

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 951 005**

21 Número de solicitud: 202330294

51 Int. Cl.:

C07D 471/22 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

13.04.2023

43 Fecha de publicación de la solicitud:

17.10.2023

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

10.04.2025

Fecha de concesión:

19.06.2025

45 Fecha de publicación de la concesión:

26.06.2025

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
(71.00%)**

**Avenida de Séneca, 2
28040 Madrid (Madrid) ES y
IMDEA ENERGÍA (29.00%)**

72 Inventor/es:

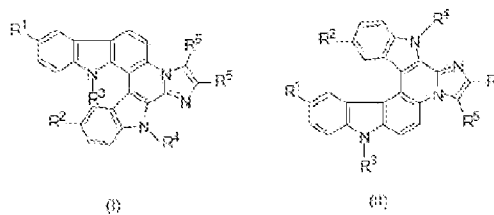
**ARAGONCILLO ABÁNADES, Cristina;
ALONSO GÓMEZ, José Miguel;
TANIMURA VALOR, Fátima Yuri;
ALMENDROS REQUENA, Pedro;
PETCU, Adelina Sonia;
LIRAS TORRENTE, Marta y
MAZUELO SANTOS, Tania**

54 Título: **SÍNTESIS DE CARBAZOLES HELICOIDALES QUE PRESENTAN UN ANILLO DE IMIDAZOL**

57 Resumen:

Síntesis de carbazoles helicoidales que presentan un anillo de imidazol.

La presente invención se refiere a los compuestos de fórmula general (I) y (II) y a su método de preparación. Los compuestos (I) y (II) son helicenos policíclicos aromáticos que poseen un anillo de imidazol en su estructura. Los helicenos son policíclicos aromáticos que contienen anillos aromáticos fusionados en una disposición angular que muestran propiedades quirópticas mejoradas debido a su desviación de la planaridad. Además, la invención se refiere a los posibles usos de dichos compuestos en la elaboración de tintes, en particular de emisores luminiscentes en azul profundo para su aplicación en la detección biológica, en láseres orgánicos y en sondas fluorescentes.



ES 2 951 005 B2

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

DESCRIPCIÓN

SÍNTESIS DE CARBAZOLES HELICOIDALES QUE PRESENTAN UN ANILLO DE IMIDAZOL

5

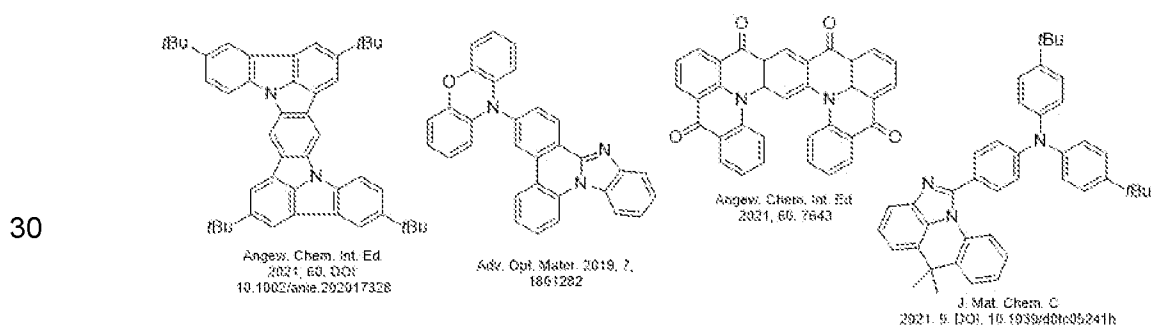
SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se encuadra en el sector de la síntesis de compuestos orgánicos. De forma más concreta, se refiere a un procedimiento de síntesis de carbazoles helicoidales que presentan un anillo imidazol que tienen utilidad en la elaboración de tintes. En particular, son compuestos emisores luminiscentes en azul profundo de aplicación en la detección biológica, en láseres orgánicos y en sondas fluorescentes.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

Tintes y pigmentos atraen una atención considerable debido a su utilización en aplicaciones biológicas y materiales. Una clase de tintes particularmente relevante son los emisores luminiscentes de color azul profundo (Esquema 1), con aplicaciones que van desde la detección biológica hasta los láseres orgánicos (C. He, H. Guo, Q. Peng, S. Dong and F. Li, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 9942-9947; S. S. Reddy, V. G. Sree, W. Cho and S. H. Jin, *Chem. Asian J.*, **2016**, *11*, 3275-3282; W. C. Chen, Y. Yuan, S. F. Ni, Z. L. Zhu, J. Zhang, Z. Q. Jiang, L. S. Liao, F. L. Wong and C. S. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 7331-7338; J.-H. Lee, C.-H. Chen, P.-H. Lee, H.-Y. Lin, M. Leung, T.-L. Chiu and C.-F. Lin, *J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7*, 5874-5888; H. Min, I. S. Park and T. Yasuda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 7643-7648).



Esquema 1

35 Varios compuestos cíclicos que incorporan un anillo de imidazol han demostrado buenas propiedades electrónicas y emisoras en esta región azul de la luz (W. C. Chen, Y. Yuan, S. F. Ni, Q. X. Tong, F. L. Wong and C. S. Lee, *Chem. Sci.*, **2017**, *8*, 3599-3608; W.-C.

Chen, Z.-L. Zhu and C.-S. Lee, *Adv. Opt. Mater.*, **2018**, *6*, 1800258; E. R. Sauvé, C. M. Tonge and Z. M. Hudson, *J. Mater. Chem. C*, **2021**, *9*, 4164-4172).

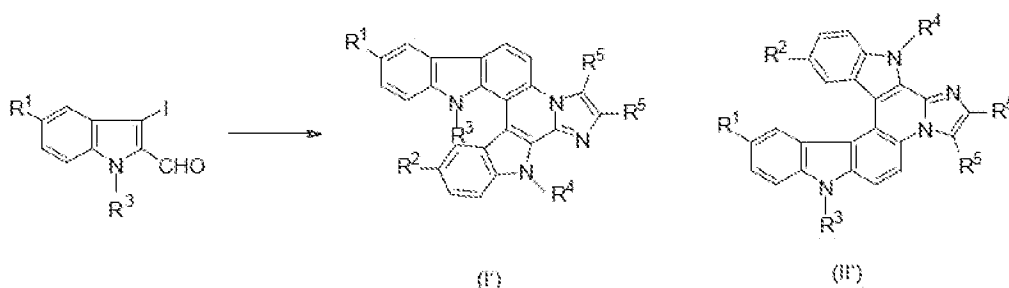
Por otro lado, el núcleo de carbazol es un tipo fundamental de heterociclo debido a la presencia generalizada de este anillo en compuestos bioactivos, materiales avanzados y productos naturales (T.-Y. Shang, L.-H. Lu, Z. Cao, Y. Liu, W.-M. He, B. Yu, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5408-5419; M. Li, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 1142-1151; A. W. Schmidt, K. R. Reddy, H.-J. Knölker, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3193-3328; H. J. Jiang, J. Sun, J. L. Zhang, *Curr. Org. Chem.* **2012**, *16*, 2014-2025; J. Roy, A. K. Jana, D. Mal, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 6099-6121; J. Li, A. G. Grimdale, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2399-2410).

Además, los helicenos son policiclos aromáticos que contienen anillos aromáticos fusionados en una disposición angular que muestran propiedades quirópticas mejoradas debido a su desviación de la planaridad (A. Urbano and M. C. Carreño, *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, *11*, 699-708; M. Gingras, G. Félix and R. Peresutti, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 1007–1050; T. Mori, *Chem. Rev.*, **2021**, *121*, 2373-2412).

En consecuencia, el desarrollo de un protocolo eficiente para la síntesis de compuestos que incorporan las tres estructuras anteriores, heliceno carbazólico e imidazol, es muy deseable para la búsqueda de emisores azules y de heterociclos con propiedades farmacológicas.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

En la presente invención se describen imidazoles fusionados a azahelicenos carbazólicos así como su método de síntesis a partir de 3-yodo-2-formil indoles fácilmente disponibles. Los compuestos obtenidos pueden ser utilizados como compuestos emisores luminiscentes de color azul profundo.



Esquema 2

Por tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a los compuestos de fórmula general (I) y (II) (a partir de ahora compuestos de la invención) donde:

5 R¹ y R² son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de la lista que comprende hidrógeno (H), un grupo alquilo (C₁-C₈) un grupo arilo (C₆-C₁₈) o alcoxilo (OR_a).

R³ y R⁴ son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de la lista que comprende hidrógeno (H), un grupo alquilo (C₁-C₈) o un grupo arilo (C₆-C₁₈).

10 R⁵ se selecciona de la lista que comprende hidrógeno (H) o un grupo alquilo (C₁-C₈). Ambos sustituyentes R⁵ juntos pueden formar un anillo fenilo o naftilo fusionados al sistema de anillos al que están unidos.

15 El término "alcoxilo" se refiere en la presente invención a un grupo de fórmula -OR_a en la que R_a es un alquilo (C₁-C₈), como por ejemplo, y no limitativamente, metoxilo, etoxilo, propoxilo o benciloxilo. Preferiblemente el alcoxilo es un metoxilo.

20 El término "alquilo" se refiere en la presente invención en el caso de R¹ y/o R² y/o R³ a cadenas alifáticas, lineales o ramificadas, que tienen de 1 a 8 átomos de carbono; por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *tert*-butilo, *sec*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, aunque preferiblemente tienen de 1 a 3 átomos de carbono. Los grupos alquilo pueden estar opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes tales como nitro, hidroxilo, azida, halógeno, ácido carboxílico o por un grupo, sustituido o no sustituido, seleccionado entre: arilo, hidroxilo, amido, amino, éster, ácido carboxílico, éter, tiol, acilamino, carboxamido o nitro. Cuando el grupo alquilo está sustituido por un arilo se describe como "arilalquilo", como, por ejemplo, pero no limitativamente, en el caso de un grupo bencilo.

30 El término "arilo" se refiere en la presente invención a una cadena carbocíclica aromática, que tiene de 6 a 18 átomos de carbono, pudiendo ser de anillo único o múltiple, en este último caso con anillos separados y/o condensados. Los grupos arilo pueden estar opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes tales como alquilo, alcoxilo, nitro, hidroxilo, azida, halógeno, o ácido carboxílico. Se pueden mencionar como ejemplos de grupo arilo, y no limitativamente, los grupos; fenilo, naftilo, indenilo o antranilo. Preferiblemente el grupo arilo es un fenilo.

35 El término "cicloalquilo" se refiere en la presente invención a una cadena alifática monocíclica o policíclica de 3 a 12 miembros, que está saturada o parcialmente

saturada, y que sólo consiste en átomos de carbono e hidrógeno, tal como ciclopropilo, ciclohexilo o norbornilo.

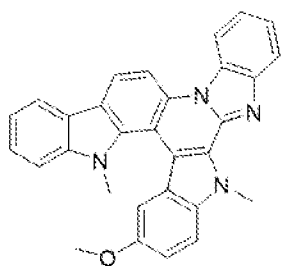
El término "heterociclo" se refiere en la presente invención a una cadena monocíclica o policíclica de 3 a 12 miembros, que está saturada, parcialmente saturada o insaturada, y que consiste en átomos de carbono y de al menos un heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno, azufre o selenio. Preferiblemente el heteroátomo es nitrógeno y el ciclo es un anillo de 5 o 6 eslabones. Se pueden mencionar como ejemplos de heterociclo, pero no limitativamente: pirrol, pirrolidina, piperidina e indol.

En otra realización preferida de los compuestos de la invención, R^2 , y R^5 son grupos alquilo (C_1-C_8). Más preferiblemente R^2 es hidrógeno y/o alquilo y R^5 son grupos alquilo.

En otra realización preferida de los compuestos de la invención, R^2 , R^5 son grupos alquilo (C_1-C_8) o arilo (C_6-C_{18}). Más preferiblemente R^2 es alquilo. Más preferiblemente R^2 es metilo.

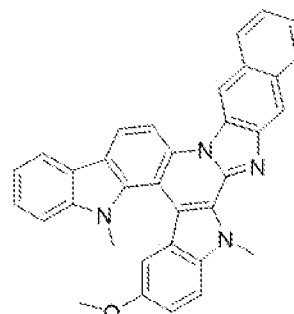
En otra realización preferida de los compuestos de la invención, R^2 es hidrógeno.

En una realización más preferida, los compuestos de la invención se seleccionan de la entre los compuestos 1, 2, 3, 9, de fórmula general (I), y los compuestos 5, 6, 8, 11, de fórmula general (II). En otra realización preferida de la invención, el compuesto derivado de imidazoles fusionados con azahelicenos carbazólicos se selecciona entre los compuestos 4, 7 y 10.



2-Metoxi-5,18-dimetil-5,18-dihidrobenzo[4',5']imidazo[1',2':1,6]indolo[3',2':4,5]pirido[3,2-a]carbazol

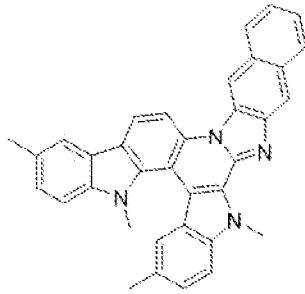
1



7-Metoxi-5,10-dimetil-5,10-dihidroindolo[3',2':4,5]nafo[2'',3'':4',5']imidazo[1',2':1,6]pirido[3,2-a]carbazol

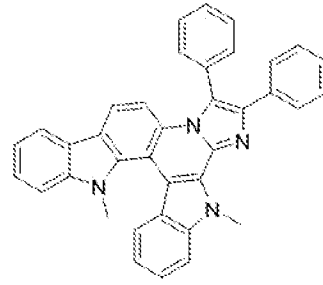
2

5



2,5,7,10-Tetrametil-5,10-dihidroindolo[3',2':4,5]nafto[2'',3'':4',5']imidazo[1',2':1,6]pirido[3,2-a]carbazol

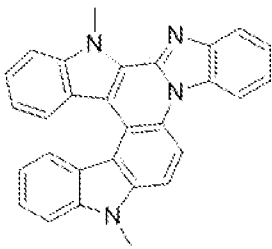
3



5,16-Dimetil-7,8-difenil-5,16-dihidroimidazo[1',2':1,6]indolo[3',2':4,5]pirido[3,2-a]carbazol

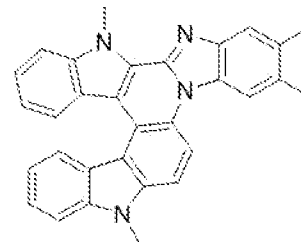
4

15



9,18-Dimetil-9,18-dihidrobenczo[4',5']imidazo[1',2':1,6]indolo[3',2':4,5]pirido[2,3-c]carbazol

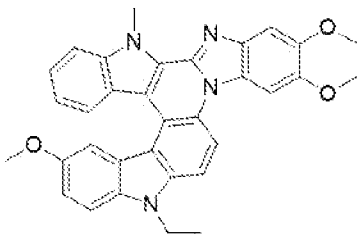
5



3,4,9,18-Tetrametil-9,18-dihidrobenczo[4',5']imidazo[1',2':1,6]indolo[3',2':4,5]pirido[2,3-c]carbazol

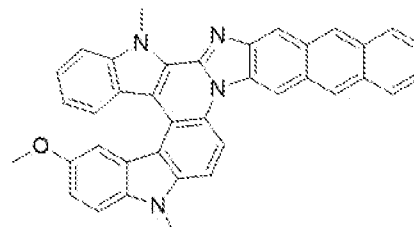
6

25



9-Etil-3,4,12-trimetoxi-18-metil-9,18-dihidrobenczo[4',5']imidazo[1',2':1,6]indolo[3',2':4,5]pirido[2,3-c]carbazol

7

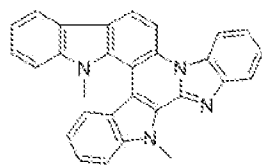


1-Etil-4-metoxi-10-metil-1,10-dihidroantra[2'',3'':4',5']imidazo[1',2':1,6]indolo[3',2':4,5]pirido[2,3-c]carbazol

8

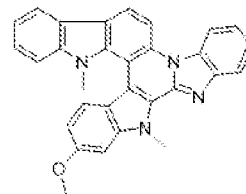
35

5



5,18-Dimetil-5,18-dihidrobenzo[4',5']imidazo[1',2':1,6]indolo[3',2':4,5]pirido[3,2-a]carbazol

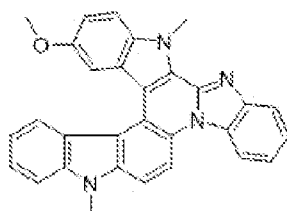
9



3-Metoxi-5,18-dimetil-5,18-dihidrobenzo[4',5']imidazo[1',2':1,6]indolo[3',2':4,5]pirido[3,2-a]carbazol

10

10



15-Metoxi-9,18-dimetil-5,18-dihidrobenzo[4',5']imidazo[1',2':1,6]indolo[3',2':4,5]pirido[2,3-c]carbazol

11

15

20 Los compuestos de la presente invención representados por las fórmulas (I) y (II) pueden incluir isómeros, dependiendo de la presencia de enlaces múltiples (por ejemplo Z, E), incluyendo isómeros ópticos o enantiómeros, dependiendo de la presencia de centros quirales. Los isómeros, enantiómeros o diastereómeros individuales o las mezclas de los mismos caen dentro del alcance de la presente invención, es decir, el

25 término isómero también se refiere a cualquier mezcla de isómeros, como diastereómeros, racémicos, etc., incluso a sus isómeros ópticamente activos o las mezclas en distintas proporciones de los mismos. Los enantiómeros o diastereómeros individuales, así como sus mezclas, pueden separarse mediante técnicas convencionales.

30

Los compuestos de la presente invención de fórmula (I), (II), (I') y (II') se pueden obtener o producir mediante una síntesis química o generarse a partir de una materia natural de distinto origen.

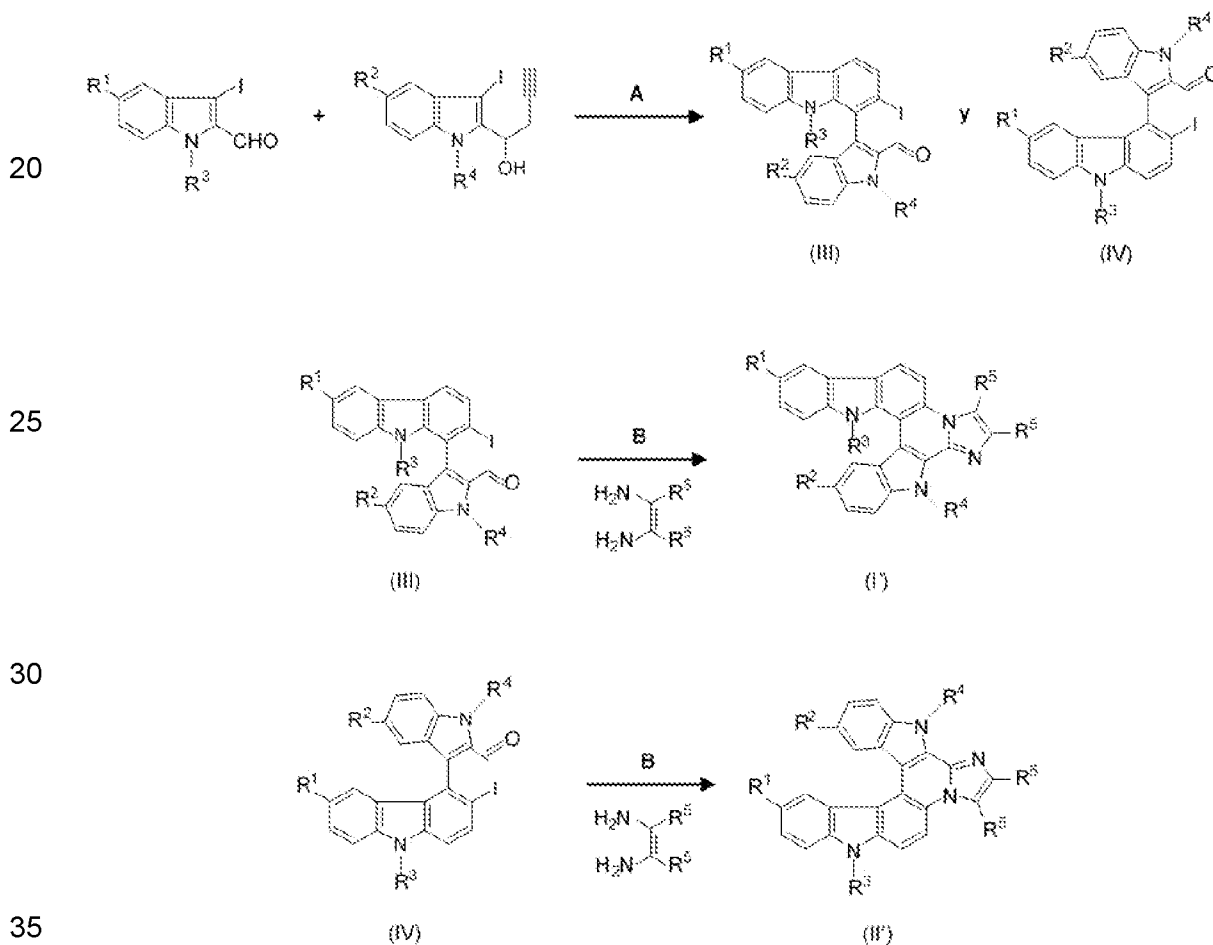
35

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de los compuestos de la invención, sus sales y/o solvato del mismo, que comprende los siguientes pasos que se resumen en el Esquema 3:

A) Preparación de los carbazoles [fórmula general (III) y (IV)] por reacción del alquino terminal indólico con 3-yodo-2-formil indoles.

5 B) Preparación de los carbazoles helicoidales (I') y (II') mediante la reacción de los yodocarbazoles de fórmula general (III) y (IV) en presencia de 1,2-diaminas y catálisis de cobre.

Anteriormente, se ha descrito la síntesis catalizada por metales de yodocarbazoles
 10 (etapa A) a partir de un butinol indólico (Alcaide, B. et al. *ACS Catal.*, **2015**, 5, 3417-3421; Martín-Mejías, I. et al. *Adv. Synth. Catal.*, **2021**, 363, 1449-1456). En las condiciones convencionales de Sonogashira, la reacción no se detiene en los alquinos no terminales y evoluciona a yodocarbazoles cromatográficamente separables. Se encontró que el tratamiento de estos triciclos fusionados y funcionalizados con un resto
 15 formil indol catalizado por cobre en presencia de 1,2-diaminas da lugar a la formación de carbazoles helicoidales que presentan un anillo de imidazol (etapa B).



Esquema 3

Un tercer aspecto de la invención se refiere a los compuestos de fórmula general (I) y (II) para su uso en la elaboración de tintes, en particular de emisores luminiscentes en azul profundo para su aplicación en la detección biológica, en láseres orgánicos y sondas fluorescentes.

El término "emisor luminiscente" tal y como se utiliza en la presente descripción se refiere a un compuesto que transforma la energía en una señal luminiscente.

Otro aspecto de la invención hace referencia a un tinte emisor luminiscente en azul profundo que comprende uno o varios compuestos de fórmula general (I) o uno o varios compuestos de fórmula general (II). En una realización preferida el tinte comprende uno o varios compuestos de fórmulas 1 a 11 así como enantiómeros o diastereómeros individuales de los compuestos de fórmulas 1 a 11 o mezclas de los mismos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña como parte de dicha descripción, un juego de figuras en donde, con carácter ilustrativo y no limitativo, se representado lo siguiente:

Figura 1. Espectros de absorción y emisión de los compuestos 5, 9, 10 y 11.

Figura 2. Propiedades fotofísicas del compuesto 9 en diferentes medios: diclorometano (DCM), metanol (MeOH) y heptano (Hept).

Figura 3. Propiedades fotofísicas del compuesto 5 en diferentes medios: diclorometano (DCM), metanol (MeOH) y heptano (Hept).

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCIÓN

A continuación, se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que no son, sin embargo, limitativos del alcance de la invención.

Ejemplo 1

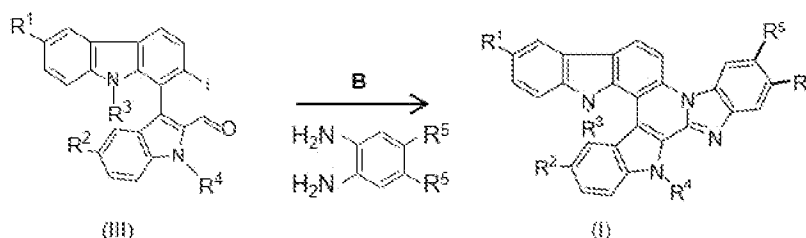
Este ejemplo se refiere al método de preparación de los helicenos helicoidales de fórmula general (I) y (II) a partir de los carbazoles (III) y (IV), respectivamente.

5

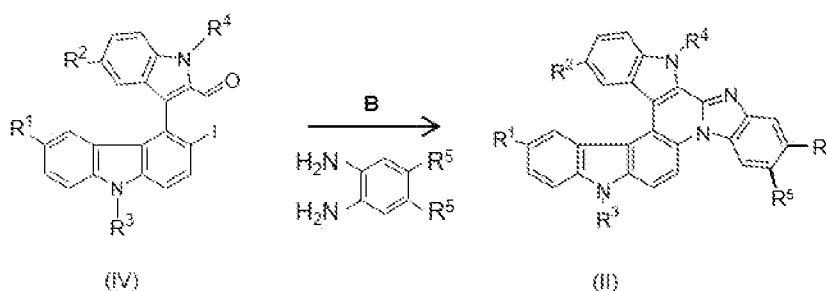
Sobre una disolución de carbazol (20 mg, 0.043 mmol) en AcOH/DMF (1:1) (0,52 mL), se añade la orto-amino anilina (4,8 mg, 0,043 mmol) y un catalizador metálico (0,0043 mmol). A continuación, se calienta la mezcla de reacción a 100°C en el microondas durante 3 horas (CCF). El residuo resultante se extrae con AcOEt (3 x 10 mL) y la fase orgánica se lava con H₂O (3 x 10 mL), se seca sobre MgSO₄. El crudo se purifica por cromatografía en columna con gel de sílice.

10

15



20



25

Ejemplo 2

Este ejemplo se refiere al método de preparación de 5,18-Dimetil-5,18-dihidrobenzo[4',5']imidazo[1',2':1,6]indolo[3',2':4,5]pirido[3,2-a]carbazol (compuesto 9).

30

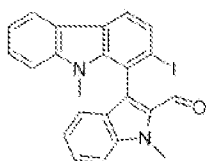
A partir de 3-(2-yodo-9-metil-9*H*-carbazol-1-il)-1-metil-1*H*-indol-2-carbaldehído (40 mg, 0.086 mol), se obtienen 24 mg (0,056 mmol, 65%) del producto final tras purificación mediante una columna de cromatografía de gel de sílice, empleando como eluyente una mezcla de *n*-hexano/AcOEt (3:1).

35

El compuesto obtenido es un sólido amarillo blanquecino. En disolución y en contacto con la radiación UV, se observa emisión de fluorescencia de un color azulado. Puesto que se trata de un sólido, se midió el punto de fusión. Antes de fundir, se observó que

la molécula se descomponía. El intervalo de temperatura fue de 225°C – 227°C.

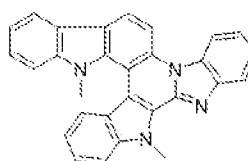
Material de partida:



3-(2-Iodo-9-metil-9H-carbazol-1-il)-1-metil-1H-indol-2-carbaldehido

Fórmula Química: $C_{23}H_{17}IN_3O$
Masa Exacta: 464,0386
Peso molecular: 464,3065

Producto final:



5,18-Dimetil-5,18-

dihidrobenzo[4',5']imidazo[1',2':1,6]indolo[3',2':4,5]pirido[2,3-c]carbazol

Fórmula Química: $C_{29}H_{20}N_4$
Masa Exacta: 424,1688
Peso molecular: 424,5070

9

5

10

15

20

1H RMN (700 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.59 (2H, dd, J = 8.40, 3.30 Hz, H_{Ar}), 8.55 (1H, d, J = 8.12 Hz, H_{Ar}), 8.26 (1H, d, J = 8.33 Hz, H_{Ar}), 8.22 (1H, d, J = 7.58 Hz, H_{Ar}), 8.14 (1H, d, J = 7.50 Hz, H_{Ar}), 7.68 (1H, d, J = 8.01 Hz, H_{Ar}), 7.65 (1H, d, J = 8.14 Hz, H_{Ar}), 7.61 (2H, dt, J = 10.24, 7.50 Hz, H_{Ar}), 7.55 (2H, q, J = 6.83 Hz, H_{Ar}), 7.40 (2H, dt, J = 60.35, 7.49 Hz, H_{Ar}), 4.76 (3H, s, N-CH₃), 3.79 (3H, s, N-CH₃); ^{13}C RMN (175 MHz, $CDCl_3$): δ = 146.3 (C_{Ar}), 144.8 (C_{Ar}), 142.2 (C_{Ar}), 140.8 (C_{Ar}), 140.5 (C_{Ar}), 132.3 (C_{Ar}), 131.4 (C_{Ar}), 126.0 (CH_{Ar}), 125.2 (C_{Ar}), 125.1 (CH_{Ar}), 125.0 (C_{Ar}), 124.3 (CH_{Ar}), 124.27 (C_{Ar}), 124.2 (C_{Ar}), 123.7 (CH_{Ar}), 122.7 (CH_{Ar}), 122.6 (C_{Ar}), 121.1 (CH_{Ar}), 120.3 (CH_{Ar}), 120.2 ($CH_{Ar} \times 2$), 117.8 (CH_{Ar}), 113.9 (CH_{Ar}), 111.7 (CH_{Ar}), 110.1 (CH_{Ar}), 109.3 (CH_{Ar}), 108.5 (C_{Ar}), 37.2 (CH₃), 29.7 (CH₃); HRMS (ES): calcd for $C_{29}H_{20}N_4$ [$M+H$]⁺: 425.1733; found: 425.1761.

Ejemplo 3

25

Este ejemplo se refiere al método de preparación de 9,18-Dimetil-9,18-dihidrobenzo[4',5']imidazo[1',2':1,6]indolo[3',2':4,5]pirido[2,3-c]carbazol (compuesto 5).

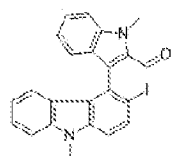
30

A partir del 3-(3-yodo-9-metil-9H-carbazol-4-il)-1-metil-1H-indol-2-carbaldehido (16 mg, 0,034 mmol), se obtienen 12 mg (0,028 mmol, 80%) del producto final, tras purificación mediante una columna de cromatografía de gel de sílice, empleando como eluyente una mezcla de *n*-hexano/AcOEt (3:1). El compuesto obtenido es un sólido amarillo blanquecino. En este isómero también se observa fluorescencia en disolución al entrar en contacto con la radiación UV. El color observado tiene un tono más violeta que el compuesto anterior.

35

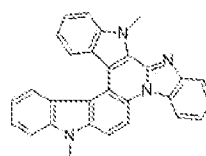
Puesto que se trata de un sólido, se mide el punto de fusión. Antes de fundir, se observa que la molécula se descompone. El intervalo de temperatura fue de 229°C – 231°C.

Materia de partida:



3-(3-iodo-9-metil-9H-carbazol-4-il)-1-metil-1H-indol-2-carbaldehído
 Fórmula Química: C₂₃H₁₇IN₂O
 Masa Exacta: 464,0386
 Peso Molecular: 464,3065

Producto final:



5,18-Dimetil-9,18-dihidrobenzo[4',5']imidazo[1',2':1,6]indolo[3',2':4,5]pirido[3,2-a]carbazol
 Fórmula Química: C₂₉H₂₀N₄
 Masa Exacta: 424,1686
 Peso molecular: 424,5070

5

10

¹H RMN (700 MHz, CDCl₃): δ = 8.84 (1H, d, J = 8.99 Hz, H_{Ar}), 8.56 (1H, dd, J = 7.57, 1.45 Hz, H_{Ar}), 8.11 (1H, m, H_{Ar}), 7.98 (1H, m, H_{Ar}), 7.85 (1H, d, J = 8.25 Hz, H_{Ar}), 7.69 (2H, m, H_{Ar}), 7.54 (5H, m, H_{Ar}), 7.18 (2H, m, H_{Ar}), 4.80 (3H, s, N-CH₃), 4.07 (3H, s, N-CH₃); ¹³C RMN (175 MHz, CDCl₃): δ = 144.8 (C_{Ar}), 142.0 (C_{Ar}), 141.3 (C_{Ar}), 140.8 (C_{Ar}), 138.9 (C_{Ar}), 131.4 (C_{Ar}), 127.6 (C_{Ar}), 127.1 (C_{Ar}), 126.2 (CH_{Ar}), 125.9 (CH_{Ar}), 125.4 (CH_{Ar}), 124.7 (CH_{Ar}), 123.9 (CH_{Ar}), 123.5 (C_{Ar}), 123.4 (C_{Ar}), 122.3 (CH_{Ar}), 120.3 (CH_{Ar}), 119.2 (CH_{Ar}), 117.7 (CH_{Ar}), 117.1 (C_{Ar}), 115.7 (C_{Ar}), 113.9 (C_{Ar}), 113.8 (CH_{Ar} x 2), 109.7 (CH_{Ar}), 108.3 (CH_{Ar}), 106.5 (CH_{Ar}), 32.3 (CH₃), 29.5 (CH₃). HRMS (ES): calcd for C₂₉H₂₀N₄ [M+H]⁺: 425.1761; found: 425.1753.

15

20

Ejemplo 4

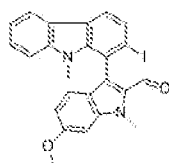
Este ejemplo se refiere al método de preparación de 3-Metoxi-5,18-dimetil-5,18-dihidrobenzo[4',5']imidazo[1',2':1,6]indolo[3',2':4,5]pirido[3,2-a]carbazol (compuesto 10).

25

A partir del 3-(2-yodo-9-metil-9H-carbazol-1-il)-6-metoxi-1-metil-1H-indol-2-carbaldehído (23 mg, 0,046 mmol), se obtienen 11 mg (0,024 mmol, 52%) del producto, tras purificación mediante una columna de cromatografía de gel de sílice empleando como eluyente una mezcla de *n*-hexano/AcOEt (2:1). El compuesto obtenido es un sólido amarillo blanquecino, que descompone antes de fundir.

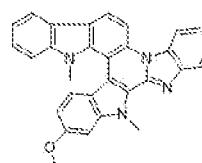
30

Materia de partida:



3-(2-iodo-9-metil-9H-carbazol-1-il)-6-metoxi-1-metil-1H-indol-2-carbaldehído
 Fórmula Química: C₂₄H₁₆IN₂O₂
 Masa Exacta: 494,0491
 Peso Molecular: 494,3325

Producto final:



3-Metoxi-5,18-dimetil-5,18-dihidrobenzo[4',5']imidazo[1',2':1,6]indolo[3',2':4,5]pirido[3,2-a]carbazol
 Fórmula Química: C₂₉H₂₂N₄O
 Masa Exacta: 454,1794
 Peso Molecular: 454,5330

35

10

¹H RMN (700 MHz, CDCl₃): δ = 8.59 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H_{Ar}), 8.57 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H_{Ar}), 8.23 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H_{Ar}), 8.21 (1H, d, *J* = 7.4 Hz, H_{Ar}), 8.10 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, H_{Ar}), 8.07 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H_{Ar}), 7.63 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, H_{Ar}), 7.58 (2H, m, H_{Ar}), 7.42 (1H, t, *J* = 7.3 Hz, H_{Ar}), 7.19 (2H, dd, *J* = 8.8, 2.5 Hz, H_{Ar}), 4.72 (3H, s, OCH₃), 3.92 (3H, s, NCH₃), 3.77 (3H, s, NCH₃); ¹³C RMN (175 MHz, CDCl₃): δ = 154.2 (C_{Ar}), 146.8 (C_{Ar}), 144.8 (C_{Ar}), 142.3 (C_{Ar}), 140.9 (C_{Ar}), 135.8 (C_{Ar}), 132.2 (C_{Ar}), 131.5 (C_{Ar}), 126.4 (C_{Ar}), 126.0 (CH_{Ar}), 125.4 (C_{Ar}), 124.4 (C_{Ar}), 124.1 (CH_{Ar}), 122.8 (C_{Ar}), 122.6 (CH_{Ar}), 121.2 (CH_{Ar}), 120.2 (CH_{Ar} x 2), 117.5 (CH_{Ar}), 115.6 (CH_{Ar}), 113.9 (CH_{Ar}), 112.2 (C_{Ar}), 111.6 (CH_{Ar}), 110.8 (CH_{Ar}), 109.5 (CH_{Ar}), 108.8 (C_{Ar}), 105.1 (CH_{Ar}), 55.8 (CH₃), 37.3 (CH₃), 32.3 (CH₃). HRMS (ES): calcd for C₃₀H₂₂N₄O [*M*+H]⁺: 455.1866; found: 455.1864.

Ejemplo 5

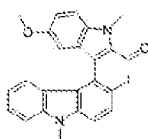
Este ejemplo se refiere al método de preparación de 15-Metoxi-9,18-dimetil-9,18-dihidrobenzo[4',5']imidazo[1',2':1,6]indolo[3',2':4,5]pirido[2,3-*c*]carbazol (compuesto 11).

A partir del 3-(3-yodo-9-metil-9*H*-carbazol-4-il)-5-metoxi-1-metil-1*H*-indole-2-carbaldehído (9 mg, 0,018 mmol), purificando mediante una columna de cromatografía de gel de sílice empleando como eluyente una mezcla de *n*-hexano/AcOEt (2:1), se obtienen 3 mg (0,007 mmol, 39%) del producto final.

El compuesto obtenido es un sólido amarillo blanquecino, que descompone antes de fundir.

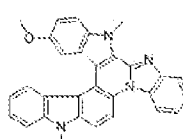
25

Material de partida:



3-(3-iodo-9-metil-9*H*-carbazol-4-il)-5-metoxi-1-metil-1*H*-indole-2-carbaldehído
 Fórmula Química: C₂₄H₁₉N₃O₂
 Masa Exacta: 464,0493
 Peso molecular: 484,3325

Producto final:



15-Metoxi-9,18-dimetil-9,18-dihidrobenzo[4',5']imidazo[1',2':1,6]indolo[3',2':4,5]pirido[2,3-*c*]carbazol
 Fórmula Química: C₃₀H₂₂N₄O
 Masa Exacta: 454,1794
 Peso molecular: 464,5339

30

11

¹H RMN (700 MHz, CDCl₃): δ = 8.83 (1H, d, *J* = 8.6 Hz, H_{Ar}), 8.55 (1H, d, *J* = 8.3 Hz, H_{Ar}), 8.13 (1H, d, *J* = 7.9 Hz, H_{Ar}), 7.97 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H_{Ar}), 7.68 (1H, d, *J* = 8.7 Hz, H_{Ar}), 7.58-7.50 (5H, m, H_{Ar}), 7.24-7.18 (3H, m, H_{Ar}), 4.76 (3H, s, OCH₃), 4,07 (3H, s, CH₃), 3,54 (3H, s, CH₃); ¹³C RMN (175 MHz, CDCl₃): δ = 153.3 (C_{Ar}), 144.3 (C_{Ar}), 141.7 (C_{Ar}), 141.6 (C_{Ar}), 141.3 (C_{Ar}), 138.9 (C_{Ar}), 135.9 (C_{Ar}), 131.3 (C_{Ar}), 127.5 (C_{Ar}),

35

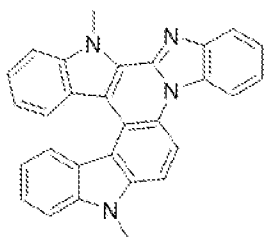
126.8 (C_{Ar}), 126.6 (CH_{Ar}), 125.4 (CH_{Ar}), 123.9 (CH_{Ar}), 123.5 (C_{Ar}), 123.3 (C_{Ar}), 122.4 (CH_{Ar}), 120.1 (CH_{Ar}), 117.6 (CH_{Ar}), 116.7 (C_{Ar}), 115.9 (CH_{Ar}), 115.8 (C_{Ar}), 113.8 (CH_{Ar}), 113.7 (CH_{Ar}), 110.6 (CH_{Ar}), 108.2 (CH_{Ar}), 107.3 (CH_{Ar}), 106.2 (CH_{Ar}), 55.3 (CH₃), 32.5 (CH₃), 29.5 (CH₃); HRMS (ES): calcd for C₃₀H₂₂N₄O [M+H]⁺: 455.1866; found: 455.1869.

5

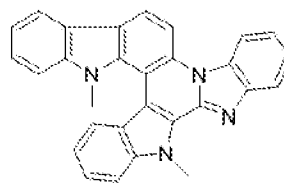
Ejemplo 6

En este ejemplo se muestran las propiedades fotofísicas de los compuestos 5, 9, 10 y 11, obtenidos según la presente invención.

10

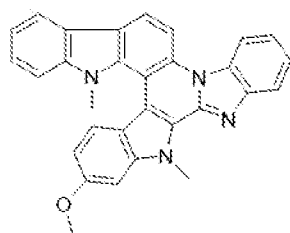


5

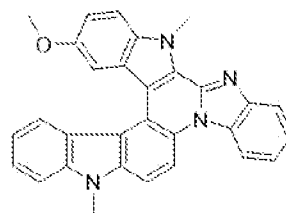


9

15



10



11

20

En la Tabla 1 se muestran las propiedades fotofísicas determinadas para los compuestos 5, 9, 10 y 11 en diferentes disolventes. En un principio, el medio elegido es diclorometano por ser este disolvente donde mejor se disuelven los compuestos.

25

Tabla 1

Compuesto	Disolvente	$\lambda_{\max}(\text{abs})(\text{nm})$ [ϵ ($\times 10^3 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)]	$\lambda_{\max}(\text{em})(\text{nm})$ [Intensidad]	$\phi_f^{[b]}$
9	DCM	394 (4.7), 374 (4.7), 309 (12.8)	415 (0.98), 435 (1)	0.58
5		420 (4.6), 398 (3.3), 372 (3.9), 355 (3.0), 333 (4.0), 294 (9.5)	430 (1), 456 (0.74), 486 (Shoulder)	0.38
10		396 (5.1), 372 (7.9), 347 (9.6), 318 (19.9)	426	0.44
11		414 (5.7), 391 (4.4), 370 (6.2), 350 (4.5), 329 (7.1), 288 (1.1)	434 (1), 460 (0.75), 490 (Shoulder)	0.36
9	MeOH	391 (4.9), 371 (4.9), 304 (14.1)	430	0.50
9	Hept	390 (6.0), 370 (5.9), 307 (15.6)	402 (0.98), 425 (1), 451 (Shoulder)	0.45
10	MeOH	395 (4.7), 372 (7.7), 345 (9.2), 312 (19.4)	430	0.36
10	Hept	391 (5.3), 369 (8.4), 344 (9.8), 314 (2.2)	409 (1), 432 (0.95), 460 (Shoulder)	0.37

El rendimiento cuántico de fluorescencia (ϕ_{fl}) se calcula a una longitud de onda de excitación de 368 nm utilizando como referencia 9-10-difenilntraceno como estándar
5 (ϕ_{fl} (ciclohexano) = 0,9).

Los dos carbazoles helicoidales que presentan un anillo imidazol con todos sus sustituyentes hidrógeno (compuestos 5 y 9) presentan un perfil de absorción muy similar, pero con un ligero desplazamiento batocrómico (ca. 26 nm) del compuesto 5 con
10 respecto al compuesto 9 y presentando una absorptividad muy similar en ambos casos (Figura 1). La presencia del grupo activante metoxilo (compuestos 10 y 11) hace que la absorptividad aumente con respecto a la absorptividad de sus pares y, solo en el caso del compuesto 11, que se observe un ligero desplazamiento hipsocrómico (ca. 6 nm) de sus picos de absorción.

15

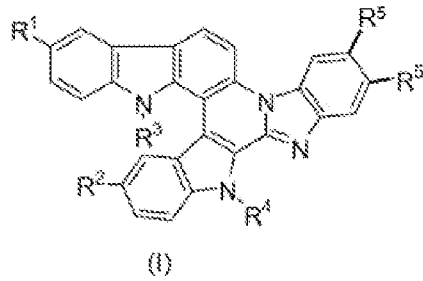
Con respecto a sus propiedades emisivas, los espectros de emisión de los compuestos 9 y 10 presentan dos bandas no diferenciadas con un máximo localizado en 415 y 426 nm, respectivamente, y rendimientos cuánticos de fluorescencia (ϕ_{fl}) elevados (0,58 y 0,44, respectivamente). Mientras, los compuestos 5 y 11 presentan un perfil de emisión
20 más definido, con dos bandas y un hombro (ca. 430, 456 y 486 para el compuesto 5) y con rendimientos cuánticos muy similares (0,38 y 0,36, respectivamente), como se observa en la Figura 1.

Al realizar los ensayos con otros disolventes, como metanol (disolvente polar prótico) y
25 heptano (disolvente apolar) se concluye, tal y como se aprecia en las Figuras 2 y 3, que la naturaleza del disolvente no afecta en gran medida a las propiedades fotofísicas de los compuestos.

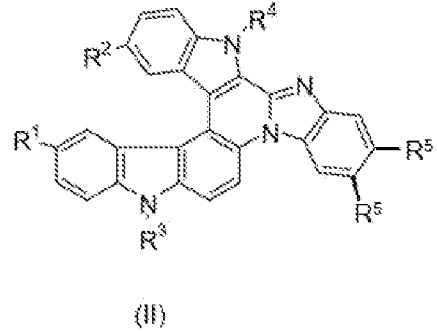
REIVINDICACIONES

1. Compuestos derivados de imidazoles fusionados con azahelicenos carbazólicos de fórmula general (I) y (II)

5



10



(II)

donde:

15

R¹ y R² son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de la lista que comprende hidrógeno (H), un grupo alquilo (C₁-C₈) un grupo arilo (C₆-C₁₈) o alcoxilo (OR_a) en el que R_a es un alquilo (C₁-C₈),

20

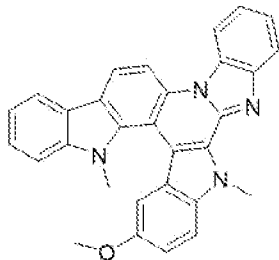
R³ y R⁴ son iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de la lista que comprende hidrógeno (H), un grupo alquilo (C₁-C₈) o un grupo arilo (C₆-C₁₈),

25

R⁵ se selecciona de la lista que comprende hidrógeno (H) o un grupo alquilo (C₁-C₈). Ambos sustituyentes R⁵ juntos pueden formar un anillo fenilo o naftilo fusionados al sistema de anillos al que están unidos.

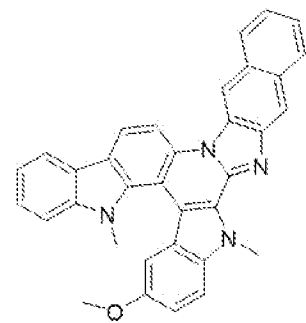
2. Compuestos, según reivindicación 1, de fórmula general (I) donde el compuesto se selecciona de entre los compuestos de fórmula 1, 2, 3 y 9.

30



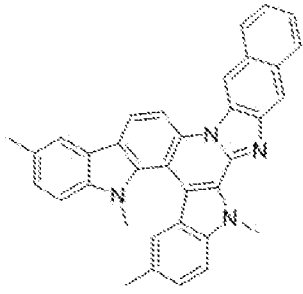
1

35

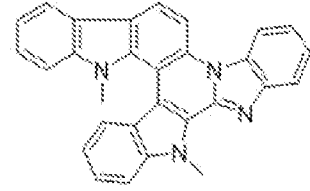


2

5



3

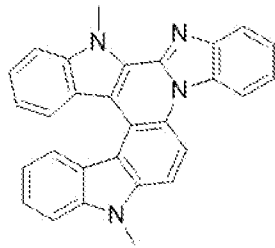


9

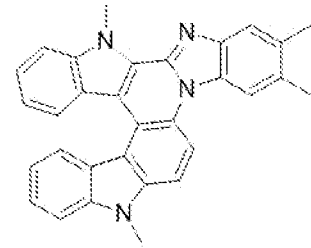
10

3. Compuestos, según reivindicación 1, de fórmula general (II) donde el compuesto se selecciona de entre los compuestos de fórmula 5, 6, 8 y 11.

15



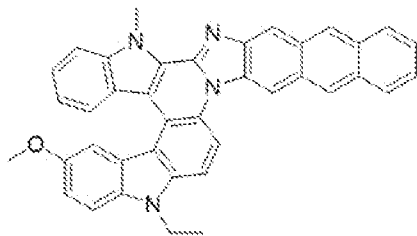
5



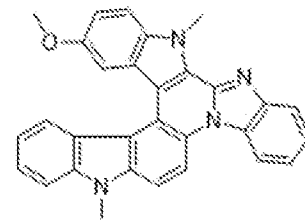
6

20

25



8



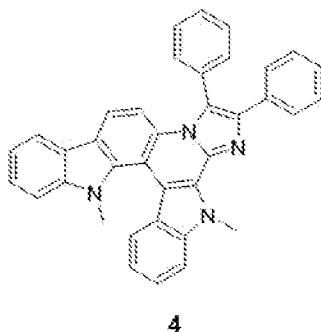
11

30

35

4. Compuesto derivado de imidazoles fusionados con azahelicenos carbazólicos de fórmula 4.

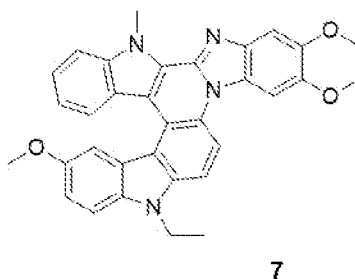
5



10

5. Compuesto derivado de imidazoles fusionados con azahelicenos carbazólicos de fórmula 7.

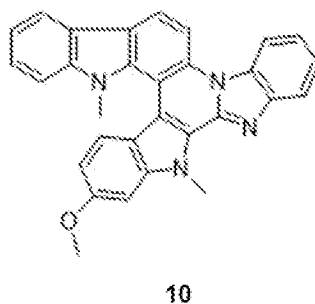
15



20

6. Compuesto derivado de imidazoles fusionados con azahelicenos carbazólicos de fórmula 10.

25



30

7. Procedimiento de síntesis de compuestos derivados de imidazoles fusionados a azahelicenos carbazólicos a partir de 3-yodo-2-formil índoles caracterizado porque comprende los siguientes pasos:

35

A) Preparación de los carbazoles por reacción del alquino terminal indólico con 3-yodo-2-formil índoles.

B) Preparación de los carbazoles helicoidales mediante la reacción de

yodocarbazoles en presencia de 1,2-diaminas y catálisis de cobre.

- 5 8. Procedimiento de síntesis de los compuestos de fórmula general (I) y (II), según reivindicación 7, donde la diamina es orto-amino anilina.
9. Tinte emisor luminiscente en azul profundo que comprende uno o varios compuestos reivindicados de fórmula general (I).
- 10 10. Tinte emisor luminiscente en azul profundo que comprende uno o varios compuestos reivindicados de fórmula general (II).
11. Tinte emisor luminiscente en azul profundo que comprende uno o varios compuestos reivindicados de fórmula 1 a 11.
- 15 12. Tinte emisor luminiscente en azul profundo que comprende isómeros ópticos o enantiómeros o diastereómeros individuales de los compuestos reivindicados o mezclas de los mismos.

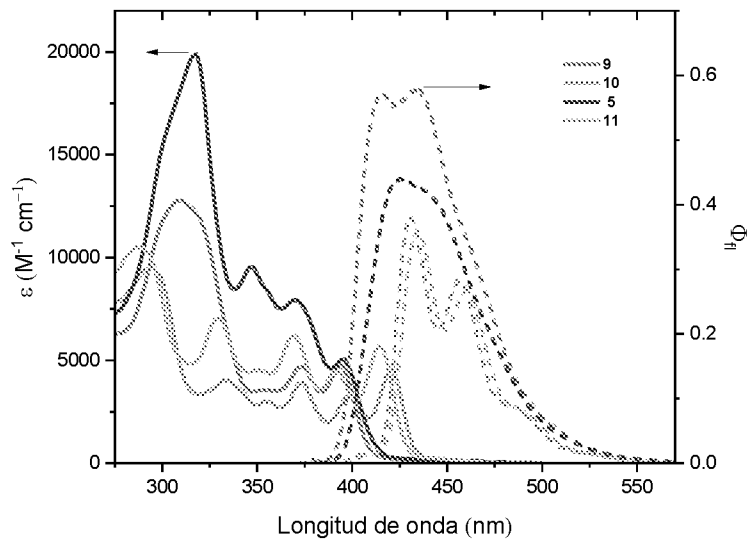


Figura 1

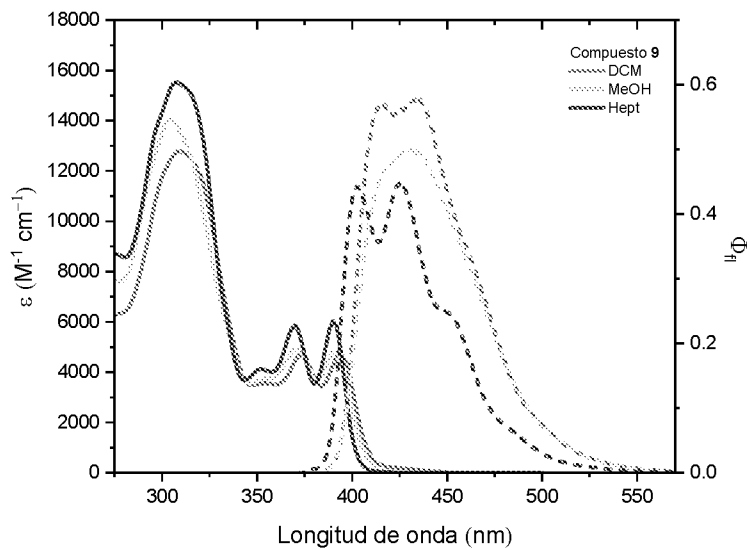


Figura 2

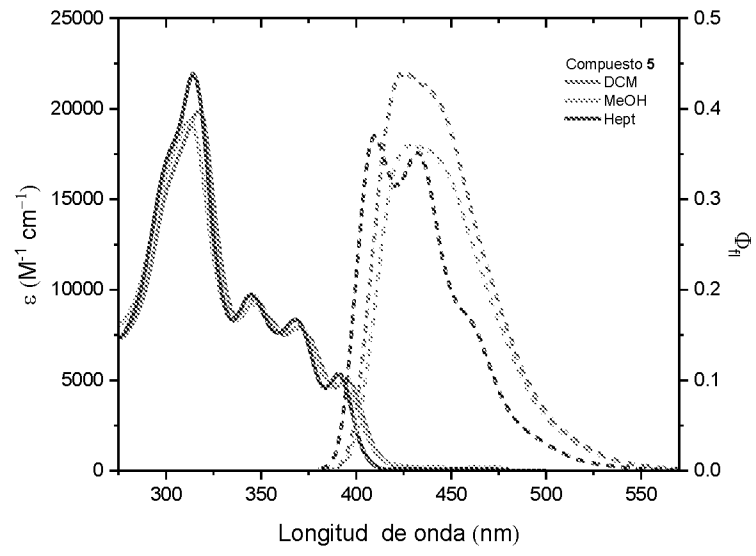


Figura 3