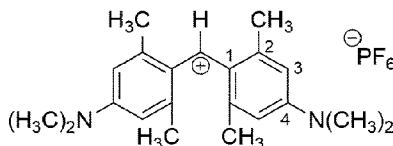
^1H RMN (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8,35 (s, 1H, CH^+), 6,77 (s, 4H, H_3), 3,27 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2,20 (s, 12H, CH_3).

^{13}C RMN (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 155,8 (CH^+), 155,7 (C_4), 145,9 (C_2), 128,8 (C_1), 114,2 (C_3), 40,6 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 21,2 (CH_3).

HRMS (ESI+): m/z: calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_2$: 309,2325 $[\text{M-DDQH}]^+$; encontrado: 309,2313 $[\text{M-DDQH}]^+$.

HRMS (ESI-): m/z: calculado para $\text{C}_8\text{HCl}_2\text{N}_2\text{O}_2$: 226,9421 $[\text{M-DDQH}]^-$; encontrado: 227,1023 $[\text{M-DDQH}]^-$.

• Compuesto **29**-DDQH $^+$



Hexafluorofosfato de bis(4-(dimetilamino)-2,6-dimetilfenil)metilio

Una pequeña cantidad (2,0 g, 3,73 mmol) del 2,3-dicloro-5,6-diciano-4-hidroxifenolato de bis(4-(dimetilamino)-2,6-dimetilfenil)metilio descrito previamente se empleó en una etapa de metátesis utilizando hexafluorofosfato de potasio. El producto bruto se lavó con cloroformo y AcOEt y volvió a cristalizar a partir de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ para obtener el compuesto del título en forma de grandes placas cristalinas brillantes con un brillo metálico parecido al oro (1,1 mg, 65 %).

^1H RMN (300 MHz, CD_3CN) δ 8,39 (s, 1H, CH^+), 6,67 (s, 4H, H_3), 3,23 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2,22 (s, 12H, CH_3).

^{13}C RMN (100 MHz, CD_3CN) δ 157,8 (CH^+), 157,4 (C_4), 147,8 (C_2), 130,2 (C_1), 115,2 (C_3), 41,4 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 21,8 (CH_3).

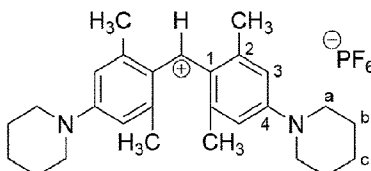
HRMS (ESI+): m/z: calculado para $C_{21}H_{29}N_2$: 309,2325 $[M-PF_6]^+$; encontrado: 309,2333 $[M-PF_6]^+$.

HRMS (ESI-): m/z: calculado para F_6P : 144,9647 $[PF_6]^-$; encontrado: 145,0845 $[PF_6]^-$.

UV-vis-NIR (CH_3CN) $\lambda_{m\acute{a}x}/nm$ ($\xi/L mol^{-1} cm^{-1}$): 644 (46 507) (como se puede observar en la figura 6).

Datos de cristal: para $C_{21}H_{29}F_6N_2P$, triclínico, P1, $a = 11,4808(6)$, $b = 17,1376(10)$, $c = 18,2833(11)$ Å, $\alpha = 110,738(2)$, $\beta = 92,232(2)$, $\gamma = 98,955(2)$; $V = 3305,95$, $Z = 6$.

• Compuesto **30**- PF_6^-



Hexafluorofosfato de bis(2,6-dimetil-4-(piperidin-1-il)fenil)metilio

El procedimiento general anterior para la síntesis de compuestos diana se aplicó a bis(2,6-dimetil-4-(piperidin-1-il)fenil)metano (2,60 g, 6,66 mmol). El producto bruto se lavó con EtOAc para obtener el compuesto del título en forma de placas cristalinas iridiscentes verdosas con un brillo bronce (2,0 g, 56,2 %).

1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8,26 (s, 1H, CH^+), 6,82 (s, 4H, H_3), 3,68-3,62 (m, 8H, H_a), 2,19 (s, 12H, CH_3), 1,76-1,69 (m, 12H, $H_{b,c}$).

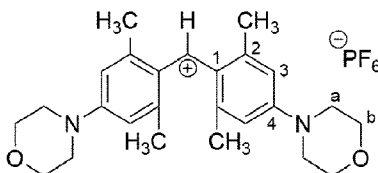
^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$) δ 156,6 (CH^+), 156,0 (C_4), 147,5 (C_2), 131,1 (C_1), 116,2 (C_3), 50,5 (C_a), 27,0 (C_b), 24,8 (C_c), 21,8 (CH_3).

HRMS (ESI+): m/z: calculado para $C_{27}H_{37}N_2$: 389,2951 $[M-PF_6]^+$; encontrado: 389,2948 $[M-PF_6]^+$.

HRMS (ESI-): m/z: calculado para F_6P : 144,9647 $[PF_6]^-$; encontrado: 145,0831 $[PF_6]^-$.

UV-vis-NIR (CH_3CN) $\lambda_{m\acute{a}x}/nm$ ($\xi/L mol^{-1} cm^{-1}$): 655,5 (31 067) (como se puede observar en la figura 6).

• Compuesto **31**- PF_6^-



Hexafluorofosfato de bis(2,6-dimetil-4-morfolinofenil)metilio

El procedimiento general anterior para la síntesis de compuestos diana se aplicó a bis(2,6-dimetil-4-morfolinofenil)metano (2,35 g, 5,96 mmol). El compuesto del título se purificó descartando las impurezas restantes poco solubles en CH_2Cl_2 y lavando el producto bruto resultante con una mezcla de THF/ Et_2O para producir un sólido brillante (1,5 g, 46,7 %).

1H RMN (300 MHz, CD_3CN) δ 8,35 (s, 1H, CH^+), 6,82 (s, 4H, H_3), 3,85-3,78 (m, 8H, H_b), 3,64-3,59 (m, 8H, H_a), 2,21 (s, 12H, CH_3).

^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ 157,6 (C_4), 157,1 (CH^+), 147,6 (C_2), 131,8 (C_1), 116,3 (C_3), 67,2 (C_b), 49,4 (C_a), 21,8 (CH_3).

HRMS (ESI+): m/z: calculado para $C_{25}H_{33}N_2O_2$: 393,2537 $[M-PF_6]^+$; encontrado: 393,2526 $[M-PF_6]^+$; calculado para $C_{26}H_{37}N_2O_3$: 425,2799 $[M-PF_6+MeOH]^+$; encontrado: 425,2772 $[M-PF_6+MeOH]^+$. HRMS (ESI-): m/z: calculado para F_6P : 144,9647 $[PF_6]^-$; encontrado: 145,0865 $[PF_6]^-$.

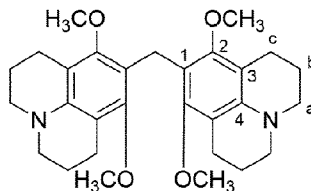
I-2.iii. Síntesis de los compuestos **8** y **11** según el procedimiento general Cbis

• Síntesis de precursores de diarilmetileno tipo julolidina

Procedimiento general: en un matraz de fondo redondo de 50 mL de dos bocas equipado con un condensador de reflujo, se colocó una anilina adecuadamente sustituida (7,65 mmol) diluida mediante la adición de 17 mL de mezcla de $MeCN/CH_2Cl_2/H_2O$ (12:4:1). Luego se añadió ácido clorhídrico (0,25 mL, 37 %) gota a gota a esta solución, antes de la adición de formalina (0,25 mL, 37 % en agua), y la mezcla resultante se sometió a reflujo durante la noche en

una atmósfera de argón. Después de completar la reacción seguida de TLC, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y se neutralizó mediante la adición lenta de una solución acuosa 1 M de NaHCO_3 hasta que se alcanzó un pH de 8. Luego se vertió la mezcla en 20 mL de agua destilada y la capa acuosa resultante se extrajo tres veces con cloroformo (3×40 mL). Después se combinaron las capas orgánicas, se secaron sobre MgSO_4 y se filtraron antes de eliminar el disolvente a presión reducida. El residuo finalmente se purificó mediante cromatografía ultrarrápida para obtener el compuesto diana de metileno que a menudo cristaliza fácilmente.

• Precursor del compuesto 8:



Bis(8,10-dimetoxi-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolin-9-il)metano

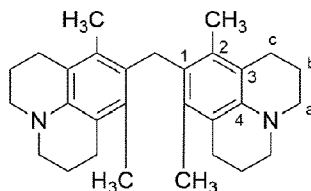
El procedimiento general anterior se aplicó a 8,10-dimetoxijulolidina [US4471041] (0,50 g, 2,14 mmol). El compuesto del título se purificó mediante Biotage Isolera One (cartucho de sílice Snap; CH_2Cl_2 /ciclohexano al 40-100% y luego EtOAc/ CH_2Cl_2 al 0-10%) y volvió a cristalizar en forma de cristales prismáticos incoloros a partir de CH_2Cl_2 /Et₂O (0,23 g, 45 %).

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ 3,90 (s, 2H, CH_2), 3,49 (s, 12H, OCH_3), 3,07 (t, $^3J_{a-b} = 5,7$ Hz, 8H, H_a), 2,72 (t, $^3J_{c-b} = 6,6$ Hz, 8H, H_c), 1,96-1,86 (m, 8H, H_b).

^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ 155,5 (C_2), 142,1 (C_4), 116,5 (C_1), 111,2 (C_3), 60,1 (OCH_3), 50,3 (C_a), 22,1 (C_c), 21,8 (C_b), 19,1 (CH_2).

HRMS: m/z: calculado para $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{NaO}_4$: 501,2724 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; encontrado: 501,2737 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Datos de cristal: para $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$, ortorrómbico, Pbca, a = 17,4380(4), b = 9,0985(2), c = 31,4390(8) Å, $\alpha = 90,000$, $\beta = 90,000$, $\gamma = 90,000$; V = 4988,1, Z = 8.

• Precursor del compuesto 11:



Bis(8,10-dimetil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolin-9-il)metano

El procedimiento general anterior se aplicó a 8,10-dimetiljulolidina [Dance2008] (1,54 g, 7,65 mmol). El compuesto del título se purificó mediante Biotage Isolera One (cartucho de sílice Snap; CH_2Cl_2 /ciclohexano al 30-100 % y luego EtOAc/ CH_2Cl_2 al 0-15 %) (0,54 g, 34 %).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 4,03 (s, 2H, CH_2), 3,02 (t, $^3J_{a-b} = 5,4$ Hz, 8H, H_a), 2,64 (t, $^3J_{c-b} = 6,8$ Hz, 8H, H_c), 2,04-1,98 (m, 8H, H_b), 1,97 (s, 12H, CH_3).

^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ 142,0 (C_4), 133,0 (C_2), 129,0 (C_1), 119,0 (C_3), 50,5 (C_a), 32,2 (CH_2), 26,2 (C_c), 23,1 (C_b), 16,2 (CH_3).

HRMS: m/z: calculado para $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{N}_2$: 415,3108 $[\text{M}+\text{H}]^+$; encontrado: 415,3115 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

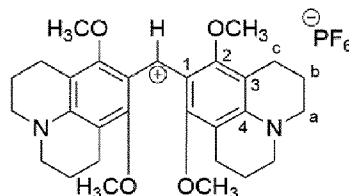
• Síntesis de compuestos diana de diarilmetileno tipo julolidina:

El procedimiento general para la síntesis de los compuestos diana es el mismo que en la sección anterior:

A una solución agitada enérgicamente del compuesto de metileno adecuado en una cantidad mínima de THF se le añadió gota a gota una solución de oxidante (aquí más particularmente un reactivo de abstracción de hidruro) en THF, preferiblemente 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ) (1,0 equivalente). Después de agitar durante aproximadamente 2,5 minutos a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se concentró a presión reducida y después se añadió gota a gota (tras la filtración previa a través de una pipeta tapada con algodón) a una solución saturada del anión conjugado deseado, p. ej., hexafluorofosfato de potasio (metátesis de DDQH⁺/PF₆⁻). Esta suspensión se agitó durante 20 minutos antes de la filtración del precipitado oscuro, que se recogió en CH_2Cl_2 . La

capa orgánica resultante de color intenso (azul) se lavó con una cantidad mínima de agua destilada (hasta obtener una capa acuosa incolora) y se concentró a presión reducida. El residuo finalmente se purificó mediante cristalización lenta con vapor. Cabe destacar que se puede evitar la metátesis final para producir el compuesto de metilio asociado a un anión conjugado derivado a partir de la forma reducida del oxidante utilizado antes, p. ej., DDQH⁺.

5 • Compuesto **8-PF₆⁻**:

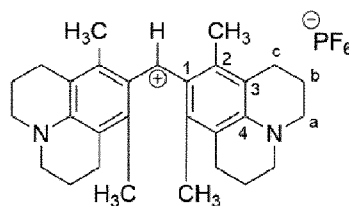


Hexafluorofosfato de bis(8,10-dimetoxi-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolin-9-il)metilo

10 Se aplicó el procedimiento general anterior a bis(8,10-dimetoxi-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolin-9-il)metano (0,23 g, 0,48 mmol) para obtener el compuesto puro del título en forma de un sólido brillante después de varias recrystalizaciones (0,045 g, 15 %).

¹H RMN (300 MHz, CD₃CN) δ 5,8,29 (s, 1H, CH⁺), 3,69 (s, 12H, OCH₃), 3,56-3,49 (m, 8H, H_a), 2,81-2,74 (m, 8H, H_c), 2,14-2,09 (m, 8H, H_b).

• Compuesto **11-PF₆⁻**:



15 *Hexafluorofosfato de bis(8,10-dimetil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolin-9-il)metilo*

Se aplicó el procedimiento general anterior a bis(8,10-dimetil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]quinolin-9-il)metano (0,5 g, 1,20 mmol) para obtener el compuesto puro del título en forma de un sólido brillante después de varias recrystalizaciones (0,134 g, 20 %).

20 ¹H RMN (300 MHz, CD₃CN) δ 8,26 (s, 1H, CH⁺), 3,48-3,41 (m, 8H, H_a), 2,71-2,63 (m, 8H, H_c), 2,04 (s, 12H, CH₃), 2,03-1,91 (m, 8H, H_b).

HRMS (ESI⁺): m/z: calculado para C₂₉H₃₇N₂: 413,2951 [M-PF₆]⁺; encontrado: 413,2959 [M-PF₆]⁺.

HRMS (ESI⁻): m/z: calculado para F₆P: 144,9647 [PF₆]⁻; encontrado: 145,0901 [PF₆]⁻.

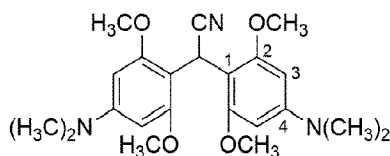
I-2.iv. Síntesis de los compuestos **32** según el procedimiento general M

• Síntesis de precursores de diarilcianometileno

25 Procedimiento general para la síntesis de precursores: A una solución agitada enérgicamente del compuesto de metilio adecuado en una cantidad mínima de MeCN se le añadió en porciones KCN (u otra sal de cianuro) (1,0 equivalente). Después de agitar durante aproximadamente 3-4 h a temperatura ambiente, la mezcla de reacción incolora resultante se filtró si tenía el aspecto de un precipitado y luego se concentró a presión reducida. El residuo se recogió en CH₂Cl₂ y la capa orgánica se lavó con agua destilada antes de la concentración a presión reducida para obtener el compuesto diana sin necesidad de purificación adicional.

30

• Precursor del compuesto **32**:



2,2-bis(4-(dimetilamino)-2,6-dimetoxifenil)acetoniitrilo

El procedimiento general anterior se aplicó a hexafluorofosfato de bis(4-(dimetilamino)-2,6-dimetoxifenil)metilio (0,279 g, 0,54 mmol) para producir el compuesto del título en forma de microcristales incoloros (0,213 g, 99 %).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 5,87 (s, 4H, H_3), 5,86 (s, 1H, CH), 3,77 (s, 12H, OCH_3), 2,93 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

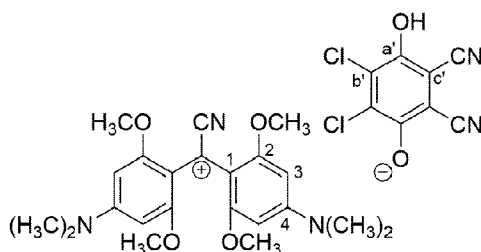
^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ 159,1 (C_2), 151,2 (C_4), 121,7 (CN), 103,4 (C_1), 90,3 (C_3), 56,2 (OCH_3), 40,8 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 21,3 (CH).

HRMS: m/z: calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{NaO}_4$: 422,2050 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; encontrado: 422,2064 $[\text{M}+\text{Na}]^+$; calculado para $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{N}_6\text{NaO}_8$: 821,4208 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$; encontrado: 821,4268 $[2\text{M}+\text{Na}]^+$.

• Síntesis de compuestos diana de diarilcianometilios.

Procedimiento general para la síntesis de diarilcianometilios diana: A una solución agitada enérgicamente del compuesto de cianometileno adecuado en una cantidad mínima de THF se le añadió gota a gota una solución de oxidante (aquí más particularmente un reactivo de abstracción de hidruro) en THF, preferiblemente 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ) (1,0 equivalente). Después de agitar durante aproximadamente 2,5 minutos a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se concentró a presión reducida y después se añadió gota a gota (tras la filtración previa a través de una pipeta tapada con algodón) a una solución saturada del anión conjugado deseado, p. ej., hexafluorofosfato de potasio (metátesis de $\text{DDQH}^-/\text{PF}_6^-$). Esta suspensión se agitó durante 20 minutos antes de la filtración del precipitado oscuro, que se recogió en CH_2Cl_2 . La capa orgánica resultante de color intenso (verde) se lavó con una cantidad mínima de agua destilada (hasta obtener una capa acuosa incolora) y se concentró a presión reducida. Finalmente, el residuo puede purificarse adicionalmente mediante cristalización lenta con vapor. Cabe destacar que se puede evitar la metátesis final para producir el compuesto de metilio asociado a un anión conjugado derivado a partir de la forma reducida del oxidante utilizado antes, p. ej., DDQH^- .

• Compuesto **32-DDQH** $^-$:



2,3-dicloro-5,6-diciano-4-hidroxifenolato de cianobis(4-(dimetilamino)-2,6-dimetoxifenil)metilio

El procedimiento general anterior para la síntesis de diarilcianometilios diana se aplicó a 2,2-bis(4-(dimetilamino)-2,6-dimetoxifenil)-acetonitrilo (0,2 g, 0,50 mmol) para producir el compuesto del título que sencillamente se filtró de la mezcla de reacción para obtener un sólido marrón rojizo (que da una solución verde) que aparece bajo el microscopio en forma de pequeños cristales brillantes con un brillo metálico parecido al oro (0,220 g, 70,3 %).

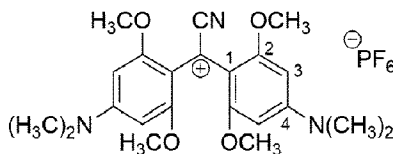
^1H RMN (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 6,06 (s, 4H, H_3), 3,80 (s, 12H, OCH_3), 3,37 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

^{13}C RMN (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 161,5 (C_2), 157,9 (C_4), 118,4 (CN_{DDQH}), 117,0 (CN_{DDQH}), 115,7 (C_1), 90,4 (C_3), 56,6 (OCH_3), 41,4 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

HRMS (ESI $^+$): m/z: calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_4$: 398,2074 $[\text{M}-\text{DDQH}]^+$; encontrado: 398,2088 $[\text{M}-\text{DDQH}]^+$.

HRMS (ESI $^-$): m/z: calculado para $\text{C}_8\text{HCl}_2\text{N}_2\text{O}_2$: 226,9421 $[\text{DDQH}]^-$; encontrado: 226,0912 $[\text{DDQH}]^-$.

• Compuesto **32-PF $_6$** $^-$:



Hexafluorofosfato de cianobis(4-(dimetilamino)-2,6-dimetoxifenil)metilio

Una pequeña cantidad de 2,3-dicloro-5,6-diciano-4-hidroxifenolato de cianobis(4-(dimetilamino)-2,6-dimetoxifenil)metilio descrito previamente (50 mg, 0,08 mmol) se empleó en una etapa de metátesis utilizando hexafluorofosfato de potasio. El producto bruto se lavó con cloroformo para obtener el compuesto del título en forma de placas cristalinas iridiscentes con un brillo metálico parecido al cobre (30 mg, 69%).

^1H RMN (300 MHz, CD_3CN) δ 5,94 (s, 4H, H_3), 3,79 (s, 12H, OCH_3), 3,29 (s, 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

^{13}C RMN (75 MHz, CD_3CN) δ 163,3 (C_2), 159,9 (C_4), 117,4 (C_1), 91,1 (C_3), 57,1 (OCH_3), 42,0 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

HRMS (ESI+): m/z: calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_4$: 398,2074 [M-PF_6] $^+$; encontrado: 398,2085 [M-PF_6] $^+$.

HRMS (ESI-): m/z: calculado para F_6P : 144,9647 [PF_6] $^-$ encontrado: 145,0862 [PF_6] $^-$.

- 5 UV-vis-NIR (CH_3CN) $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$ ($\xi/\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 704,5 (33 444) (como se puede observar en la figura 6).

Referencias que documentan sobre la preparación y caracterización de algunos materiales de partida utilizados en los procedimientos generales descritos anteriormente:

[Lee2009]: Lee, B. K., Biscoe, M. R., Buchwald, S. L. *Tetrahedron Lett.*, 2009, 50, 3672-3674.

- 10 [DellaPelle2014]: Della Pelle, A. M., Homnick, P. J., Bae, Y., Lahti, P. M., Thayumanavan, S. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 1793-1799.

[Yang1999]: Yang, S.-C., Hung, C.-W. *Synthesis*, 1999, 10, 1747-1752.

[Lü2011] Lü, B., Li, P., Fu, C., Xue, L., Lin, Z., Ma, S. *Adv. Synth. Catal.*, 2011, 353, 100-112.

[Hatakeyama2010]: Hatakeyama, T., Yoshimoto, Y., Ghorai, S. K., Nakamura, M. *Org. Lett.*, 2010, 12, 1516-1519.

[Wolfe2000]: Wolfe, J. P., Tomori, H., Sadighi, J. P., Jin, J., Buchwald, S. L. *J. Org. Chem.*, 2000, 65, 1158-1174.

- 15 [Saitoh2004] Saitoh, T., Yoshida, S., Ichikawa, J. *Org. Lett.*, 2004, 6, 4563-4565.

[US4471041]

[Dance2008]: Dance, Z. E. X., Ahrens, M. J., Vega, A. M., Ricks, A. B., McCamant, D. W., Ratner, M.A., Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 830-832.

II - Propiedades ópticas de los compuestos según la invención

- 20 II-1. Propiedades de absorción

La medición de los coeficientes de extinción molar de los compuestos **1-PF₆⁻**, **2-PF₆⁻**, **27-PF₆⁻**, **28-PF₆⁻**, **29-PF₆⁻**, **30-PF₆⁻** y **32-PF₆⁻** se llevó a cabo de la siguiente manera: para cada compuesto, se prepararon tres soluciones independientes de acetonitrilo $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (200 mL) y se midieron las absorbancias en cubetas de cuarzo de trayectoria óptica de 1 cm (frente a una cubeta de cuarzo de trayectoria óptica de 1 cm de referencia que contenía acetonitrilo puro) en un espectrofotómetro Cary 500 de doble haz (Varian).

- 25 Como se observa en las figuras 1 y 6, los compuestos según la invención se caracterizan por una única banda de absorción nítida en la región visible del espectro electromagnético y un alto coeficiente de extinción molar. Las modulaciones químicas apropiadas permiten que las bandas de absorción de los compuestos según la invención se extiendan a lo largo de una región ampliada del espectro electromagnético visible (lo que permite la visualización de numerosos efectos parecidos a los de los metales).

Por consiguiente, las propiedades cromóforas de los compuestos de la invención se observan directamente a partir de estas soluciones. Por ejemplo, se observa un color azul oscuro intenso para el **1-PF₆⁻**, **27-PF₆⁻** y **28-PF₆⁻** disueltos en acetonitrilo, mientras que para el **32-PF₆⁻** se observa un intenso color verde oscuro intenso disuelto en el mismo disolvente (no se muestra).

- 35 II-2. Otras propiedades mecánicas

• La figura 3 representa una fotografía del espejo reflectante parecido al oro formado en la pared de un matraz de fondo redondo después de la evaporación sencilla de una solución concentrada de **1-PF₆⁻** en acetonitrilo, lo que muestra la propensión de la molécula a autoensamblarse para producir un recubrimiento bien formado que muestra las propiedades ópticas de interés (p. ej., obtención de un brillo reflectante parecido al de un metal).

- 40 • La figura 4a representa una fotografía (vista macroscópica) de una muestra microcristalina típica del **1-PF₆⁻**, que muestra un comportamiento brillante/reluciente parecido al oro a simple vista.

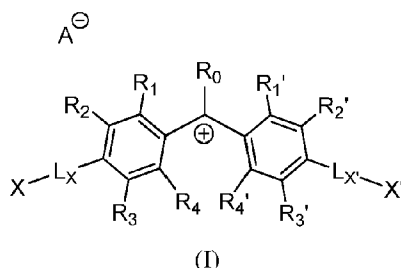
• Las figuras 4b y 4c representan micrografías de monocristales típicos del compuesto **1-PF₆⁻** tomadas bajo luz no polarizada. La figura 4b muestra la forma hexagonal de monocristales reflectantes parecidos al oro.

- 45 • La figura 5 representa una micrografía de policristalinos típicos agregados del cromóforo **2-PF₆⁻** de color azul verdoso que presente el comportamiento iridiscente de los cristales observados a simple vista (bajo luz no polarizada).

- Las figuras 7a y 7b son micrografías de placas cristalinas iridiscentes verdosas típicas del compuesto **27-DDQH** que presentan el brillo bronce de los cristales observados a simple vista (bajo luz no polarizada).
- Las figuras 8a y 8b son micrografías de placas cristalinas iridiscentes verdosas típicas del compuesto **27-PF₆⁻** que presenta el brillo bronce de los cristales observados a simple vista (bajo luz no polarizada).
- 5 ▪ Las figuras 9a y 9b son micrografías de cristales columnares grandes típicos del compuesto **28-PF₆⁻** tomadas bajo luz no polarizada. La figura 9b muestra la forma hexagonal de monocristales reflectantes verdes.
- Las figuras 10a y 10b son micrografías que muestran pequeños cristales típicos del compuesto **29-DDQH** que muestran un comportamiento brillante/reluciente parecido al oro a simple vista (bajo luz no polarizada).
- 10 ▪ Las figuras 11a y 11b son micrografías de placas cristalinas grandes típicas del compuesto **29-PF₆⁻** que presenta el brillo oro de los cristales observados a simple vista (bajo luz no polarizada). Las figuras 12a y 12b son micrografías de placas cristalinas iridiscentes verdosas típicas del compuesto **30-PF₆⁻** que presenta el brillo bronce de los cristales observados a simple vista (bajo luz no polarizada).
- Las figuras 13a y 13b son micrografías que muestran pequeños cristales típicos del compuesto **32-DDQH** que muestran un comportamiento brillante/reluciente parecido al oro a simple vista (bajo luz no polarizada).
- 15 ▪ Las figuras 14a y 14b son micrografías de placas cristalinas iridiscentes típicas del compuesto **32-PF₆⁻** que presenta el brillo cobre de los cristales observados a simple vista (bajo luz no polarizada).
- Elaboración y caracterización de películas hechas de los compuestos de la invención: recubrimiento por rotación y medidas cuantitativas de reflectancia.
- 20 Los compuestos según la invención son solubles en la mayoría de los disolventes polares orgánicos. Por ejemplo, se puede preparar una solución de acetonitrilo (CH₃CN) de un compuesto de la invención (por ejemplo, a una concentración de 1 mg/mL).
- Esta solución se recubre por rotación sobre un sustrato y, después de la evaporación del disolvente en condiciones ambientales, se obtiene una película uniforme que presenta un aspecto reflectante.
- 25 Se pueden recubrir por rotación películas de diferentes grosores variando la velocidad, aceleración o duración del recubrimiento por rotación, o variando el volumen de la solución que se deposita sobre el sustrato. Además, se pueden superponer varias capas de películas repitiendo etapas sucesivas de recubrimiento por rotación como se indica anteriormente.
- La técnica de la rasqueta también puede representar un modo alternativo y eficaz de preparación de películas hechas de los compuestos de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de la fórmula general siguiente (I):



en el que:

5 • R_0 representa un átomo de hidrógeno, un alquilo de C_1-C_6 , un cicloalquilo que comprende de 3 a 7 átomos de carbono, un heterociclo monocíclico insaturado que comprende 5 o 6 miembros, o CN;

• $R_1 = R_4 = R_1' = R_4'$, y R_1 representa un alquilo de C_1-C_6 , un haloalquilo de C_1-C_6 , fenilo, cicloalquilo que comprende de 3 a 7 átomos de carbono, $(CH_2)_mOR_{24}$, $(CH_2)_mSR_{25}$, OR_{26} , SR_{27} , $NR_{28}R_{29}$, en el que m o m' es igual a 1, 2 o 3, preferiblemente 1;

10 o

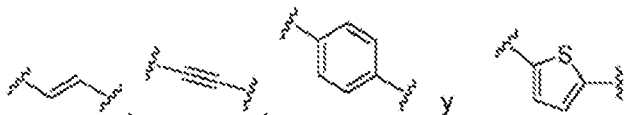
R_4 y R_4' forman juntos un enlace o una cadena seleccionada del grupo que consiste en $-C(R_{74}R_{75})-$ o $-(CH_2)_n-$, en el que:

n es igual a 2 o 3,

R_{74} y R_{75} representan cada uno un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo de C_1-C_6 ;

15 • $R_2 = R_2' = R_3 = R_3'$, y R_2 y R_3 representan cada uno un átomo de hidrógeno;

• $L_X = L_{X'}$, y L_X representa un enlace, o un grupo seleccionado del grupo que consiste en:



• $X = X'$, y X representa $NR_{50}R_{51}$, heterociclo, heteroarilo o arilo, en el que:

20 - dichos grupos heterociclo y heteroarilo comprenden por lo menos un átomo de nitrógeno que porta un par solitario de electrones conjugados con C^+ , y están opcionalmente sustituidos por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo haloalquilo de C_1-C_6 , un grupo OR_{56} , un grupo SR_{57} y un grupo $NR_{58}R_{59}$, y

25 - dicho arilo es *para*-sustituido por un grupo $NR_{60}R_{61}$, y opcionalmente está sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo haloalquilo de C_1-C_6 , un grupo OR_{66} , un grupo SR_{67} y un grupo $NR_{68}R_{69}$;

o

• $L_X = L_{X'}$ y L_X representa un enlace; $X = X'$ y X representa $NR_{50}'R_{51}'$; y

30 R_2 y NR_{50}' , y R_2' y NR_{50}' forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un alquilo de C_1-C_6 , un haloalquilo de C_1-C_6 , OR_{81} , SR_{82} y $NR_{83}R_{84}$;

y

R_3 y NR_{51}' , y R_3' y NR_{51}' forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un alquilo de C_1-C_6 , un haloalquilo de C_1-C_6 , OR_{81} , SR_{82} y $NR_{83}R_{84}$;

35 y R_{50}' , R_{51}' , R_{52}' y R_{53}' representan respectivamente R_{50} , R_{51} , R_{52} y R_{53} cuando no están enlazados con R_2 o R_3 ;

y

- 5 ▪ R₂₄ a R₂₉, R₅₀, R₅₁, R₅₆ a R₅₉, R₆₆ a R₆₉ y R₈₁ a R₈₄ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo arilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C₁-C₆, un grupo haloalquilo de C₁-C₆, un grupo OR₈₅, un grupo SR₈₆ y un grupo NR₈₇R₈₈, en el que R₈₅ a R₈₈ representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un un grupo alquilo de C₁-C₆;

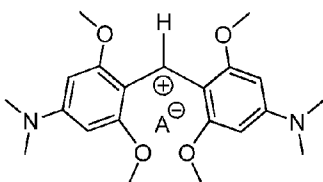
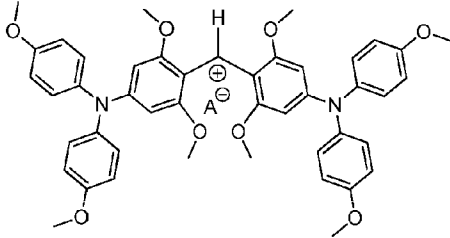
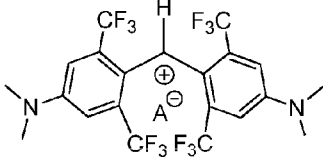
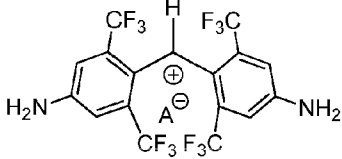
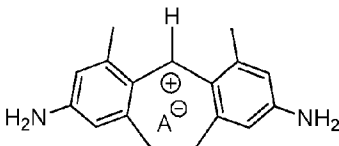
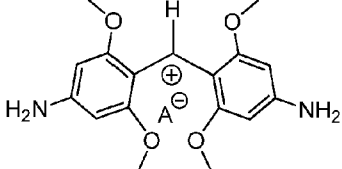
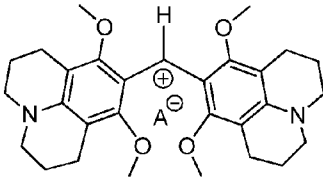
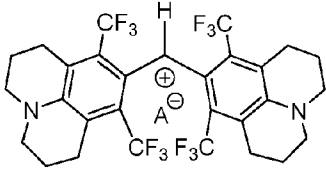
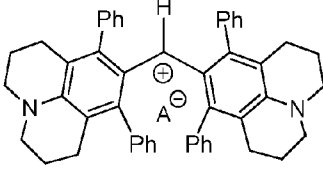
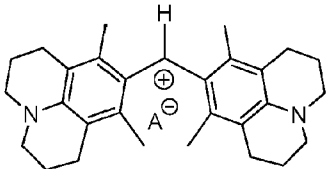
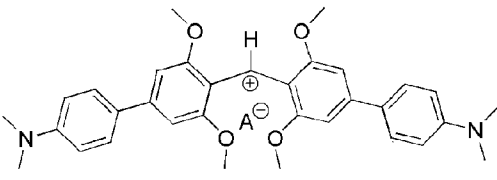
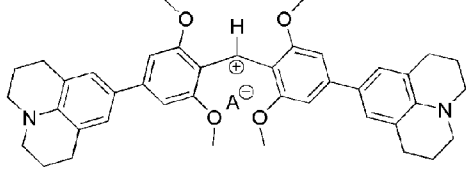
y

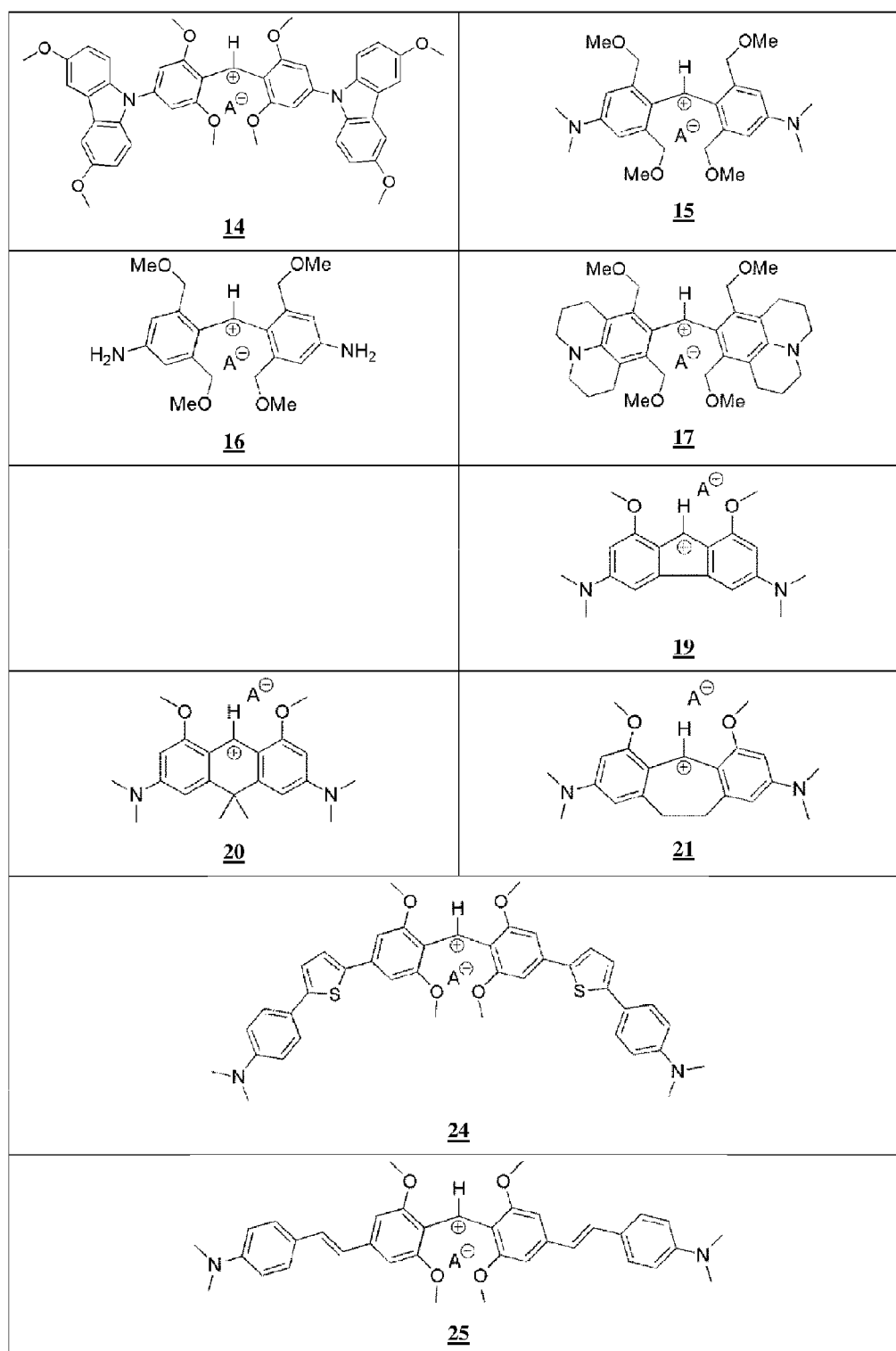
- A representa un anión monovalente o multivalente, orgánico o inorgánico.

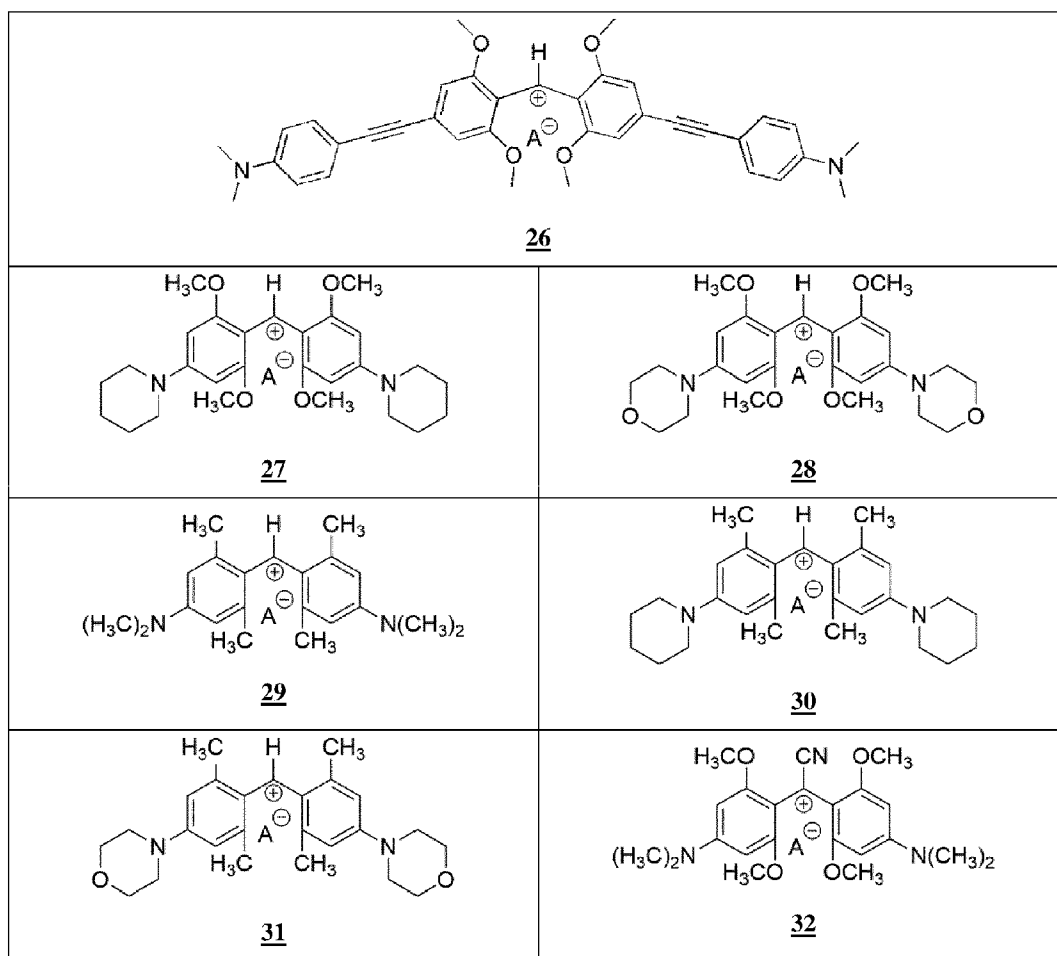
2. El compuesto según la reivindicación 1, en el que R₁ representa un alquilo de C₁-C₆, haloalquilo de C₁-C₆, fenilo, CH₂OR₂₄, OR₂₆.

- 10 3. El compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que L_x representa un enlace.

4.El compuesto según la reivindicación 1, en el que se elige entre los compuestos siguientes:

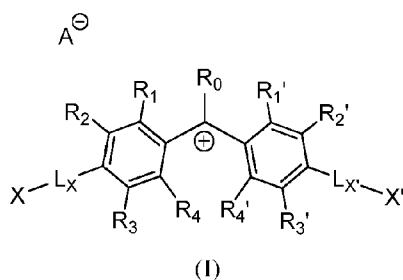
 <u>1</u>	 <u>2</u>
 <u>4</u>	 <u>5</u>
 <u>6</u>	 <u>7</u>
 <u>8</u>	 <u>9</u>
 <u>10</u>	 <u>11</u>
 <u>12</u>	 <u>13</u>





5. El compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que A representa un anión de hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, 2,3-dicloro-5,6-diciano-4-hidroxifenolato (DDQH), haluro o triflato, preferiblemente un anión de DDQH o hexafluorofosfato, en particular un anión de hexafluorofosfato.

5 6. Uso como pigmento de un compuesto de la fórmula general siguiente (I):



en el que:

• R_0 representa un átomo de hidrógeno, un alquilo de C_1 - C_6 , un cicloalquilo que comprende de 3 a 7 átomos de carbono, un heterociclo monocíclico insaturado que comprende 5 o 6 miembros, o CN;

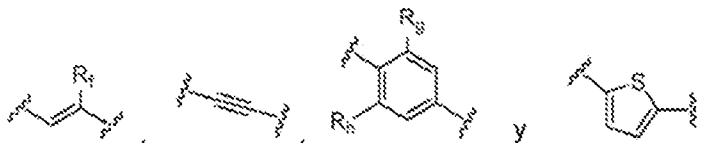
10 • $R_1 = R_4 = R_1' = R_4'$, y R_1 representa un alquilo de C_1 - C_6 , un haloalquilo de C_1 - C_6 , fenilo, cicloalquilo que comprende de 3 a 7 átomos de carbono, $(CH_2)_mOR_{24}$, $(CH_2)_mSR_{25}$, OR_{26} , SR_{27} , $NR_{28}R_{29}$, en el que m o m' es igual a 1, 2 o 3, preferiblemente 1;

o

15 R_4 y R_4' forman juntos un enlace o una cadena seleccionada del grupo que consiste en $-C(R_{74}R_{75})-$ o $-(CH_2)_n-$, en el que:

- n es igual a 2 o 3,

- R_{74} y R_{75} representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un alquilo de C_1-C_6 ;
- $R_2 = R_2' = R_3 = R_3'$, y R_2 y R_3 representan cada uno un átomo de hidrógeno;
- $L_x = L_x'$, y L_x representa un enlace, o un grupo seleccionado del grupo que consiste en:



5 y en el que R_i , R_g y R_h representan cada uno hidrógeno;

- $X = X'$, y X representa $NR_{50}R_{51}$, OR_{54} , SR_{55} , heterociclo, heteroarilo o arilo, en el que:

10 - dichos grupos heterociclo y heteroarilo comprenden por lo menos un átomo de nitrógeno que porta un par solitario de electrones conjugados con C^+ , y están opcionalmente sustituidos por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo haloalquilo de C_1-C_6 , un grupo OR_{56} , un grupo SR_{57} y un grupo $NR_{58}R_{59}$, y

- dicho arilo es *para*-sustituido por un grupo $NR_{60}R_{61}$, y opcionalmente está sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un alquilo de C_1-C_6 , un haloalquilo de C_1-C_6 , OR_{66} , SR_{67} y $NR_{68}R_{69}$;

o

- $L_x = L_x'$ y L_x representa un enlace; $X = X'$ y X representa $NR_{50}'R_{51}'$; y

15 R_2 y NR_{50}' , y R_2' y NR_{50}' forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un alquilo de C_1-C_6 , un haloalquilo de C_1-C_6 , OR_{81} , SR_{82} y $NR_{83}R_{84}$;

y/o

20 R_3 y NR_{51}' , y R_3' y NR_{51}' forman junto con los átomos de carbono que los portan un grupo heterociclo o heteroarilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un alquilo de C_1-C_6 , un haloalquilo de C_1-C_6 , OR_{81} , SR_{82} y $NR_{83}R_{84}$;

y R_{50}' , R_{51}' , R_{52}' y R_{53}' representan respectivamente R_{50} , R_{51} , R_{52} y R_{53} cuando no están enlazados con R_2 o R_3 ;

y

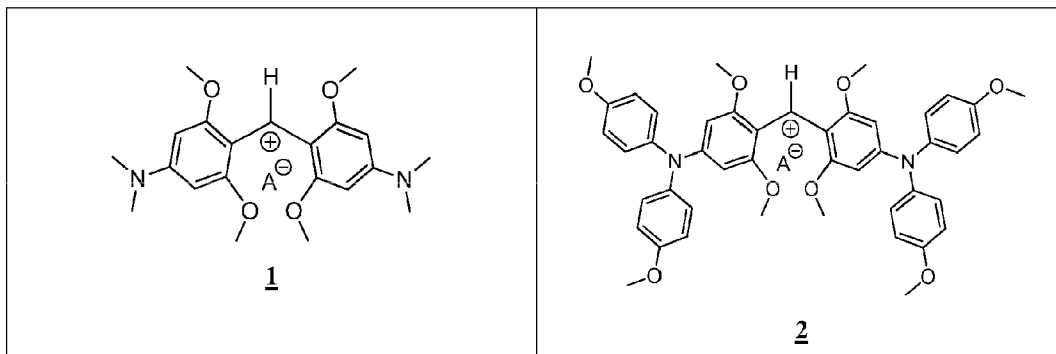
25 ▪ R_{24} a R_{29} , R_{50} , R_{51} , R_{56} a R_{59} , R_{66} a R_{69} y R_{81} a R_{84} representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo haloalquilo de C_1-C_6 , un grupo arilo, estando dicho grupo opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo haloalquilo de C_1-C_6 , un grupo OR_{85} , un grupo SR_{86} y un grupo $NR_{87}R_{88}$, en el que R_{85} a R_{88} representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1-C_6 ;

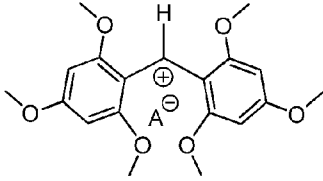
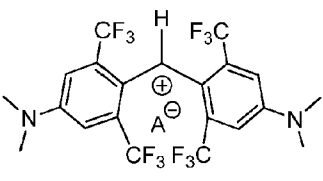
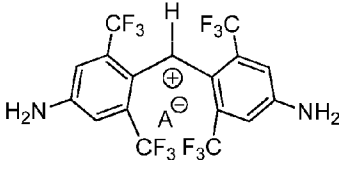
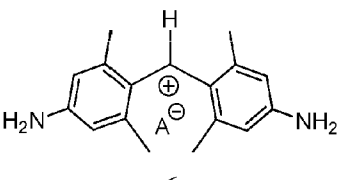
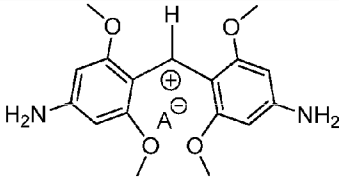
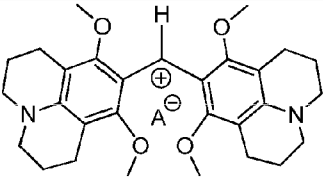
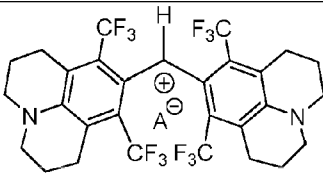
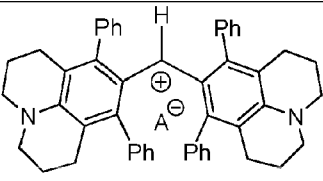
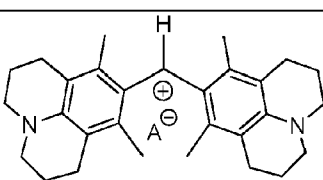
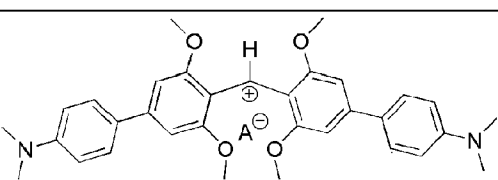
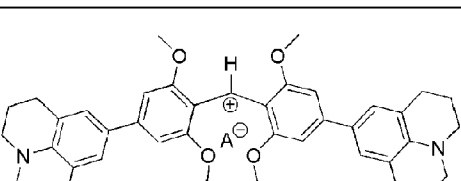
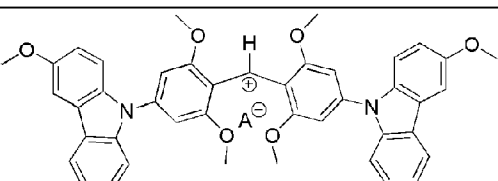
y

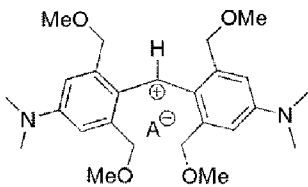
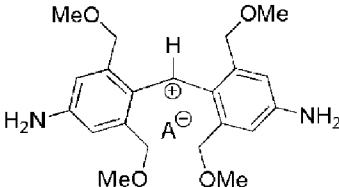
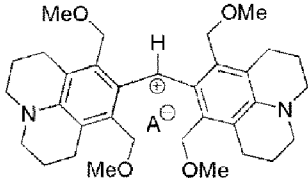
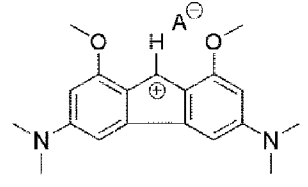
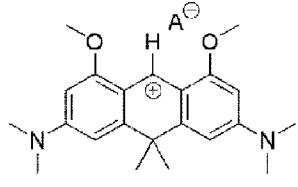
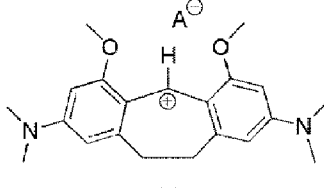
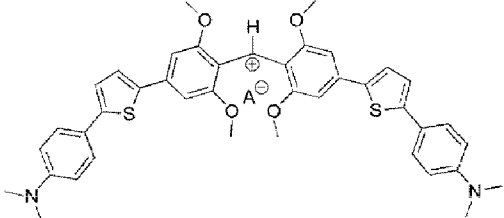
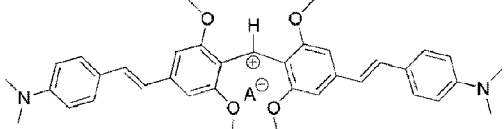
30 ▪ R_{54} , R_{55} representa un alquilo de C_1-C_6 , opcionalmente sustituido por uno o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno, un grupo alquilo de C_1-C_6 , un grupo haloalquilo de C_1-C_6 , un grupo OR_{85} , un grupo SR_{86} y un grupo $NR_{87}R_{88}$, en el que R_{85} a R_{88} representan cada uno, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1-C_6 ;

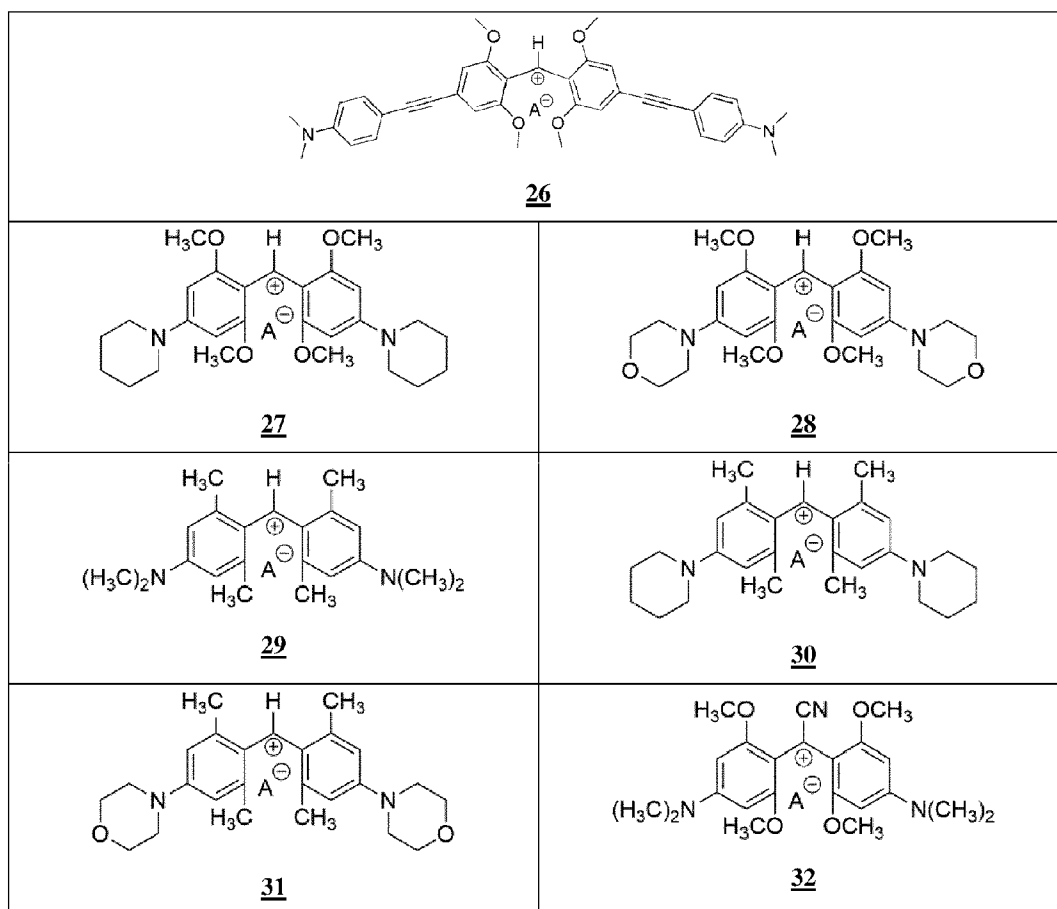
- A representa un anión monovalente o multivalente, orgánico o inorgánico.

7. El uso según la reivindicación 6, en el que dicho compuesto se elige entre los compuestos siguientes:



 <u>3</u>	 <u>4</u>
 <u>5</u>	 <u>6</u>
 <u>7</u>	 <u>8</u>
 <u>9</u>	 <u>10</u>
 <u>11</u>	 <u>12</u>
 <u>13</u>	 <u>14</u>

 <u>15</u>	 <u>16</u>
 <u>17</u>	
 <u>19</u>	 <u>20</u>
 <u>21</u>	
 <u>24</u>	
 <u>25</u>	



8. El uso según la reivindicación 6, en el que dicho compuesto es como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

5 9. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que A representa un anión de hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, tetrafenilborato, DDQH, haluro o triflato, preferiblemente un anión de DDQH o hexafluorofosfato, en particular un anión de hexafluorofosfato.

10. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que dicho pigmento es un pigmento brillante.

11. Un dispositivo reflectante o fotónico, nanofotónico u optoelectrónico, caracterizado por que comprende por lo menos un compuesto tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9.

10 12. Un recubrimiento reflectante parecido a un metal, caracterizado por que comprende por lo menos un compuesto como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9.

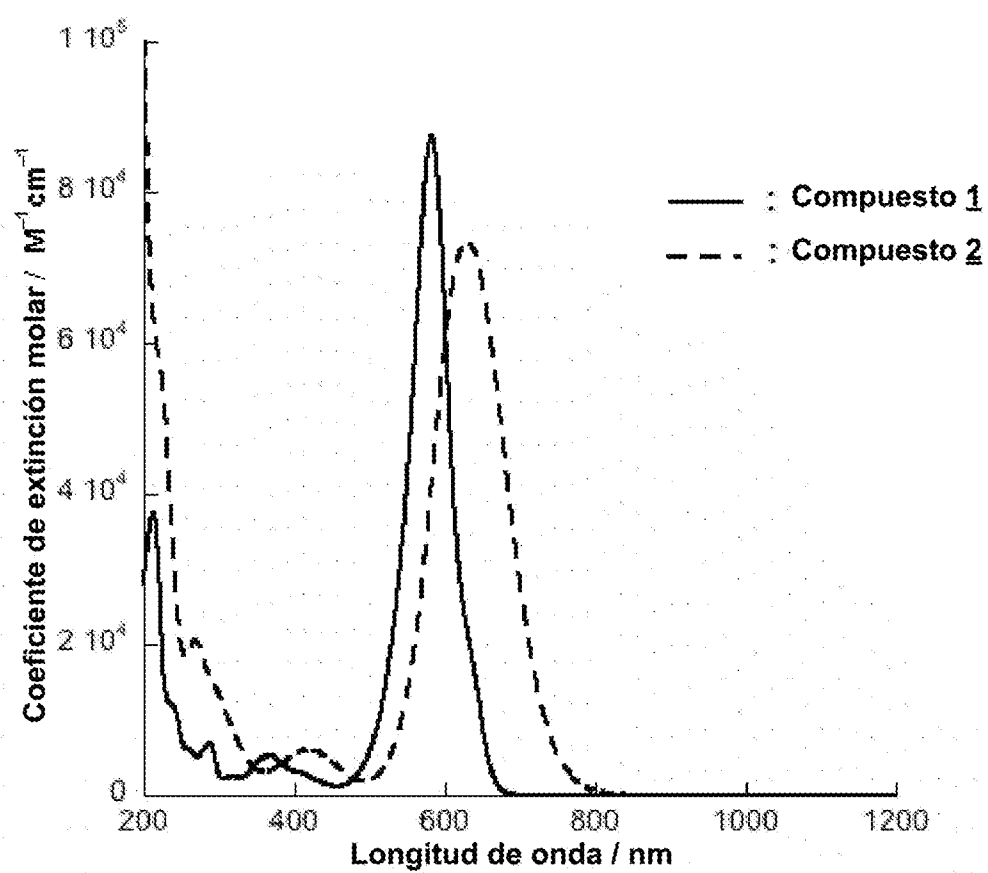


Fig. 1

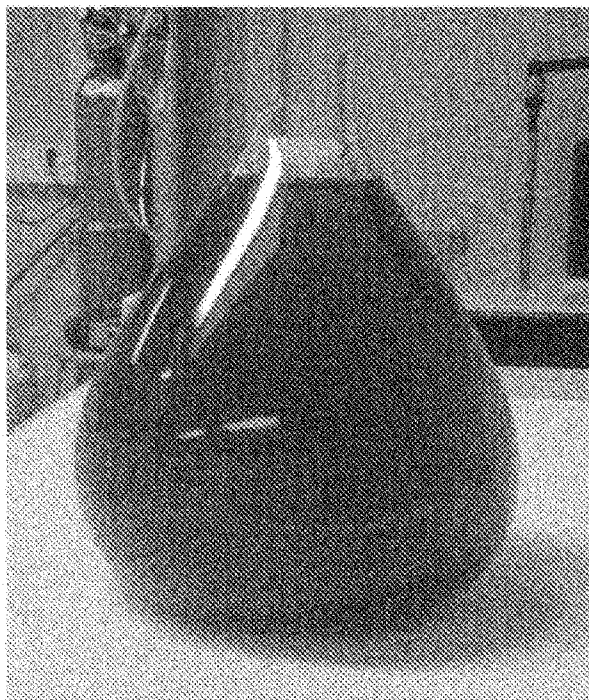


Fig. 2



Fig. 3

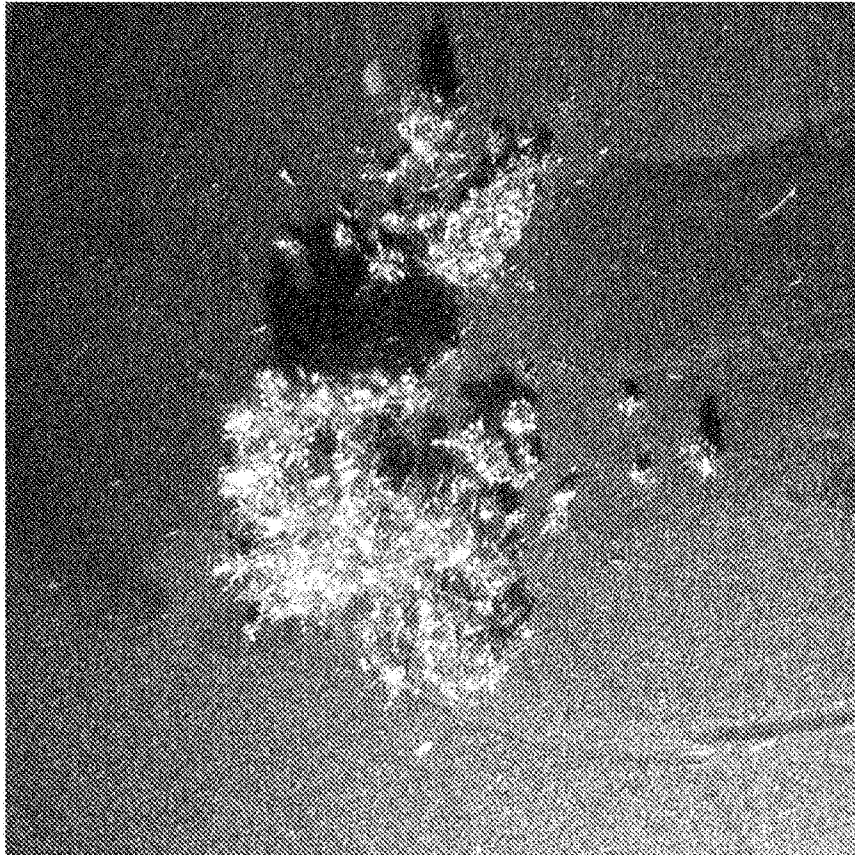


Fig. 4a



Fig. 4b

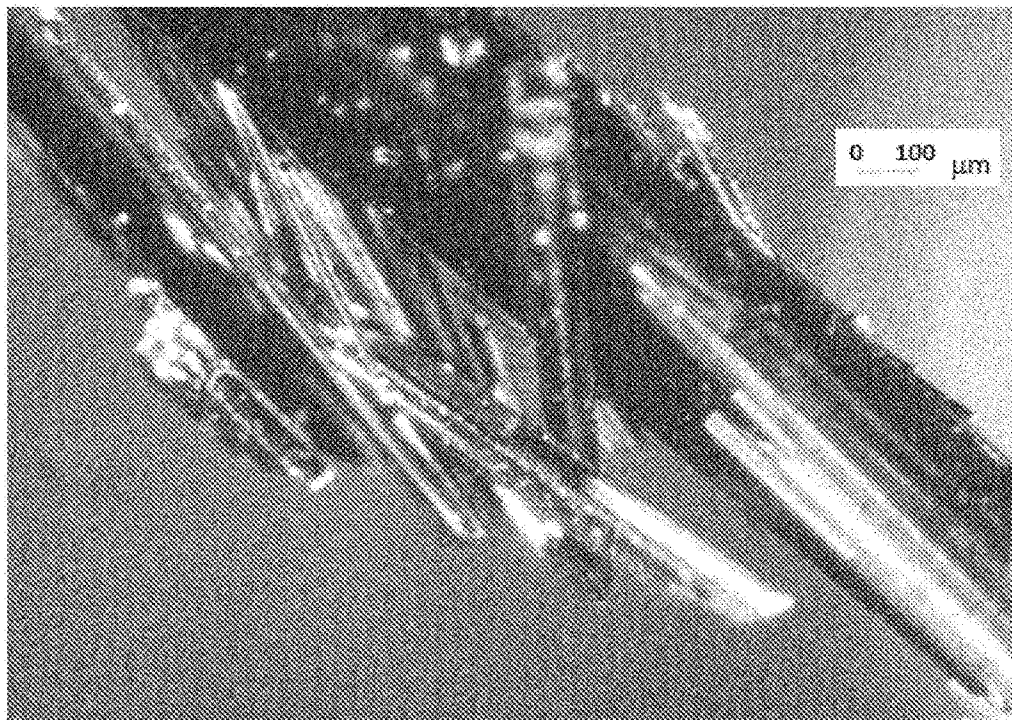


Fig. 4c

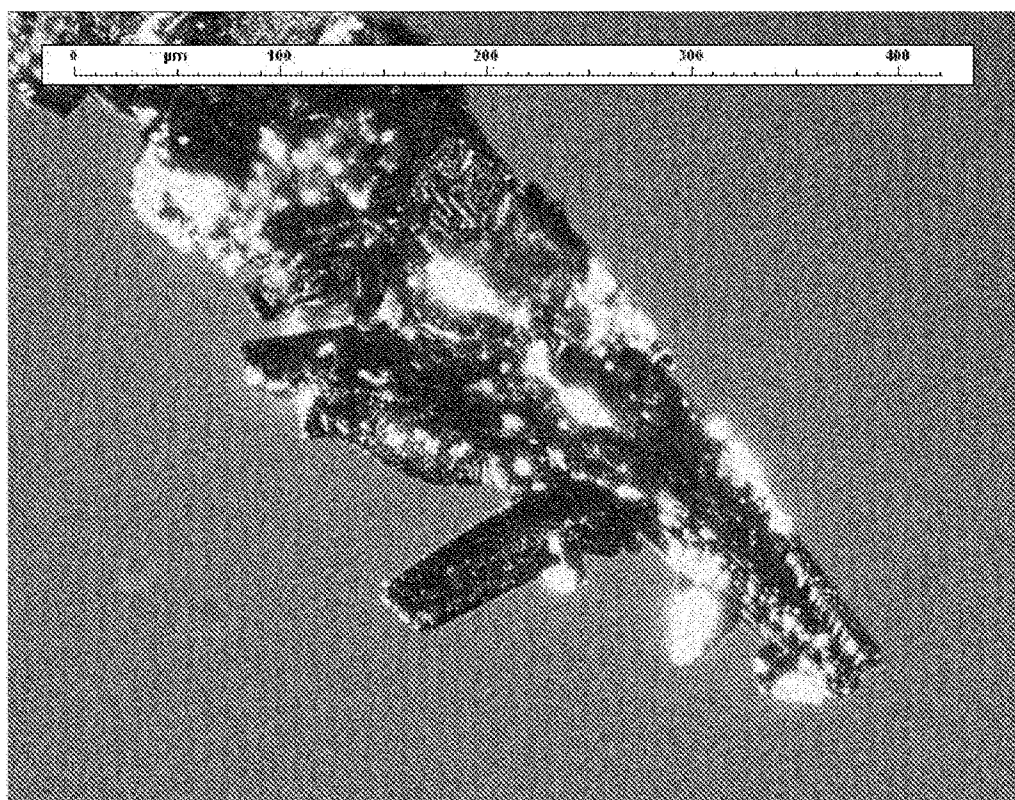


Fig. 5

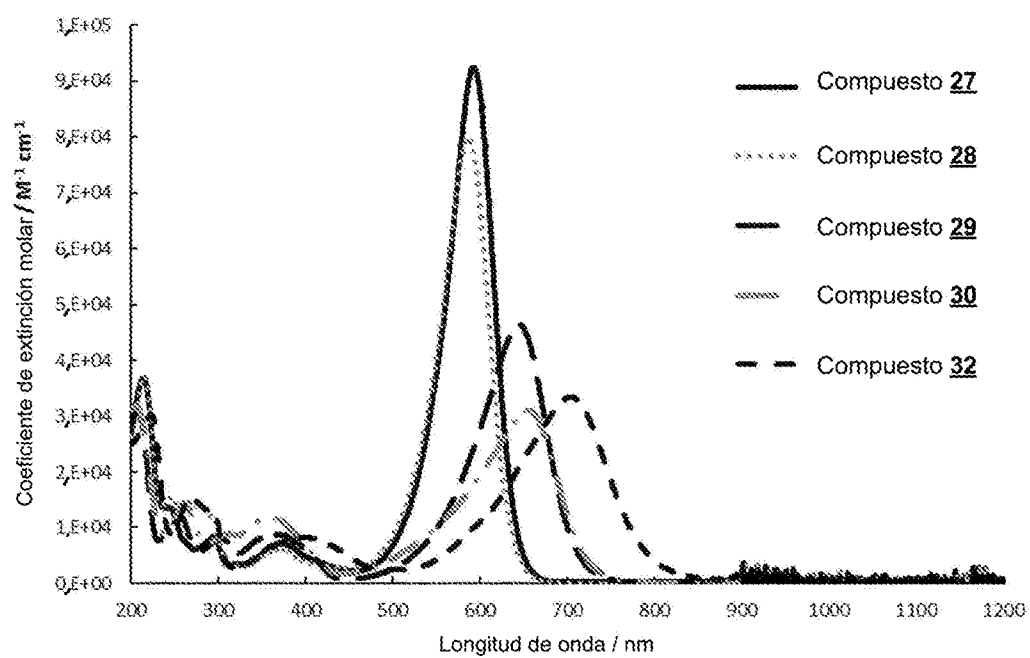


Fig. 6

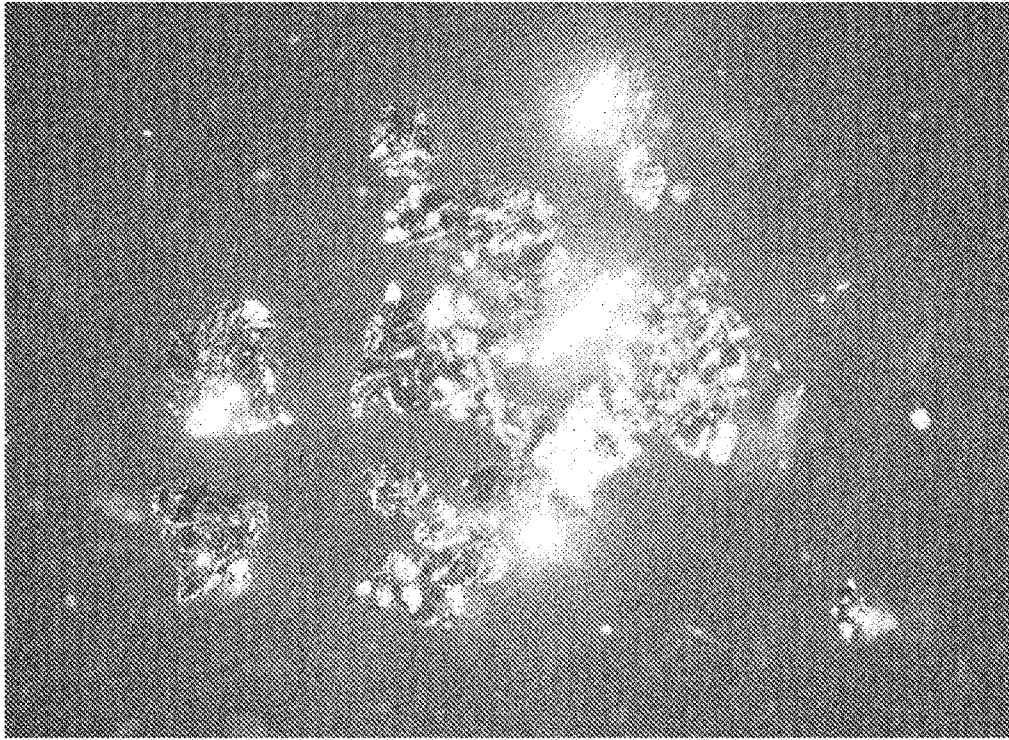


Fig. 7a

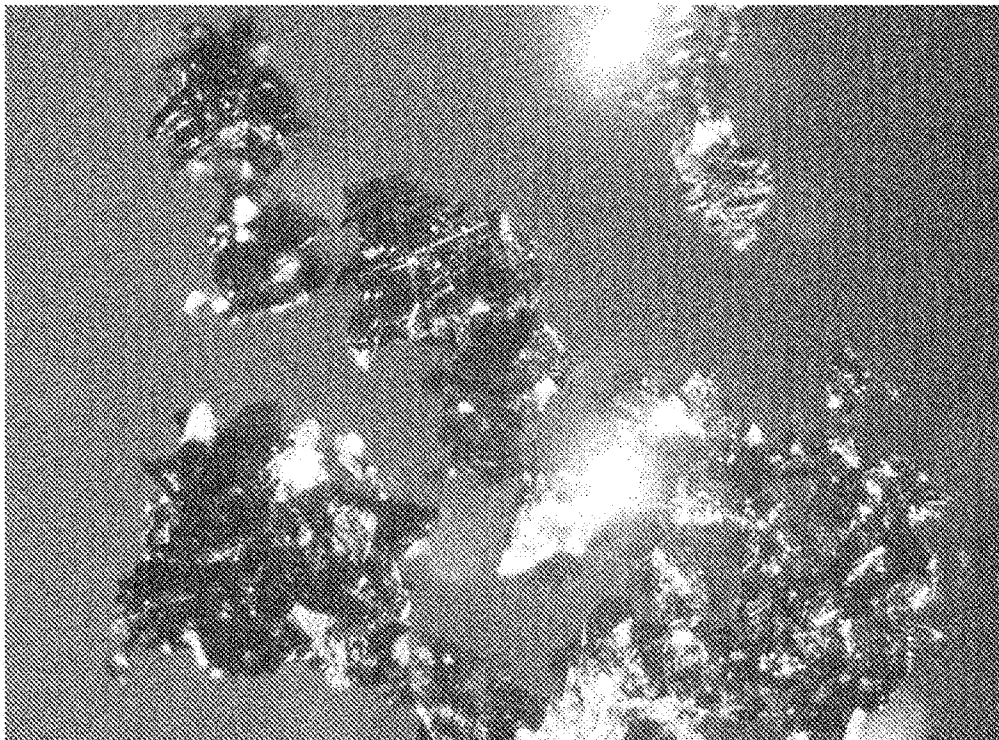


Fig. 7b

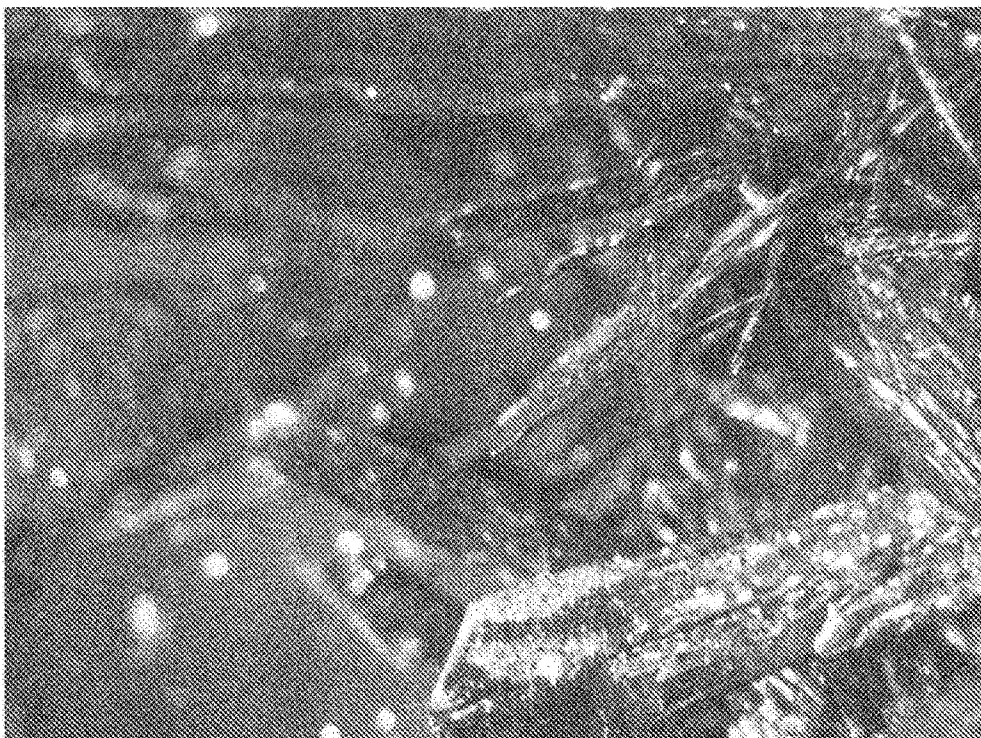


Fig. 8a

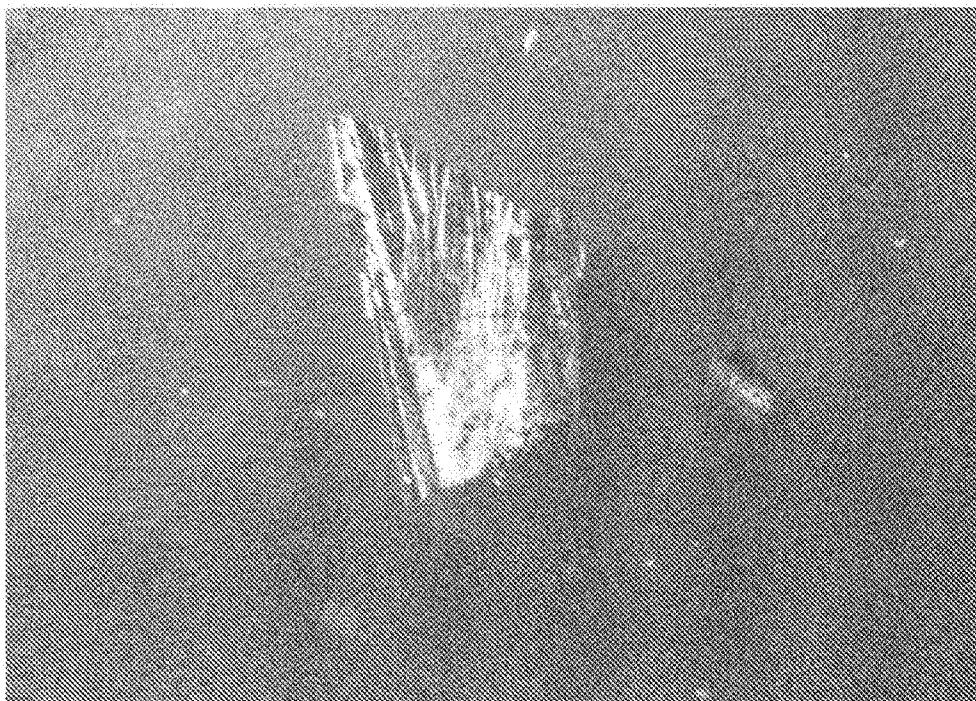


Fig. 8b



Fig. 9a

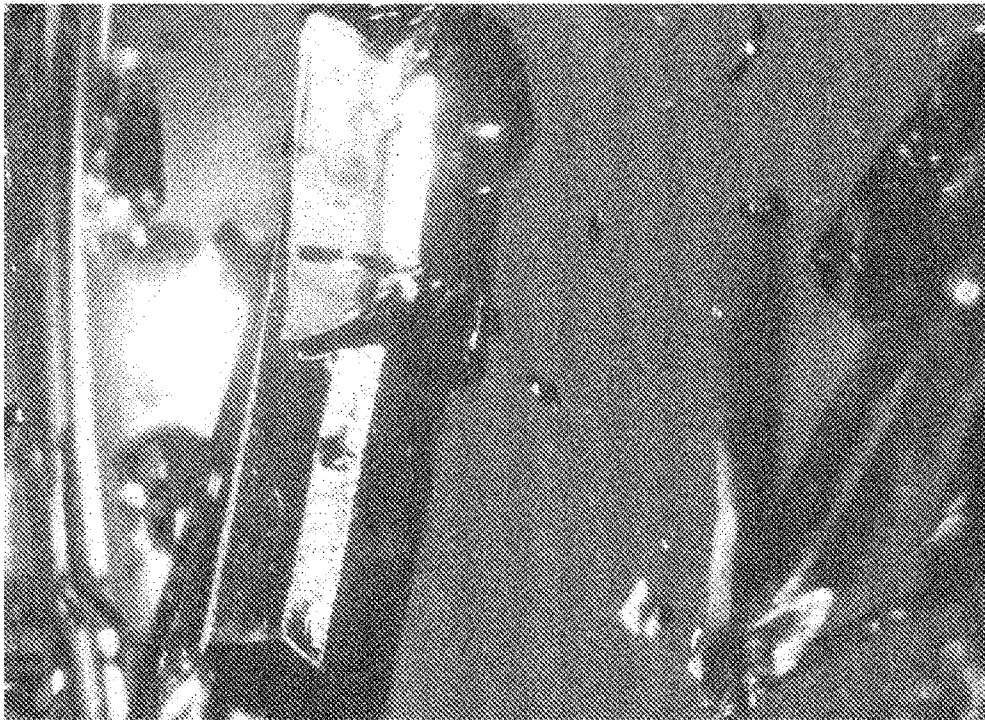


Fig. 9b

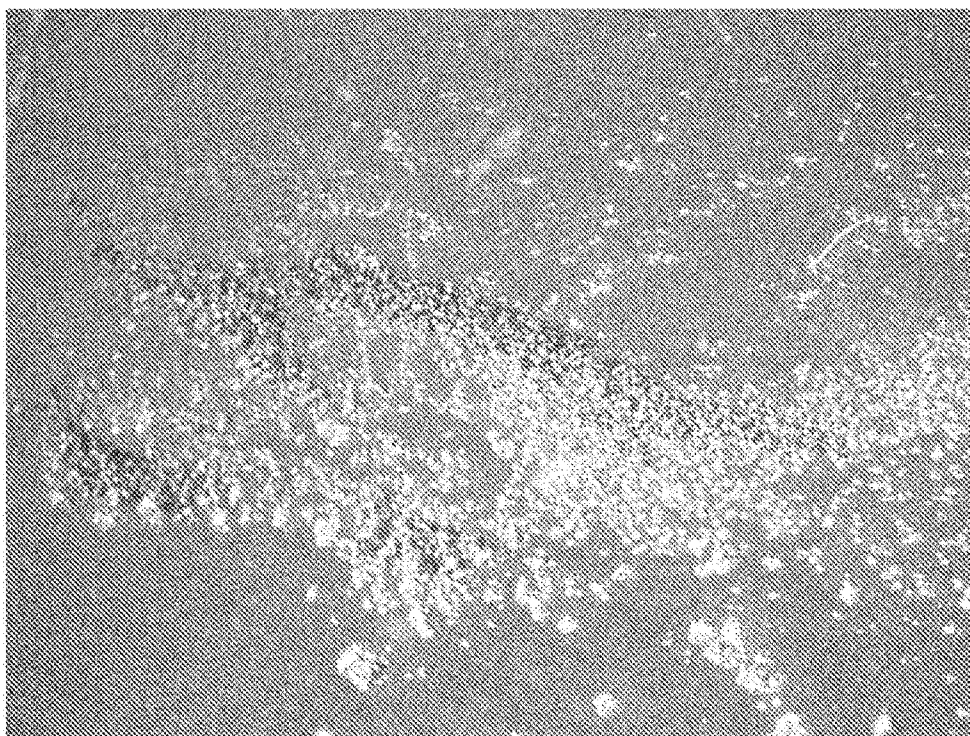


Fig. 10a

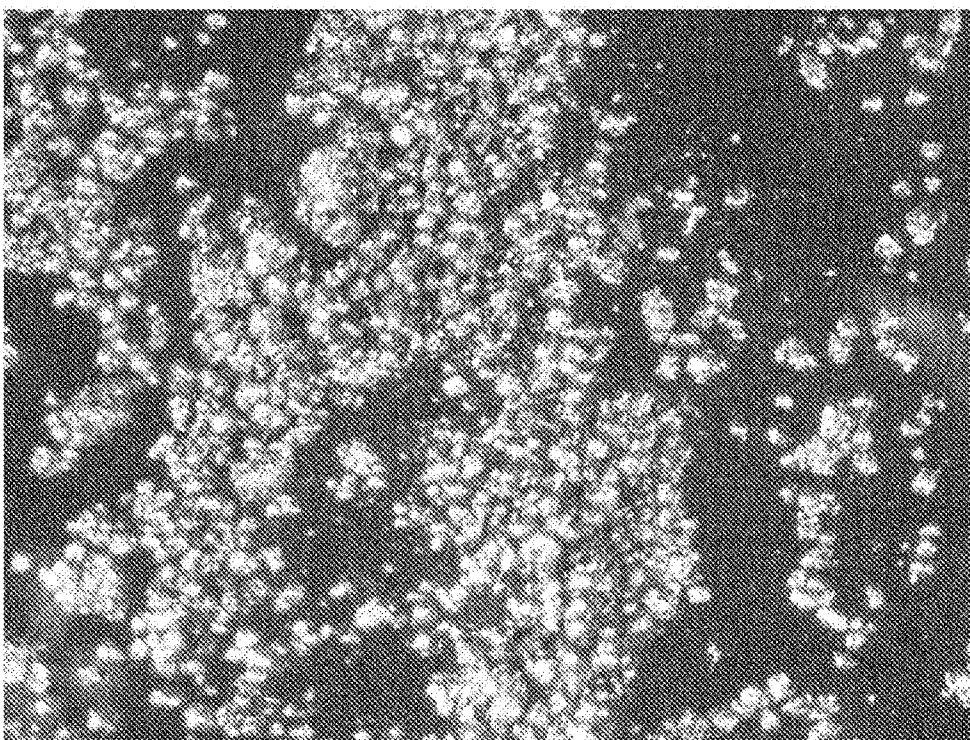


Fig. 10b

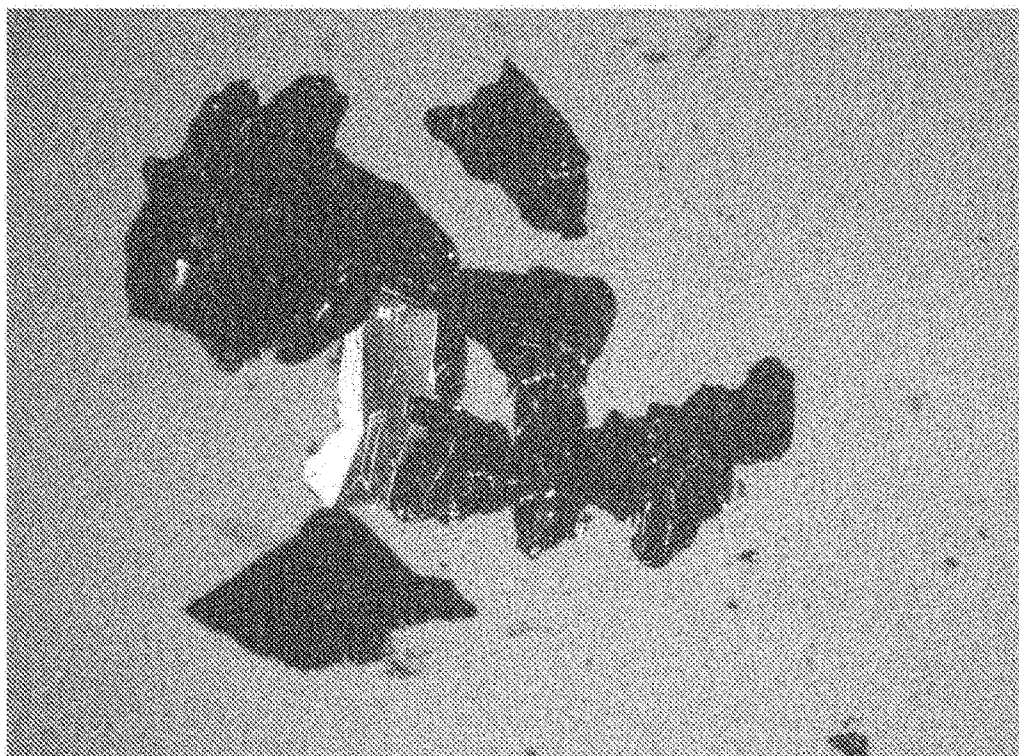


Fig. 11a

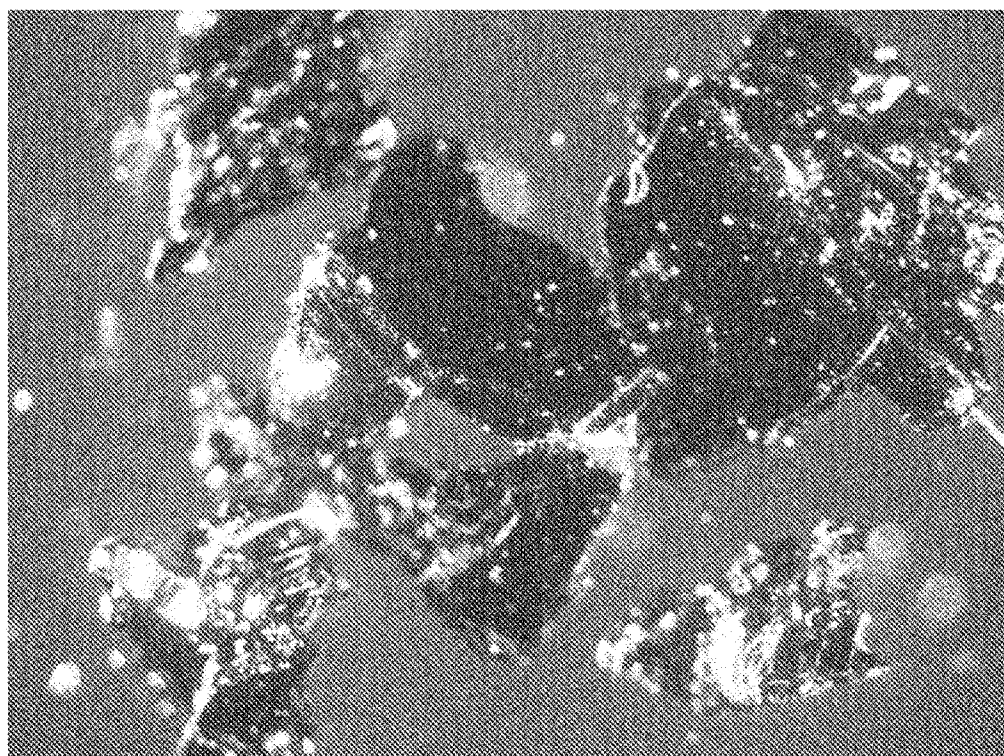


Fig. 11b

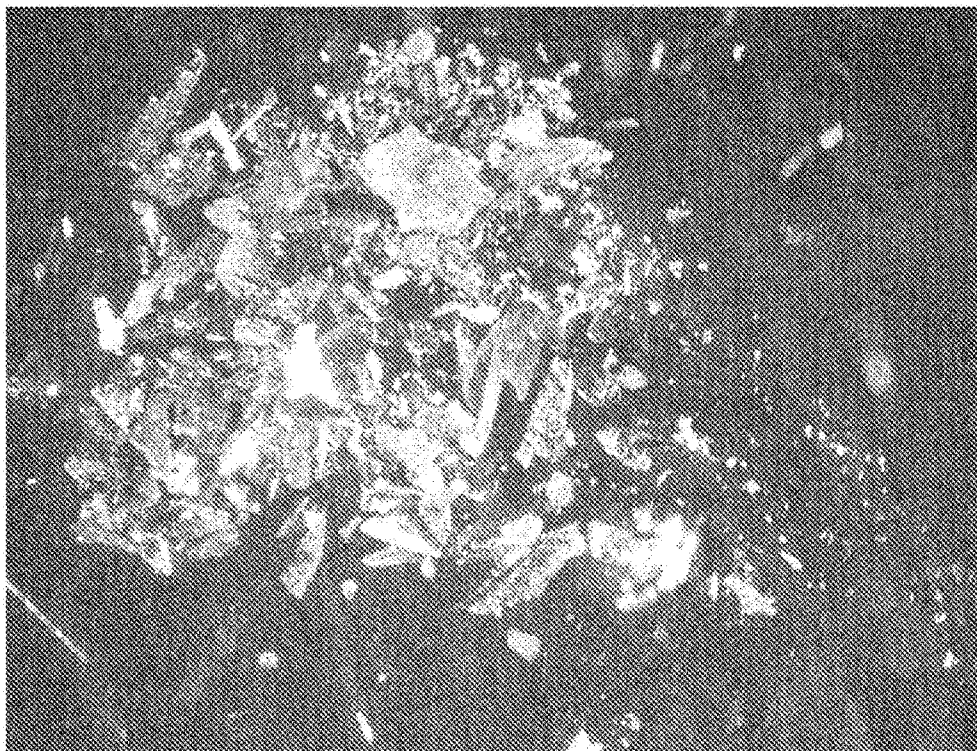


Fig. 12a



Fig. 12b

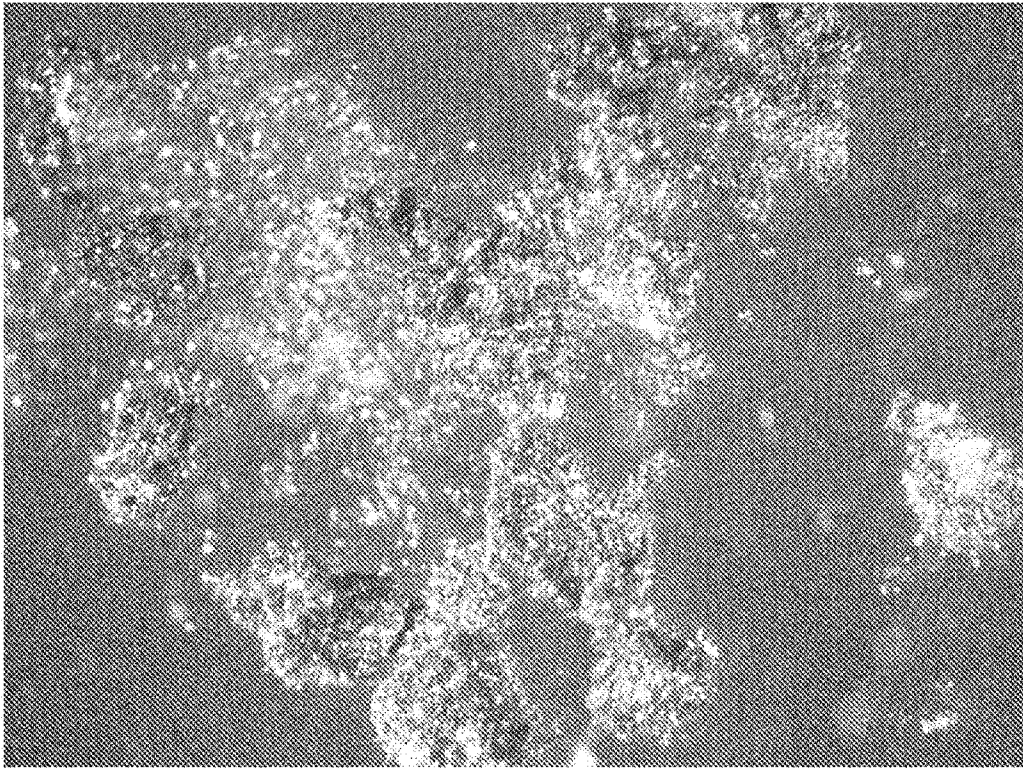


Fig. 13a

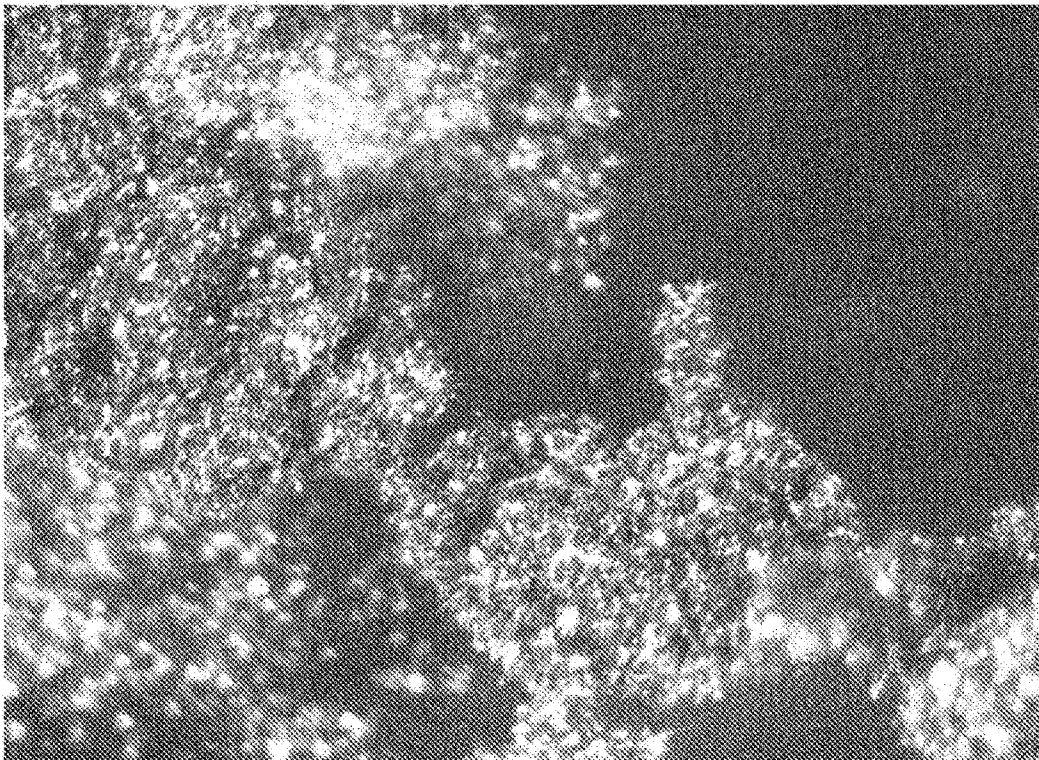


Fig. 13b

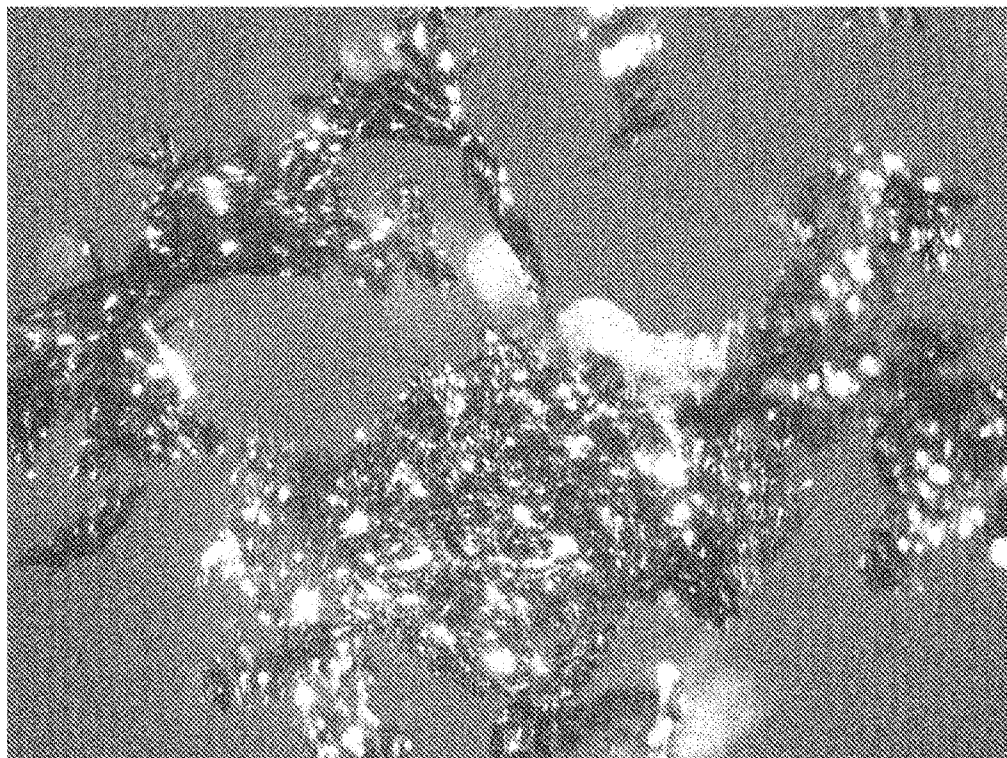


Fig. 14a

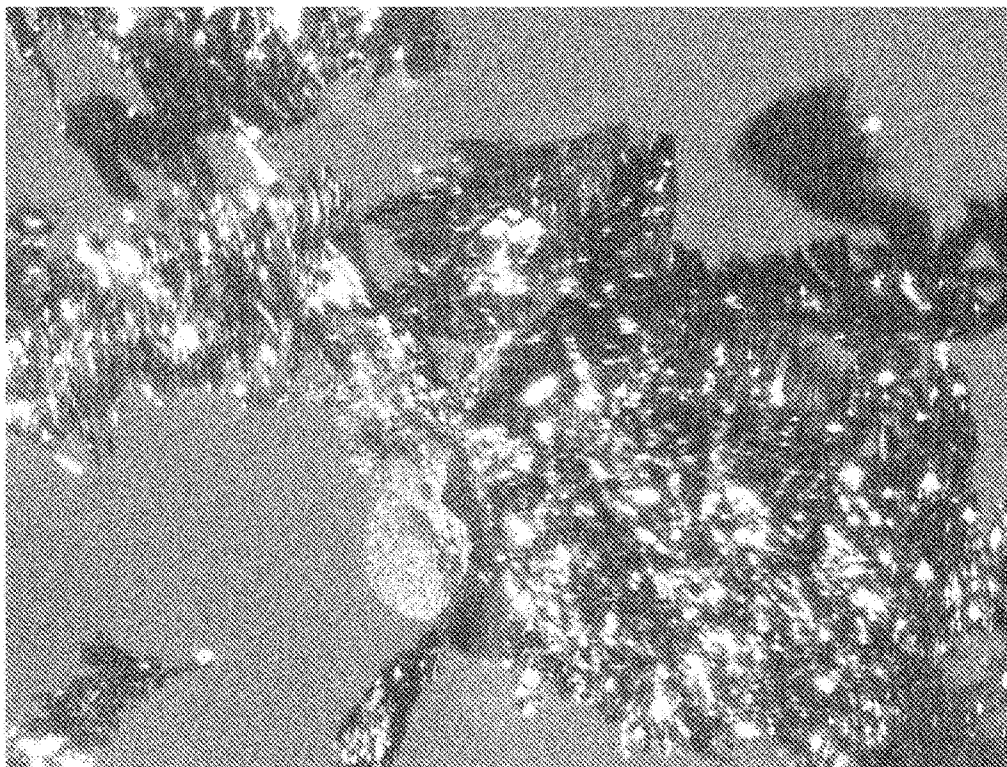


Fig. 14b