

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 010 063**

51 Int. Cl.:

C07D 413/04 (2006.01)

C07C 211/61 (2006.01)

C07D 263/52 (2006.01)

C07C 217/94 (2006.01)

H10K 85/60 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.03.2019 PCT/GB2019/050809**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.09.2019 WO19180445**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2019 E 19714752 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2025 EP 3768676**

54 Título: **Compuestos luminiscentes**

30 Prioridad:

21.03.2018 GB 201804511

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

01.04.2025

73 Titular/es:

**CHROMATWIST LIMITED (100.00%)
Science Centre, University of Wolverhampton
Science Park, Glaisher Drive
Wolverhampton WV10 9RU, GB**

72 Inventor/es:

**ROBINSON, ALEX;
PREECE, JON;
O'CALLAGHAN, GREGORY;
VIRZBICKAS, KAROLIS;
JONES, OWEN;
ZHAO, DENNIS;
BUTLIN, MICHAEL y
SUND, SAREENA**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 3 010 063 T3

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

DESCRIPCIÓN

Compuestos luminiscentes

5 Esta invención se refiere en general a compuestos luminiscentes orgánicos. Más específicamente, aunque no exclusivamente, esta invención se refiere a un nuevo hidrocarburo aromático policíclico luminiscente, por ejemplo, trifenileno, derivados, métodos para sintetizarlo, usos del mismo y dispositivos que lo comprenden.

Los compuestos luminiscentes se utilizan ampliamente en aplicaciones industriales y de investigación como, por ejemplo, colorantes, sondas, sensores y en dispositivos electrónicos. Estas moléculas emiten luz bajo excitación energética externa de fuentes tales como luz y/o corriente eléctrica.

10 En la fotoluminiscencia, bajo la irradiación de luz, un compuesto luminiscente absorberá luz de una longitud de onda específica y reemitirá luz de una longitud de onda diferente. El tipo de fotoemisión observada depende de la estructura molecular del compuesto.

15 La diferencia entre la longitud de onda de excitación máxima y la longitud de onda de emisión de un compuesto luminiscente se conoce como desplazamiento de Stokes. Para su uso como colorantes, sondas y/o sensores en aplicaciones industriales, es ventajoso que los compuestos luminiscentes posean un gran desplazamiento de Stokes, a menudo definido como mayor a 8000 cm^{-1} es decir, una diferencia comparativamente grande entre la longitud de onda de excitación y la longitud de onda de emisión. Esto es ventajoso porque minimiza la reabsorción de luz de la emisión de la molécula.

20 Una desventaja de muchos colorantes fluorescentes con grandes desplazamientos de Stokes es su brillo relativamente bajo, que se define como el producto del coeficiente de extinción molar y el rendimiento cuántico de fluorescencia. Además, los tintes con grandes cambios de Stokes a menudo sufren de mala fotoestabilidad (Methods Appl. Fluoresc. 3 (2015) 042004).

25 Los complejos organometálicos que son luminiscentes a menudo tienen un gran desplazamiento de Stokes. Sin embargo, estos contienen centros metálicos, por ejemplo, osmio, rutenio, iridio, renio, etc., que son raros, caros, los complejos son a menudo difíciles de sintetizar y a menudo tóxicos. Las moléculas orgánicas luminiscentes suelen ser más fáciles de sintetizar, pero suelen presentar un desplazamiento de Stokes de magnitud relativamente menor.

30 Por el contrario, en la electroluminiscencia, un compuesto luminiscente emitirá luz en respuesta a una corriente eléctrica. Una de las principales aplicaciones de este fenómeno es en los dispositivos electrónicos que contienen OLEDs (Diodos Orgánicos Emisores de Luz). El material OLED es una capa de un compuesto orgánico luminiscente, que está situada entre dos electrodos, uno de los cuales suele ser transparente. Esta tecnología se utiliza en pantallas digitales de dispositivos electrónicos tales como pantallas de televisión, monitores de ordenador, teléfonos móviles, paneles de iluminación electroluminiscente, etc.

35 Es ventajoso que los compuestos luminiscentes utilizados en aplicaciones electroluminiscentes presenten un alto brillo. El brillo se define como el producto del coeficiente de extinción molar (E) y el rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ) dividido por 1000. En consecuencia, es ventajoso que los compuestos luminiscentes presenten un coeficiente de extinción molar alto (E) (definido por la ley de Beer-Lambert, en la que A es la absorbancia, c es la concentración molar del compuesto luminiscente e l es la longitud de la trayectoria), y también un alto rendimiento cuántico (Φ) como medida de eficiencia.

40 Es bien sabido que los hidrocarburos aromáticos policíclicos exhiben propiedades luminiscentes. Una de estas clases de compuestos es el trifenileno y sus derivados. Por ejemplo, el trifenileno puede funcionalizarse con cadenas de alcóxido unidas a la periferia de la molécula. Además, estos derivados exhiben un comportamiento cristalino líquido discótico (DLC) (J. Nabar y A. Chodkowska, J. Luminescence, 1975, 11, 215). El comportamiento cristalino líquido discótico se caracteriza porque las moléculas en forma de disco forman pilas o columnas en una mesofase, lo que permite la transferencia de carga a través del apilamiento π , lo que hace que el material sea eléctricamente semiconductor en la dirección de apilamiento. Este comportamiento del DLC, combinado con las propiedades luminiscentes, es particularmente útil para su aplicación en tecnología tal como dispositivos electrónicos que utilizan OLEDs (Diodos Orgánicos Emisores de Luz), LEDs (Diodos Emisores de Luz) y para su uso en celdas solares.

50 También se sabe que los compuestos luminiscentes exhiben fotoconductividad, en la que los compuestos exhiben una mayor conductividad eléctrica en presencia de luz al convertir la energía de la luz en corriente. Se sabe que se utilizan compuestos con buena fotoconductividad en dispositivos tales como las celdas solares.

55 Aunque se han sintetizado y caracterizado muchos derivados luminiscentes del trifenileno (Levell et. al. J. Phys. Chem. A., 2010, 114, 13291, por ejemplo), sigue siendo un desafío proporcionar derivados de trifenileno con las propiedades ventajosas descritas anteriormente, es decir, gran desplazamiento de Stokes, alto brillo, alto coeficiente de extinción molar y alto rendimiento cuántico. Además, sigue siendo un desafío proporcionar una gama de compuestos luminiscentes que emitan longitudes de onda en todo el espectro visible. En concreto,

los emisores azules suponen un reto particular a la hora de proporcionarlos (Chem Soc Rev. 21 de junio de 2013;42(12):4963-76).

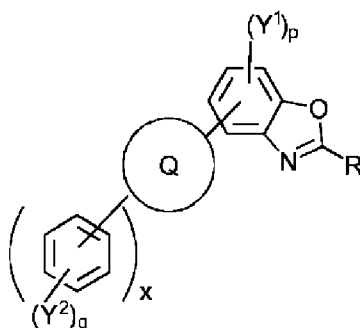
Además, sigue siendo un desafío proporcionar derivados de trifenileno luminiscentes en los que las energías de absorción y emisión se puedan predecir y ajustar mediante diseño y síntesis para dar como resultado colores visibles específicos y deseados (Methods Appl. Fluoresc. 3 (2015) 042004).

El documento EP0847228A2 divulga derivados de trifenileno para su uso como capa de inyección de huecos en un dispositivo de electroluminiscencia.

El documento US2016/0322569 divulga materiales orgánicos como huéspedes emisores de fluorescencia en capas emisoras en un diodo emisor de luz.

10 La invención proporciona derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas 1-15.

También se describen (pero no se reivindican) derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos representados por la siguiente fórmula general:



15 en donde R representa independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático;

Q es uno de un hidrocarburo alifático cíclico, un hidrocarburo aromático cíclico, un hidrocarburo policíclico, un hidrocarburo aromático policíclico y/o un hidrocarburo aromático policíclico fusionado; en donde los sustituyentes comprenden independientemente uno o más de un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo,

20 un átomo de carbono, un átomo de oxígeno (por ejemplo, un átomo de oxígeno alquilado), un átomo de nitrógeno (por ejemplo, un átomo de nitrógeno alquilado), un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo y/o un grupo arilo;

p es un número entero de 1 a 2;

q es un número entero de 1 a 4;

25 Y¹ y Y² representan independientemente uno o más de un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de carbono, un átomo de oxígeno (por ejemplo, un átomo de oxígeno alquilado), un átomo de nitrógeno (por ejemplo, un átomo de nitrógeno alquilado), un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo y/o un grupo arilo;

y x es un número entero de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o más.

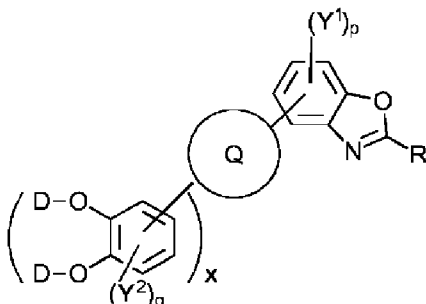
30 En algunas realizaciones, Q puede representar C₆H₄. En algunas realizaciones, Q es un hidrocarburo aromático policíclico, por ejemplo, Q puede ser uno de naftaleno, antraceno, fenantreno, tetraceno, criseno, trifenileno, pireno, pentaceno, benzo[a]pireno, coranuleno, benzo[ghi]perileno, coroneno, ovaleno, fullereno y/o benzo[c]fluoreno. Q puede ser cualquier isómero de los hidrocarburos aromáticos policíclicos descritos, por ejemplo, 1-naftaleno, 2-naftaleno, 2-antraceno, 9-antraceno. El grupo hidrocarburo aromático policíclico puede sustituirse con otras fracciones tales como grupos arilo, grupos alquilo, heteroátomos y/u otros grupos atrectores o donadores de electrones.

Q está unido a otros anillos de seis miembros, por ejemplo, anillos aromáticos de seis miembros y/o anillos aromáticos de seis miembros sustituidos. El número de anillos de seis miembros unidos a Q está representado por el número entero x, en donde x es 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o más.

40 Q puede ser un anillo aromático de seis miembros y x un número entero de 2 o superior, por ejemplo, 2, 3, 4, 5 o superior a 5.

ES 3 010 063 T3

Los derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos descritos (pero no reivindicados), por ejemplo, trifenileno, pueden representarse mediante la siguiente fórmula general:



en donde D es un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de silicio o un átomo de carbono;

5 p es un número entero de 1 a 2;

q es un número entero de 1 a 2;

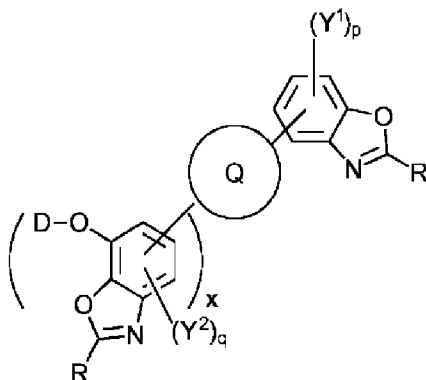
Y¹ y Y² representan independientemente uno o más de un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de carbono, un átomo de oxígeno (por ejemplo, un átomo de oxígeno alquilado), un átomo de nitrógeno (por ejemplo, un átomo de nitrógeno alquilado), un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo y/o un grupo arilo;

10

y x es un número entero de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o más.

Por ejemplo, D puede ser una cadena alquilo lineal o ramificada, un grupo arilo o una combinación de los mismos.

15 Los derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos descritos (pero no reivindicados), por ejemplo, el trifenileno, pueden representarse mediante la siguiente fórmula general:



en donde D es un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de silicio o un átomo de carbono

p es un número entero de 1 a 2;

q es un entero de 1;

20 Y¹ y Y² representan independientemente uno o más de un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de carbono, un átomo de oxígeno (por ejemplo, un átomo de oxígeno alquilado), un átomo de nitrógeno (por ejemplo, un átomo de nitrógeno alquilado), un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo y/o un grupo arilo;

20

y x es un número entero de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o más.

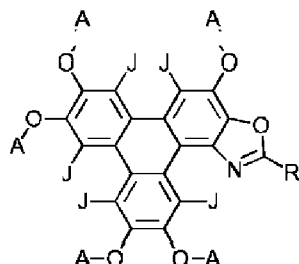
25 Por ejemplo, D puede ser una cadena alquilo lineal o ramificada, un grupo arilo o una combinación de los mismos.

30 Y¹, Y², y Y³ pueden comprender un grupo ácido carboxílico, un glicol, un alcoxi, un tioalcoxi, un amino, un acetato, una amida, una tioamida, un tioéster, un azo y/o un grupo sililo. Adicional o alternativamente, Y¹, Y², y Y³ puede comprender un grupo alquilo. Los grupos alquilo pueden ser una cadena lineal, o pueden comprender una cadena ramificada, y/o pueden estar adicionalmente funcionalizados. Adicional o alternativamente, Y¹, Y²,

y Y³ puede comprender un grupo arilo. Los grupos arilo pueden no estar sustituidos o pueden estar más funcionalizados.

Un aspecto de la invención proporciona derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos, de acuerdo con la reivindicación 1.

- 5 También se describe que los derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos pueden ser derivados de trifenileno, representados por la siguiente fórmula general:



en donde R representa independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático;

- 10 A representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo arilo, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 carbonos (por ejemplo, de 1 a 15 carbonos, o de 1 a 10 carbonos, o 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 o 1 carbonos) o un éter de alquilo;

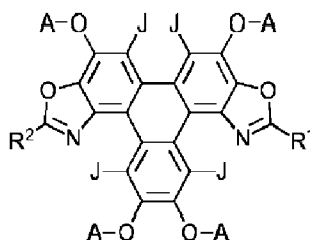
J representa independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de oxígeno alquilado, un átomo de nitrógeno alquilado, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo y/o un grupo arilo (por ejemplo, un grupo fenol).

- 15 En algunas realizaciones, A puede ser C₅H₁₁ y/o C₄H₉. En algunas realizaciones, A representa un grupo de polietilenglicol (PEG) (por ejemplo, C₂H₄OC₂H₄OC₂H₄OCH₃).

En algunas realizaciones, el derivado de trifenileno puede no ser el compuesto en el que A es C₅H₁₁, J es H y R es C₄H₉.

Un aspecto adicional de la invención es el establecido en la reivindicación 4.

- 20 En realizaciones, los hidrocarburos aromáticos policíclicos son derivados de trifenileno representados por la siguiente fórmula general:



en donde R¹ y R² representa independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático;

- 25 A representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo arilo, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 carbonos (por ejemplo, de 1 a 15 carbonos, o de 1 a 10 carbonos, o 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 o 1 carbonos) o un éter de alquilo;

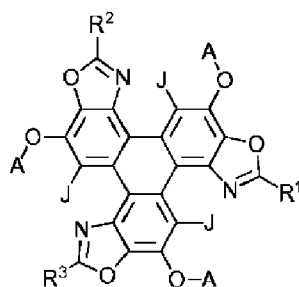
J representa independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de oxígeno alquilado, un átomo de nitrógeno alquilado, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo y/o un grupo arilo.

- 30 En algunas realizaciones, A puede ser C₅H₁₁ y/o C₄H₉. En algunas realizaciones, A representa un grupo de polietilenglicol (PEG) (por ejemplo, C₂H₄OC₂H₄OC₂H₄OCH₃).

Un aspecto adicional de la invención proporciona hidrocarburos aromáticos policíclicos como se establece en la reivindicación 5.

- 35 En realizaciones, los hidrocarburos aromáticos policíclicos son derivados de trifenileno representados por la siguiente fórmula general:

ES 3 010 063 T3



en donde R^1 , R^2 , R^3 representan independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático;

A representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo arilo, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 carbonos (por ejemplo, de 1 a 15 carbonos, o de 1 a 10 carbonos, o 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 o 1 carbonos) o un éter de alquilo;

J representa independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de carbono, un átomo de oxígeno alquilado, un átomo de nitrógeno alquilado, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo y/o un grupo arilo.

En realizaciones no reivindicadas, A comprende una funcionalidad adicional, por ejemplo, A puede comprender además átomos de flúor, átomos de cloro, grupos ciano, grupos nitro, glicol, alcoxi, tioalcoxi, polietilenglicol, amino, acetato, ácido carboxílico, amida, tioamida, tioéster, azo y/o grupos sililo.

En algunas realizaciones, J comprende o representa un grupo arilo, por ejemplo, un grupo fenol. Adicional o alternativamente, J comprende un átomo de halógeno, por ejemplo, flúor, cloro, bromo o yodo.

En realizaciones, R, R^1 , R^2 , o R^3 puede ser un grupo alquilo, por ejemplo, una cadena alquilo lineal o ramificada. En realizaciones, al menos uno de R, R^1 , R^2 , R^3 Puede ser un grupo metilo, etilo, propilo o butilo.

En realizaciones en las que R, R^1 , R^2 , o R^3 es un grupo aromático, el grupo aromático puede ser uno o una combinación de un grupo hidrocarbonado aromático y/o un grupo heterocíclico aromático.

En realizaciones en las que R, R^1 , R^2 , o R^3 es un grupo hidrocarburo aromático, el grupo hidrocarburo aromático puede comprender uno o una combinación de un anillo de fenilo y/o un anillo de fenilo sustituido. Puede haber uno, dos, tres, cuatro o cinco sustituyentes adicionales en el anillo de fenilo. Los sustituyentes están unidos directamente al anillo de fenilo y pueden ser uno o una combinación de los siguientes: flúor, cloro, bromo, yodo, un grupo hidroxilo, un grupo amina, un grupo nitro, un grupo alcoxi, un ácido carboxílico, una amida, un grupo ciano, un trifluorometilo, un éster, un alqueno, un alquino, una azida, un azo, un isocianato, una cetona, un aldehído, un grupo alquilo que consiste en una cadena de hidrocarburo o un anillo de hidrocarburo, un grupo alquilo que consiste en otros heteroátomos tales como flúor, cloro, bromo, yodo, oxígeno, nitrógeno y/o azufre. El grupo alquilo puede comprender un grupo hidroxilo, un grupo amina, un grupo nitro, un grupo éter, un ácido carboxílico, una amida, un grupo ciano, trifluorometilo, un éster, un alqueno, un alquino, una azida, un azo, un isocianato, una cetona, un aldehído, por ejemplo. Los sustituyentes pueden ser otro grupo aromático, por ejemplo, R puede comprender un fenilo sustituido con un anillo de fenilo adicional. En algunas realizaciones, el grupo R puede ser un anillo de fenilo, sustituido con un segundo anillo de fenilo, que a su vez está sustituido con un tercer anillo de fenilo.

En realizaciones en las que R, R^1 , R^2 , o R^3 es un grupo aromático, el grupo aromático puede ser un hidrocarburo aromático policíclico, por ejemplo, naftaleno, antraceno, fenantreno, tetraceno, criseno, trifenileno, pireno, pentaceno, benzo[a]pireno, coranuleno, benzo[ghi]perileno, coroneno, ovaleno, fulereno y/o benzo[c]fluoreno. El grupo R puede estar unido al derivado de trifenileno mediante cualquier isómero de los hidrocarburos aromáticos policíclicos descritos, por ejemplo, 1-naftaleno, 2-naftaleno, 2-antraceno, 9-antraceno. El grupo hidrocarburo aromático policíclico puede sustituirse con otras fracciones tales como grupos arilo, grupos alquilo, heteroátomos y/u otros grupos atractores o donadores de electrones.

En realizaciones en las que R, R^1 , R^2 , o R^3 es un grupo heterocíclico aromático, el grupo heterocíclico puede ser un anillo de tres miembros, un anillo de cuatro miembros, un anillo de cinco miembros, un anillo de seis miembros, un anillo de siete miembros, un anillo de ocho miembros, un anillo de nueve miembros, un anillo de diez miembros o un anillo fusionado. En algunas realizaciones, el grupo heterocíclico puede ser furano, benzofurano, isobenzofurano, pirrol, indol, isoindol, tiofeno, benzotiofeno, benzo[c]tiofeno, imidazol, bencimidazol, purina, pirazol, indazol, oxazol, benzoxazol, isoxazol, benzisoxazol, tiazol, benzotiazol, piridina, quinolina, isoquinolina, pirazina, quinoxalina, acridina, pirimidina, quinoxolina, piridazina, cinolina, ftalazina, 1,2,3-triazina, 1,2,4-triazina, 1,3,5-triazina, piridina o tiofeno.

En realizaciones en las que R, R^1 , R^2 , o R^3 es un grupo alifático, el grupo alifático puede ser uno de, o una combinación de, una cadena de n-alquilo, una cadena de alquilo ramificada, una cadena de alquilo que

comprende fracciones insaturadas, una cadena de alquilo que comprende heteroátomos, por ejemplo, flúor, cloro, bromo, yodo, oxígeno, azufre, nitrógeno. La cadena de alquilo puede comprender porciones insaturadas, que comprenden alquenos, o fracciones aromáticas. La cadena de alquilo puede comprender grupos funcionales para una mayor derivatización del hidrocarburo aromático policíclico, por ejemplo, el derivado de trifenileno. Por ejemplo, los grupos funcionales pueden ser uno o más de una azida, un grupo carbonilo, un alcohol, un halógeno o un alqueno.

En realizaciones en las que R, R¹, R², o R³ comprenden un éter corona.

Los derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos, por ejemplo, trifenileno, se pueden utilizar, por ejemplo, como colorantes luminiscentes para su uso en dispositivos.

Un aspecto adicional de la invención proporciona un dispositivo que comprende los derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos, por ejemplo, los derivados de trifenileno. El dispositivo puede ser un dispositivo electrónico, por ejemplo, un dispositivo electroluminiscente orgánico, un transistor de película delgada y/o un dispositivo OPV (fotovoltaico orgánico). El dispositivo electrónico puede comprender una pantalla digital, comprendiendo la pantalla digital los derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos, por ejemplo, los derivados de trifenileno, de la presente invención, por ejemplo, una pantalla de cristal líquido. La pantalla digital puede estar en una pantalla de televisión, un monitor de computadora, una pantalla de teléfono móvil, una consola de juegos, por ejemplo. El dispositivo electroluminiscente orgánico puede comprender un par de electrodos y una o más capas interpuestas entre ellos, en donde las una o más capas comprenden uno o más de los derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos, por ejemplo, los derivados de trifenileno.

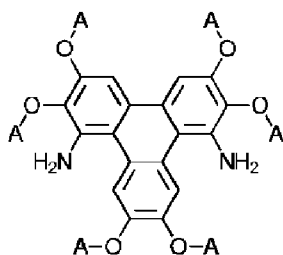
El dispositivo puede ser utilizado para detectar especies, por ejemplo, iones, por ejemplo, iones metálicos. Por ejemplo, el derivado de hidrocarburo aromático policíclico, por ejemplo, el derivado de trifenileno, puede comprender una fracción que es capaz de unirse a una especie, por ejemplo, un ion. La fracción puede estar etiquetada o integrada en, es decir, unida covalentemente a, los derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos, por ejemplo, el derivado de trifenileno. La unión de una especie a un derivado de hidrocarburo aromático policíclico, por ejemplo, un derivado de trifenileno, puede provocar una respuesta luminiscente. La respuesta luminiscente se puede registrar para medir cuantitativa o cualitativamente la presencia de la especie, por ejemplo, en solución. La fracción puede ser uno o más de un éter corona, un ligando multidentado, un ligando bidentado o un ligando monodentado. La fracción puede ser el grupo R del hidrocarburo aromático policíclico, por ejemplo, derivados del trifenileno. El derivado de hidrocarburo aromático policíclico, por ejemplo, trifenileno, por ejemplo, que comprende una fracción que es capaz de unirse a una especie, por ejemplo, iones metálicos. Los derivados de trifenileno pueden aplicarse mediante centrifugación sobre una varilla medidora. La varilla medidora puede incluir un UV LED (diodo emisor de luz). El LED puede iluminarse en presencia de especies específicas al unirse a los derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos, por ejemplo, el derivado de trifenileno, por ejemplo, iones, iones metálicos. La iluminación LED puede ser específica para una especie específica que está unida a los derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos, por ejemplo, el derivado de trifenileno, es decir, una longitud de onda de luz específica, la longitud de onda A, es emitida por el LED al unirse a una especie específica, la especie A, y una longitud de onda de luz diferente, la longitud de onda B, es emitida por el LED al unirse a una especie específica, la especie B.

El dispositivo puede utilizarse en técnicas de microscopía biofluorescente. El dispositivo puede comprender derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos, por ejemplo, los derivados de trifenileno, como un colorante luminiscente que puede usarse para etiquetar o rotular muestras biológicas o no biológicas, que pueden incluir ADN o proteínas o antígenos o biomarcadores.

El dispositivo puede comprender un polímero, o un prepolímero, y/o una composición de resina para su uso en impresión, por ejemplo, para su uso en la impresión 3D de productos plásticos que comprenden derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos, por ejemplo, los derivados de trifenileno. Los derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos, por ejemplo, trifenileno, pueden usarse como dopantes en el dispositivo.

Los derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos, por ejemplo, los derivados de trifenileno, del dispositivo pueden emitir luz en el espectro visible, es decir, entre 380 nm y 750 nm. Los derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos, por ejemplo, los derivados de trifenileno, del dispositivo pueden presentar un desplazamiento de Stokes de entre 8000 cm⁻¹ a 25,000cm⁻¹, por ejemplo, entre 15,000 cm⁻¹ a 25,000 cm⁻¹. Los derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos, por ejemplo, los derivados de trifenileno, del dispositivo pueden presentar un valor de conductividad de 5.0 × 10⁻¹³ S cm⁻¹ y 1.5 × 10⁻¹¹ S cm⁻¹, por ejemplo, entre 6 × 10⁻¹² S cm⁻¹ y 1.5 × 10⁻¹¹ S cm⁻¹. El derivado de hidrocarburo aromático policíclico, por ejemplo, el derivado o los derivados de trifenileno, del dispositivo puede) exhibir una fotoconductividad cuando se irradia a 350 nm de entre 1.5 × 10⁻¹⁰ S cm⁻¹ y 1 × 10⁻³ S cm⁻¹, por ejemplo, entre 1 × 10⁻⁸ S cm⁻¹ y 1 × 10⁻³ cm⁻¹.

Se describe además un compuesto para la fabricación de los derivados de trifenileno de la reivindicación 4 que comprende la estructura:



en donde A representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo arilo, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 carbonos (por ejemplo, de 1 a 15 carbonos, o de 1 a 10 carbonos, o 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 o 1 carbonos) o un éter de alquilo.

- 5 Preferiblemente, en esta realización A representa una cadena de alquilo, por ejemplo, que comprende entre 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono, por ejemplo, A es C₅H₁₁.

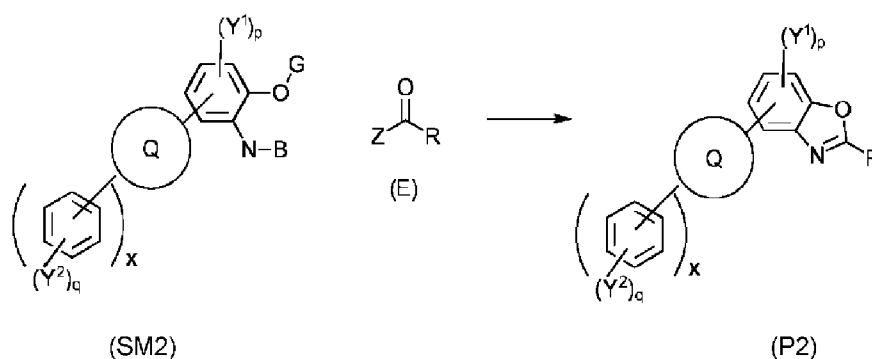
Un aspecto adicional de la invención proporciona un método para sintetizar derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos de acuerdo con la reivindicación 10.

- 10 En esta realización, (SM1) representa el núcleo de hidrocarburo aromático policíclico y (P1) representa un derivado de trifenileno. En esta realización, A' representa una cadena de alquilo que comprende entre 3 a 20 carbonos, por ejemplo, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 carbonos. En esta realización, R representa una cadena de alquilo con un átomo de carbono menos que el de A'. Por ejemplo, preferiblemente, A' comprende una cadena de alquilo lineal que comprende cinco carbonos, es decir, C₅H₁₁ y R comprende una cadena de alquilo lineal que comprende cuatro carbonos, es decir C₄H₉. El método puede implicar que el
- 15 hidrocarburo aromático policíclico, por ejemplo, el núcleo de trifenileno (SM1), experimente un reordenamiento intramolecular para producir un hidrocarburo aromático policíclico, por ejemplo, el derivado de trifenileno (P1).

El método puede comprender el uso de un disolvente, por ejemplo, un disolvente inerte. El método puede comprender calentar el núcleo aromático policíclico (SM1) bajo presión para producir el derivado de hidrocarburo aromático policíclico (P1).

- 20 En algunas realizaciones, el método puede comprender un catalizador, por ejemplo, un catalizador de metal de transición. El catalizador de metal de transición puede ser un catalizador de rodio, por ejemplo, [[CH₃(CH₂)₆CO₂]₂Rh]₂. El método puede comprender calentar a reflujo en presencia de un catalizador de metal de transición, por ejemplo, un catalizador de rodio, por ejemplo [[CH₃(CH₂)₆CO₂]₂Rh]₂ utilizando tolueno como disolvente.

- 25 También se describe (pero no se reivindica) un método para sintetizar derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos (P2), comprendiendo el método la fórmula general:



en donde (SM2) representa el núcleo de hidrocarburo aromático policíclico, (P2) representa el derivado de hidrocarburo aromático policíclico;

- 30 Q es uno de un hidrocarburo alifático cíclico sustituido o no sustituido, un hidrocarburo aromático cíclico sustituido o no sustituido, un hidrocarburo policíclico sustituido o no sustituido, un hidrocarburo aromático policíclico sustituido o no sustituido y/o un hidrocarburo aromático policíclico fusionado sustituido o no sustituido; en donde los sustituyentes comprenden uno o más de un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de carbono, un átomo de oxígeno (por ejemplo, un átomo de oxígeno alquilado), un átomo de nitrógeno (por ejemplo, un átomo de nitrógeno alquilado),
- 35 un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo y/o un grupo arilo;

p es un número entero de 1 a 2;

ES 3 010 063 T3

q es un número entero de 1 a 4;

Y¹ y Y² representan independientemente uno o más de un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de carbono, un átomo de oxígeno (por ejemplo, un átomo de oxígeno alquilado), un átomo de nitrógeno (por ejemplo, un átomo de nitrógeno alquilado), un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo y/o un grupo arilo;

5

y x es un número entero de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o más;

G es un átomo de carbono;

N es un átomo de nitrógeno;

B es uno o más átomos de hidrógeno; y

10

en donde (E) representa el reactivo;

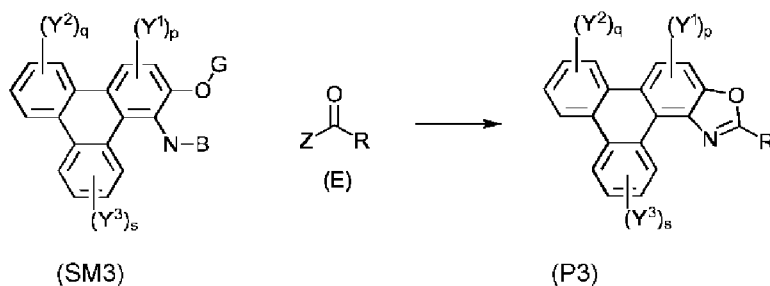
R representa independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático;

Z es un átomo de oxígeno, un átomo de oxígeno derivatizado, un átomo de cloro, un átomo de bromo o cualquier grupo saliente bueno.

El átomo de nitrógeno puede ser una amina (NH₂) en donde B comprende dos átomos de hidrógeno.

15

En realizaciones, el método de síntesis de derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos (P3) comprende la fórmula general:



en donde (SM3) representa el núcleo de hidrocarburo aromático policíclico, (P3) representa el derivado de hidrocarburo aromático policíclico,

20

p es un número entero de 1 a 2;

q y s son números enteros de 1 a 4;

Y¹, Y², y Y³ representan independientemente uno o más de un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de oxígeno alquilado, un átomo de nitrógeno alquilado, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo y/o un grupo arilo;

25

G es un átomo de carbono sustituido;

N es un átomo de nitrógeno;

B son dos átomos de hidrógeno;

(E) representa el reactivo;

R representa independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático;

30

Z es un átomo de oxígeno derivatizado, un átomo de cloro, un átomo de bromo o cualquier grupo saliente bueno;

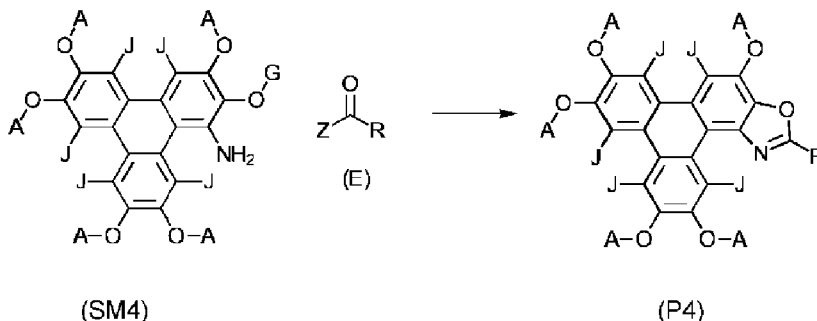
y en donde el núcleo de hidrocarburo aromático policíclico (SM3) y el reactivo (E) experimentan una reacción de acoplamiento intermolecular para producir el derivado de hidrocarburo aromático policíclico (P3).

35

En algunas realizaciones, (E) representa el reactivo, en donde R es un grupo aromático y/o un grupo alifático, y el grupo Z puede ser uno de un átomo de oxígeno derivatizado, por ejemplo, un grupo OH; un átomo de cloro, o un átomo de bromo, o cualquier buen grupo saliente. El reactivo (E) puede ser un cloruro de acilo o un ácido carboxílico. El método puede implicar que el núcleo de hidrocarburo aromático policíclico (SM3) y el reactivo

(E) experimenten una reacción de acoplamiento intermolecular para producir el derivado de hidrocarburo aromático policíclico (P3).

En realizaciones, el método de síntesis de derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos (P4) comprende la fórmula general:



5

en donde (SM4) representa un núcleo de trifenileno, (P4) representa un derivado de trifenileno;

A representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo arilo, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 carbonos (por ejemplo, de 1 a 15 carbonos, o de 1 a 10 carbonos, o 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 o 1 carbonos);

J representa independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, OH, un átomo de oxígeno alquilado, un átomo de nitrógeno alquilado, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo y/o un grupo arilo.

10

G es un átomo de carbono sustituido;

(E) representa el reactivo;

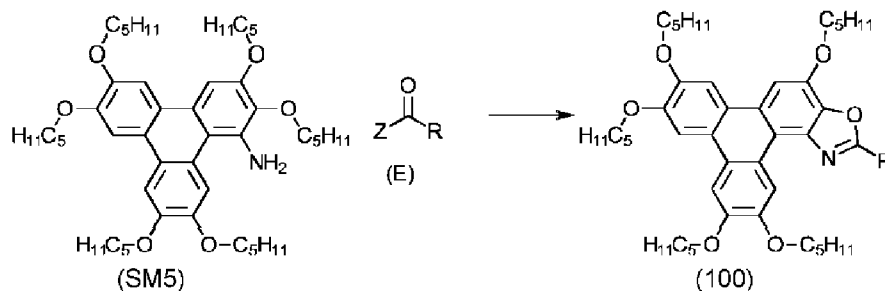
R representa independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático;

15

Z es un átomo de oxígeno derivatizado, un átomo de cloro, un átomo de bromo o cualquier grupo saliente bueno;

y en donde el núcleo de trifenileno (SM4) y el reactivo (E) experimentan una reacción de acoplamiento intermolecular para producir el derivado de trifenileno (P4).

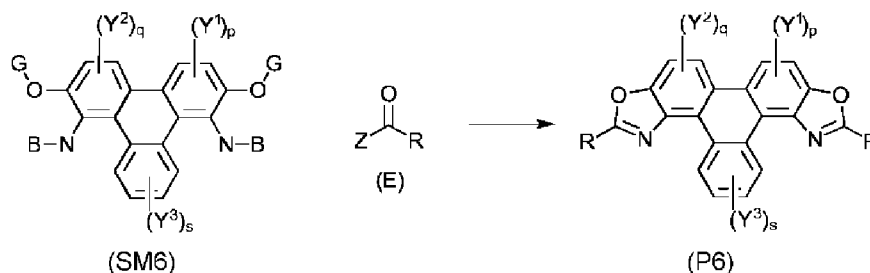
En realizaciones, el método de síntesis de derivados de trifenileno (100) comprende la fórmula general:



20

en donde R representa independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático.

También se describe un método de síntesis de derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos (P6), que comprende la fórmula general:



ES 3 010 063 T3

en donde (SM6) representa un núcleo de hidrocarburo aromático policíclico, (P6) representa un derivado de hidrocarburo aromático policíclico;

p es un número entero de 1 a 2;

q es un número entero de 1 a 2;

5 s es un número entero de 1 a 4;

Y¹, Y², y Y³ representan independientemente uno o más de un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de oxígeno alquilado, un átomo de nitrógeno alquilado, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo y/o un grupo arilo;

G representa independientemente un átomo de carbono sustituido;

10 N es un átomo de nitrógeno;

B son dos átomos de hidrógeno;

(E) representa el reactivo;

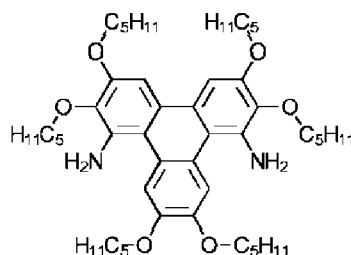
R representa independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático;

15 Z es un átomo de oxígeno derivatizado, un átomo de cloro, un átomo de bromo o cualquier grupo saliente bueno;

y en donde el núcleo de hidrocarburo aromático policíclico (SM6) y el reactivo (E) experimentan una reacción de acoplamiento intermolecular para producir el derivado de hidrocarburo aromático policíclico (P6).

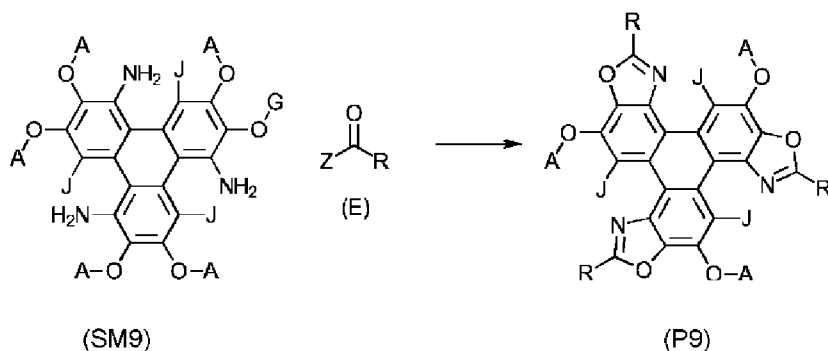
En otro aspecto de la invención se proporciona un método para sintetizar derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos (P7) de acuerdo con la reivindicación 13.

20 El método puede comprender la síntesis de derivados de trifenileno, en donde el material de partida del núcleo de trifenileno comprende la fórmula:



Un aspecto adicional de la invención proporciona un método para sintetizar derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos (P8) de acuerdo con la reivindicación 14.

25 El método puede comprender sintetizar derivados de trifenileno (P9) que comprenden la fórmula general:



en donde (SM9) representa un núcleo de trifenileno, (P9) representa un derivado de trifenileno;

A representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo arilo, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 carbonos (por ejemplo, de 1 a 15 carbonos, o de 1 a 10 carbonos, o 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 o 1 carbonos);

ES 3 010 063 T3

J representa independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de oxígeno alquilado, un átomo de nitrógeno alquilado, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo y/o un grupo arilo (por ejemplo, un grupo fenol).

G representa independientemente un átomo de carbono sustituido;

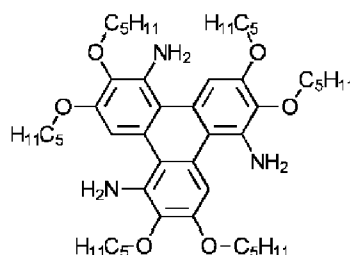
5 (E) representa el reactivo;

R representa independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático;

Z es uno de los siguientes: un átomo de oxígeno derivatizado, un átomo de cloro o un átomo de bromo;

y en donde el núcleo de trifenileno (SM9) y el reactivo (E) experimentan una reacción de acoplamiento intermolecular para producir el derivado de trifenileno (P9).

10 El método de síntesis de derivados de trifenileno puede comprender el uso del material de partida con la fórmula:



15 El método puede comprender además un catalizador de metal de transición. El catalizador de metal de transición puede ser un catalizador a base de rodio. Adicional o alternativamente, el catalizador de metal de transición puede ser un catalizador de paladio Pd(II), por ejemplo, acetato de paladio.

El método puede comprender además un reactivo para reemplazar, *in situ*, grupo Z con un buen grupo saliente.

El reactivo (E) puede ser un ácido carboxílico, por ejemplo, ácido benzoico o un ácido benzoico sustituido. Alternativamente, el reactivo (E) puede ser un cloruro de acilo, por ejemplo, cloruro de bencilo o un cloruro de bencilo sustituido.

20 El método puede comprender calentar el núcleo de trifenileno en un disolvente, por ejemplo, tolueno, a reflujo, en presencia de un catalizador de paladio, por ejemplo, Pd(OAc)₂, en donde el Compuesto (E) es un ácido carboxílico, es decir, Z es un grupo OH.

El método puede comprender además una especie para reemplazar el grupo Z con un buen grupo saliente, por ejemplo, la especie puede ser (diacetoxiyodo)benceno).

25 Como alternativa, el método puede comprender calentar el núcleo de hidrocarburo aromático policíclico, por ejemplo, el núcleo de trifenileno, en un disolvente, por ejemplo, tolueno, a reflujo, en donde el Compuesto (E) es un cloruro de acilo, es decir, Z es un átomo de cloro. El método puede comprender además calentar la mezcla de reacción a 240 °C.

30 Se debe entender que los derivados aromáticos policíclicos pueden funcionalizarse aún más para producir análogos. Por ejemplo, los derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos, por ejemplo, los derivados de trifenileno, pueden sufrir bromación, por ejemplo, utilizando Br₂, añadir un átomo de bromo a uno o más átomos de carbono aromático. El átomo de bromo puede actuar como un grupo funcional para sufrir transformaciones químicas adicionales, por ejemplo, para funcionalizar los derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos con un grupo fenol. En algunas realizaciones, J puede representar un átomo de bromo y/o un grupo fenol. El átomo de bromo y/o el grupo fenilo pueden usarse para funcionalizar aún más el derivado de hidrocarburo aromático policíclico.

Adicional o alternativamente, los grupos alquilo de uno o más de los grupos alcoxi (por ejemplo, los grupos OC₅H₁₁) pueden desalquilarse para formar grupos hidroxilo (por ejemplo, fenol) (por ejemplo, utilizando tribromuro de boro).

40 Los derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos pueden actuar como bioetiquetas o biosondas.

Dentro del alcance de esta solicitud se pretende expresamente que los diversos aspectos, realizaciones, ejemplos y alternativas expuestos en los párrafos anteriores, en las reivindicaciones y/o en la siguiente descripción y dibujos, y en particular las características individuales de los mismos puedan tomarse independientemente o en cualquier combinación. Es decir, todas las realizaciones y/o características de

5 cualquier realización se pueden combinar de cualquier manera y/o combinación, a menos que dichas características sean incompatibles. Para evitar dudas, los términos "puede", "y/o", "por ejemplo", "por ejemplo" y cualquier término similar utilizado en el presente documento deben interpretarse como no limitativos, de modo que no es necesario que esté presente ninguna característica así descrita. De hecho, se prevé expresamente cualquier combinación de características opcionales sin apartarse del alcance de la invención, independientemente de que se reivindicuen expresamente o no. El solicitante se reserva el derecho de cambiar cualquier reivindicación presentada originalmente o presentar cualquier reivindicación nueva en consecuencia, incluyendo el derecho de modificar cualquier reivindicación presentada originalmente para depender de y/o incorporar cualquier característica de cualquier otra reivindicación, aunque no se haya reivindicado originalmente de esa manera.

A continuación, se describirán realizaciones de la invención únicamente a modo de ejemplo con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

La Figura 1 es una estructura representativa de una serie de derivados de trifenileno de acuerdo con algunas realizaciones de la invención;

15 La Figura 2 es un derivado de trifenileno de acuerdo con un primer ejemplo de la invención;

La Figura 3 es un método de síntesis de un derivado de trifenileno de la primera realización de la invención, como se muestra en la Figura 2;

La Figura 4 es una ruta sintética esquemática de la técnica anterior para los precursores de los derivados de trifenileno de acuerdo con realizaciones de la invención;

20 La Figura 5A es una ruta sintética esquemática para la síntesis de derivados de trifenileno de acuerdo con realizaciones de la invención, como se muestra en la Figura 1;

La Figura 5B es una ruta sintética esquemática alternativa para la síntesis de derivados de trifenileno de acuerdo con realizaciones de la invención, como se muestra en la Figura 1;

25 La Figura 6 es una ruta sintética esquemática para el precursor de los derivados de trifenileno de acuerdo con otras realizaciones de la invención;

Las Figuras 7 son ejemplos de derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos de acuerdo con ejemplos de la invención;

La Figura 8 es un espectro de absorción y emisión normalizado para los derivados de trifenileno de acuerdo con ejemplos de la invención;

30 La Figura 9 es una fotoemisión de los derivados de trifenileno en estado sólido de acuerdo con algunos ejemplos de la invención;

La Figura 10 es un gráfico que muestra datos de análisis térmico DSC (Calorimetría diferencial de barrido) para los derivados de trifenileno de acuerdo con algunos ejemplos de la invención;

35 La Figura 11 son datos de experimentos de fotoconductividad realizados en los derivados de trifenileno de acuerdo con algunos ejemplos de la invención;

La Figura 12 son datos gráficos que muestran la conductividad eléctrica de un derivado de trifenileno de acuerdo con un ejemplo de la invención;

La Figura 13 es un gráfico que muestra la conductividad eléctrica del derivado de trifenileno de acuerdo con un ejemplo de la invención;

40 La Figura 14 es un gráfico que muestra la conductividad eléctrica del derivado de trifenileno de acuerdo con un ejemplo de la invención;

La Figura 15 es un OLED de acuerdo con un aspecto adicional de la invención;

La Figura 16 es una ruta sintética para el Ejemplo 33 de la invención.

45 Haciendo referencia ahora a la Figura 1, se muestra una estructura representativa de un derivado de trifenileno serie 100 de acuerdo con algunas realizaciones de la invención. En esta serie, el grupo R se cambia para proporcionar análogos del derivado de trifenileno serie 100. Como se describe con más detalle a continuación, el grupo R puede seleccionarse para alterar las propiedades luminiscentes y/u otras propiedades ventajosas del derivado de trifenileno serie 100.

50 Haciendo referencia ahora a la Figura 2, se muestra un derivado de trifenileno 200, Compuesto 1, de acuerdo con una realización de la invención. En esta realización, el grupo R es un grupo alquilo de la fórmula C₄H₉.

Haciendo referencia también a la Figura 3, se muestra una ruta sintética esquemática 300 al Compuesto 1. Se muestran dos vías, la Vía A y la Vía B, para una reacción de reordenamiento del Precursor 1, que es una azida (1-azido-2,3,6,7,10,11-hexakis(pentiloxi)trifenileno), en las condiciones de reacción de calentamiento en xileno bajo nitrógeno a 175 °C durante 16 h. Los inventores esperaban que la Vía B, en la que el Precursor 1 se reordena para producir un carbazol 301, fuera exitosa. Sin embargo, esto no se observa. En cambio, y de manera inesperada, se observó la Vía A, en la que el Precursor 1 se reordena para producir el Compuesto 1.

Sin querer limitarnos a la teoría, se cree que la reacción del Precursor 1 en la Vía A procede a través de un mecanismo de cierre de anillo intramolecular para conducir a la formación del Compuesto 1 con un rendimiento cuantitativo. No se observó el producto carbazol 301. El método de síntesis del Compuesto 1 se describe en el Ejemplo 1 a continuación. Cabe señalar que el Compuesto 1 se sintetiza utilizando la ruta intramolecular. Hemos descubierto que otros análogos de alquilo (por ejemplo, análogos C7, C8) se pueden fabricar de manera similar. Otras realizaciones de la invención requieren un método de síntesis diferente, que procede a través de un mecanismo químico diferente.

Haciendo referencia ahora a la Figura 4, se muestra en ella una ruta sintética esquemática 400 de la técnica anterior (N. Boden et. al. J. Mater. Chem., 1995, 5, 2275) para producir el Precursor 1, y además el Precursor 2, que es una amina (2,3,6,7,10,11-hexakis(pentiloxi)-1-trifenilnilamina), y el Precursor 3, que es una amina (2,3,6,7,10,11-hexabutoxi-1-trifenilnilamina). Los procedimientos completos para sintetizar el Precursor 1, el Precursor 2 y el Precursor 3, a partir del catecol 401, se encuentran en la técnica anterior y se incorporan en el presente documento como referencia.

Haciendo referencia ahora a la Figura 5A, se muestra una ruta sintética esquemática 500A para la formación del derivado de trifenileno serie 100 de la presente invención. Se muestra el Precursor 2, un ácido carboxílico 501 y el derivado de trifenileno serie 100. El ácido carboxílico 501 comprende un grupo R, que está incorporado en la fracción oxazol del derivado de trifenileno serie 100. El grupo R puede ser un grupo alquilo o un grupo arilo, es decir, el átomo de carbono unido a la fracción oxazol en el derivado de trifenileno serie 100 puede ser sp^2 o sp^3 hibridado.

Se puede seguir el siguiente procedimiento general para sintetizar el derivado de trifenileno serie 100 utilizando el método 500A de la Figura 5A. Una solución del ácido carboxílico apropiado (1.31 mmol), diacetato de paladio (0.005 mmol) y diacetato de yodobenceno (0.157 mmol) en PhMe (5 mL) se calentó a 70 °C bajo N_2 durante 20 min. Se añadió una solución de Precursor 2 (100 mg; 0.131 mmol) en PhMe (2 mL) y se calentó a reflujo durante 48-72 h, mientras se agitaba. La solución se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con CH_2Cl_2 (20 mL). La fase orgánica se lavó con NaOH acuoso (1 M; 2 × 20 mL), se separó y la fase orgánica se secó al vacío. El sólido negro crudo se purificó mediante cromatografía en columna flash (sílice; 40 % CH_2Cl_2 : 60 % n-hexano) para proporcionar el derivado de trifenileno serie 100.

Este método se basó en un método de la técnica anterior para la formación de un carbazol (J. A. Jordan-Hore, C. C. C. Johansson, M. Gulias, E. M. Beck, M. J. Gaunt, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 16184-16186.) y, como se dijo anteriormente, sorprendentemente fue capaz de formar el derivado de trifenileno serie 100, es decir el oxazol trifenileno.

Haciendo referencia también a la Figura 5B, se muestra una ruta sintética esquemática 500B para la formación del derivado de trifenileno serie 100 de la presente invención. Se muestra el Precursor 2, un cloruro de acilo 502 y el derivado de trifenileno serie 100. Se muestra además una amida intermedia 100A. En este método, el cloruro de acilo 502 comprende el grupo R, que se incorpora a la fracción oxazol del derivado de trifenileno serie 100. Al igual que con el método 500A de la Figura 5A, el grupo R puede ser un grupo alquilo o un grupo arilo, es decir, el átomo de carbono unido a la fracción oxazol en el derivado de trifenileno serie 100 puede ser sp^2 o sp^3 hibridado.

Se puede seguir el siguiente procedimiento general para sintetizar el derivado de trifenileno serie 100 utilizando el método 500B de la Figura 5B. Una solución de Precursor 2 o Precursor 3 (100 mg; 0.132 mmol), el cloruro de acilo apropiado (0.658 mmol) y trietilamina (0.574 mmol) en PhMe (5 mL) se calentó a reflujo bajo N_2 durante 18 horas mientras revuelve. La solución resultante se calentó aún más a 240 °C durante 15 minutos. La solución se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con CH_2Cl_2 (20 mL). La fase orgánica se lavó con NaOH acuoso (1 M; 2 × 20 mL), se separó y la fase orgánica se secó al vacío. El sólido negro crudo se purificó mediante cromatografía en columna flash (sílice; 40 % CH_2Cl_2 : 60 % n-hexano) para proporcionar el derivado de trifenileno serie 100.

Sin querer limitarse a la teoría, los inventores creen que el cloruro de acilo 502 forma una amida intermedia (mostrada en la Figura 5B como amida intermedia 100A) con el Precursor 2 *in situ*, que posteriormente sufre un cierre de anillo para formar el derivado de trifenileno serie 100. A diferencia de lo observado en la Figura 3 para el Compuesto 1, las reacciones tanto del método 500A como del método 500B son reacciones de acoplamiento intermolecular del ácido carboxílico o del cloruro de acilo con el Precursor 2. La amida intermedia 100A se ha aislado mediante el método que se muestra en la Figura 5B cuando R = Ph.

Ventajosamente, los métodos de la Figura 5A y la Figura 5B permiten sintetizar una gran cantidad de análogos del derivado de trifenileno 100 variando el grupo R del ácido carboxílico 501 en el método 500A de la Figura 5A, o el cloruro de acilo 502 en el método 500B de la Figura 5B. El derivado de trifenileno serie 100 de la presente invención exhibe una serie de propiedades deseables, en particular características luminiscentes deseables. Ventajosamente, el grupo R puede alterarse para "ajustar" estas propiedades. De manera más ventajosa, dentro de los parámetros conocidos de esta invención, el grupo R puede seleccionarse específicamente para permitir el "ajuste" de las características luminiscentes deseables. Esto se demuestra en detalle en la sección siguiente.

Haciendo referencia ahora a la Figura 6, se muestra una ruta sintética esquemática 600 para producir el Precursor 4, que es una amina. Cuando R' = C₅H₁₁ entonces el Precursor 4 es 2,3,6,7,10,11-hexakis(pentiloxi)-1,8-trifenilendiamina. El Precursor 4 se sintetiza a partir de di-nitro trifenileno 601. El di-nitro trifenileno 601 se forma como un producto secundario en el método de la técnica anterior que se utilizó para sintetizar el intermedio mono-nitro 404 (que se muestra en la Figura 4). El di-nitro trifenileno 601 se puede aislar mediante cromatografía en columna flash en una fracción anterior que el intermedio mono-nitro 404.

Para ejemplificar aún más la invención, también se hace referencia a los siguientes Ejemplos no limitativos.

Todos los nombres de compuestos se generaron utilizando el software ChemDraw (RTM).

Haciendo referencia a la Figura 7 se muestran ejemplos (Compuestos 2-26) del derivado de trifenileno serie 100. A continuación, se describen los métodos para sintetizar los Compuestos 2-26.

Ejemplo 1 - Método de síntesis del Compuesto 1

El Compuesto 1 se sintetizó utilizando el siguiente método. Se añadió una solución de Precursor 1 (100 mg; 0.13 mmol) en o-xileno (8 mL) a un matraz. Luego se calentó y se mantuvo a 175 °C durante 16 h para obtener el Compuesto 1 (rendimiento del 51 %).

Como alternativa, el Compuesto 1 se sintetizó utilizando el siguiente método. Se añadió una solución de Precursor 1 (100 mg; 0.13 mmol) en PhMe seco (8 mL) a un matraz que contenía dímero de octanoato de rodio (8 mg; 0.01 mmol), bajo atmósfera de N₂. A continuación, se calentó y se mantuvo a reflujo durante 20 h. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y luego se evaporó hasta sequedad al vacío, luego, el sólido se purificó mediante cromatografía en columna ultrarrápida (sílice; 95 % n-hexano: acetato de etilo al 5 %) para proporcionar el Compuesto 1 como un sólido blanco (96 mg; 99 %).

El nombre del Compuesto 1 es 8-butil-2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)trifenileno[1,2-d]oxazol.

El Compuesto 1 tenía los siguientes datos de caracterización: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δH: 10.01 (1 H, s), 7.94 (1 H, s), 7.90 (1 H, s), 7.88 (1 H, s), 7.85 (1 H, s), 4.42 (2 H, t, J 6.7 Hz), 4.37 (2H, t, J 6.7 Hz) 4.29 - 4.23 (6 H, m), 3.09 (2 H, t, J 7.5 Hz), 2.05- 1.92 (10 H, m), 1.62 - 1.43 (24 H, m), 1.06 - 0.96 (18 H, m) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δC: 165.6, 149.5, 149.1, 148.7, 148.3, 142.9, 140.1, 139.8, 124.6, 123.9, 123.5, 123.3, 116.3, 111.0, 108.3, 106.9, 106.8, 102.6, 69.9, 69.6, 69.5, 68.8, 29.2, 29.0, 28.8, 28.4, 28.3, 22.6, 22.4, 14.2, 13.9 ppm. ES+MS m/z: 756.5 ([M⁺ H]⁺ 15 %), 778.5 ([M⁺ Na]⁺ 100 %). IR λ⁻¹ (limpio): 3112w (C-H), 2953m (C-H), 1617w (C=N), 1517w (anillo de benceno), 1259s (C-O), 1177s (C-O), 1159s (C-O) cm⁻¹. Análisis elemental Encontrado: C, 76.09; H, 9.17; N, 1.95. C₄₈H₆₉NO₆ requiere C, 76.25; H, 9.20; N, 1.85 %.

Ejemplo 2 - Método de síntesis del Compuesto 2

El Compuesto 2 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una suspensión de ácido benzoico (160 mg; 1.31 mmol), diacetato de paladio (0.005 mmol) y diacetato de yodobenceno (0.16 mmol) en PhMe (5 mL) se calentó a 70 °C bajo N₂ durante 20 min. Se añadió el Precursor 2 (100 mg, 0.13 mmol) en PhMe (2 mL) y la reacción se calentó y se mantuvo a reflujo durante 72 h. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con CH₂Cl₂ (20 mL). La mezcla se lavó con NaOH 1M (2 × 20 mL) y la fase orgánica se secó *in vacuo*. El sólido negro crudo se purificó a través de cromatografía en columna flash (60 % n-hexano: 40% CH₂Cl₂) para proporcionar el Compuesto 2 como un sólido blanco (35 mg; 34 %).

El nombre del Compuesto 2 es 2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)-8-feniltrifenileno[1,2-d]oxazol.

El Compuesto 2 tenía los siguientes datos de caracterización: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δH: 10.13 (1 H, s), 8.40 - 8.37 (2 H, m), 7.92 (1H, s), 7.88 (1H, s), 7.87 (1H,s), 7.77 (1H, s), 7.57-7.55 (1H, m), 4.48 - 4.43 (4 H, m), 4.30 - 4.23 (6 H, m), 2.12 - 1.92 (10H, m), 1.69 - 1.54 (12 H, m), 1.53 - 1.45 (12 H, m), 1.04 - 0.96 (18 H, m) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δC: 161.4, 149.5, 149.0, 148.7, 148.3, 142.9, 140.5, 140.2, 131.2, 128.9, 127.5, 127.1, 124.7, 123.8, 123.4, 123.3, 116.4, 110.9, 108.2, 106.8, 106.6, 103.8, 69.8, 69.5, 68.9, 29.2, 29.0, 28.4, 28.3, 22.6, 22.6, 14.1 ppm. ES+MS m/z: 775.5 ([M]⁺ 22 %), 776.5 ([M+H]⁺ 37 %), 798.5 ([M+Na]⁺ 100 %). Análisis elemental Encontrado: C, 77.46; H, 8.44; N, 1.75 %. C₅₀H₆₅NO₆ requiere C, 77.38; H, 8.44; N, 1.80 %.

Ejemplo 3 - Método de síntesis del Compuesto 3

El Compuesto 3 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una solución de ácido 2-naftaleno carboxílico (225 mg, 1.31 mmol), diacetato de paladio (0.005 mmol) y diacetato de yodobenceno (0.157 mmol) en PhMe (5 mL) se calentó a 70 °C bajo N₂ durante 20 min. Se añadió una solución de Precursor 2 (100 mg; 0.131 mmol) en PhMe (2 mL) y se calentó a reflujo durante 48-72 h, mientras se agitaba. La solución se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con CH₂Cl₂ (20 mL). La fase orgánica se lavó con NaOH acuoso (1 M; 2 × 20 mL), se separó y la fase orgánica se secó al vacío. El sólido negro crudo se purificó mediante cromatografía en columna flash (sílice; 40 % CH₂Cl₂: 60 % n-hexano) para proporcionar el Compuesto 3 como un sólido amarillo (35 mg; 32 %).

El nombre del Compuesto 3 es 8-(naftalen-2-il)-2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)trifenileno[1,2-d]oxazol.

El Compuesto 3 tenía los siguientes datos de caracterización: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δH: 10.22 (1 H, s), 8.89 (1 H, s), 8.49 (1 H, dd, J 8.6, 1.7), 8.05 - 7.99 (2 H, m), 7.96-7.91 (5 H, m), 7.62 - 7.59 (2 H, m), 4.54 (2 H, t, J 6.8), 4.51 (2 H, t, J 6.8), 4.32 - 4.25 (6 H, m), 2.17 - 1.93 (10 H, m), 1.76 - 1.42 (20 H, m), 1.06 - 0.97 (15 H, m) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δC: 161.7, 149.8, 149.3, 149.0, 148.6, 143.2, 140.9, 140.6, 135.0, 133.4, 129.3, 128.9, 128.3, 128.0, 127.9, 127.4, 127.2, 125.0, 125.0, 124.4, 124.2, 123.7, 123.6, 116.7, 111.2, 108.5, 107.1, 107.0, 103.9, 70.2, 70.1, 69.8, 69.2, 29.6, 29.5, 28.9, 28.8, 28.7, 23.1, 23.0, 14.6, 14.5 ppm. MALDI+ m/z: 825.5 ([M]⁺ 100%). IR λ-1 (limpio): Análisis elemental Encontrado: C, 78.95; H, 8.02; N, 1.83 %. C₅₄H₆₇NO₆ requiere C, 78.51; H, 8.17; N, 1.70 %.

Ejemplo 4 - Método de síntesis del Compuesto 4

El Compuesto 4 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una solución de ácido 1-naftaleno carboxílico (225 mg, 1.31 mmol), diacetato de paladio (0.005 mmol) y diacetato de yodobenceno (0.157 mmol) en PhMe (5 mL) se calentó a 70 °C bajo N₂ durante 20 min. Se añadió una solución de Precursor 2 (100 mg; 0.131 mmol) en PhMe (2 mL) y se calentó a reflujo durante 48-72 h, mientras se agitaba. La solución se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con CH₂Cl₂ (20 mL). La fase orgánica se lavó con NaOH acuoso (1 M; 2 × 20 mL), se separó y la fase orgánica se secó al vacío. El sólido negro crudo se purificó mediante cromatografía en columna flash (sílice; 40 % CH₂Cl₂: 60 % n-hexano) para proporcionar el Compuesto 4 como un sólido amarillo (24 mg; 22 %).

El nombre del Compuesto 4 es 8-(naftalen-1-il)-2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)trifenileno[1,2-d]oxazol.

El Compuesto 4 tenía los siguientes datos de caracterización: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δH: 10.15 (1 H, s), 9.82 (1 H, d, J 8.3 Hz), 8.59 (1 H, dd, J 7.3, 1.2 Hz), 8.08 (1 H, d, J 8.3 Hz), 8.01-7.98 (3 H, m), 7.94 (2 H, m), 7.71-7.61 (3 H, m), 4.54-4.45 (4 H, m), 4.32-4.26 (6 H, m), 2.10-1.94 (10 H, m), 1.70-1.35 (20 H, m), 1.04 - 0.87 (15 H, m) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δC: 161.3, 149.9, 149.6, 149.1, 148.8, 143.2, 141.0, 139.9, 134.5, 132.4, 131.0, 129.6, 129.2, 127.8, 127.5, 126.9, 126.7, 125.5, 125.0, 124.2, 124.1, 123.8, 117.0, 111.0, 108.6, 107.3, 107.2, 104.4, 70.2, 69.9, 69.1, 29.6, 29.5, 29.0, 28.8, 28.7, 23.0, 14.5 ppm. MALDI+ m/z: 826.7 ([M+H]⁺ 100%). Análisis elemental Encontrado: C, 78.49; H, 8.23; N, 1.73 %. C₅₄H₆₇NO₆ requiere C, 78.51; H, 8.17; N, 1.70 %.

Ejemplo 5 - Método de síntesis del Compuesto 5

El Compuesto 5 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una solución de ácido 2-antraceno carboxílico (290 mg, 1.31 mmol), diacetato de paladio (0.005 mmol) y diacetato de yodobenceno (0.157 mmol) en PhMe (5 mL) se calentó a 70 °C bajo N₂ durante 20 min. Se añadió una solución de Precursor 2 (100 mg; 0.131 mmol) en PhMe (2 mL) y se calentó a reflujo durante 48-72 h, mientras se agitaba. La solución se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con CH₂Cl₂ (20 mL). La fase orgánica se lavó con NaOH acuoso (1 M; 2 × 20 mL), se separó y la fase orgánica se secó al vacío. El sólido negro crudo se purificó mediante cromatografía en columna flash (sílice; 40 % CH₂Cl₂: 60 % n-hexano) para proporcionar el Compuesto 5 como un sólido amarillo (22 mg; 20 %).

El nombre del Compuesto 5 es 8-(antraceno-2-il)-2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)trifenileno[1,2-d]oxazol.

El Compuesto 5 tenía los siguientes datos de caracterización: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δH: 10.20 (1 H, s), 9.00 (1 H, s), 8.58 (1 H, s), 8.47 (1 H, s), 8.39 (1 H, dd, J 8.9, 1.6 Hz) 8.13-8.10 (2 H, m), 8.07-8.02 (2 H, m), 7.93 (1 H, s), 7.90-7.89 (3 H, m), 4.57-4.47 (4 H, m), 4.31-4.24 (6 H, m), 2.19-1.96 (10 H, m), 1.76-1.44 (20 H, m), 1.08-0.97 (15 H, m) ppm. ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δC: 161.8, 149.8, 149.4, 149.0, 148.6, 143.2, 141.0, 140.6, 133.1, 132.6, 132.3, 131.2, 129.2, 128.7, 128.6, 128.2, 127.4, 126.8, 126.6, 126.3, 125.0, 124.4, 124.2, 123.8, 123.6, 116.7, 111.3, 108.5, 107.1, 107.0, 104.0, 70.2, 70.1, 69.8, 69.2, 30.1, 29.6, 29.5, 28.9, 28.8, 28.7, 23.1, 23.0, 14.7, 14.5 ppm. MALDI+ m/z: 876.5 ([M+H]⁺ 100%). Análisis elemental Encontrado: C, 79.49; H, 7.88; N, 1.51. C₅₈H₆₉NO₆ requiere C, 79.51; H, 7.94; N, 1.60 %.

Ejemplo 6 - Método de síntesis del Compuesto 6

El Compuesto 6 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una solución de ácido 9-antraceno carboxílico (290 mg; 1.31 mmol), diacetato de paladio (0.005 mmol) y diacetato de yodobenceno (0.157 mmol) en o-xileno (5 mL) se calentó a 70 °C bajo atmósfera de N₂ durante 20 min. Se añadió una solución de Precursor 2 (100 mg, 0.131 mmol) en o-xileno (2 mL) y se calentó a 140 °C durante 72 h. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con CH₂Cl₂ (20 mL). La mezcla se lavó con NaOH 1M (2 × 20 mL) y la fase orgánica se secó *in vacuo*. El sólido negro crudo se purificó mediante cromatografía en columna flash (sílice; 40 % CH₂Cl₂; 60 % n-hexano) para proporcionar el Compuesto 6 como un sólido amarillo (13 mg; 11 %).

El nombre del Compuesto 6 es 8-(antraceno-9-il)-2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)trifenileno[1,2-d]oxazol.

El Compuesto 6 tenía los siguientes datos de caracterización: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δH: 10.18 (1 H, s), 8.70 (1 H, s), 8.49-8.44 (2 H, m), 8.15-8.09 (2 H, m), 8.03 (1H, s) 8.02 (1 H, s) 7.95 (1 H, s), 7.94 (1 H, s) 7.58-7.52 (4 H, m), 4.50 (2 H, t, J 6.7 Hz), 4.33-4.27 (6 H, m), 4.17 (2 H, t, J 6.7 Hz), 2.05-1.93 (8 H, m), 1.79 (2 H, p, J 6.7, 1.0 Hz) 1.66-1.37 (20 H, m), 1.03-0.92 (15 H, m) ppm. ¹³C NMR δC: (100 MHz, CDCl₃) 160.6, 150.0, 149.6, 149.2, 148.8, 143.5, 141.0, 140.7, 131.9, 131.7, 131.3, 129.1, 127.7, 127.6, 126.4, 125.9 124.2, 123.8, 121.1, 117.1, 111.3, 108.7, 107.3, 107.2, 104.6, 70.4, 70.3, 69.9, 69.2, 29.6, 29.5, 29.0, 28.8, 28.7, 28.6, 28.5, 23.0, 22.9, 22.6, 14.5, 14.4, 14.3 ppm. MALDI⁺ m/z: 876.5 ([M+H]⁺ 100%). Análisis elemental Encontrado: C, 79.13; H, 7.83; N, 1.77 %. C₅₈H₆₉NO₆ requiere C, 79.51; H, 7.94; N, 1.60 %.

Ejemplo 7 - Método de síntesis del Compuesto 7

El Compuesto 7 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una solución de ácido 4-fluorobenzoico (187 mg; 1.31 mmol), diacetato de paladio (0.005 mmol) y diacetato de yodobenceno (0.157 mmol) en o-xileno (5 mL) se calentó a 70 °C bajo N₂ durante 20 min. Se añadió una solución de Precursor 2 (100 mg, 0.131 mmol) en o-xileno (2 mL) y se calentó a 140 °C durante 72 h. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con CH₂Cl₂ (20 mL). La mezcla se lavó con NaOH 1M (2 × 20 mL) y la fase orgánica se secó *in vacuo*. El sólido negro crudo se purificó mediante cromatografía en columna flash (sílice; 40 % CH₂Cl₂; 60 % n-hexano) para proporcionar el Compuesto 7 como un sólido amarillo (13 mg; 9 %).

El nombre del Compuesto 7 es 8-(4-fluorofenil)-2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)trifenileno[1,2-d]oxazol.

El Compuesto 7 tenía los siguientes datos de caracterización: ¹H NMR (300 MHz; CDCl₃) δH: 10.03 (s, 1H), 8.36 - 8.30 (m, 2H), 7.97 - 7.75 (m, 4H), 7.28 - 7.15 (m, 3H), 4.41 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 4.26 (m, 6H), 2.06 - 1.90 (m, 9H), 1.55 (m, 22H), 1.05 - 0.95 (m, 15H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz; CDCl₃) δC: 166.0, 163.5, 160.6, 149.7, 149.1, 148.9, 148.5, 143.0, 140.5, 140.3, 129.8, 129.7, 127.3, 124.8, 123.9, 123.8, 123.5, 116.5, 116.3, 116.1, 111.1, 108.4, 107.0, 106.8, 103.7, 69.9, 69.8, 69.7, 69.5, 68.9, 29.7, 29.2, 29.0, 28.5, 28.4, 28.3, 22.6, 14.2, 14.1 ppm. ¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃) δF: -108.0 ppm. MALDI⁺ m/z: 795.6 ([M+H+1]⁺ 15 %), 794.6 ([M+H]⁺ 55 %), 793.6 ([M]⁺ 100 %). IR λ⁻¹ (limpio): 2952m (C-H), 2926m (C-H), 2858m (C-H), 1616w (C=N), 1517s (anillo de benceno), 1499m (anillo de benceno), 1433m (anillo de benceno), 1261m (C-O), 1174s (C-O) cm⁻¹.

Ejemplo 8 - Método de síntesis del Compuesto 8

El Compuesto 8 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una solución de ácido 3-fluorobenzoico (182 mg; 1.30 mmol), diacetato de paladio (0.005 mmol) y diacetato de yodobenceno (0.157 mmol) en o-xileno (5 mL) se calentó a 70 °C bajo N₂ durante 20 min. Se añadió una solución de Precursor 2 (100 mg, 0.131 mmol) en o-xileno (2 mL) y se calentó a 140 °C durante 72 h. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con CH₂Cl₂ (20 mL). La mezcla se lavó con NaOH 1M (2 × 20 mL) y la fase orgánica se secó *in vacuo*. El sólido negro crudo se purificó mediante cromatografía en columna flash (sílice; 40 % CH₂Cl₂; 60 % n-hexano) para proporcionar el Compuesto 8 como un sólido amarillo (13 mg; 11 %).

El nombre del Compuesto 8 es 8-(3-fluorofenil)-2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)trifenileno[1,2-d]oxazol.

El Compuesto 8 tenía los siguientes datos de caracterización: ¹H NMR (300 MHz; CDCl₃) δH: 10.06 (s, 1H), 8.15 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 8.05 (dd, J = 9.0, 1.9 Hz, 1H), 7.89 (m, 4H), 7.53 (m, 1H), 7.36 - 7.16 (m, 4H), 4.45 (m, 4H), 4.33 - 4.21 (m, 6H), 2.16 - 1.90 (m, 11H), 1.71 - 1.39 (m, 24H), 1.06 - 0.93 (m, 15H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz; CDCl₃) δC: 164.3, 161.8, 160.1, 160.1, 149.6, 149.1, 148.8, 148.4, 142.9, 140.3, 140.3, 130.6, 130.5, 129.6, 129.6, 127.3, 124.8, 123.7, 123.4, 123.4, 123.2, 123.2, 118.3, 118.1, 116.4, 114.6, 114.3, 110.9, 108.2, 106.8, 106.7, 103.9, 69.9, 69.8, 69.6, 69.0, 29.4, 29.3, 29.2, 28.6, 28.5, 28.4, 22.8, 14.3 ppm. ¹⁹F NMR (282 MHz; CDCl₃) δF: -111.8 ppm. ES+MS m/z: 817.5 ([M+H+Na]⁺ 50%), 816.5 ([M+Na]⁺ 100%), 794.5 ([M]⁺ 55%). IR λ⁻¹ (limpio): 2952m (C-H), 2925m (C-H), 2856m (C-H), 1617w (C=N), 1518s (anillo de benceno), 1434s (anillo de benceno), 1262s (C-O), 1174s (C-O) cm⁻¹. Análisis elemental Encontrado: C, 75.62; H, 8.25; N, 1.78 %. C₅₀H₆₄FNO₆ requiere C, 75.63; H, 8.12; N, 1.76 %.

Ejemplo 9 - Método de síntesis del Compuesto 9

El Compuesto 9 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una solución de ácido 2-fluorobenzoico (41.86 mg; 0.26 mmol), diacetato de paladio (0.005 mmol) y diacetato de yodobenceno (0.157 mmol) en o-xileno (5 mL) se calentó a 70 °C bajo atmósfera de N₂ durante 20 min. Se añadió una solución de Precursor 2 (100 mg, 0.131

mmol) en o-xileno (2 mL) y se calentó a 140 °C durante 72 h. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con CH₂Cl₂ (20 mL). La mezcla se lavó con NaOH 1M (2 × 20 mL) y la fase orgánica se secó *in vacuo*. El sólido negro crudo se purificó mediante cromatografía en columna flash (sílice; 40 % CH₂Cl₂: 60 % n-hexano) para proporcionar el Compuesto 9 como un sólido amarillo (7 mg; 10 %).

5 El nombre del Compuesto 9 es 8-(2-fluorofenil)-2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)trifenileno[1,2-d]oxazol.

10 El Compuesto 9 tenía los siguientes datos de caracterización: ¹H NMR (300 MHz; CDCl₃) δH: 10.16 (s, 1H), 8.38 (m, 1H), 7.92 (m, 4H), 7.63 - 7.47 (m, 1H), 7.43- 7.28 (m, 2H), 4.47 (m, 4H), 4.27 (m, 5H), 2.13-1.91 (m, 9H), 1.69 - 1.39 (m, 21H), 1.00 (m, 14H) ppm. ¹³C NMR (100 MHz; CDCl₃) δC: 162.4, 159.8, 157.6, 157.5, 149.7, 149.3, 148.8, 148.4, 142.9, 140.6, 140.5, 139.9, 132.9, 132.8, 130.3, 127.3, 124.8, 124.5, 123.9, 123.4, 123.4, 117.4, 117.2, 116.7, 116.0, 115.9, 110.9, 108.3, 107.0, 106.9, 104.4, 69.8, 69.5, 68.9, 29.2, 29.0, 28.4, 28.3, 22.6, 22.6, 14.1 ppm. ¹⁹F NMR (282 MHz; CDCl₃) δF: -109.1 ppm. MALDI+ m/z: 795.6 ([M+1+H]⁺ 20 %), 794.6 ([M+H]⁺ 65 %), 793.6 ([M]⁺ 100 %). IR λ-1 (limpio): 2952m (C-H), 2925m (C-H), 2856m (C-H), 1617w (C=N), 1518m (anillo de benceno), 1434m (anillo de benceno), 1261s (C-O), 1176s (C-O) cm⁻¹. Análisis elemental Encontrado: C, 75.92; H, 8.26; N, 1.74 %. C₅₀H₆₄FNO₆ requiere C, 75.63; H, 8.12; N, 1.76 %.

15 Ejemplo 10 - Método de síntesis del Compuesto 10

20 El Compuesto 10 se sintetizó utilizando el siguiente método. Se calentó una pasta de Precursor 2 (100 mg; 0.01 mmol), diacetato de yodobenceno (51 mg; 0.16 mmol) y diacetato de paladio (1 mg; 0.005 mmol) en una mezcla de PhMe (5 mL) y ácido acético (1 mL) en PhMe (5 mL) bajo una atmósfera de N₂ y se mantuvo a reflujo durante 72 h. Luego, la reacción se enfrió a temperatura ambiente y se lavó con NaOH 1 M (1 M; 2 × 10 mL). La fase orgánica se evaporó hasta sequedad *in vacuo*. Luego se purificó el sólido a través de cromatografía en columna flash (60 % n-hexano: 40 % de CH₂Cl₂) para proporcionar el Compuesto 10 como un sólido blanco (64 mg; 66 %).

El nombre del Compuesto 10 es 8-metil-2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)trifenileno[1,2-d]oxazol.

25 El Compuesto 10 tenía los siguientes datos de caracterización: ¹H NMR δH: (400 MHz, CDCl₃) 9.94 (1H, s), 7.94 (1H, s), 7.90 (1H, s), 7.89 (1H, s), 7.85 (1H, s), 4.42 (2H, t, J 6.7), 4.38 (2H, t, J 6.8), 4.30 - 4.24 (6H, m), 2.81 (3H, s), 1.99 (10H, m), 1.65 - 1.53 (10H, m), 1.52 - 1.44 (10H, m), 1.03 - 0.96 (15H, m) ppm. ¹³C NMR δC: (100 MHz, CDCl₃) 162.4, 149.9, 149.4, 149.1, 148.8, 143.2, 140.8, 140.2, 127.2, 125.0, 124.2, 123.9, 123.7, 116.7, 111.6, 108.8, 107.3, 107.2, 102.9, 70.3, 70.2, 69.88, 69.40, 29.60, 29.5, 29.3, 28.8, 28.8, 28.6, 23.0, 15.2, 14.5 ppm. MALDI m/z: 714.5 ([M]⁺ 100%).

30 Ejemplo 11 - Método de síntesis del Compuesto 11

35 El Compuesto 11 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una solución de Precursor 2 (200 mg, 0.263 mmol) y trimetilamina (0.2 mL, 1.44 mmol) en PhMe (7 mL) se calentó a reflujo bajo N₂ durante 10 min. Se añadió cloruro de 2-tiofenocarbonilo (0.3 mL, 2.62 mmol) y se calentó a reflujo durante 90 min. La solución se enfrió a temperatura ambiente y se lavó con HCl 1 M (30 mL) y la fase orgánica se extrajo con EtOAc (2 × 30 mL). La fase orgánica se secó *in vacuo* y el sólido negro resultante se calentó a 240 °C durante 10 minutos antes de enfriarse a temperatura ambiente. El sólido negro crudo se purificó mediante cromatografía en columna flash (sílice; 40 % CH₂Cl₂: 60 % n-hexano) para proporcionar el Compuesto 11 como un sólido amarillo (136 mg; 64 %).

El nombre del Compuesto 11 es 2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)-8-(tiofen-2-il)trifenileno[1,2-d]oxazol.

40 El Compuesto 11 tenía los siguientes datos de caracterización: ¹H NMR δH: (300 MHz, CDCl₃) 10.03 (1H, s), 7.99 (1H, dd, J 3.7, 1.2), 7.92 (1H, s), 7.89 (1H, s), 7.88 (1H, s), 7.88 (1H, s), 7.58 (1H, dd J 5.0, 1.2), 7.25-7.22 (1H, dd, J 5.0, 3.7), 4.48-4.43 (4H, m), 4.31-4.23 (6H, m), 2.14-1.93 (10H, m), 1.71-1.42 (20H, m), 1.04-0.97 (15H, m) ppm. ¹³C NMR δC: (100 MHz, CDCl₃) 157.8, 149.8, 149.4, 149.0, 148.6, 143.0, 140.7, 140.1, 130.6, 130.1, 129.7, 128.5, 127.5, 125.0, 124.1, 123.7, 123.6, 116.6, 111.1, 108.5, 107.1, 107.1, 104.0, 70.2, 70.2, 70.1, 69.8, 69.1, 29.6, 29.5, 29.4, 28.9, 28.8, 28.8, 28.6, 23.0, 23.0, 14.6, 14.5, 14.5 ppm. MALDI m/z: 781.5 ([M]⁺ 100%).

Ejemplo 12 - Método de síntesis del Compuesto 12

50 El Compuesto 12 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una solución de Precursor 2 (100 mg, 0.132 mmol), cloruro de 4-cianobenzoilo (109 mg, 0.658 mmol) y N,N-diisopropiletamina (0.1 mL, 0.574 mmol) en PhMe (5 mL) se calentó y se mantuvo a reflujo durante 18 h bajo N₂. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y luego se evaporó hasta sequedad *in vacuo*. Luego se calentó el sólido y se mantuvo a 240 °C durante 15 minutos bajo N₂. Luego, el sólido negro crudo se enfrió a temperatura ambiente y se purificó mediante cromatografía en columna flash (sílice, 40 % CH₂Cl₂: 60 % n-hexano) para proporcionar el Compuesto 12 como un sólido amarillo (40 mg, 38 %).

55 El nombre del Compuesto 12 es 4-(2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)trifenileno[1,2-d]oxazol-8-il)benzocarbonitrilo.

El Compuesto 12 tenía los siguientes datos de caracterización: ^1H NMR δH : (300 MHz, CDCl_3) 9.96 (1H, s), 8.43-8.40 (2H, d, J 8.55), 7.90 (1H, s), 7.89 (1H, s), 7.88 (1H, s), 7.87 (1H, s), 7.83-7.80 (2H, d, J 8.55), 4.43-4.38 (4H, m), 4.30-4.23 (6H, m), 2.12-1.93 (10H, m), 1.67-1.42 (20H, m), 1.04-0.97 (15H, m) ppm. ^{13}C NMR δC : (100 MHz, CDCl_3) 159.3, 150.0, 149.3, 149.1, 148.8, 143.1, 140.6, 140.4, 132.7, 131.4, 127.8, 127.6, 125.0, 123.7, 123.7, 123.4, 118.7, 116.6, 114.4, 111.0, 108.4, 106.9, 106.7, 104.4, 70.2, 70.0, 69.9, 69.8, 69.2, 29.6, 29.5, 29.4, 28.8, 28.8, 28.8, 28.7, 23.0, 14.6, 14.5 ppm. MALDI m/z : 800.4 ($[\text{M}]^+$ 100%).

Ejemplo 13 - Método de síntesis del Compuesto 13

El Compuesto 13 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una solución de ácido carboxílico 4-(trifluorometil)benzoico (248 mg, 1.31 mmol), diacetato de paladio (0.005 mmol) y diacetato de yodobenceno (0.157 mmol) en PhMe (5 mL) se calentó a 60 °C bajo N_2 durante 30 min. Se añadió una solución de Precursor 2 (100 mg; 0.132 mmol) en PhMe (2 mL) y se calentó a reflujo durante 48-72 h, mientras se agitaba. La solución se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con CH_2Cl_2 (20 mL). La fase orgánica se lavó con NaOH acuoso (1 M; 2 \times 20 mL), se separó y la fase orgánica se secó al vacío. El sólido negro crudo se purificó mediante cromatografía en columna flash (sílice; 40 % CH_2Cl_2 : 60 % *n*-hexano) para proporcionar el Compuesto 13 como un sólido amarillo (6 mg; 5 %).

El nombre del Compuesto 13 es 2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)-8-(4-(trifluorometil)fenil)trifenileno[1,2-d]oxazol.

El Compuesto 13 tenía los siguientes datos de caracterización: ^1H NMR δH : (300 MHz, CDCl_3) 10.04 (1H, s), 8.48-8.46 (2H, d, J 8.50), 7.92 (1H, s), 7.90 (1H, s), 7.89 (1H, s), 7.88 (1H, s), 7.83-7.80 (2H, d, J 8.50), 4.47-4.45 (4H, t, J 6.74), 4.31-4.24 (6H, m), 2.14-1.94 (10H, m), 1.70-1.43 (20H, m), 1.05-0.98 (15H, m) ppm. ^{19}F NMR δF : (300 MHz, CDCl_3) 62.9 (s) ppm. ^{13}C NMR δC : (100 MHz, CDCl_3) 159.3, 150.0, 149.3, 149.1, 148.8, 143.1, 140.6, 140.4, 132.7, 131.4, 127.8, 127.6, 125.0, 123.7, 123.7, 123.4, 118.7, 116.6, 114.4, 111.0, 108.4, 106.9, 106.7, 104.4, 70.2, 70.0, 69.9, 69.8, 69.2, 29.6, 29.5, 29.4, 28.8, 28.8, 28.8, 28.7, 23.0, 14.6, 14.5 ppm. MALDI m/z : 844.5 ($[\text{M}+\text{H}]^+$ 100%).

Ejemplo 14 - Método de síntesis del Compuesto 14

El Compuesto 14 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una solución de Precursor 2 (100 mg, 0.132 mmol), cloruro de 2-yodobenzoilo (175 mg, 0.658 mmol) y *N,N*-diisopropiletilamina (0.1 mL, 0.574 mmol) en PhMe (5 mL) se calentó y se mantuvo a reflujo durante 18 h bajo N_2 . La reacción se enfrió a temperatura ambiente y luego se evaporó hasta sequedad *in vacuo*. Luego se calentó el sólido y se mantuvo a 240 °C durante 15 minutos bajo N_2 . Luego, el sólido negro crudo se enfrió a temperatura ambiente y se purificó mediante cromatografía en columna flash (sílice, 40 % CH_2Cl_2 : 60 % *n*-hexano) para proporcionar el compuesto 14 como un sólido amarillo (39.9 mg, 35 %).

El nombre del Compuesto 14 es 8-(2-yodofenil)-2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)trifenileno[1,2-d]oxazol.

El Compuesto 14 tenía los siguientes datos de caracterización: ^1H NMR δH : (300 MHz, CDCl_3) 10.07 (1H, s), 8.20-8.16 (1H, dd, J 7.90, 1.60), 8.18-8.15 (1H, dd, J 7.90, 1.25), 7.95 (1H, s), 7.94 (1H, s), 7.91 (2H, m), 7.58-7.53 (1H, td, J 7.66, 7.63, 1.25), 7.26-7.20 (1H, td, J 7.66, 7.63, 1.60), 4.52-4.44 (4H, m), 4.31-4.25 (6H, m), 2.06-1.94 (10H, m), 1.67-1.41 (20H, m), 1.03-0.92 (15H, m) ppm. ^{13}C NMR δC : (100 MHz, CDCl_3) 160.9, 149.9, 149.6, 149.2, 149.1, 143.3, 142.0, 140.6, 140.4, 132.5, 132.1, 132.1, 128.5, 127.6, 125.1, 124.1, 124.0, 123.7, 117.2, 111.9, 108.6, 107.3, 107.1, 104.9, 95.0, 70.4, 70.2, 70.2, 70.1, 69.9, 29.6, 29.6, 29.5, 29.5, 28.9, 28.8, 28.7, 23.0, 23.0, 14.5 ppm. MALDI m/z : 901.6 ($[\text{M}]^+$ 14 %).

Ejemplo 15 - Método de síntesis del Compuesto 15

El Compuesto 15 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una solución de Precursor 2 (100 mg, 0.132 mmol), cloruro de 2-clorobenzoilo (175 mg, 0.658 mmol) y *N,N*-diisopropiletilamina (0.1 mL, 0.574 mmol) en PhMe (5 mL) se calentó y se mantuvo a reflujo durante 18 h bajo N_2 . La reacción se enfrió a temperatura ambiente y luego se evaporó hasta sequedad *in vacuo*. Luego se calentó el sólido y se mantuvo a 240 °C durante 15 minutos bajo N_2 . Luego, el sólido negro crudo se enfrió a temperatura ambiente y se purificó mediante cromatografía en columna flash (sílice, 40 % CH_2Cl_2 : 60 % *n*-hexano) para proporcionar el Compuesto 15 como un sólido amarillo (52.4 mg, 49 %).

El nombre del Compuesto 15 es 8-(2-clorofenil)-2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)trifenileno[1,2-d]oxazol.

El Compuesto 15 tenía los siguientes datos de caracterización: ^1H NMR δH : (300 MHz, CDCl_3) 10.06 (1H, s), 8.39-8.34 (1H, m), 7.92-7.90 (4H, m), 7.66 (1H, m), 7.51-7.44 (2H, m), 4.49-4.41 (4H, m), 4.30-4.25 (6H, m), 2.06-1.95 (10H, m), 1.67-1.43 (20H, m), 1.03-0.92 (15H, m) ppm. ^{13}C NMR δC : (100 MHz, CDCl_3) 158.8, 149.6, 149.4, 148.9, 148.5, 142.9, 140.4, 139.9, 133.5, 131.7, 131.6, 127.3, 127.0, 126.2, 124.8, 123.9, 123.4, 116.8, 110.9, 108.2, 106.9, 104.6, 70.1, 70.0, 69.9, 69.6, 69.1, 29.8, 29.3, 29.3, 29.2, 28.5, 28.4, 22.7, 14.3 ppm. MALDI m/z : 809.7 ($[\text{M}]^+$ 95 %).

Ejemplo 16 - Método de síntesis del Compuesto 16

El Compuesto 16 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una solución de Precursor 2 (100 mg, 0.132 mmol), cloruro de 2-bromobenzoilo (144 mg, 0.658 mmol) y N,N-diisopropiletilamina (0.1 mL, 0.574 mmol) en PhMe (5 mL) se calentó y se mantuvo a reflujo durante 18 h bajo N₂. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y luego se evaporó hasta sequedad *in vacuo*. Luego se calentó el sólido y se mantuvo a 240 °C durante 15 minutos bajo N₂. Luego, el sólido negro crudo se enfrió a temperatura ambiente y se purificó mediante cromatografía en columna flash (sílice, 40 % CH₂Cl₂: 60 % n-hexano) para proporcionar el compuesto 16 como un sólido amarillo (25.8 mg, 21 %).

El nombre del Compuesto 16 es 8-(2-bromofenil)-2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)trifenileno[1,2-d]oxazol.

El Compuesto 16 tenía los siguientes datos de caracterización: ¹H NMR δH: (300 MHz, CDCl₃) 10.03 (1H, s), 8.31-8.28 (1H, dd, J 7.91, 1.75), 7.91-7.89 (4H, m), 7.86-7.83 (1H, dd, J 7.91, 1.23), 7.54-7.49 (1H, td, J 7.70, 7.60, 1.23), 7.42-7.37 (1H, td, J 7.70, 7.57, 1.75) 4.49-4.39 (4H, m), 4.31-4.23 (6H, m), 2.06-1.95 (10H, m), 1.64-1.43 (20H, m), 1.03-0.95 (15H, m) ppm. ¹³C NMR δC: (100 MHz, CDCl₃) : 159.5, 149.7, 149.4, 148.9, 148.6, 142.9, 140.3, 135.0, 132.2, 131.8, 128.3, 127.6, 127.4, 124.8, 123.9, 123.6, 123.5, 122.0, 116.9, 111.1, 108.2, 107.0, 104.7, 70.1, 70.0, 69.9, 69.6, 69.4, 29.3, 29.3, 29.2, 28.6, 28.5, 28.4, 22.7, 14.3 ppm. MALDI *m/z*: 855.7 ([M]⁺ 31 %)

Ejemplo 17 - Método de síntesis del Compuesto 17

El Compuesto 17 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una solución de ácido 5-bromovalérico (773 mg, 4.27 mmol), diacetato de paladio (0.005 mmol) y diacetato de yodobenceno (0.512 mmol) en PhMe (10 mL) se calentó a 70 °C bajo N₂ durante 20 min. Se añadió una solución de Precursor 2 (325 mg; 0.428 mmol) en PhMe (10 mL) y se calentó a reflujo durante 48-72 h, mientras se agitaba. La solución se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con CH₂Cl₂ (20 mL). La fase orgánica se lavó con NaOH acuoso (1 M; 2 × 20 mL), se separó y la fase orgánica se secó al vacío. El sólido negro crudo se purificó mediante cromatografía en columna flash (sílice; 40 % CH₂Cl₂: 60 % n-hexano) para proporcionar el Compuesto 17 como un sólido blanco (109 mg; 31 %).

El nombre del Compuesto 17 es 8-(4-bromobutil)-2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)trifenileno[1,2-d]oxazol.

El Compuesto 17 tenía los siguientes datos de caracterización: ¹H NMR δH: (300 MHz, CDCl₃) 9.95 (1H, s), 7.92 (1H, s), 7.90 (1H, s), 7.89 (1H, s), 7.84 (1H, s), 4.43-4.34 (4H, m), 4.30-4.24 (6H, m), 3.55-3.50 (2H, t, J 6.29), 3.15-3.10 (2H, t, J 7.05), 2.35 (3H, s), 2.25-1.94 (12H, m), 1.64-1.45 (24H, m), 1.03-0.97 (15H, m) ppm. ¹³C NMR δC: (100 MHz, CDCl₃) 164.6, 149.6, 149.1, 148.8, 148.4, 142.9, 140.1, 139.7, 127.0, 124.7, 123.8, 123.5, 123.4, 116.3, 111.0, 108.4, 107.0, 102.7, 70.0, 69.9, 69.6, 69.6, 68.9, 33.0, 31.9, 29.3, 29.2, 29.2, 29.1, 28.6, 28.5, 28.4, 28.3, 22.7, 25.3, 22.7, 22.6, 14.2, 14.2, 14.1 ppm. ES+ *m/z*: 834.4 ([M+H]⁺ 95%), 836.4 ([M+H]⁺ 100%).

Ejemplo 18 - Método de síntesis del Compuesto 18

El Compuesto 18 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una solución del Compuesto 17 (66 mg, 0.079 mmol) en acetona (10 mL) se calentó a 50 °C y se agitó bajo N₂, a esto se le añadió una solución de azida sódica (7 mg, 0.111 mmol) en agua (5 mL) y se dejó agitando bajo N₂ durante 4 h. Después de este tiempo se formó un precipitado y el disolvente se eliminó a presión reducida, luego el precipitado se filtró al vacío y se secó para dar el Compuesto 18 como un sólido blanquecino (59 mg, 94 %).

El nombre del Compuesto 18 es 8-(4-azidobutil)-2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)trifenileno[1,2-d]oxazol.

El Compuesto 18 tenía los siguientes datos de caracterización: ¹H NMR δH: (300 MHz, CDCl₃) 9.96 (1H, s), 7.94 (1H, s), 7.90 (1H, s), 7.90 (1H, s), 7.87 (1H, s), 4.45-4.40 (2H, t, J 6.70), 4.39-4.35 (2H, t, J 6.67), 4.30-4.24 (6H, m), 3.55-3.51 (2H, t, J 6.31), 3.17-3.12 (2H, t, J 7.11), 2.28-1.93 (12H, m), 1.65-1.41 (24H, m), 1.03-0.97 (15H, m) ppm. ¹³C NMR δC: (100 MHz, CDCl₃) 165.0, 149.6, 149.9, 149.4, 149.1, 148.7, 143.2, 140.4, 140.0, 127.3, 125.0, 124.1, 123.8, 123.7, 116.7, 111.3, 108.7, 107.3, 103.0, 70.3, 70.3, 69.9, 69.9, 69.2, 33.3, 32.3, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4, 28.9, 28.8, 28.7, 28.6, 28.0, 25.6, 23.0, 23.0, 14.6, 14.5, 14.5 ppm. ES+ *m/z*: 819.5 ([M+Na]⁺ 100%).

Ejemplo 19 - Método de síntesis del Compuesto 19

El Compuesto 19 se sintetizó utilizando el siguiente método. El Compuesto 17 (21 mg, 0.025 mmol) se disolvió en THF anhidro (4 mL) a esta mezcla se añadió tioacetato de potasio (12 mg, 0.1 mmol) y se agitó bajo N₂ durante 6 h. Luego se extrajo la fase orgánica con DCM (10 mL) y se lavó con agua (2 × 10 mL). A continuación, la fase orgánica se secó *in vacuo* y el sólido recristalizado con DCM:metanol (1 mL : 5 mL). El precipitado resultante se filtró por succión y el sólido se lavó con metanol para dar el Compuesto 19 como un sólido blanquecino (4 mg, 19 %).

El nombre del Compuesto 19 es S-(4-(2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)trifenileno[1,2-d]oxazol-8-il)butil)etanotioato.

El Compuesto 19 tenía los siguientes datos de caracterización: ^1H NMR δH : (300 MHz, CDCl_3) 9.97 (1H, s), 7.94 (1H, s), 7.90 (1H, s), 7.89 (1H, s), 7.86 (1H, s), 4.45-4.35 (4H, m), 4.30-4.24 (6H, m), 3.14-3.09 (2H, t, J 7.44), 3.02-2.97 (2H, t, J 7.21), 2.35 (3H, s), 2.18-1.80 (12H, m), 1.65-1.42 (24H, m), 1.03-0.97 (15H, m) ppm. ^{13}C NMR δC : (100 MHz, CDCl_3) 196.0, 165.2, 149.9, 149.4, 149.1, 148.7, 143.2, 140.4, 140.0, 127.2, 125.0, 124.2, 123.8, 123.6, 116.7, 111.4, 108.7, 107.3, 103.1, 70.3, 70.2, 69.9, 69.9, 69.2, 31.0, 30.1, 29.6, 29.5, 29.5, 29.4, 29.4, 29.1, 28.9, 28.8, 28.7, 28.6, 28.5, 26.2, 23.0, 23.0, 14.6, 14.5, 14.5, 14.5 ppm. MALDI m/z : 829.5 ($[\text{M}]^+$ 100%).

Ejemplo 20 - Método de síntesis del Compuesto 20

El Compuesto 22 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una solución del Compuesto 17 (260 mg, 0.311 mmol), tert-butóxido de sodio (90 mg, 0.934 mmol), yoduro de potasio (40 mg, 0.311 mmol) y etilenglicol (193 mg, 3.11 mmol) en MeCN (15 mL) se calentó y se mantuvo a reflujo durante 48 h bajo N_2 . La reacción se enfrió a temperatura ambiente y luego se evaporó hasta sequedad *in vacuo*. El sólido crudo se disolvió con CH_2Cl_2 (20 mL). La fase orgánica se lavó con NaOH acuoso (1 M; 2 \times 20 mL) y luego con HCl (1 M, 2 \times 20 mL), se separó y la fase orgánica se secó al vacío. Luego, el sólido negro crudo se enfrió a temperatura ambiente y se purificó mediante cromatografía en columna flash (sílice, 40 % CH_2Cl_2 : 60 % n-hexano) para proporcionar el compuesto 16 como un sólido amarillo (84 mg, 36 %).

El nombre del Compuesto 20 es 8-(but-3-en-1-il)-2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)trifenileno[1,2-d]oxazol.

El Compuesto 20 tenía los siguientes datos de caracterización: ^1H NMR δH : (300 MHz, CDCl_3) 10.00 (1H, s), 7.92 (1H, s), 7.90 (1H, s), 7.89 (1H, s), 7.84 (1H, s), 6.14-6.00 (1H, ddt, J 16.95, 10.20, 6.45), 5.22 (1H, dd, J 16.95, 1.60), 5.10 (1H, dd, J 10.20, 1.60), 4.43-4.35 (4H, m), 4.30-4.24 (6H, m), 3.22-3.17 (2H, t, J 7.55), 3.17-3.12 (2H, t, J 7.11), 2.86-2.78 (2H, m), 2.08-1.94 (10H, m), 1.62-1.45 (20H, m), 1.03-0.97 (15H, m) ppm. ^{13}C NMR δC : (100 MHz, CDCl_3) 165.0, 149.8, 149.4, 149.1, 148.7, 143.2, 140.4, 140.0, 137.0, 127.2, 125.0, 124.2, 123.8, 123.6, 116.7, 116.3, 111.4, 108.7, 107.3, 107.2, 103.0, 70.3, 70.2, 69.9, 69.9, 69.2, 30.9, 29.6, 29.5, 29.5, 29.3, 28.8, 28.8, 28.7, 28.6, 28.5, 23.0, 22.9, 14.5, 14.5, 14.5 ppm. ES+ m/z : 754.5 ($[\text{M}+\text{H}]^+$ 100%).

Ejemplo 21 - Método de síntesis del Compuesto 21

El Compuesto 21 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una solución de ácido decanoico (0.132 mg, 0.236 mmol), diacetato de paladio (0.005 mmol) y didecanoato de yodobenceno (0.235 mmol) en PhMe (10 mL) se calentó a 70 °C bajo N_2 durante 20 min. Se añadió una solución de Precursor 2 (100 mg; 0.132 mmol) en PhMe (10 mL) y se calentó a reflujo durante 48-72 h, mientras se agitaba. La solución se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con CH_2Cl_2 (20 mL). La fase orgánica se lavó con NaOH acuoso (1 M; 2 \times 20 mL), se separó y la fase orgánica se secó al vacío. El sólido negro crudo se purificó mediante cromatografía en columna flash (sílice; 40 % CH_2Cl_2 : 60 % n-hexano) para proporcionar el Compuesto 21 como un sólido blanco (42 mg; 39 %).

El nombre del Compuesto 21 es 8-nonil-2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)trifenileno[1,2-d]oxazol.

El Compuesto 21 tenía los siguientes datos de caracterización: ^1H NMR δH : (300 MHz, CDCl_3) 10.02 (1H, s), 7.93 (1H, s), 7.90 (1H, s), 7.89 (1H, s), 7.84 (1H, s), 4.43-4.36 (4H, m), 4.30-4.24 (6H, m), 3.11-3.06 (2H, t, J 7.52), 2.10-1.94 (12H, m), 1.63-1.29 (32H, m), 1.02-0.97 (15H, m) 0.91-0.87 (3H, m) ppm. ^{13}C NMR δC : (100 MHz, CDCl_3) 165.9, 149.8, 149.3, 149.0, 148.6, 143.2, 140.4, 140.1, 127.1, 124.9, 124.2, 123.8, 123.6, 123.6, 116.6, 111.3, 108.6, 107.2, 107.1, 102.9, 70.2, 69.9, 69.8, 69.1, 32.3, 29.9, 29.8, 29.7, 29.6, 29.5, 29.4, 29.0, 28.9, 28.8, 28.6, 27.1, 23.1, 23.0, 14.5, 14.5 ppm. ES+ m/z : 826.6 ($[\text{M}+\text{H}]^+$ 100%).

Ejemplo 22 - Método de síntesis del Compuesto 22

El Compuesto 22 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una solución de Precursor 2 (100 mg, 0.132 mmol), cloruro de 4-(dimetilamino)benzoilo (175 mg, 0.658 mmol) y N,N-diisopropiletilamina (0.1 mL, 0.574 mmol) en PhMe (5 mL) se calentó y se mantuvo a reflujo durante 18 h bajo N_2 . La reacción se enfrió a temperatura ambiente y luego se evaporó hasta sequedad *in vacuo*. Luego se calentó el sólido y se mantuvo a 240 °C durante 15 minutos bajo N_2 . Luego, el sólido negro crudo se enfrió a temperatura ambiente y se purificó mediante cromatografía en columna flash (sílice, 40 % CH_2Cl_2 : 60 % n-hexano) para proporcionar el compuesto 22 como un sólido amarillo (19 mg, 18 %).

El nombre del Compuesto 22 es N,N-dimetil-4-(2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)trifenileno[1,2-d]oxazol-8-il)anilina.

El Compuesto 22 tenía los siguientes datos de caracterización: ^1H NMR δH : (300 MHz, CDCl_3) 10.20 (1H, s), 8.27-8.24 (2H, d, J 8.60), 7.94 (1H, s), 7.90-7.85 (3H, m), 6.89-6.86 (2H, d, J 8.60), 4.56-4.45 (4H, m), 4.31-4.24 (6H, m), 3.11 (6H, s), 2.16-1.94 (10H, m), 1.71-1.42 (20H, m), 1.04-0.97 (15H, m) ppm. ^{13}C NMR δC : (100 MHz, CDCl_3) 162.8, 152.2, 149.7, 149.3, 148.5, 143.1, 141.4, 140.2, 129.3, 127.4, 124.9, 124.5, 124.0, 123.6, 116.5, 112.4, 111.5, 108.6, 107.3, 107.2, 103.4, 70.2, 70.2, 69.9, 69.2, 40.9, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.0, 28.8, 28.8, 28.7, 23.0, 23.0, 14.7, 14.5 ppm. ES+ m/z : 819.7 ($[\text{M}]^+$ 100%).

Ejemplo 23 - Método de síntesis del Compuesto 23

El Compuesto 23 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una solución de ácido 4-nitrobenzoico (1 g, 6 mmol), diacetato de paladio (0.005 mmol) y (diacetoxiyodo)benceno (51 mg, 0.157 mmol) en PhMe (10 mL) se calentó a 70 °C bajo N₂ durante 20 min. Se añadió una solución de Precursor 2 (100 mg; 0.132 mmol) en PhMe (10 mL) y se calentó a reflujo durante 48-72 h, mientras se agitaba. La solución se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con CH₂Cl₂ (20 mL). La fase orgánica se lavó con NaOH acuoso (1 M; 2 × 20 mL), se separó y la fase orgánica se secó *in vacuo*. El sólido negro crudo se purificó mediante cromatografía en columna flash (sílice; 40 % CH₂Cl₂: 60 % n-hexano) para proporcionar el Compuesto 23 como un sólido blanquecino (74 mg; 69 %).

El nombre del Compuesto 23 es 8-(4-nitrofenil)-2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)trifenileno[1,2-d]oxazol.

El Compuesto 23 tenía los siguientes datos de caracterización: ¹H NMR δH: (300 MHz, CDCl₃) 9.66 (1H, s), 8.14-8.05 (4H, m), 7.74 (1H, s), 7.73 (1H, s), 7.70 (1H, s), 7.67 (1H, s), 4.30-4.19 (10H, m), 2.04-1.94 (10H, m), 1.63-1.47 (20H, m), 1.05-1.00 (15H, m) ppm. ¹³C NMR δC: (100 MHz, CDCl₃) 158.9, 150.0, 149.3, 149.1, 148.8, 143.0, 140.6, 140.4, 132.8, 127.8, 127.5, 125.0, 124.0, 123.6, 123.5, 123.3, 116.5, 110.8, 108.3, 106.8, 106.4, 104.3, 70.2, 69.9, 69.8, 69.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 28.9, 28.8, 28.8, 28.7, 23.0, 14.6, 14.5 ppm. MALDI *m/z*: 820.5 ([M]⁺ 100%).

Ejemplo 24 - Método de síntesis del Compuesto 24

El Compuesto 24 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una solución de (diacetoxiyodo)benceno (51 mg, 0.157 mmol) y ácido acetilsalicílico (550 mg, 3.031 mmol) en tolueno (4 mL) se calentó a 80 °C y se agitó durante 10 minutos bajo N₂. Luego se añadió el Precursor 2 (100 mg, 0.131 mmol) para formar una solución negra que luego se agitó durante 10 minutos más. Una solución de diacetato de paladio (1 mg, 5 mol %) y ácido acetilsalicílico (553 mg, 3.197 mmol) en tolueno (4 mL) se calentó a 110 °C y se agitó durante 10 minutos bajo N₂ antes de combinarse con la solución negra. La solución resultante se dejó agitando a 110 °C durante 72 h bajo atmósfera de N₂. La solución negra cruda se secó *in vacuo* y se purificó por cromatografía en columna flash (sílice; 40 % CH₂Cl₂: 60 % n-hexano). Luego el material crudo se evaporó hasta sequedad *in vacuo* y luego se disolvió en una mezcla de MeCN (10 mL) y NaOH 1M (10 mL). La solución se calentó a 80 °C durante 2 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, el producto se acidificó utilizando HCl 1 M (20 mL) y se extrajo en CH₂Cl₂ (3 × 10 mL). La capa orgánica combinada se evaporó hasta sequedad *in vacuo* para proporcionar el Compuesto 24 como un sólido blanco (2 mg, 2 %).

El nombre del Compuesto 24 es 2-(2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)trifenileno[1,2-d]oxazol-8-il)fenol.

El Compuesto 24 tenía los siguientes datos de caracterización: ¹H NMR δH: (300 MHz, CDCl₃) 11.42 (1H, s), 9.35 (1H, s), 8.20-8.17 (1H, dd, J 8.01, 1.67), 7.90 (1H, s), 7.89 (1H, s), 7.88 (1H, s), 7.87 (1H, s), 7.52-7.46 (1H, ddd, J 8.51, 7.22, 1.67), 7.18-7.14 (1H, dd, J 8.51, 1.08), 7.08-7.05 (1H, ddd, J 8.01, 7.22, 1.08), 4.47-4.42 (2H, t, J 6.65), 4.39-4.35 (2H, t, J 6.71), 4.30-4.19 (6H, m), 2.09-1.94 (10H, m), 1.71-1.43 (20H, m), 1.05-0.98 (15H, m) ppm. MALDI *m/z*: 791 ([M]⁺ 100%).

Ejemplo 25 - Método de síntesis del Compuesto 25

El Compuesto 25 se sintetizó utilizando el siguiente método.

El Precursor 3 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una solución de 2,3,6,7,10,11-hexabutoxi-1-nitrotrifenileno (1.70 g, 2.79 mmol), borohidruro de sodio (1.70 g, 45.1 mmol) y cloruro de níquel (II) hexahidrato (4.45 g, 18.7 mmol) en una mezcla 50/50 de MeOH y THF (40 mL) se agitó a temperatura ambiente durante 5 h bajo N₂. Luego, el sólido negro crudo se filtró y se lavó con CHCl₃ y el filtrado se evaporó hasta sequedad *in vacuo* para proporcionar el Precursor 3 como un sólido marrón (1.6 g, 85 %).

El nombre del Precursor 3 es 2,3,6,7,10,11-hexabutoxitrifenílen-1-amina

El Precursor 3 tenía los siguientes datos de caracterización: ¹H NMR δH: (300 MHz, CDCl₃) 8.82 (1 H, s), 7.83 (1 H, s), 7.80 (1 H, s), 7.78 (1 H, s), 7.37 (1 H, s), 4.57 (2 H, s), 4.29-4.09 (12 H, m), 2.01-1.81 (12 H, m), 1.67-1.52 (12 H, m), 1.13-0.94 (18 H, m) ppm. ¹³C NMR δC: (100 MHz, CDCl₃) 151.0, 149.5, 148.9, 148.0, 147.6, 138.4, 135.6, 127.0, 124.7, 124.5, 124.1, 124.0, 114.0, 110.3, 108.5, 108.2, 107.1, 97.4, 72.9, 69.7, 69.4, 69.1, 68.4, 32.7, 31.7, 31.7, 31.6, 31.6, 19.6, 19.6, 19.5, 19.5, 14.1 ppm. MALDI *m/z*: 675.8 ([M]⁺ 100%).

Una solución de Precursor 3 (100 mg, 0.148 mmol), cloruro de 2-naftilo (141 mg, 0.658 mmol) y N,N-diisopropiletilamina (0.1 mL, 0.574 mmol) en PhMe (5 mL) se calentó y se mantuvo a reflujo durante 18 h bajo N₂. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y luego se evaporó hasta sequedad *in vacuo*. Luego se calentó el sólido y se mantuvo a 240 °C durante 15 minutos bajo N₂. Luego, el sólido negro crudo se enfrió a temperatura ambiente y se purificó mediante cromatografía en columna flash (sílice, 40 % CH₂Cl₂: 60 % n-hexano) para proporcionar el compuesto 25 como un sólido amarillo (21 mg, 19 %).

El nombre del Compuesto 25 es 2,3,6,11,12-pentabutoxi-8-(naftalen-2-il)trifenileno[1,2-d]oxazol.

5 El Compuesto 25 tenía los siguientes datos de caracterización: ¹H NMR δH: (300 MHz, CDCl₃) 10.01 (1H, s), 8.68 (1H, s), 8.31-8.27 (1H, dd, *J* 8.57, 1.65), 7.96-7.87 (3H, m), 7.80-7.79 (3H, m), 7.70 (1H, s), 7.58-7.55 (2H, m), 4.45-4.40 (2H, t, *J* 7.01), 4.38-4.34 (2H, t, *J* 6.67), 4.28-4.19 (6H, m), 2.15-1.91 (10H, m), 1.79-1.59 (10H, m), 1.18-1.07 (15H, m) ppm. ¹³C NMR δC: (100 MHz, CDCl₃) 161.6, 149.7, 149.3, 149.0, 148.5, 143.1, 140.8, 140.4, 134.9, 133.4, 129.2, 128.3, 127.8, 127.3, 127.1, 125.0, 124.9, 124.4, 124.1, 123.7, 123.6, 116.6, 111.3, 108.4, 107.1, 106.9, 103.7, 69.8, 69.6, 69.5, 68.9, 31.9, 31.9, 19.9, 19.8, 19.8, 14.5, 14.4, 14.4 ppm. MALDI *m/z*: 755.1 ([M]⁺ 100%).

Ejemplo 26 - Método de síntesis del Compuesto 26

10 El Compuesto 26 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una solución de Precursor 4 (135 mg, 0.174 mmol) y diacetato de paladio (0.0005 mmol) en PhMe (7 mL) se calentó a reflujo bajo N₂ durante 10 min. Se añadió cloruro de 2-fluorobenzoilo (0.02 mL, 0.174 mmol) y se calentó a reflujo durante 40 h. La solución se enfrió a temperatura ambiente y se secó *in vacuo* y el sólido negro resultante se calentó a 240 °C durante 10 minutos antes de enfriarse a temperatura ambiente. El sólido negro crudo se purificó mediante cromatografía en columna flash (sílice; 40 % CH₂Cl₂: 60 % n-hexano) para proporcionar el compuesto 26 como un sólido blanquecino (6 mg; 4 %).

El nombre del Compuesto 26 es 2,9-bis(2-fluorofenil)-4,7,12,13-tetrakis(pentiloxi)trifenileno[1,2-d:8,7-d']bis(oxazol).

20 El Compuesto 26 tenía los siguientes datos de caracterización: ¹H NMR δH: (300 MHz, CDCl₃) 10.09 (2H, s), 8.38-8.32 (2H, td, *J* 7.56, 7.52, 1.78), 7.82 (2H, m), 7.58 (2H, m), 7.36-7.31 (2H, m), 7.29-7.25 (2H, m), 4.48-4.39 (8H, m), 2.16-1.96 (8H, m), 1.70-1.44 (16H, m), 1.05-1.00 (12H, m) ppm. ¹⁹F NMR δF: (300 MHz, CDCl₃) 108.9 (s) ppm. MALDI *m/z*: 842.5 ([M]⁺ 100%).

Ejemplo 27 - Método de síntesis del Compuesto 27

25 El Compuesto 27 se sintetizó utilizando el siguiente método. Una solución de 4'-carboxibenzo-15-corona-5 (600 mg, 1.92 mmol), cloruro de oxalilo (2.0 ml, 23.6 mmol) y dimetilformamida (0.01 ml, 0.129 mmol) se calentó y se mantuvo a reflujo durante 10 minutos bajo N₂. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y luego se evaporó hasta sequedad *in vacuo*. Se añadió una solución de Precursor 2 (100 mg, 0.132 mmol) y N,N-Diisopropiletilamina (0.1 mL, 0.574 mmol) en PhMe (5 mL). Luego se calentó la reacción y se mantuvo a reflujo durante 72 h bajo N₂. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y luego se evaporó hasta sequedad *in vacuo*. Luego se calentó el sólido y se mantuvo a 240 °C durante 15 minutos bajo N₂. Luego, el sólido negro crudo se enfrió a temperatura ambiente y se purificó a través de cromatografía en columna flash (sílice, 10 % EtOAc: 90 % n-hexano) para proporcionar el Compuesto 27 como un sólido marrón (22 mg, 17 %).

El nombre del Compuesto 27 es 8-(2,3,5,6,8,9,11,12-octahidrobenzo[b][1,4,7,10,13]pentaoxaciclopentadecin-15-il)-2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)trifenileno[1,2-d]oxazol.

35 El Compuesto 27 tenía los siguientes datos de caracterización: ¹H NMR δH: (300 MHz, CDCl₃) 10.10 (1 H, s), 8.04-7.80 (6 H, m), 6.99 (1 H, d, *J* 8.35), 4.53-4.38 (4 H, m), 4.33-4.17 (10 H, m), 4.06-3.90 (4 H, m), 3.89-3.73 (8 H, m), 2.10-1.88 (10 H, m), 1.69-1.44 (20 H, m), 1.07-0.92 (15 H, m) ppm. ¹³C NMR δC: (100 MHz, CDCl₃) 161.6, 152.1, 149.6, 149.1, 148.9, 148.4, 142.9, 140.7, 140.1, 127.2, 124.7, 124.0, 123.6, 123.4, 121.7, 120.5, 116.4, 113.2, 112.9, 111.1, 108.3, 107.0, 103.4, 71.3, 70.6, 70.5, 70.0, 70.0, 69.9, 69.6, 69.5, 69.2, 68.9, 68.7, 29.8, 29.4, 29.3, 29.3, 28.7, 28.5, 28.4, 22.8, 22.7, 14.3, 14.3 ppm. MALDI *m/z*: 965.9 ([M]⁺ 100%).

Ejemplo 28 - Método de síntesis del Compuesto 28

45 El Compuesto 28 se sintetizó utilizando el siguiente método. Se agitó una solución del Compuesto 2 (60 mg, 0.077 mmol) en diclorometano desgasificado (5 mL) en un matraz de 2 bocas purgado con nitrógeno bajo una atmósfera de nitrógeno a -20 °C. Se añadió tribromuro de boro (solución 1 M en diclorometano, 387 µL, 0.385 mmol, 5 eq) mediante jeringa a través de un Suba-Seal(RTM) y la solución de color amarillo oscuro se agitó a temperatura ambiente durante 24 h. Se añadió agua (40 mL) para apagar la reacción y el producto se extrajo con diclorometano (10 mL), se lavó con agua (2 x 20 mL) y se secó sobre MgSO₄. La fase orgánica se evaporó a sequedad y se purificó por cromatografía en columna (Sílice: Acetato de etilo al 5%: Hexano) para proporcionar el compuesto 28 como un sólido marrón (10 mg, 6 %).

50 El nombre del Compuesto 28 es 2,3,11,12-tetrakis(pentiloxi)-8-feniltrifenileno[1,2-d]oxazol-6-ol.

55 El Compuesto 28 tenía los siguientes datos de caracterización: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δH: 10.09 (1H, s), 8.48 (2H, dd, *J* 6.86, 2.85 Hz), 7.94 (1H, s), 7.90 (1H, s), 7.88 (1H, s), 7.83 (1H, s), 7.59 - 7.56 (3H, m), 5.95 (1H, s br), 4.48 (2H, t, *J* 6.60 Hz), 4.33 (2H, t, *J* 6.51 Hz), 4.26 - 4.24 (4H, m), 2.06 - 1.93 (8H, m), 1.64 - 1.43 (16H, m), 1.01 - 0.97 (12H, m) ppm. ES⁺MS *m/z*: 728.39 ([M+Na]⁺ 25 %), 707.41 ([M+H+1]⁺ 30 %), 706.41 ([M+H]⁺ 85 %).

Ejemplo 29 - Método de síntesis del Compuesto 29

El Compuesto 29 se sintetizó utilizando el siguiente método. El Compuesto 2 (250 mg, 0.322 mmol) se disolvió en diclorometano seco (10 mL) y se agitó a 0 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Luego se añadió una solución 0.01 M de Br₂ en diclorometano (144 mL, 1.449 mmol) durante 2 horas (4 x 36 mL) y se monitorizó por TLC. La reacción se detuvo mediante la adición de una solución saturada de metabisulfato de sodio (100 mL). El producto se extrajo con diclorometano (30 mL), se lavó con agua (3 x 30 mL) y se secó sobre MgSO₄ y se evaporó hasta sequedad. Luego, el producto crudo se purificó por cromatografía en columna (sílice 40 % diclorometano: hexano) para producir el Compuesto 29 como un sólido amarillo (170 mg, 62 %).

El nombre del Compuesto 29 es 1-bromo-2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)-8-feniltrifenileno[1,2-d]oxazol.

El Compuesto 29 tuvo los siguientes datos de caracterización: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ_H: 10.06 (1H, s), 8.71 (1H, s), 8.56 (1H, s), 8.34 - 8.31 (2H, m), 7.60 - 7.58 (4H, m), 4.59 (2H, t J 6.5 Hz), 4.41 (2H, t J 6.8 Hz), 4.26 - 4.20 (6H, m), 2.06 - 1.90 (10H, m), 1.64 - 1.42 (20H, m), 1.02 - 0.94 (15H, m) ppm.

Ejemplo 30 - Método de síntesis del Compuesto 30

El Compuesto 30 se sintetizó utilizando el siguiente método. Se disolvieron el Compuesto 29 (170 mg, 0.199 mmol), K₂CO₃ (410 mg, 2.97 mmol) y Pd(PPh₃)₄ (30 mg, 0.026 mmol) en 5 desgasificado: 1 tertahidrofurano : Mezclar agua (4 mL) bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se añadió ácido (4-hidroxifenil)borónico (140 mg, 1.02 mmol) y la reacción se calentó a reflujo bajo N₂ durante 24 h. El producto se extrajo con diclorometano (30 mL), se lavó con agua (3 x 30 mL) y se evaporó hasta sequedad. El producto crudo se purificó mediante cromatografía en columna (sílice DCM: Hexano) para producir el Compuesto 30 impuro como un sólido marrón.

El nombre del Compuesto 30 es 4-(2,3,6,11,12-pentakis(pentiloxi)-8-feniltrifenileno[1,2-d]oxazol-1-il)fenol.

El Compuesto 30 tenía los siguientes datos de caracterización: TOF LD⁺ m/z: 869.49 ([M+1]⁺ 70 %), 868.52 ([M]⁺ 70 %).

Ejemplo 31 - Método de síntesis del Compuesto 31

El Compuesto 31 se sintetizó utilizando el siguiente método. El Compuesto 10 (50.7 mg, 0.071 mmol) se añadió a un matraz de fondo redondo de 2 bocas, que se purgó con nitrógeno durante 15 minutos. Luego se añadió diclorometano seco (20 mL) mediante jeringa a través de un Suba-Seal(RTM) y la solución en agitación marrón se enfrió a -78 °C. Se añadió tribromuro de boro (solución 1 M en diclorometano, 391 µL, 0.391 mmol, 5.5 equivalentes) mediante una jeringa a través de un Suba-Seal(RTM) y la reacción se agitó durante 4 h. La mezcla de reacción se vertió sobre hielo triturado y se agitó hasta que el hielo se derritió por completo, se agregaron 4 gotas de ácido clorhídrico (1 M) y el producto se extrajo con acetato de etilo, se lavó con agua (2 x 20 mL) y se secó sobre MgSO₄ y se evaporó hasta sequedad. El producto crudo se utilizó sin purificación adicional.

El nombre del Compuesto 31 es 8-metiltrifenileno[1,2-d]oxazol-2,3,6,11,12-pentaol.

El Compuesto 31 tenía los siguientes datos de caracterización: ES⁺MS m/z: 503.26 ([M+2(OC₅H₁₁)]⁺ 50 %), 433.17 ([M+(OC₅H₁₁)]⁺ 100 %), 363.08 ([M]⁺ 10 %).

Ejemplo 32 - Método de síntesis del Compuesto 32

El Compuesto crudo 31 (26 mg, 0.071 mmol), carbonato de potasio (74 mg, 0.533 mmol) y yoduro de potasio (6 mg, 0.036 mmol) se disolvieron en acetonitrilo seco (35 mL). Luego se añadió 1-(2-bromoetoxi)-2-(2-metoxietoxi)etano (132 µL, 0.533 mmol) mediante pipeta y la reacción se calentó a reflujo y se agitó en un tubo de secado de CaCl₂ durante 20 horas. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y el producto se extrajo con acetato de etilo (20 mL), se lavó con agua (3 x 20 mL), salmuera (2 x 20 mL) y se secó sobre MgSO₄ para producir el Compuesto crudo 32 como un sólido marrón.

El nombre del Compuesto 32 es 2,3,6,12-tetrakis(2-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)etoxi)-8-metil-11-(pentiloxi)trifenileno[1,2-d]oxazol.

El Compuesto 32 tenía los siguientes datos de caracterización: ES⁺MS m/z: 1017.51 ([M]⁺ 100 %).

Ventajosamente, el Compuesto 32 es soluble en agua.

Ejemplo 33 - Método de síntesis del Compuesto 33

Haciendo referencia ahora a la Figura 16, se muestra una ruta sintética 16 al Compuesto 33.

ES 3 010 063 T3

El Compuesto 33 se sintetizó a partir del Precursor 5 mediante el siguiente método. El material de partida para formar el Precursor 5 se obtuvo utilizando el método descrito en J.Mater. Chem. C, 2017,5, 669-682 (DOI: 10.1039/C6TC04530H).

5 El Precursor 5 se sintetizó mediante el siguiente método. Se disolvió 5,6-dimetoxi-2,3,8,9,12,13-hexakis(pentiloxi)dibenzo[fg,op]tetraceno (681 mg, 0.775 mmol) en éter dietílico (20 mL) y luego se añadió ácido acético (1.33 ml, 23.24 mmol, 30 equiv) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno durante 10 minutos antes de añadir ácido nítrico fumante (65 μ L, 1.55 mmol, 2 equiv). La mezcla de reacción se agitó bajo nitrógeno durante 20 minutos antes de la adición adicional de ácido nítrico (30 μ L, 0.715 mmol, 0.92 equiv) y la mezcla de reacción se dejó agitar durante 20 minutos a temperatura ambiente.
 10 Luego, la mezcla se extinguió con agua (10 ml) y la fase orgánica se lavó con NaOH (1 M, 2 \times 30 mL) y luego se secó *in vacuo* para proporcionar el Precursor 5 como un sólido negro (680 mg, 95 %). Esto se utilizó en el siguiente paso sin ninguna purificación adicional.

El nombre del Precursor 5 es 5,6-dimetoxi-1-nitro-2,3,8,9,12,13-hexakis(pentiloxi)dibenzo[fg,op]tetraceno.

15 El Precursor 5 tenía los siguientes datos de caracterización: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.16 (s, 1H), 9.01 (s, 1H), 7.95 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.58 (s, 1H), 4.53 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 4.32 (t, J = 5.1 Hz, 2H), 4.29 (t, J = 5.3 Hz, 2H), 4.18 - 4.14 (m, 2H), 4.14 (s, 3H), 4.13 (s, 3H), 3.95 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 3.95 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 2.11 - 1.82 (m, 12H), 1.69 - 1.29 (m, 24H), 1.08 - 0.84 (m, 18H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 151.9, 149.6, 149.3, 148.7, 148.1, 147.9, 144.4, 143.2, 141.5, 124.9, 124.8, 124.7, 124.4, 123.1, 123.1, 122.3, 119.4, 118.6, 116.0, 109.5, 109.3, 107.6, 107.3, 104.9, 76.3, 74.5, 74.0, 69.5, 68.9, 68.8, 55.8, 30.3, 30.3, 29.9, 29.2, 29.0, 28.8, 28.4, 28.3, 28.2, 28.1, 22.6, 22.6, 22.6, 14.1, 14.0, 14.0. MALDI $^+$ m/z: 924.82 ($[\text{M}+\text{H}]^+$ 30 %).

25 El Precursor 6 se sintetizó mediante el siguiente método. Precursor 5 (680 mg, 0.736 mmol) y NiCl_2 . Se disolvieron $6\text{H}_2\text{O}$ (552 mg, 2.33 mmol, 3 equivalentes) en THF:MeOH (20 mL, proporción 5:4), para obtener una solución amarilla, y luego se añadió NaBH_4 (586 mg, 15.5 mmol, 20 equivalentes) durante 15 minutos. La mezcla de reacción negra se dejó en agitación bajo una atmósfera de nitrógeno durante 40 minutos, después de lo cual se diluyó con cloroformo y el precipitado se filtró por gravedad para dejar una fase orgánica marrón, que luego se secó al vacío para proporcionar el Precursor 6 como un sólido marrón (614 mg, 93 %).

El nombre del Precursor 6 es 5,6-dimetoxi-2,3,8,9,12,13-hexakis(pentiloxi)dibenzo[fg,op]tetraceno-1-amina.

30 El Precursor 6 tenía los siguientes datos de caracterización: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 9.09 (s, 1H), 8.98 (s, 1H), 8.67 (s, 1H), 7.97 (s, 1H), 7.90 (s, 1H), 4.76 (s, 2H), 4.40 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 4.34 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 4.28 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 4.20 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 4.11 (s, 3H), 4.08 (s, 3H), 3.99 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 3.93 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 2.07 - 1.88 (m, 12H), 1.66 - 1.34 (m, 24H), 1.06 - 0.88 (m, J = 22.0, 12.0, 7.1 Hz, 18H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 151.2, 148.5, 148.2, 148.0, 146.8, 143.8, 139.8, 136.9, 125.4, 125.0, 124.5, 124.4, 123.6, 123.5, 122.6, 120.5, 113.9, 111.8, 110.0, 109.4, 108.6, 108.4, 104.3, 73.9, 73.8, 69.7, 69.2, 69.0, 55.7, 30.4, 30.3, 29.7, 29.3, 29.1, 29.0, 28.5, 28.4, 28.3, 22.7, 22.6, 22.6, 14.1, 14.0. MALDI $^+$ m/z: 893.79 ($[\text{M}+\text{H}]^+$ 100%).

35 El Precursor 7 se sintetizó mediante el siguiente método. El Precursor 6 (147 mg, 0.181 mmol) se disolvió en diclorometano seco (20 mL) y acetonitrilo seco (20 mL). La solución se enfrió a 0 $^\circ\text{C}$ bajo una atmósfera de nitrógeno y luego se añadió nitrito de tert-butilo (34 μ L, 0.309 mmol, 1.7 equivalentes) y TMSN_3 (36 μ L, 0.273 mmol, 1.5 equivalentes) y la mezcla de reacción se agitó a 0 $^\circ\text{C}$ durante 10 minutos y luego a temperatura ambiente durante 20 minutos. Luego se secó la solución *in vacuo* y se purificó a través de cromatografía en columna flash (sílice, 30 % DCM, 70 % n-hexano) para proporcionar el Precursor 7 como un sólido blanco (120 mg, 72 %).

El nombre del Precursor 7 es 1-azido-5,6-dimetoxi-2,3,8,9,12,13-hexakis(pentiloxi)dibenzo[fg,op]tetraceno.

45 El Precursor 7 tenía los siguientes datos de caracterización: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 9.12 (s, 1H), 9.03 (s, 1H), 8.98 (s, 1H), 8.01 (s, 1H), 7.89 (s, 1H), 4.45 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 4.38 - 4.32 (m, 2H), 4.29 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 4.11 (s, 3H), 4.09 (s, 3H), 4.01 (t, 2H), 3.94 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.13 - 1.84 (m, 12H), 1.69 - 1.32 (m, 24H), 1.04 - 0.87 (m, 18H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 151.57, 148.85, 148.03, 147.99, 147.89, 147.88, 146.27, 144.06, 127.30, 125.39, 124.82, 123.99, 123.85, 123.33, 123.17, 122.79, 120.18, 119.39, 117.58, 112.56, 109.38, 109.10, 107.51, 104.74, 75.30, 74.36, 73.97, 69.64, 69.14, 69.01, 55.81, 30.39, 30.32, 29.53, 29.25, 29.08, 28.94, 28.45, 28.33, 28.23, 28.22, 22.70, 22.62, 22.57, 14.10, 14.01.

50 El Compuesto 33 se sintetizó utilizando el siguiente método. El Precursor 7 (100 mg; 0.13 mmol) se disolvió en tolueno seco (5 mL) y se añadió a un matraz que contenía dímero de octanoato de rodio (5 mg; 0.01 mmol), bajo una atmósfera de nitrógeno. Luego esta mezcla se calentó a reflujo y se agitó durante 20 horas. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y luego se secó *in vacuo*, luego se purificó el sólido a través de cromatografía en columna flash (sílice; 95 % n-hexano: Acetato de etilo al 5 %) para proporcionar el Compuesto 33 como un sólido blanco (58 mg, 50 %).

El nombre del Compuesto 33 es 2-butil-12,13-dimetoxi-5,6,9,10,15-pentakis(pentiloxi)dibenzo[4,5:9,10]pireno[1,2-d]oxazol.

El Compuesto 33 tenía los siguientes datos de caracterización: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 10.08 (s, 1H), 9.28 (s, 1H), 9.15 (s, 1H), 8.16 (s, 1H), 8.02 (s, 1H), 4.42 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 4.37 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H), 4.35 - 4.29 (m, $J = 6.7, 3.3$ Hz, 4H), 4.12 (s, 3H), 4.11 (s, 3H), 3.98 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 3.18 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.09 - 1.92 (m, 10H), 1.67 - 1.36 (m, 24H), 1.07 - 0.90 (m, 18H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 166.1, 151.3, 149.5, 148.8, 147.8, 147.7, 144.0, 142.4, 138.4, 137.1, 125.5, 124.9, 124.1, 124.0, 123.7, 123.5, 123.0, 119.9, 118.8, 116.1, 111.3, 109.6, 109.4, 107.1, 104.8, 74.5, 74.0, 69.8, 69.0, 68.8, 55.8, 55.7, 30.3, 30.1, 29.3, 29.1, 28.9, 28.7, 28.5, 28.4, 28.3, 28.2, 22.6, 22.5, 22.3, 14.1, 14.0, 13.8. MALDI $^+$ m/z : 889.16 ($[\text{M}+\text{H}]^+$ 100%).

Ejemplo 34 - Método de síntesis del Compuesto 34

El Precursor 6 (47 mg; 0.053 mmol), cloruro de benzoilo (30 μL , 0.265 mmol, 5 equivalentes) y diisopropiletilamina (46 μL , 0.265 mmol, 5 equiv) se disolvieron en tolueno seco (5 mL) y la mezcla se calentó a reflujo bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agitó durante 1 hora, momento en el que la mezcla se secó *in vacuo* luego el sólido se calentó a 240 °C durante 10 minutos. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y luego el sólido se purificó a través de cromatografía en columna flash (sílice; 40 % DCM, 60 % n-hexano) para proporcionar el Compuesto 34, un sólido blanco (16 mg, 33 %).

El nombre del Compuesto 34 es 12,13-dimetoxi-5,6,9,10,15-pentakis(pentiloxi)-2-fenildibenzo[4,5:9,10]pireno[1,2-d]oxazol.

El Compuesto 34 tenía los siguientes datos de caracterización: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 9.29 (s, 1H), 9.19 (s, 1H), 8.48 - 8.43 (m, 2H), 8.17 (s, 1H), 8.03 (s, 1H), 7.65 - 7.59 (m, 3H), 4.53 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 4.44 - 4.33 (m, 6H), 4.14 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 3.99 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 2.15 - 1.90 (m, 10H), 1.71 - 1.36 (m, 24H), 1.06 - 0.80 (m, 18H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 166.6, 161.8, 151.4, 149.5, 148.9, 147.9, 147.9, 144.1, 142.5, 138.5, 137.7, 132.9, 131.5, 129.5, 129.0, 128.4, 127.6, 127.4, 125.6, 124.8, 124.3, 124.0, 123.8, 123.5, 123.3, 119.8, 119.7, 116.4, 111.3, 109.7, 109.4, 106.9, 104.8, 74.7, 74.1, 69.8, 69.0, 64.5, 55.8, 55.7, 30.4, 30.2, 29.7, 29.3, 29.1, 28.9, 28.5, 28.4, 25.6, 22.6, 22.5, 14.2, 14.1, 14.1, 14.1, 14.0. ES $^+$ m/z : 910.54 ($[\text{M}+\text{H}]^+$ 100%).

Ejemplo 35 - Método de síntesis del Compuesto 35

Se disolvieron el Precursor 6 (100 mg; 0.111 mmol), cloruro de 4-cianobenzoilo (92 mg, 0.555 mmol, 5 equiv.) y diisopropiletilamina (90 μL , 0.555 mmol, 5 equiv.) en tolueno seco (5 mL) y la mezcla se calentó a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agitó durante 1 hora, momento en el que la mezcla se secó *in vacuo* luego el sólido se calentó a 240 °C durante 10 minutos. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y luego el sólido se purificó a través de cromatografía en columna flash (sílice; 40 % DCM, 60 % n-hexano) para proporcionar el Compuesto 35 como un sólido blanco (17 mg, 16 %).

El nombre del Compuesto 35 es 4-(12,13-dimetoxi-5,6,9,10,15-pentakis(pentiloxi)dibenzo[4,5:9,10]pireno[1,2-d]oxazol-2-il)benzonitrilo.

El Compuesto 35 tenía los siguientes datos de caracterización: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 10.02 (s, 1H), 9.27 (s, 1H), 9.15 (s, 1H), 8.43 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 8.13 (s, 1H), 7.99 (s, 1H), 7.84 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 4.45 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 4.36 (dt, $J = 13.0, 6.4$ Hz, 6H), 4.14 (s, 3H), 4.12 (s, 3H), 3.97 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 2.12 - 1.90 (m, 10H), 1.65 - 1.38 (m, 24H), 1.06 - 0.88 (m, 18H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 159.8, 151.9, 149.9, 149.5, 148.5, 148.3, 144.6, 143.0, 138.6, 137.6, 133.0, 131.5, 128.0, 125.8, 124.8, 124.4, 123.9, 123.8, 123.8, 121.1, 119.9, 118.6, 117.0, 114.7, 111.5, 110.1, 109.8, 107.1, 105.2, 75.1, 74.4, 70.1, 69.3, 56.2, 56.1, 30.7, 30.5, 30.0, 29.6, 29.5, 29.3, 28.9, 28.8, 28.7, 28.7, 23.0, 22.9, 22.9, 14.6, 14.5, 14.4. MALDI $^+$ m/z : 934.55 ($[\text{M}+\text{H}]^+$ 100%).

Método de Síntesis del Compuesto XX

El Compuesto XX se sintetizó utilizando el siguiente método. Compuesto 404 (en donde $\text{R}'=\text{C}_5\text{H}_{11}$) que se muestra en la Figura 4 (550 mg, 0.632 mmol) se disolvió en diclorometano seco bajo una atmósfera de nitrógeno a 0 °C. Luego se añadió una solución 0.01 M de Br_2 en diclorometano (256 mL, 2.528 mmol) durante 1 h (4 x 64 mL) y se monitorizó mediante TLC. La reacción se agitó durante la noche y luego se detuvo mediante la adición de una solución saturada de metabisulfato de sodio (100 mL). El producto se extrajo con diclorometano (30 mL), se lavó con agua (3 x 30 mL) y se secó sobre MgSO_4 y se evaporó hasta sequedad. Luego, el producto crudo se purificó por cromatografía en columna (sílice 40 % diclorometano: hexano) para producir el Compuesto XX como un sólido amarillo (220 mg, 36 %).

El nombre del Compuesto XX es 1-bromo-8-nitro-2,3,6,7,10,11-hexakis(pentiloxi)trifenileno.

El Compuesto XX tenía los siguientes datos de caracterización: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ_{H} : 8.78 (1H, s), 7.79 (1H, s), 7.69 (1H, s), 7.42 (1H, s), 4.25 - 4.17 (8H, m), 4.12 - 4.06 (4H, m), 1.97 - 1.77 (12H, m), 1.57 - 1.40 (24H, m), 1.00 - 0.93 (18H, m) ppm. ES $^+$ MS m/z : 867.43 ($[\text{M}]^+$ 25 %).

Se entiende que el método de bromación del Compuesto XX se puede aplicar a los fenoxazoles de la invención, por ejemplo, para agregar más funcionalidad a las moléculas.

Propiedades del derivado de trifenileno de serie 100

El derivado de trifenileno serie 100 de la presente invención exhibe una serie de propiedades ventajosas que son útiles en muchas aplicaciones. Algunas de estas propiedades ventajosas se demuestran a continuación de forma no limitativa.

- 5 Haciendo referencia a la Figura 8, se muestran los espectros de absorción y emisión normalizados 800 para los Compuestos 1 a 6 de los Ejemplos 1 a 6, y para el compuesto 403. El disolvente utilizado para registrar los espectros fue acetonitrilo.

- 10 Se muestran los espectros de absorción (designados con el prefijo A) para los Compuestos 1 a 6 (A1, A2, A3, A4, A5, A6) y los espectros de emisión (designados con el prefijo E) para los Compuestos 1 a 6 (E1, E2, E3, E4, E5, E6). No se pudo detectar el espectro de emisión completo E6 del Compuesto 6 debido a limitaciones del equipo.

También se registraron los espectros de absorción A403 y los espectros de emisión E403 del compuesto intermedio 403 que se muestran en la Figura 4 (2,3,6,7,10,11-hexakis(pentiloxi)trifenileno) y se usaron como referencia.

- 15 Haciendo referencia también a la Tabla 1, se muestran datos luminiscentes para los Compuestos 1 a 6. Se muestran los valores máximos de absorción $\lambda_{\text{máx}}$ (nm), los valores máximos de emisión $\lambda_{\text{máx}}$ (nm), el pseudo desplazamiento de Stokes pSS (cm^{-1}), el rendimiento cuántico Φ y el brillo ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$). Los datos luminiscentes que se muestran en la Tabla 1 se registraron para cada uno de los Compuestos 1 a 6 individualmente en acetato de etilo, octan-1-ol y acetonitrilo.

Att. Ref: P2448644EP		Viscosidad (cP)							
Solvente	ϵ_r	Compuesto 1	Compuesto 2	Compuesto 3	Compuesto 4	Compuesto 5	Compuesto 6		
Acetato de etilo	6.0	0.45	Absorción $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	281	270	272	275	272	253
			Emisión $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	367	467	494	510	536	594
			pSS (cm^{-1})	8300	15600	16500	16800	18100	22700
			Φ	0.18 ± 0.01	0.46 ± 0.04	0.55 ± 0.05	0.48 ± 0.04	0.51 ± 0.04	†
		Brillo ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	29 ± 5	51 ± 5	92 ± 9	56 ± 5	53 ± 5	†	
Octan-1-ol	10.3	7.36	Absorción $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	281	271	272	275	270	255
			Emisión $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	367	473	497	515	526	384
			pSS (cm^{-1})	8300	15800	16600	17000	18000	13200
			Φ	0.30 ± 0.03	0.61 ± 0.06	0.71 ± 0.07	0.55 ± 0.05	0.56 ± 0.05	†
		Brillo ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	36 ± 7	64 ± 6	91 ± 9	67 ± 7	50 ± 5	†	
Acetonitrilo	37.5	0.38	Absorción $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	281	270	273	275	270	253
			Emisión $\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	367	492	524	543	592	630
			pSS (cm^{-1})	8300	16700	17600	18000	20200	23650
			Φ	0.20 ± 0.02	0.46 ± 0.04	0.51 ± 0.05	0.36 ± 0.04	0.21 ± 0.02	†
		Brillo ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	12 ± 2	38 ± 4	44 ± 4	30 ± 3	†	†	

† No se pudo obtener ningún valor ‡ No se pudo obtener ningún valor debido a la baja solubilidad y, por lo tanto, no hay datos ϵ_r .

Tabla 1 Datos luminiscentes de los Compuestos 1 a 6

Haciendo referencia también a la Tabla 2, se muestran más datos luminiscentes para los Compuestos 1 a 6. Se muestran los coeficientes de extinción molar ($E \times 10^3$) ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) junto con los valores máximos de absorción $\lambda_{\text{máx}}$ (nm), registrados a una concentración de $1 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ individualmente en acetato de etilo, octan-1-ol y acetonitrilo.

ES 3 010 063 T3

	Acetato de etilo		Octan-1-ol		Acetonitrilo	
	$\epsilon \times 10^3$ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon \times 10^3$ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon \times 10^3$ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
Compuesto 1	160 ± 15	278	120 ± 12	278	58 ± 6	278
Compuesto 2	110 ± 11	270	105 ± 10	271	66 ± 6	271
Compuesto 3	117 ± 12	275	122 ± 12	275	84 ± 8	275
Compuesto 4	164 ± 16	272	128 ± 13	272	85 ± 9	273
Compuesto 5	105 ± 10	272	106 ± 11	270	†	270
Compuesto 6	158 ± 10	253	152 ± 15	255	106 ± 11	253

† No se pudo obtener ningún valor debido a la baja solubilidad del Compuesto 5 en acetonitrilo.

Tabla 2 Datos de absorción luminiscente de los Compuestos 1 a 6

El derivado de trifenileno serie 100, que se ejemplifican como Compuestos 1 a 6, exhiben muchas propiedades luminiscentes ventajosas (como lo demuestran los datos de las Tablas 1 y 2, y la Figura 8) que se analizan a continuación.

5 Gran Desplazamiento de Stokes

Los Compuestos 1 a 6 exhiben grandes cambios de Stokes en comparación con muchos colorantes disponibles comercialmente, por ejemplo, la serie Alexa Fluor (J Histochem Cytochem. Vol. 51(12): 1699-1712, 2003). Se cree que los desplazamientos de Stokes de los Compuestos 1 a 6 (el Compuesto 6 en particular) son algunos de los desplazamientos de Stokes más grandes observados para compuestos orgánicos luminiscentes conocidos.

Además, las propiedades luminiscentes ventajosas, tal como el desplazamiento de Stokes, se pueden alterar o "ajustar" mediante la variación del grupo R dentro de la serie 100 del derivado de trifenileno.

Por ejemplo, como se muestra en la Tabla 1 y la Figura 8, la longitud de onda de absorción máxima permanece relativamente constante para cada uno de los Compuestos 1 a 6. Sin embargo, la longitud de onda de emisión máxima sufre un desplazamiento hacia el rojo a medida que varía el grupo R, es decir, el grupo R cambia de un grupo alquilo (Compuesto 1, en donde $R=C_4H_9$) a un grupo fenilo (Compuesto 2, en donde $R=Ph$) o un hidrocarburo aromático policíclico (Compuestos 3 a 6, en donde $R=naftaleno$ o $antraceno$). Esta característica "ajustable" no se observa con muchos otros colorantes disponibles comercialmente.

Cabe señalar que por desplazamiento de Stokes también nos referimos a un desplazamiento de Stokes "pseudo". La definición IUPAC del desplazamiento de Stokes requiere que la diferencia en los máximos de banda de absorción y luminiscencia surja de la misma transición electrónica. Sin embargo, en la literatura se hace referencia a ella en términos generales para significar la diferencia en las longitudes de onda de excitación y emisión, independientemente de la transición electrónica.

Sin querer limitarnos a la teoría, creemos que el derivado de trifenileno serie 100 de la presente invención son sistemas de transferencia de carga interna retorcidos de empuje-atracción, en donde la fracción de trifenileno cuando se sustituye con cinco grupos alcoxi donadores de electrones (mostrados en la Figura 1 como C_5H_{11}), proporciona una fracción de 'empuje'. El grupo R proporciona una fracción de "atracción" cuando se acopla conjugativamente a la fracción trifenileno mediante la unidad de oxazol. Por lo tanto, se puede lograr una mayor estabilización del estado excitado aumentando la naturaleza de extracción de electrones del grupo R. A medida que se reduce la energía del estado excitado, aumenta el desplazamiento de Stokes. Ventajosamente, el derivado de trifenileno serie 100 de la presente invención puede ajustarse para proporcionar esta característica, según se requiera dependiendo de la aplicación.

Emisión en todo el Espectro Visible, que varía con la estructura del grupo R

Ventajosamente, los espectros de emisión de los Compuestos 1 a 6 abarcan una gran porción del espectro visible. El grupo R no necesita limitarse a los descritos y puede ser cualquier grupo alquilo o arilo. En particular,

5 se ha demostrado que la variación del grupo R con, por ejemplo, un grupo de hidrocarburos aromáticos diferente produce un cambio en los espectros de emisión. El cambio en la emisión y, en consecuencia, el color visible resultante de un derivado de trifenileno específico, dentro del derivado de trifenileno serie 100, se puede predecir con un buen nivel de certeza para la variación del grupo R. Ventajosamente, esto proporciona una gran cantidad de análogos, por ejemplo en donde R es un grupo arilo, de modo que la emisión es un color dentro del espectro visible, y este color visible puede ser "ajustado" mediante una ligera alteración estructural al grupo R del derivado de trifenileno serie 100 de la presente invención.

Alto Brillo

10 Los Compuestos 1 a 6 presentan coeficientes de extinción molar (E) muy grandes, de más de 100,000 M⁻¹ cm⁻¹. Esto es comparable a los colorantes disponibles comercialmente, por ejemplo, la serie Alexa Fluor, por ejemplo, Alexa Fluor 635 tiene un coeficiente de extinción molar de 140,000 M⁻¹ cm⁻¹.

Los Compuestos 1 a 6 también exhiben ventajosamente altos rendimientos cuánticos Φ y altos valores de brillo. El rendimiento cuántico Φ en este caso se define como la relación entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos.

15 En consecuencia, los Compuestos 1 a 6 presentan valores de brillo elevados, definiéndose el brillo como el producto del coeficiente de extinción molar y el rendimiento cuántico de fluorescencia.

Además, se ha descubierto sorprendentemente que el Compuesto 22 tiene un rendimiento cuántico del 93%.

Fotoemisión en el Estado Sólido

20 Haciendo referencia ahora a la Figura 9, se muestra un gráfico de la fotoemisión normalizada 900 de los Compuestos 1 a 6 en estado sólido. Se muestra la fotoemisión en estado sólido (designado con el prefijo ES) para los Compuestos 1 a 6 (ES1, ES2, ES3, ES4, ES5, ES6).

Haciendo referencia también a la Tabla 3, se muestra una comparación de la fotoemisión de los Compuestos 2 a 6 en estado sólido y en acetato de etilo, y la diferencia entre estos valores Δ.

	Compuesto 2 Emisión máx (nm)	Compuesto 3 Emisión máx (nm)	Compuesto 4 Emisión máx (nm)	Compuesto 5 Emisión máx (nm)	Compuesto 6 Emisión máx (nm)
Acetato de etilo	467	508	492	537	594
Estado sólido	467	520	509	533	575
Δ	0	+12	+17	-7	-19

25 Tabla 3 Datos de fotoemisión para los Compuestos 2 a 6

Ventajosamente, la fotoemisión no cambia sustancialmente cuando los Compuestos 2 a 6 se disuelven en acetato de etilo en comparación con el estado sólido. Esto demuestra la previsibilidad y estabilidad del comportamiento fotoemisivo.

Comportamiento del Cristal Líquido

30 En referencia a la Tabla 4 se muestra el análisis térmico DSC (Calorimetría diferencial de barrido) para los Compuestos 1 a 6.

Fase compuesta	Calentamiento (°C)			Enfriamiento (°C)	
	Cr-X	X-Col _h	Col _h -I	I-Col _h	Col _h -Cr
Compuesto 1	95	99	141	137	59
Compuesto 2	103	110	189	185	78
Compuesto 3	86	96	168	161	43
Compuesto 4	88	96	197	196	152*
Compuesto 5		162	185	151	83

Compuesto 6 [†]	172	182	151	134
	Cr-Col_x	Col_x-I	I-Col_x	Col_x-Cr

[†] Los cambios de fase del Compuesto 6 se muestran en negrita debajo de la temperatura.

Tabla 4 Propiedades DSC de los Compuestos 1 a 6

Se muestra la transición de fase para cada uno de los Compuestos 1 a 6, en donde Cr significa cristalino, X significa un evento endotérmico desconocido, Col_h significa fase columnar hexagonal y Col_x significa estado cristalino líquido desconocido. Esto demuestra que los Compuestos 1 a 6 son mesogénicos, es decir, tienen cristalinidad líquida.

Haciendo referencia también a la Figura 10, se muestra un gráfico de análisis térmico DSC (Calorimetría diferencial de barrido) 1000 del tipo de fase de los Compuestos 1 a 6, que se muestra tanto para calentamiento como para enfriamiento. Se muestran la fase cristalina, la fase sólida desconocida, la fase hexagonal columnar y la fase de cristal líquido desconocida.

Fotoconductividad

En referencia a la Tabla 5 se muestran los valores de la conductividad promedio y la fotoconductividad promedio de los Compuestos 1 a 6, cuando se irradian a 350 nm a temperatura ambiente. También se proporciona la constante de absorptividad molar (E_{350nm}) a 350 nm en acetato de etilo. También se registraron la conductividad y la fotoconductividad del compuesto 403 que se muestra en la Figura 4, que se utiliza como referencia.

Compuesto	$(E_{350nm}) \times 10^3$ en acetato de etilo $M^{-1} cm^{-1}$	Conductividad Promedio ($S cm^{-1}$)	Fotoconductividad Promedio ($S cm^{-1}$)
Referencia 403	3.6	2.4×10^{-13}	1.98×10^{-11}
Compuesto 1	6.4	5.3×10^{-13}	2.0×10^{-10}
Compuesto 2	19	6.6×10^{-12}	3.1×10^{-9}
Compuesto 3	26	4.1×10^{-12}	6.9×10^{-9}
Compuesto 4	16	1.7×10^{-11}	2.3×10^{-9}
Compuesto 5	19	9.3×10^{-12}	1.5×10^{-9}
Compuesto 6	11	2.0×10^{-12}	1.1×10^{-10}

Tabla 5 Conductividad y fotoconductividad para los Compuestos 1 a 6

Ventajosamente, los Compuestos 1 a 6 muestran un aumento de la conductividad, es decir, de los valores de fotoconductividad, tras la irradiación de luz. La conductividad y la fotoconductividad son mucho mayores para los derivados de trifenileno que comprenden una fracción oxazol, en comparación con el compuesto de referencia 403, que no comprende una fracción oxazol. Más ventajosamente, la fotoconductividad aumenta significativamente cuando el grupo R es un hidrocarburo aromático policíclico, es decir, para el Compuesto 2, en donde R = Ph, y para los Compuestos 3 y 4, en donde R = naftaleno.

Haciendo referencia también a la Figura 11, se muestra un experimento de fotoconductividad 1100 para el Compuesto 3 en comparación con el compuesto de referencia 403 (mostrado en la Figura 4). Los espectros de absorptancia 1101 y los espectros de emisión 1102 del Compuesto 3 se midieron en presencia de éster metílico del ácido fenil-C61-butírico (PCBM) en diferentes proporciones. El gráfico 1103 muestra mediciones de la conductividad eléctrica a diferentes temperaturas con irradiación de luz a 350nm para el compuesto de referencia 403. El gráfico 1104 muestra mediciones de la conductividad eléctrica a diferentes temperaturas con irradiación de luz a 350nm para el Compuesto 3.

Sorprendentemente, el Compuesto 3 muestra una conductividad y fotoconductividad mejoradas cuando se introduce la fracción oxazol. Esto se compara con la conductividad y fotoconductividad del compuesto de referencia 403, que no comprende una fracción de oxazol sustituida con un grupo R, como es característico del derivado de trifenileno serie 100 de la presente invención.

También se ha demostrado que los compuestos dentro del derivado de trifenileno serie 100 de la presente invención no sufren ningún fotoblanqueo apreciable. Las propiedades antes mencionadas hacen que los derivados de trifenileno de la presente invención sean muy adecuados para su uso en células solares.

5 Haciendo referencia ahora a la Figura 12, se muestra un experimento de fotoconductividad 1200 para el Compuesto 22. Se muestra un gráfico 1201, un gráfico 1202 y un gráfico 1203.

El gráfico 1201 muestra las mediciones de conductividad eléctrica del Compuesto 22 a diferentes temperaturas. Se registraron mediciones de conductividad eléctrica para el Compuesto 22 en presencia y ausencia de luz UV irradiante a 350nm, y después del tratamiento con HCl en presencia y ausencia de luz UV irradiante a 350nm.

10 El gráfico 1202 muestra las mediciones de conductividad eléctrica del Compuesto 22 a diferentes valores de pH. Se midió la conductividad eléctrica del Compuesto 22: (i) sin tratamiento; (ii) después de un primer tratamiento con HCl; (iii) después de 20 horas; (iv) después de un segundo tratamiento con HCl; (v) y después del tratamiento con NaOH.

15 El gráfico 1203 muestra las mediciones de conductividad eléctrica del Compuesto 22 a diferentes valores de pH. Se midió la conductividad eléctrica del Compuesto 22: (i) sin tratamiento; (ii) después de un primer tratamiento con NaOH; (iii) después de 20 horas; (iv) después del tratamiento con HCl; (v) después de un segundo tratamiento con NaOH.

20 Haciendo referencia ahora a la Figura 13, se muestra un experimento de fotoconductividad 1300 para el Compuesto 22. Se midió la conductividad eléctrica del Compuesto 22: (i) sin tratar; (ii) sin tratar en presencia de luz UV a 350 nm; (iii) después del tratamiento con NaOH (2 M durante 15 minutos); (iv) después del tratamiento con NaOH (2 M durante 15 minutos) en presencia de luz UV a 350 nm.

Haciendo referencia ahora a la Figura 14, se muestra un experimento de fotoconductividad 1400 para el Compuesto 3. Se midió la conductividad eléctrica a diferentes temperaturas.

Aplicación de la Serie 100 de Derivados de Trifenileno en Dispositivos Electroluminiscentes

25 Los derivados de trifenileno de la presente invención también pueden utilizarse en una capa funcional de un OLED (Diodo Orgánico Emisor de Luz). Se ha demostrado que los derivados de trifenileno de la presente invención pueden exhibir excelentes capacidades de emisión, transporte de carga y/o bloqueo de carga.

30 Refiriéndonos ahora a la Figura 15, se muestra un OLED 1500. El OLED 1500 comprende las siguientes capas sucesivas: un sustrato 1501, un ánodo 1502, una capa de transporte de huecos opcional 1503, una capa de bloqueo de electrones opcional 1504, una capa emisora 1505, una capa de bloqueo de huecos opcional 1506, una capa de transporte de electrones opcional 1507 y un cátodo 1508.

35 Cada capa descrita anteriormente puede comprender cualquier material adecuado conocido por los expertos en la técnica y puede comprender más de un tipo de material o capa. Por ejemplo, el sustrato 1501 puede comprender vidrio, cuarzo, polímeros, etc. El espesor no es crítico y puede ser, por ejemplo, entre 25 a 1000 micrómetros dependiendo de la aplicación del dispositivo. El ánodo 1502 puede comprender cualquier material eléctricamente conductor, por ejemplo, metal, o un óxido metálico conductor tal como ITO (óxido de indio y estaño). La capa de transporte de huecos 1503 puede comprender, por ejemplo, 1,4-bis[(1-naftilfenil)-amino]bifenilo (NPD). La capa emisora 1505 puede comprender tris(8-hidroxiquinolina) de aluminio. La capa de bloqueo de agujeros 1506 puede comprender 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina (batocuproína, BCP). La capa de transporte de electrones 1507 puede comprender, por ejemplo, quelatos metálicos tales como, por ejemplo, tris(8-hidroxiquinolina) de aluminio. El cátodo 1508 puede comprender cualquier metal, por ejemplo, aluminio, litio, magnesio y/o calcio.

La capa emisora 1505 comprende los derivados de trifenileno de la presente invención, por ejemplo, la serie de derivados de trifenileno 100.

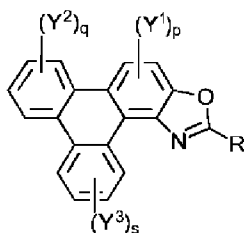
Un OLED 1500 se puede fabricar de la siguiente manera:

- 45
- El ánodo 1502 se modela sobre el sustrato limpio 1501.
 - El sustrato 1501, que está modelado con el ánodo 1502, se trata con oxígeno durante 1 a 5 minutos.
 - El sustrato 1501, que está modelado con el ánodo 1502, se coloca en un evaporador térmico y la presión se reduce por debajo de 6×10^{-6} torr.
- 50
- La capa de transporte de huecos 1503, la capa de bloqueo de electrones 1504, la capa emisora 1505, la capa de bloqueo de huecos 1506, la capa de transporte de electrones 1507 y el cátodo 1508 se forman sucesivamente en el orden indicado mediante evaporación térmica.

- 5 Los expertos en la técnica apreciarán que se prevén varias variaciones de las realizaciones mencionadas anteriormente sin alejarse del alcance de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas. Por ejemplo, el grupo R de la serie 100 de derivados de trifenileno y los Precursores 1 y 2 no necesitan estar restringidos a C_5H_{11} , y puede ser cualquier grupo alquilo o arilo estable capaz de alquilar la fracción fenólica de la fracción trifenileno.
- Ventajosamente, el derivado de trifenileno serie 100 de la presente invención puede funcionalizarse aún más, por ejemplo, mediante la derivatización de grupos funcionales dentro del grupo R. Esto brinda la posibilidad de utilizar el derivado de trifenileno de la presente invención como bioetiquetas o sondas, por ejemplo.
- 10 Los expertos en la técnica también apreciarán que cualquier número de combinaciones de las características antes mencionadas y/o las que se muestran en los dibujos adjuntos proporcionan claras ventajas sobre la técnica anterior y, por lo tanto, están dentro del alcance de la invención descrita en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos representados por la siguiente fórmula general:

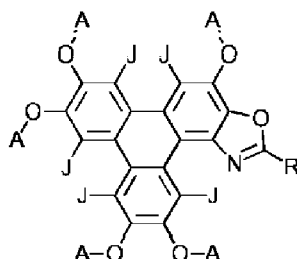


5 en donde R representa independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático; p es un número entero de 1 a 2;

q y s son independientemente números enteros de 1 a 4;

10 Y¹, Y², y Y³ representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, OH, un grupo ácido carboxílico, un glicol, un alcoxi, un tioalcoxi, un amino, un acetato, una amida, una tioamida, un tioéster, un azo, un grupo sililo, un átomo de nitrógeno alquilado, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo (por ejemplo, un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada) y/o un grupo arilo (por ejemplo, un grupo fenol).

2. Derivados de trifenileno representados por la siguiente fórmula general:

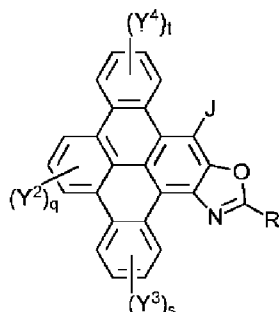


en donde R representa independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático;

15 A representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo arilo, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 carbonos (por ejemplo, de 1 a 15 carbonos, o de 1 a 10 carbonos, o 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 o 1 carbonos) o un grupo éter alquílico, tal como un grupo polietilenglicol; J representa independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de oxígeno alquilado, un átomo de nitrógeno alquilado, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo y/o un grupo arilo.

20

3. Derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos, representados por la siguiente fórmula general:



en donde R representa independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático;

q es independientemente un número entero de 1 a 3;

25 s es independientemente un número entero de 1 a 4;

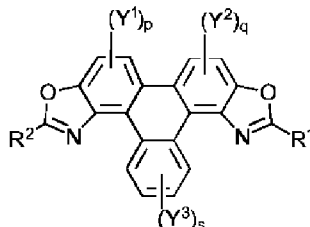
t es independientemente un número entero de 1 a 4;

Y², Y³, y Y⁴ y J

ES 3 010 063 T3

representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, OH, un átomo de oxígeno alquilado, un átomo de nitrógeno alquilado, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo y/o un grupo arilo (por ejemplo, un fenol).

4. Los derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos, representados por la siguiente fórmula general:



5

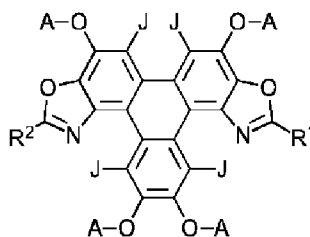
en donde R¹ y R² representa independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático;

p y q son independientemente un número entero de 1 a 2;

s es un número entero de 1 a 4;

10 Y¹, Y², y Y³ representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, OH, un grupo de ácido carboxílico, un glicol, un alcoxi, un tioalcoxi, un amino, un acetato, una amida, una tioamida, un tioéster, un azo, un grupo sililo, un átomo de nitrógeno alquilado, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo (por ejemplo, un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada) y/o un grupo arilo,

por ejemplo, los derivados del trifenileno representados por la siguiente fórmula general:



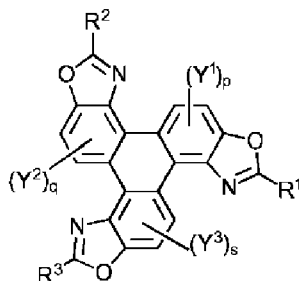
15

en donde R¹ y R² representa independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático;

A representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 carbonos (por ejemplo, de 1 a 15 carbonos, o de 1 a 10 carbonos, o 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 o 1 carbonos) o un éter de alquilo (por ejemplo, un grupo polietilenglicol);

20 J representa independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de oxígeno alquilado, un átomo de nitrógeno alquilado, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo y/o un grupo arilo.

5. Los derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos, representados por la siguiente fórmula general:



25

en donde R¹, R², R³ representan independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático;

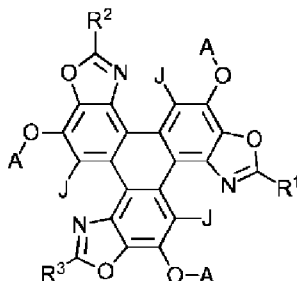
p, q y s son cada uno independientemente un número entero de 1 a 2;

Y¹, Y², y Y³ representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, OH, un grupo ácido carboxílico, un glicol, un alcoxi, un tioalcoxi, un amino, un acetato, una amida, una tioamida, un tioéster, un azo, un grupo sililo, un átomo de nitrógeno alquilado,

ES 3 010 063 T3

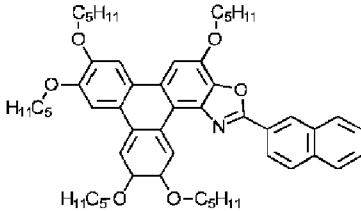
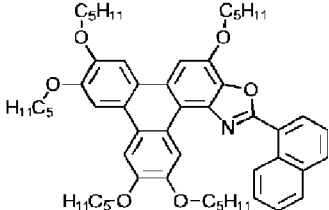
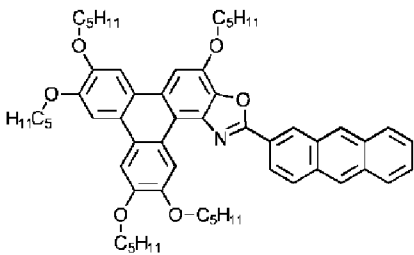
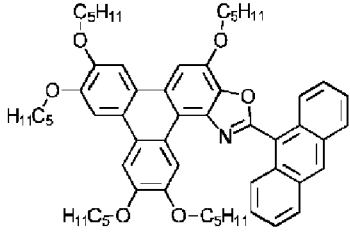
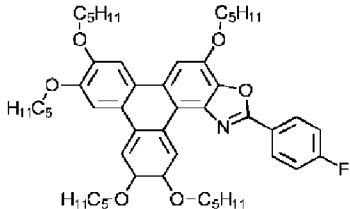
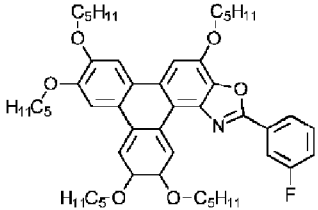
un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo (por ejemplo, un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada) y/o un grupo arilo;

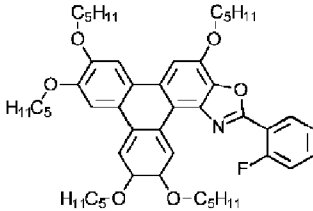
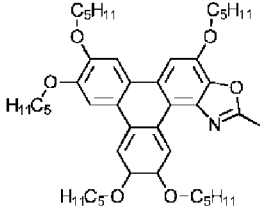
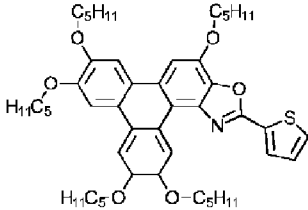
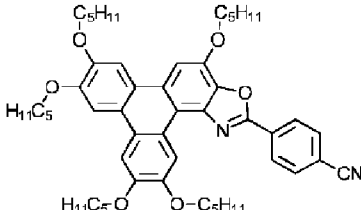
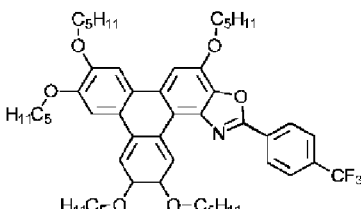
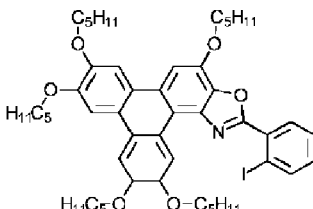
por ejemplo, los derivados de trifenileno representados por la siguiente fórmula general (C3):

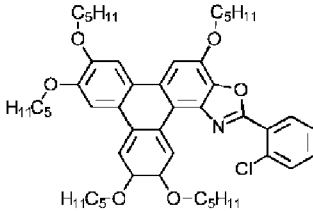
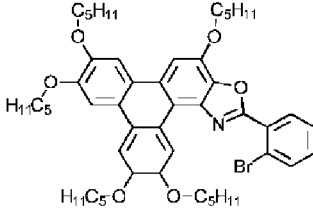
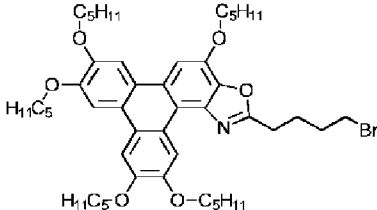
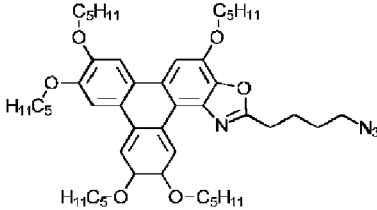
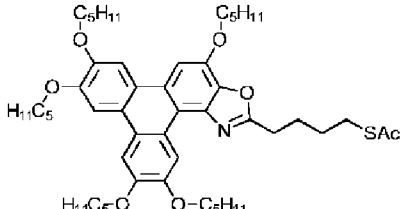
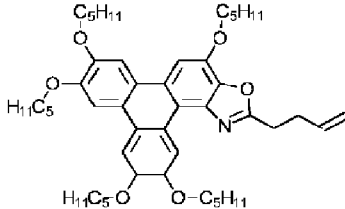


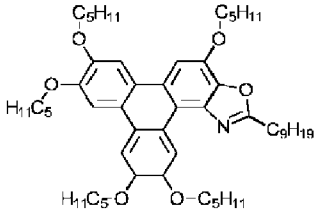
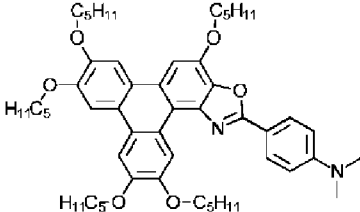
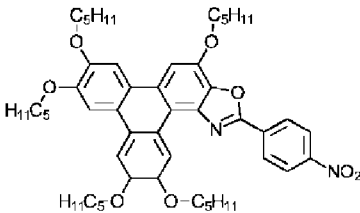
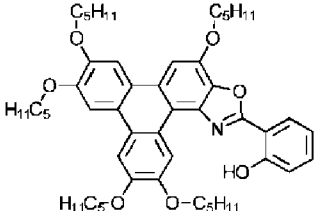
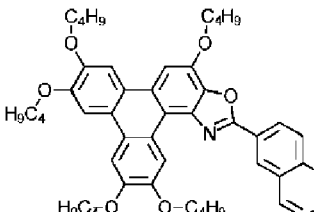
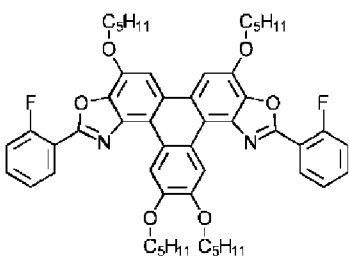
- 5 en donde R¹, R², R³ representan independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático;
- A representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 carbonos (por ejemplo, de 1 a 15 carbonos, o de 1 a 10 carbonos, o 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 o 1 carbonos) o un éter de alquilo;
- 10 J representa independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de oxígeno alquilado, un átomo de nitrógeno alquilado, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo y/o un grupo arilo (por ejemplo, un grupo fenol).
- 15 6. Los derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en los que al menos uno de R, R¹, R², R³ donde está presente un grupo alquilo o al menos uno de R, R¹, R², R³ donde está presente un grupo aromático (por ejemplo, un grupo fenilo, un grupo fenilo sustituido o naftaleno, antraceno o pireno) o al menos uno de R, R¹, R², R³ donde está presente un grupo aromático heterocíclico, por ejemplo, piridina o tiofeno o al menos uno de R, R¹, R², R³ donde está presente un hidrocarburo aromático policíclico, por ejemplo, un hidrocarburo aromático policíclico fusionado.
- 20 7. Los derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos, por ejemplo, los derivados de trifenileno, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 seleccionados de las siguientes estructuras, es decir, los Compuestos 1 a 36.

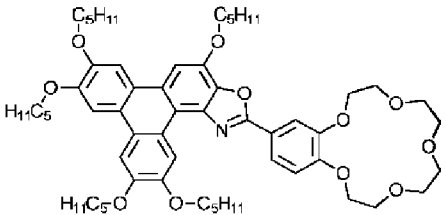
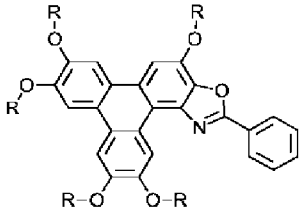
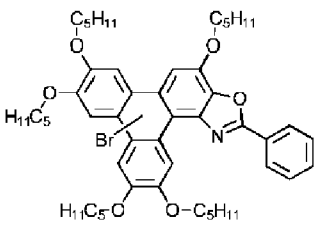
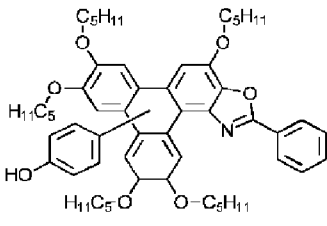
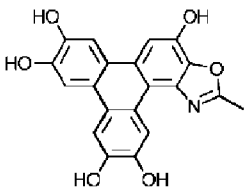
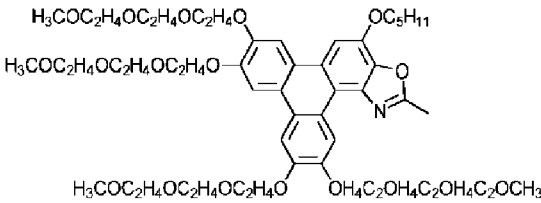
Estructura compuesta	Número compuesto
	1
	2

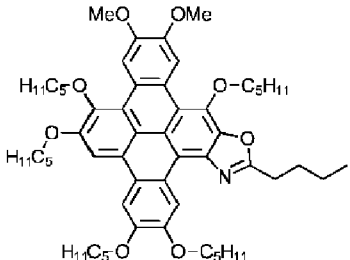
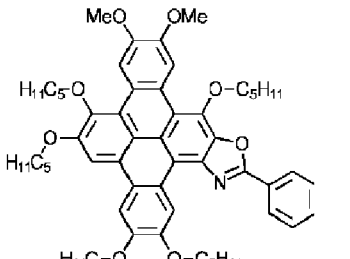
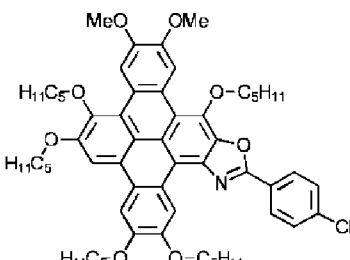
	<p>3</p>
	<p>4</p>
	<p>5</p>
	<p>6</p>
	<p>7</p>
	<p>8</p>

	<p>9</p>
	<p>10</p>
	<p>11</p>
	<p>12</p>
	<p>13</p>
	<p>14</p>

	<p>15</p>
	<p>16</p>
	<p>17</p>
	<p>18</p>
	<p>19</p>
	<p>20</p>

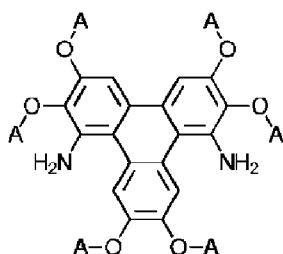
	<p>21</p>
	<p>22</p>
	<p>23</p>
	<p>24</p>
	<p>25</p>
	<p>26</p>

	<p>27</p>
 <p>en donde R = C₅H₁₁ en cuatro casos y H en un caso</p>	<p>28</p>
	<p>29</p>
	<p>30</p>
	<p>31</p>
	<p>32</p>

	<p>33</p>
	<p>34</p>
	<p>35</p>

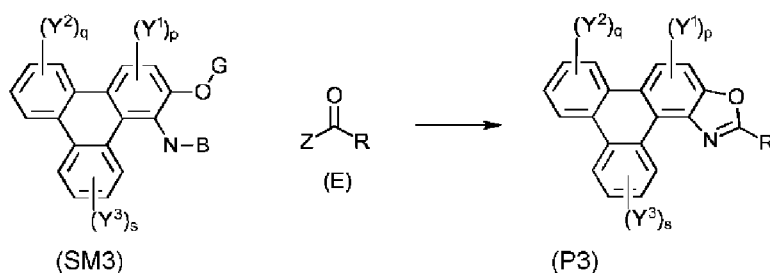
8. Un dispositivo que comprende un hidrocarburo aromático policíclico de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, por ejemplo, en el que el dispositivo es un dispositivo electroluminiscente orgánico, un dispositivo OPV (fotovoltaico orgánico), un transistor de película delgada o una pantalla de cristal líquido.

5 9. Un compuesto para la fabricación de los derivados de trifenileno de la reivindicación 4 que comprende la estructura:



10 en donde A representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo arilo, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 carbonos (por ejemplo, de 1 a 15 carbonos, o de 1 a 10 carbonos, o 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 o 1 carbonos) o un éter de alquilo.

10. Un método de síntesis de derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos (P3) comprende la fórmula general:



en donde (SM3) representa el núcleo de hidrocarburo aromático policíclico, (P3) representa el derivado de hidrocarburo aromático policíclico,

p es un número entero de 1 a 2;

5 q y s son números enteros de 1 a 4;

Y¹, Y², y Y³ representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, OH, un grupo ácido carboxílico, un glicol, un alcoxi, un tioalcoxi, un amino, un acetato, una amida, una tioamida, un tioéster, un azo, un grupo sililo, un átomo de nitrógeno alquilado, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo (por ejemplo, un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada) y/o un grupo arilo (por ejemplo, un grupo fenol);

G es un átomo de carbono sustituido;

N es un átomo de nitrógeno;

B son dos átomos de hidrógeno;

(E) representa el reactivo;

15 R representa independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático;

Z es un átomo de oxígeno derivatizado, un átomo de cloro, un átomo de bromo o cualquier grupo saliente bueno;

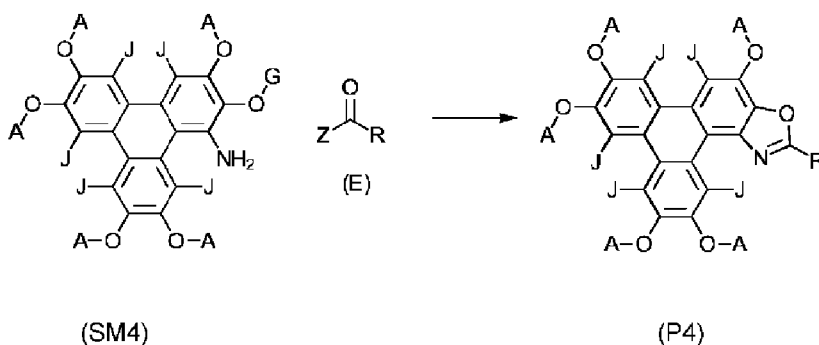
comprendiendo opcionalmente además un catalizador, por ejemplo, un catalizador de metal de transición, por ejemplo, un catalizador de paladio Pd(II), por ejemplo, acetato de paladio Pd(OAc)₂;

20 opcionalmente en donde el reactivo (E) es un ácido carboxílico, por ejemplo, ácido benzoico o un ácido benzoico sustituido, o en donde el reactivo (E) es un cloruro de acilo, por ejemplo, cloruro de bencilo o un cloruro de bencilo sustituido;

opcionalmente en donde el método comprende además agregar un reactivo adicional para reemplazar el grupo Z del reactivo (E) con un buen grupo saliente, por ejemplo, el reactivo adicional puede ser (diacetoxiyodo)benceno;

y en donde el núcleo de hidrocarburo aromático policíclico (SM3) y el reactivo (E) experimentan una reacción de acoplamiento intermolecular para producir el derivado de hidrocarburo aromático policíclico (P3).

11. Un método para sintetizar derivados de trifenileno (P4) de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende la fórmula general:



30

en donde (SM4) representa un núcleo de trifenileno, (P4) representa un derivado de trifenileno;

A representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo arilo, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 carbonos (por ejemplo, de 1 a 15 carbonos, o de 1 a 10 carbonos, o 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 o 1 carbonos);

J representa independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de oxígeno alquilado, un átomo de nitrógeno alquilado, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo y/o un grupo arilo.

G es un átomo de carbono sustituido;

(E) representa el reactivo;

R representa independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático;

Z es un átomo de oxígeno derivatizado, un átomo de cloro, un átomo de bromo o cualquier grupo saliente bueno;

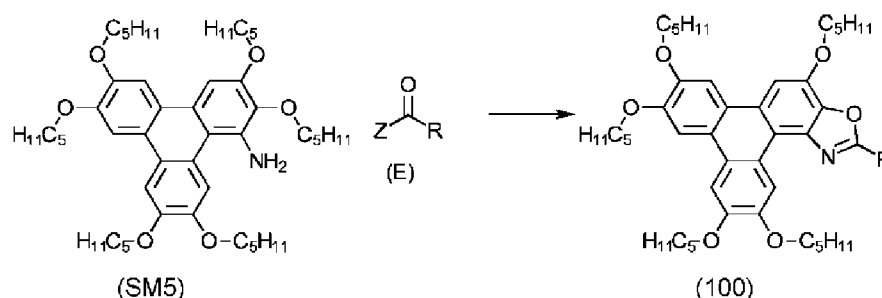
comprendiendo opcionalmente además un catalizador, por ejemplo, un catalizador de metal de transición, por ejemplo, un catalizador de paladio Pd(II), por ejemplo, acetato de paladio Pd(OAc)₂;

opcionalmente en donde el reactivo (E) es un ácido carboxílico, por ejemplo, ácido benzoico o un ácido benzoico sustituido, o en donde el reactivo (E) es un cloruro de acilo, por ejemplo, cloruro de bencilo o un cloruro de bencilo sustituido;

opcionalmente en donde el método comprende además agregar un reactivo adicional para reemplazar el grupo Z del reactivo (E) con un buen grupo saliente, por ejemplo, el reactivo adicional puede ser (diacetoxiyodo)benceno;

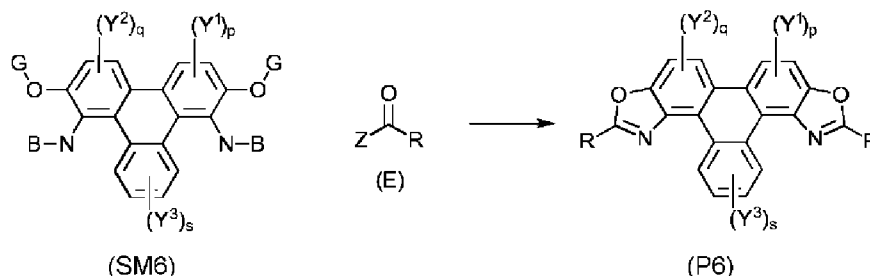
y en donde el núcleo de trifenileno (SM4) y el reactivo (E) experimentan una reacción de acoplamiento intermolecular para producir el derivado de trifenileno (P4);

por ejemplo, un método de síntesis de derivados de trifenileno (100), que comprende la fórmula general:



en donde R representa independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático.

12. Un método de síntesis de derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos (P6), que comprende la fórmula general:



en donde (SM6) representa un núcleo de hidrocarburo aromático policíclico, (P6) representa un derivado de hidrocarburo aromático policíclico;

p es un número entero de 1 a 2;

q es un número entero de 1 a 2;

s es un número entero de 1 a 4;

Y¹, Y², y Y³ representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, OH, un grupo ácido carboxílico, un glicol, un alcoxi, un tioalcoxi, un amino, un acetato, una amida, una tioamida, un tioéster, un azo, un grupo sililo, un átomo de nitrógeno alquilado, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo (por ejemplo, un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada) y/o un grupo arilo;

G representa independientemente un átomo de carbono sustituido;

N es un átomo de nitrógeno;

B son dos átomos de hidrógeno;

(E) representa el reactivo;

10 R representa independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático;

Z es un átomo de oxígeno derivatizado, un átomo de cloro, un átomo de bromo o cualquier grupo saliente bueno;

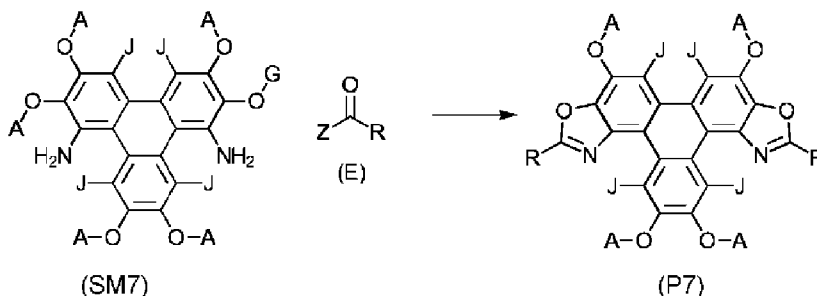
comprendiendo opcionalmente además un catalizador, por ejemplo, un catalizador de metal de transición, por ejemplo, un catalizador de paladio Pd(II), por ejemplo, acetato de paladio Pd(OAc)₂;

15 opcionalmente en donde el reactivo (E) es un ácido carboxílico, por ejemplo, ácido benzoico o un ácido benzoico sustituido, o en donde el reactivo (E) es un cloruro de acilo, por ejemplo, cloruro de bencilo o un cloruro de bencilo sustituido;

20 opcionalmente en donde el método comprende además agregar un reactivo adicional para reemplazar el grupo Z del reactivo (E) con un buen grupo saliente, por ejemplo, el reactivo adicional puede ser (diacetoxiyodo)benceno;

y en donde el núcleo de hidrocarburo aromático policíclico (SM6) y el reactivo (E) experimentan una reacción de acoplamiento intermolecular para producir el derivado de hidrocarburo aromático policíclico (P6).

13. Un método de síntesis de derivados de trifenileno (P7) que comprende la fórmula general:



25 en donde (SM7) representa un núcleo de trifenileno, (P7) representa un derivado de trifenileno;

A representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo arilo, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 carbonos (por ejemplo, de 1 a 15 carbonos, o de 1 a 10 carbonos, o 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 o 1 carbonos);

30 J representa independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de oxígeno alquilado, un átomo de nitrógeno alquilado, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo y/o un grupo arilo (por ejemplo, un grupo fenol);

G representa independientemente un átomo de carbono sustituido;

(E) representa el reactivo;

R representa independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático;

Z es uno de los siguientes: un átomo de oxígeno derivatizado, un átomo de cloro o un átomo de bromo;

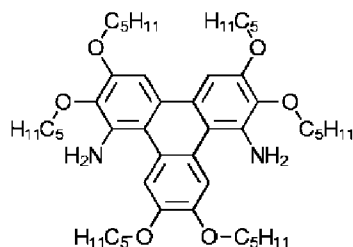
35 comprendiendo opcionalmente además un catalizador, por ejemplo, un catalizador de metal de transición, por ejemplo, un catalizador de paladio Pd(II), por ejemplo, acetato de paladio Pd(OAc)₂;

opcionalmente en donde el reactivo (E) es un ácido carboxílico, por ejemplo, ácido benzoico o un ácido benzoico sustituido, o en donde el reactivo (E) es un cloruro de acilo, por ejemplo, cloruro de bencilo o un cloruro de bencilo sustituido;

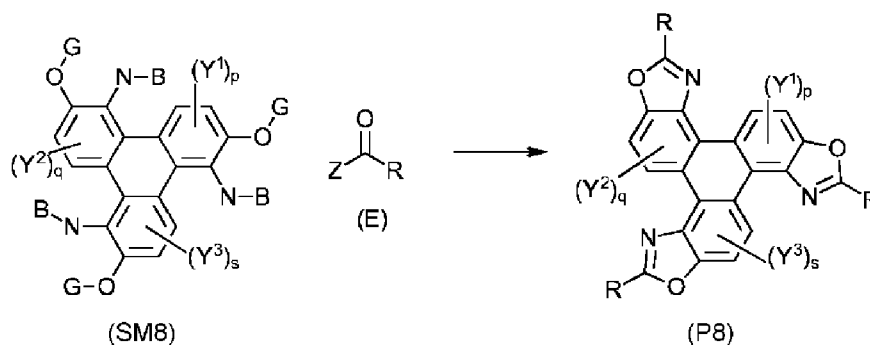
opcionalmente en donde el método comprende además agregar un reactivo adicional para reemplazar el grupo Z del reactivo (E) con un buen grupo saliente, por ejemplo, el reactivo adicional puede ser (diacetoxiyodo)benceno;

5 y en donde el núcleo de trifenileno (SM7) y el reactivo (E) experimentan una reacción de acoplamiento intermolecular para producir el derivado de trifenileno (P7).

por ejemplo, en donde el núcleo de trifenileno (SM7) comprende la fórmula:



14. Un método de síntesis de derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos (P8), que comprende la fórmula general:



10

en donde (SM8) representa un núcleo de hidrocarburo aromático policíclico, (P8) representa un derivado de hidrocarburo aromático policíclico;

p, q y s son independientemente un número entero de 1 a 2;

15 Y¹, Y², y Y³ representan independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, OH, un grupo ácido carboxílico, un glicol, un alcoxi, un tioalcoxi, un amino, un acetato, una amida, una tioamida, un tioéster, un azo, un grupo sililo, un átomo de nitrógeno alquilado, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo (por ejemplo, un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada) y/o un grupo arilo (por ejemplo, un grupo fenol);

G representa independientemente un átomo de carbono sustituido;

20 N es un átomo de nitrógeno;

B son dos átomos de hidrógeno;

(E) representa el reactivo;

R representa independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático;

25 Z es un átomo de oxígeno derivatizado, un átomo de cloro, un átomo de bromo o cualquier grupo saliente bueno;

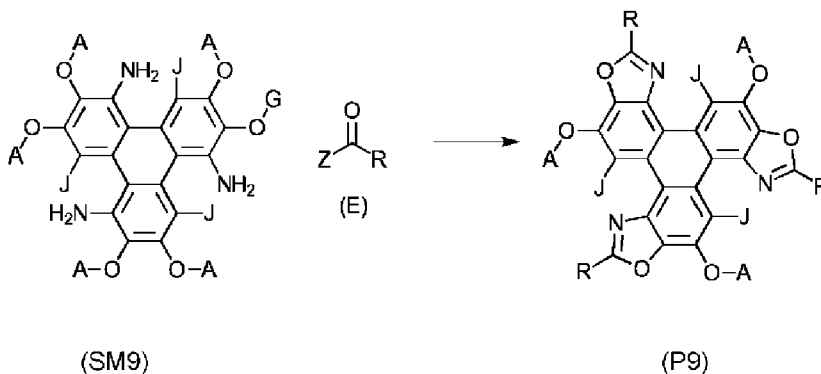
comprendiendo opcionalmente además un catalizador, por ejemplo, un catalizador de metal de transición, por ejemplo, un catalizador de paladio Pd(II), por ejemplo, acetato de paladio Pd(OAc)₂;

30 opcionalmente en donde el reactivo (E) es un ácido carboxílico, por ejemplo, ácido benzoico o un ácido benzoico sustituido, o en donde el reactivo (E) es un cloruro de acilo, por ejemplo, cloruro de bencilo o un cloruro de bencilo sustituido;

opcionalmente en donde el método comprende además agregar un reactivo adicional para reemplazar el grupo Z del reactivo (E) con un buen grupo saliente, por ejemplo, el reactivo adicional puede ser (diacetoxiyodo)benceno;

y en donde el núcleo de hidrocarburo aromático policíclico (SM8) y el reactivo (E) experimentan una reacción de acoplamiento intermolecular para producir el derivado de hidrocarburo aromático policíclico (P8).

por ejemplo, un método que comprende sintetizar derivados de trifenileno (P9) que comprenden la fórmula general:



en donde (SM9) representa un núcleo de trifenileno, (P9) representa un derivado de trifenileno;

A representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo arilo, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 carbonos (por ejemplo, de 1 a 15 carbonos, o de 1 a 10 carbonos, o 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 o 1 carbonos);

J representa independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de deuterio, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, OH, un átomo de oxígeno alquilado, un átomo de nitrógeno alquilado, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo alquilo y/o un grupo arilo (por ejemplo, un grupo fenol).

G representa independientemente un átomo de carbono sustituido;

(E) representa el reactivo;

R representa independientemente un grupo aromático y/o un grupo alifático;

Z es uno de los siguientes: un átomo de oxígeno derivatizado, un átomo de cloro o un átomo de bromo;

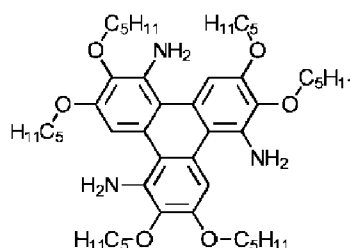
comprendiendo opcionalmente además un catalizador, por ejemplo, un catalizador de metal de transición, por ejemplo, un catalizador de paladio Pd(II), por ejemplo, acetato de paladio Pd(OAc)₂;

opcionalmente en donde el reactivo (E) es un ácido carboxílico, por ejemplo, ácido benzoico o un ácido benzoico sustituido, o en donde el reactivo (E) es un cloruro de acilo, por ejemplo, cloruro de bencilo o un cloruro de bencilo sustituido;

opcionalmente en donde el método comprende además agregar un reactivo adicional para reemplazar el grupo Z del reactivo (E) con un buen grupo saliente, por ejemplo, el reactivo adicional puede ser (diacetoxiyodo)benceno;

y en donde el núcleo de trifenileno (SM9) y el reactivo (E) experimentan una reacción de acoplamiento intermolecular para producir el derivado de trifenileno (P9).

por ejemplo, en donde el núcleo de trifenileno (SM9) comprende la fórmula:



15. Una bioetiqueta o biomarcador que comprende el hidrocarburo aromático policíclico o el derivado de trifenileno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

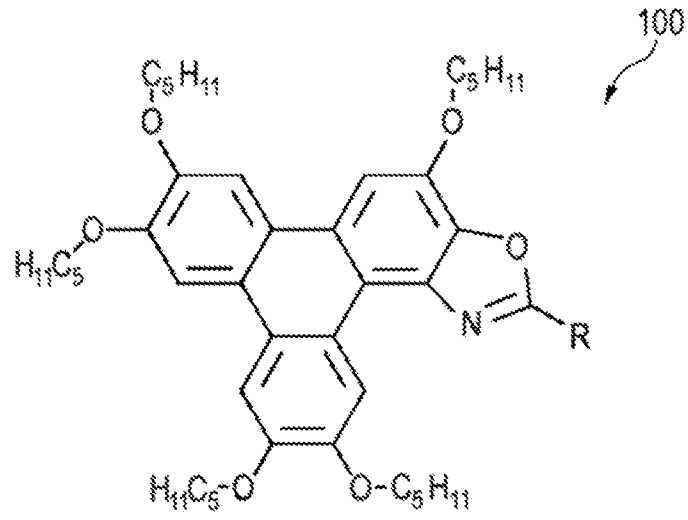
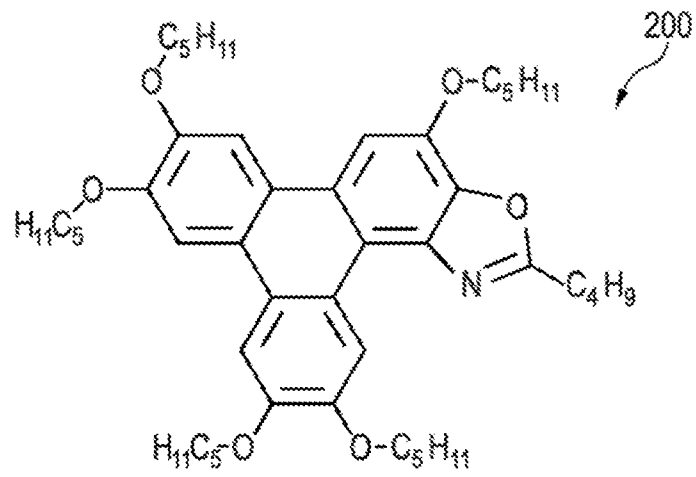


Fig. 1



Compuesto 1

Fig. 2

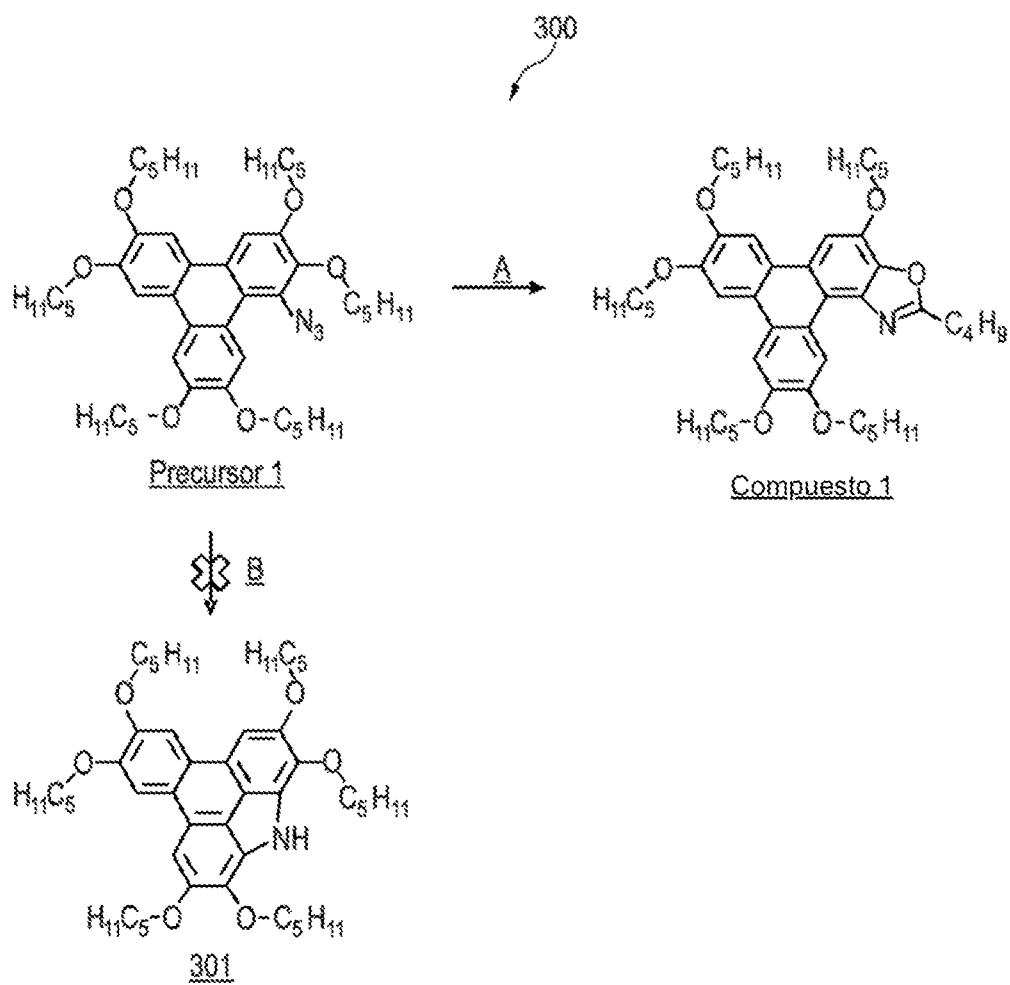


Fig. 3

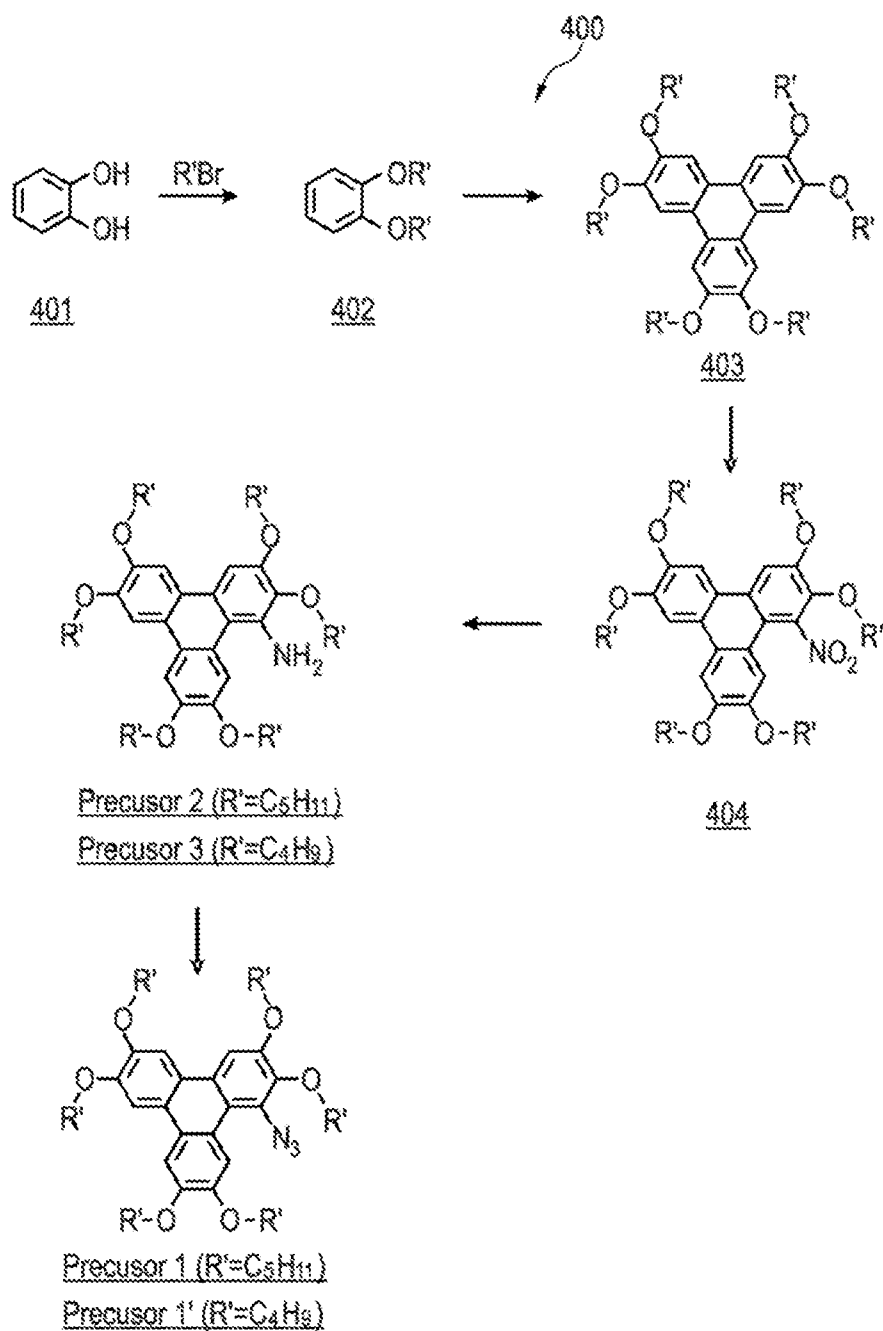


Fig. 4
 Técnica anterior

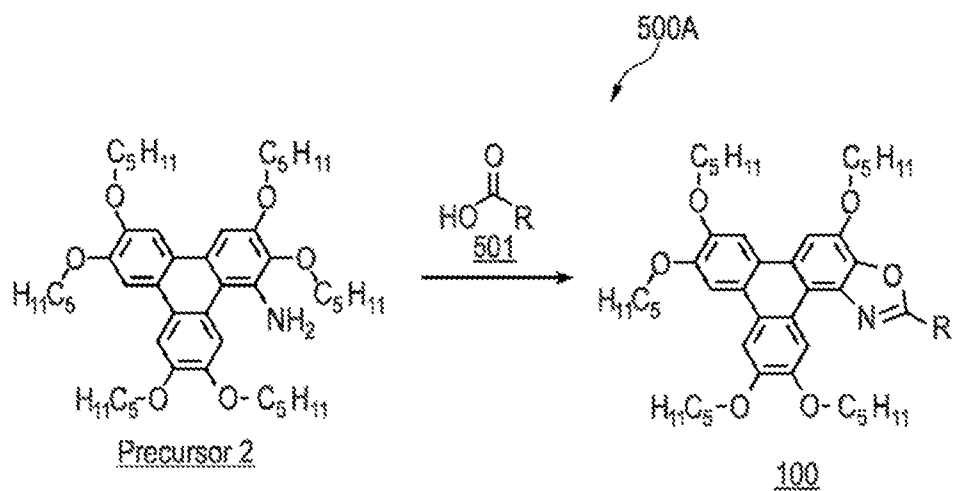


Fig. 5A

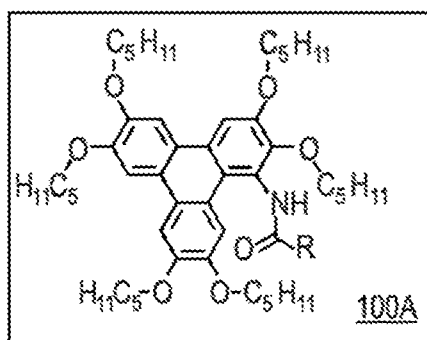
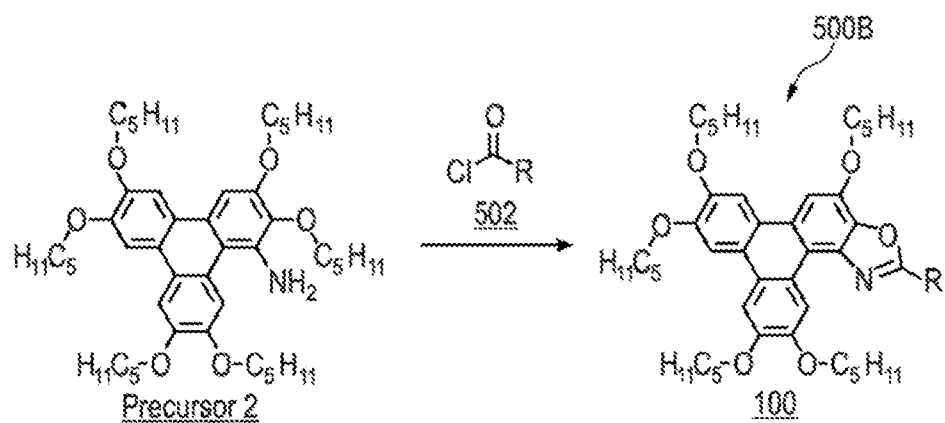


Fig. 5B

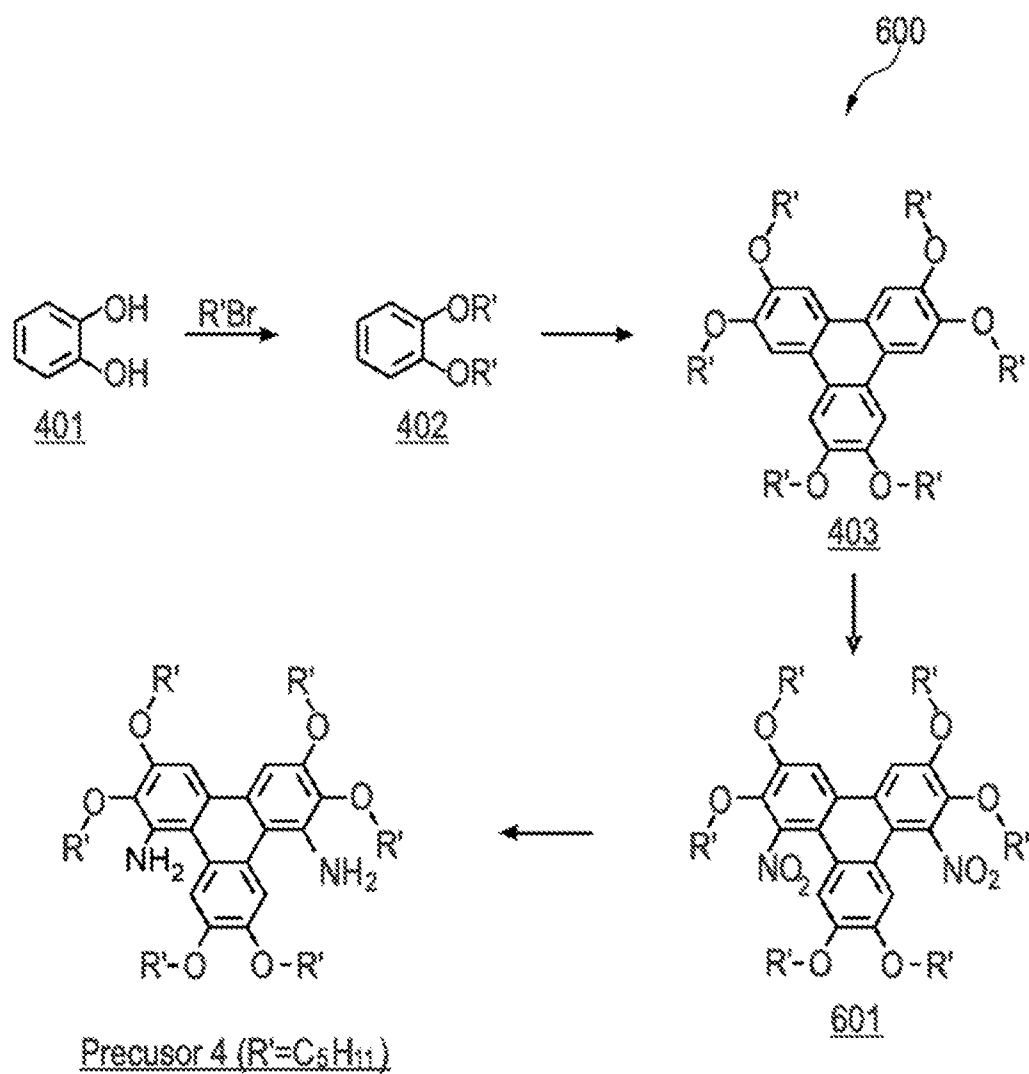
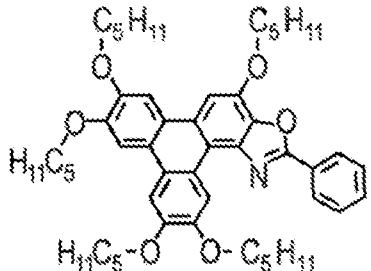
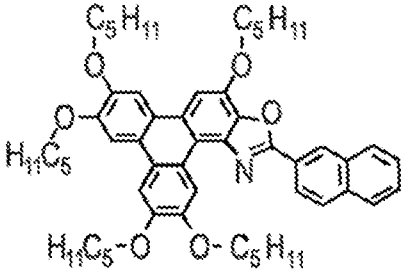
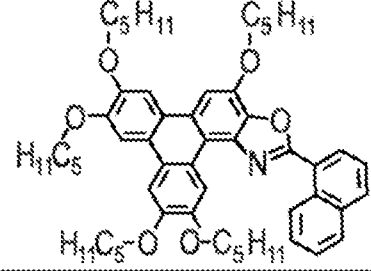
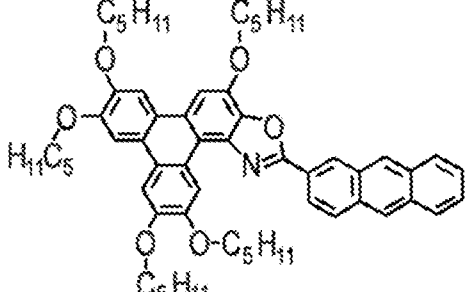
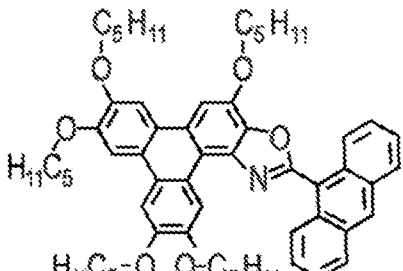
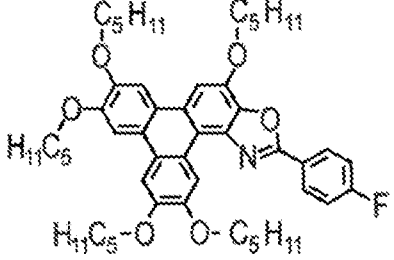
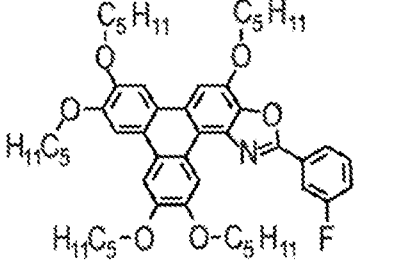
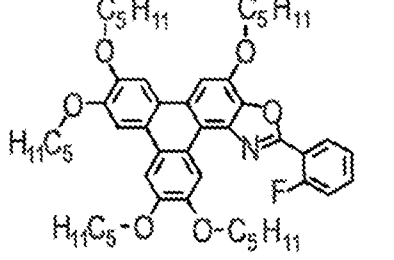
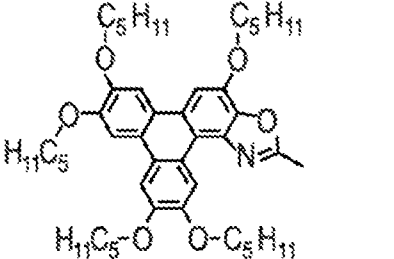
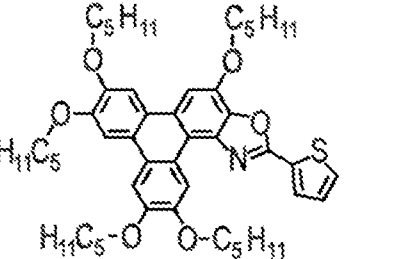
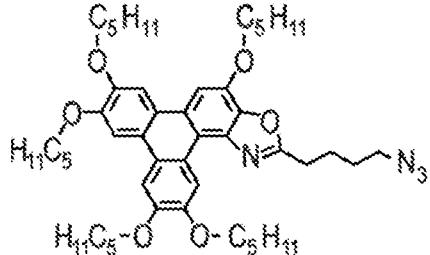
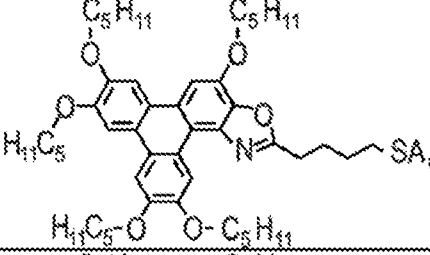
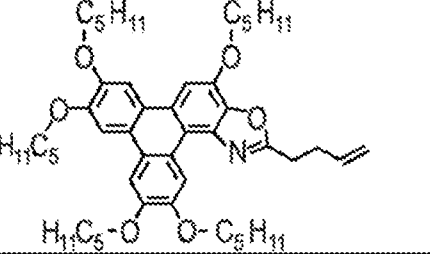
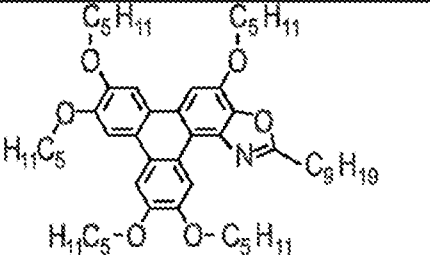
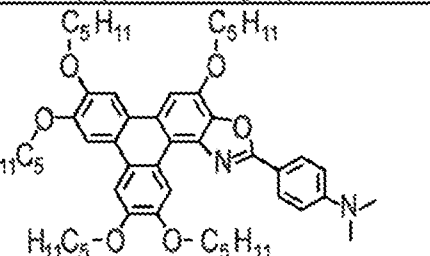
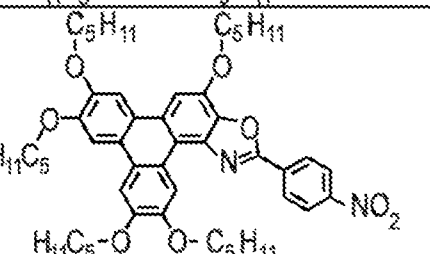


Fig. 6

Estructura del Compuesto	Número del Compuesto
	2
	3
	4
	5
	6

Estructura del Compuesto	Número del Compuesto
	7
	8
	9
	10
	11

	<p>12</p>
	<p>13</p>
	<p>14</p>
	<p>15</p>
	<p>16</p>
	<p>17</p>

	18
	19
	20
	21
	22
	23

	<p>24</p>
	<p>25</p>
	<p>26</p>
	<p>27</p>
<p>en donde R=C₅H₁₁ en cuatro casos y H en un caso</p>	<p>28</p>
	<p>29</p>

	<p>30</p>
	<p>31</p>
	<p>32</p>
	<p>33</p>
	<p>34</p>
	<p>35</p>

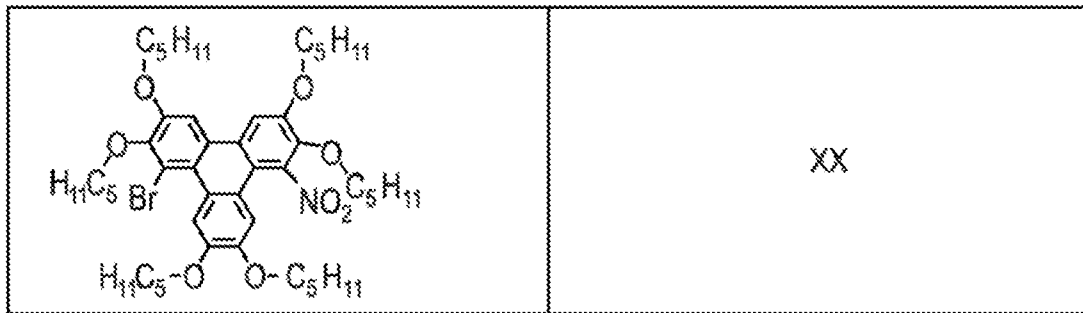


Fig. 7

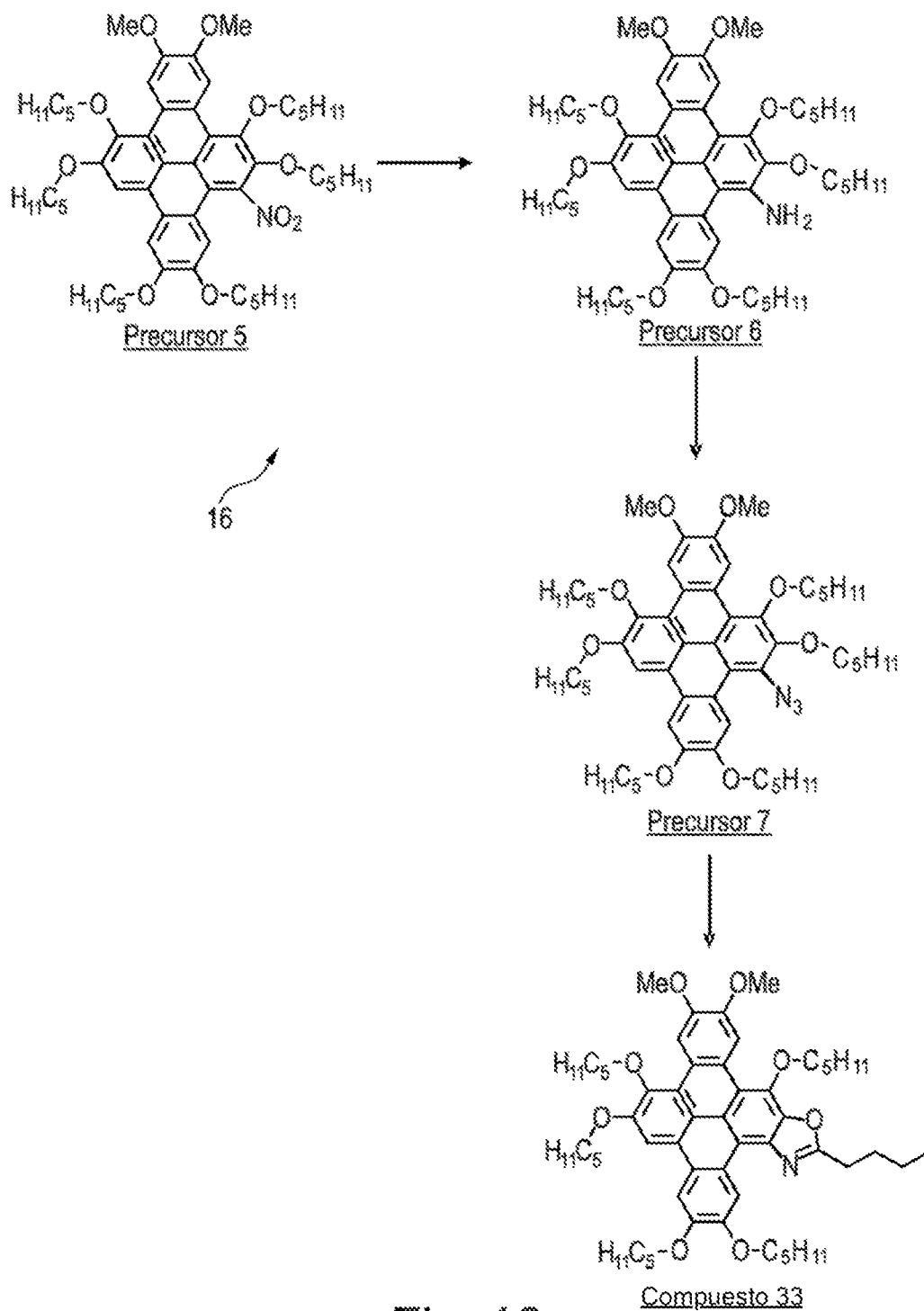


Fig. 16

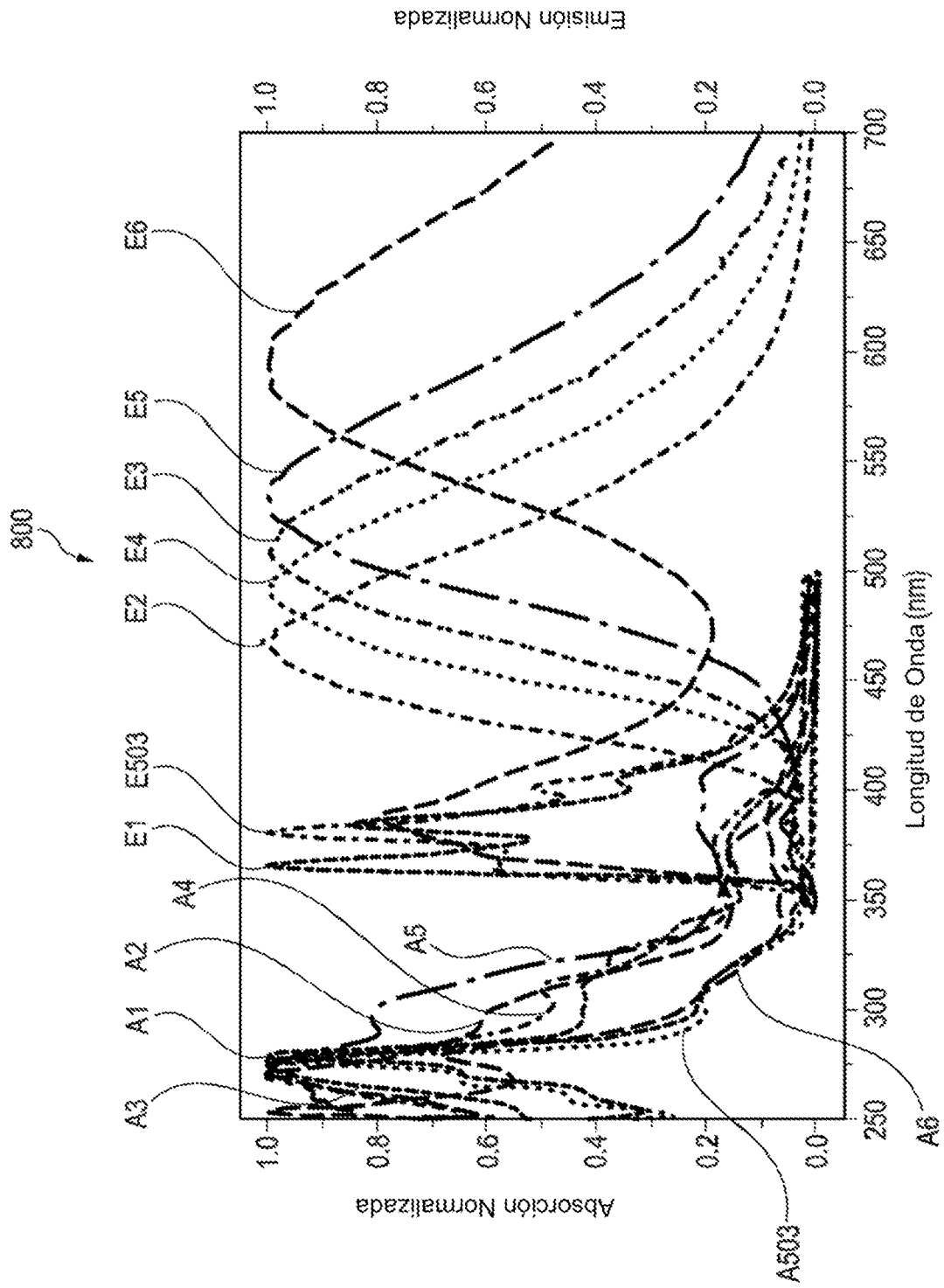


Fig. 8

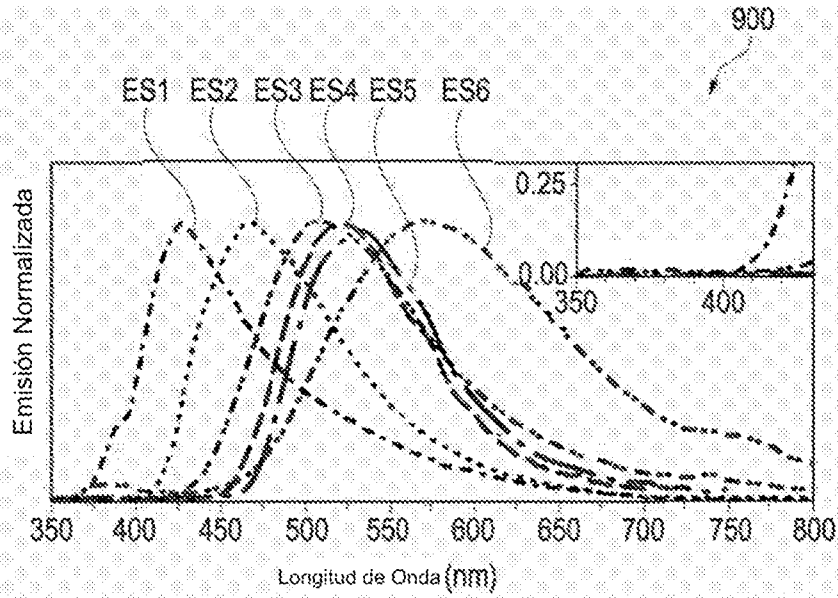


Fig. 9

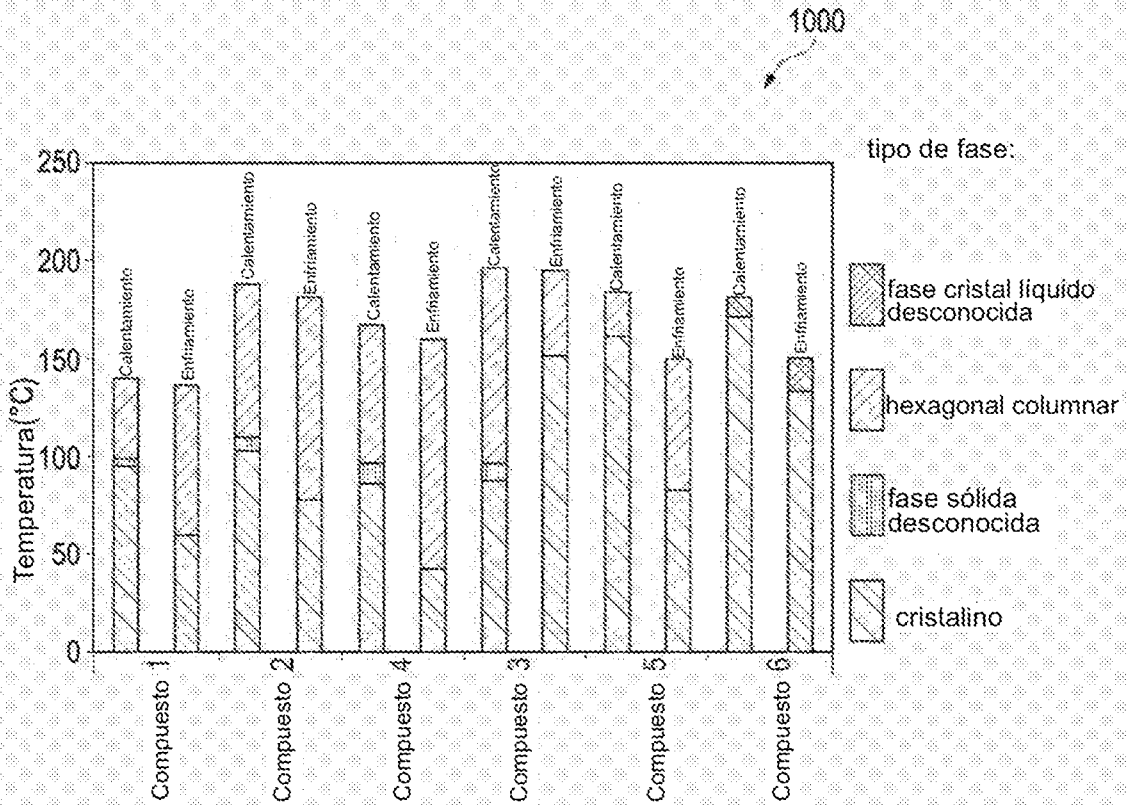


Fig. 10

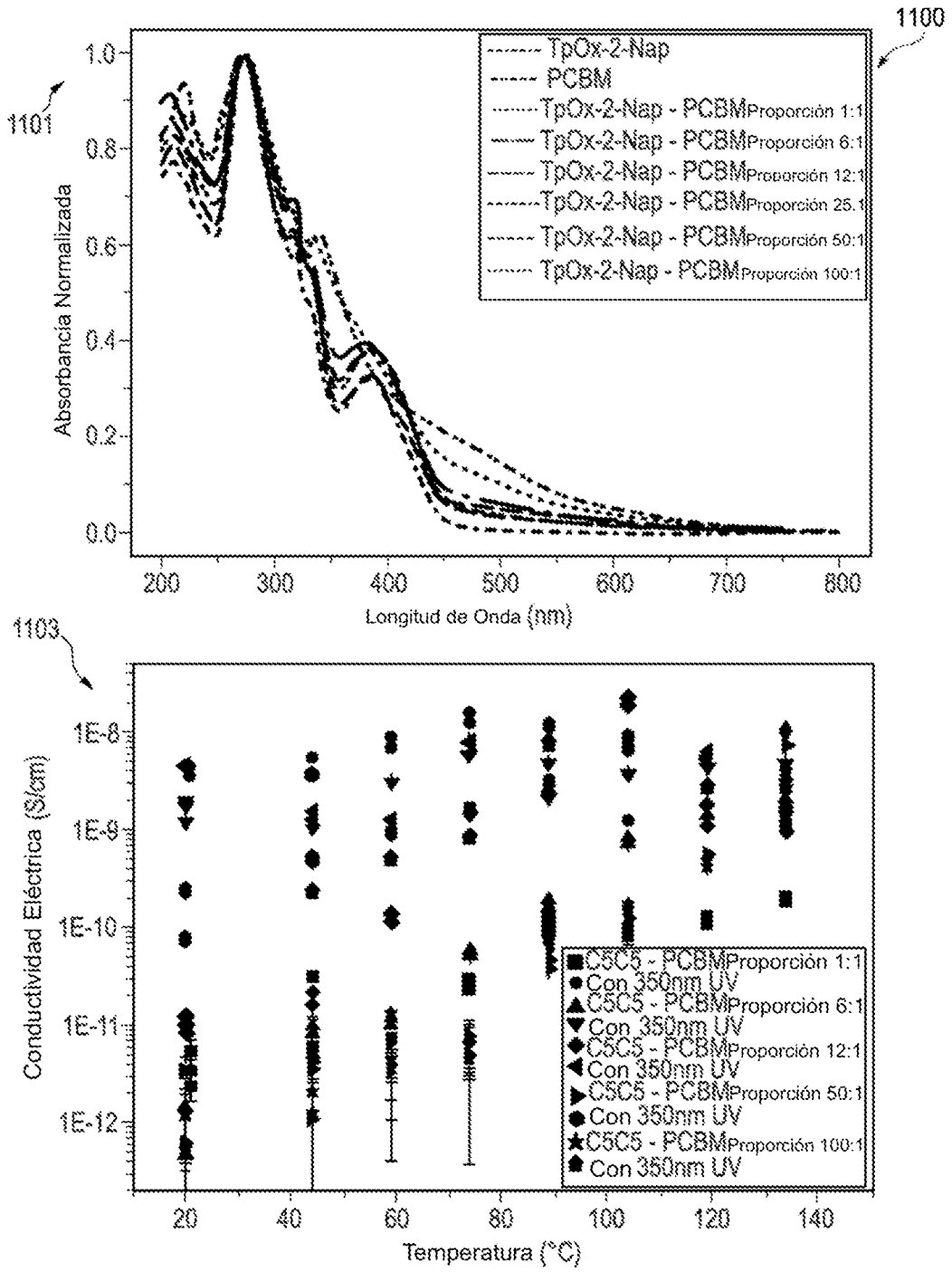


Fig. 11

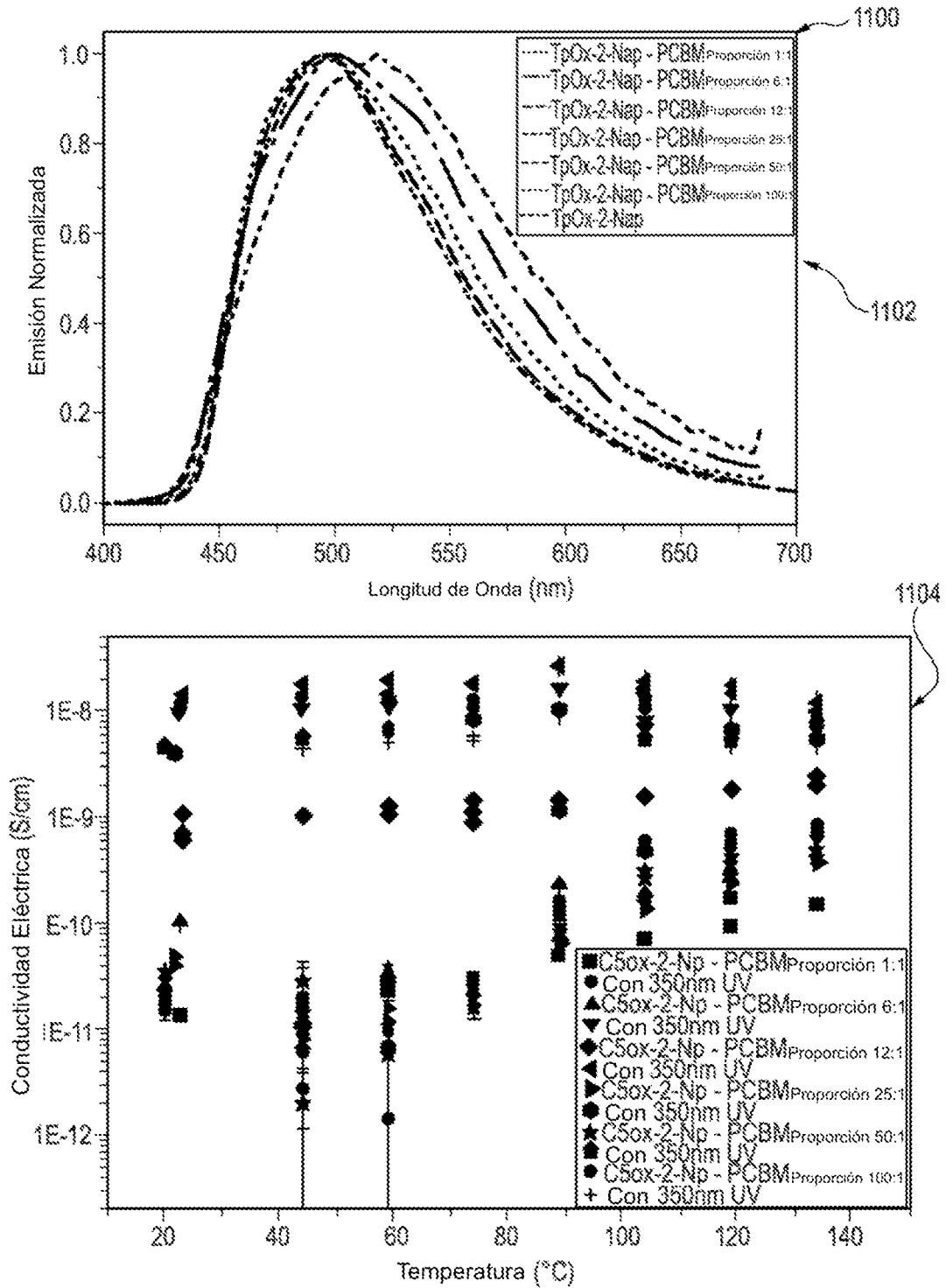


Fig. 11 (Cont.)

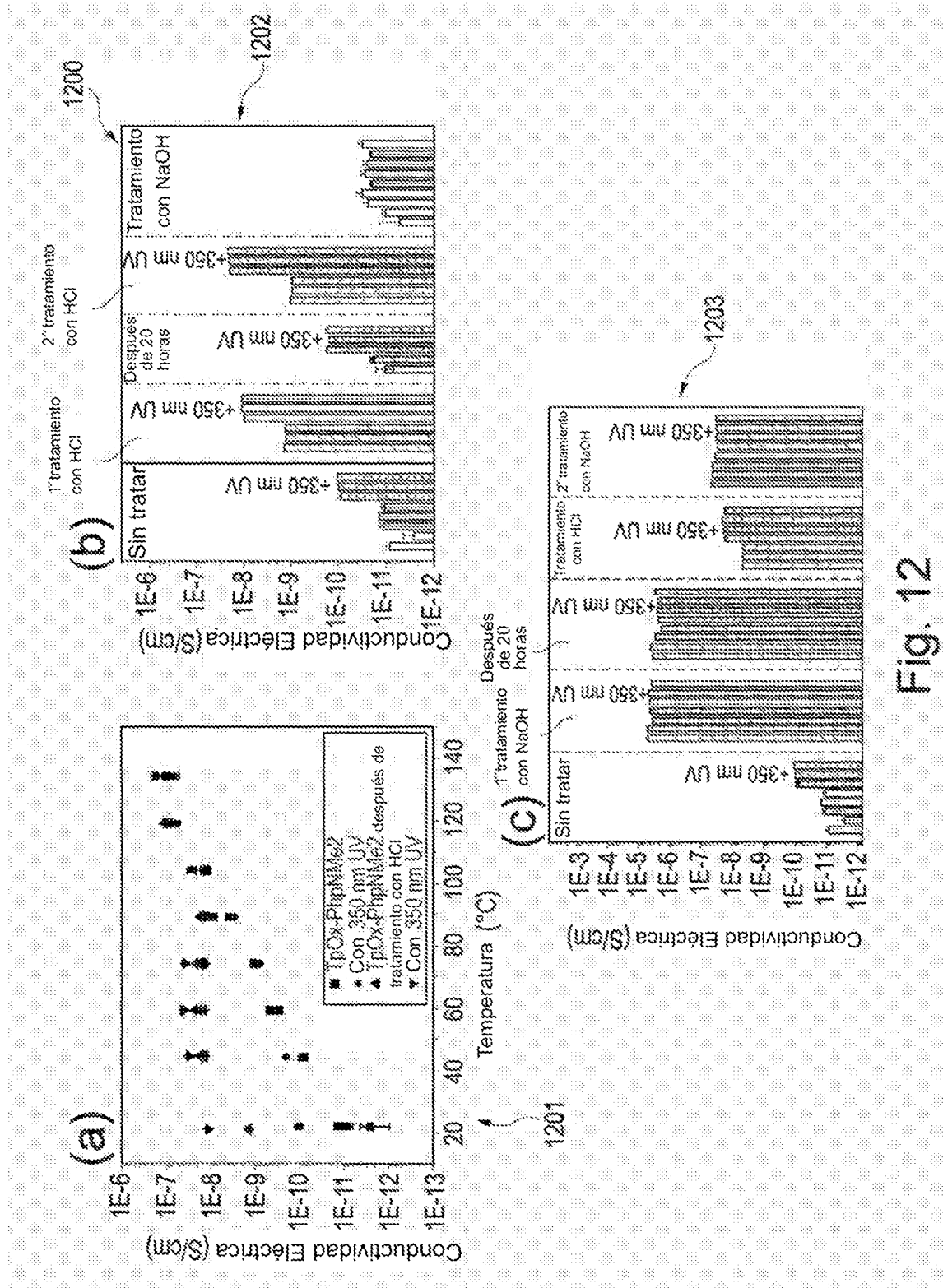


Fig. 12

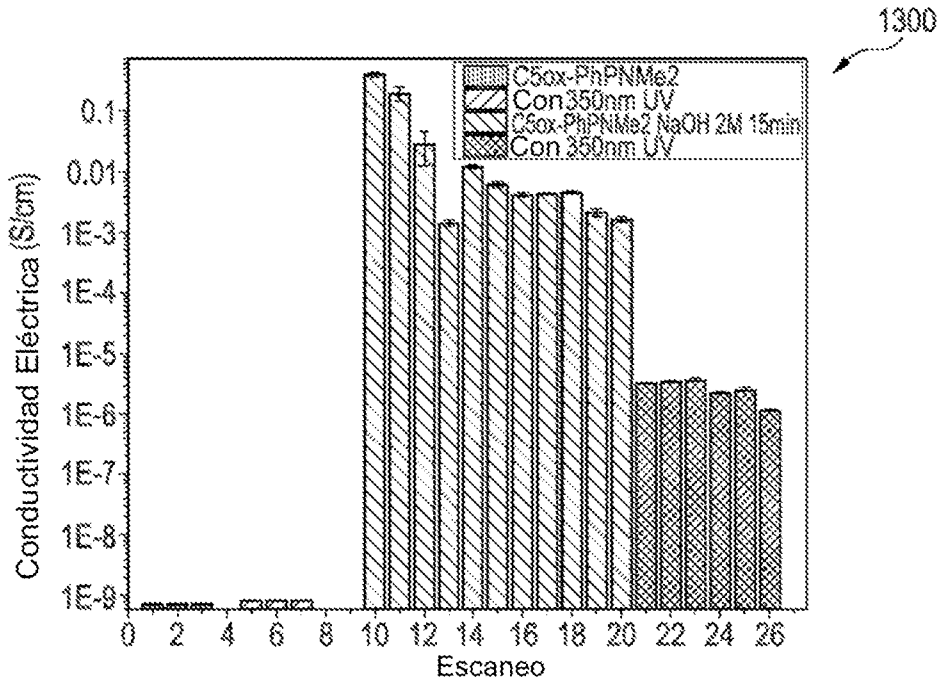


Fig. 13

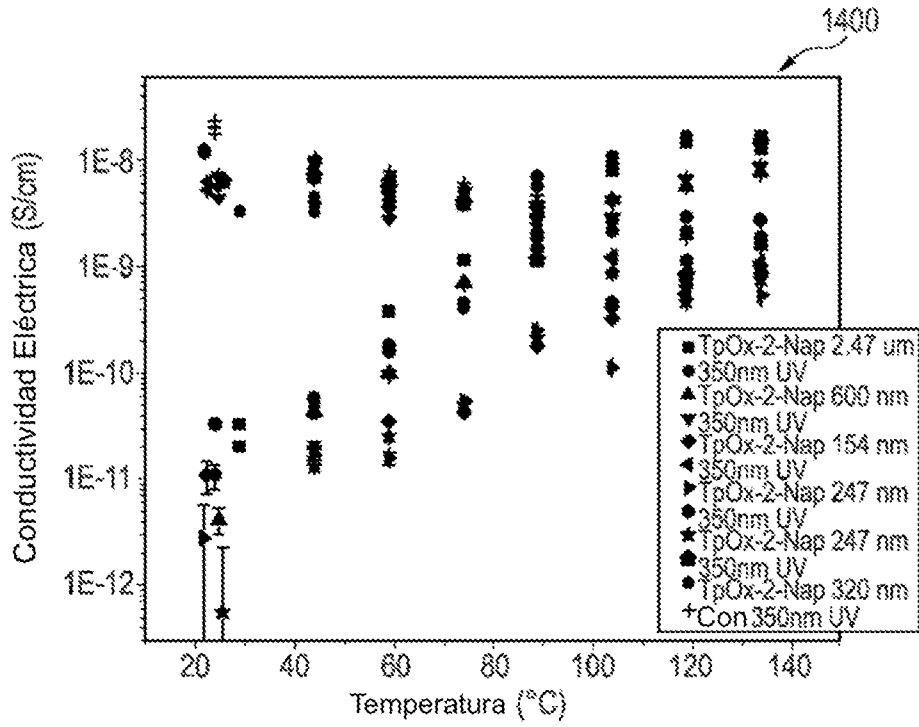


Fig. 14

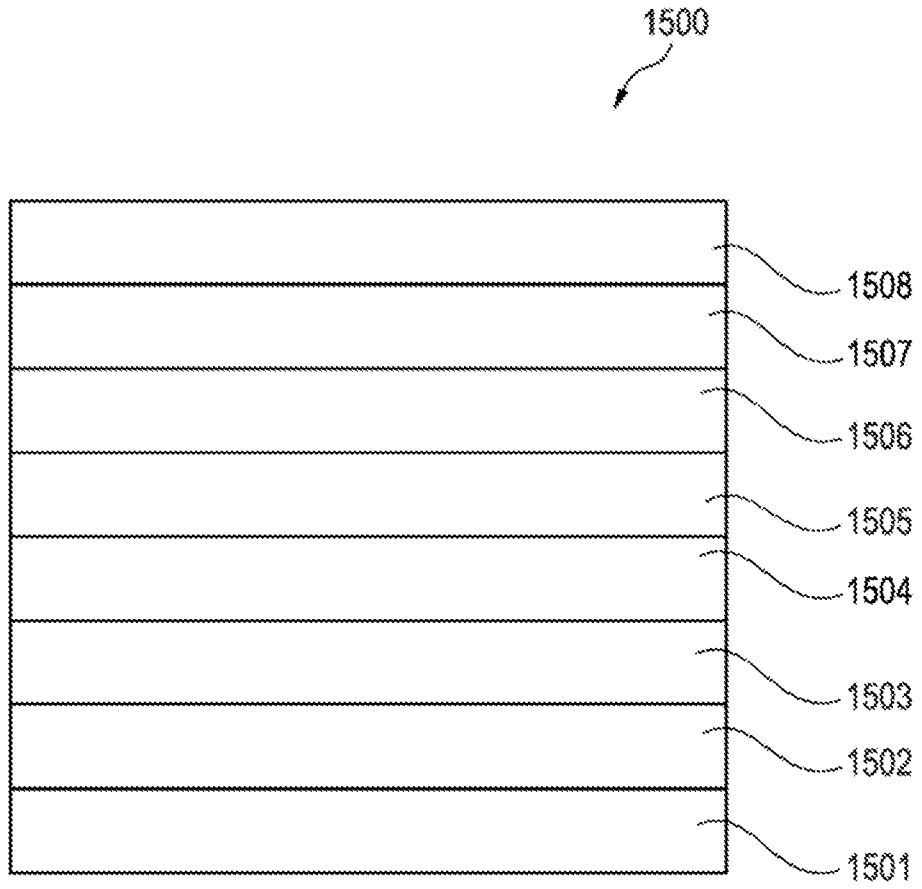


Fig. 15