

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 109**

21 Número de solicitud: 201500934

51 Int. Cl.:

C07D 471/22 (2006.01)

G01N 21/64 (2006.01)

G01N 21/75 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

23.12.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

23.06.2017

Fecha de concesión:

27.09.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

04.10.2017

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD MIGUEL HERNÁNDEZ DE ELCHE
(57.0%)**

**Avda. de la Universidad s/n Edificio Rectorado y
Consejo Social**

03202 Elche (Alicante) ES y

UNIVERSIDAD DE BURGOS (43.0%)

72 Inventor/es:

FERNANDEZ LAZARO, Fernando;

ZINK LORRE, Nathalie;

SASTRE SANTOS, Angela;

TORROBA PEREZ, Tomás;

CALVO GREDILLA, Patricia y

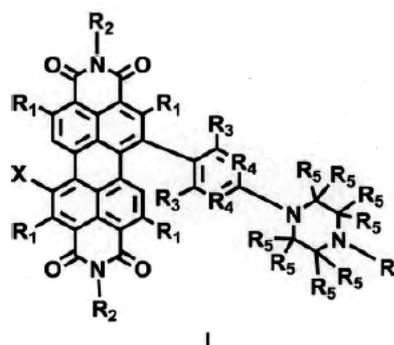
GARCIA CALVO, José

54 Título: **1 -(Piperazin-n-ilaril)- y 1, 7 -Di (Piperazin-n-ilaril) Perileno -3, 4:9, 10-Tetracarboxidiimidas, procedimiento de preparación de las mismas y su uso como detectores de explosivos oxidantes**

57 Resumen:

1-(Piperazin-N-ilaril)- y 1,7-di(piperazin-N-ilaril)perileno-3,4:9,10-tetracarboximidias, procedimiento de preparación de las mismas y su uso como detectores de explosivos oxidantes.

La presente invención se refiere a derivados de perileno-3,4:9,10-tetracarboximida de fórmula I, donde el significado para X, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ es el indicado en la descripción, un procedimiento de preparación de dichos derivados y su empleo como detectores de agentes oxidantes, incluidos explosivos oxidantes.



I

ES 2 619 109 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP 11/1986.

DESCRIPCIÓN

1-(PIPERAZIN-N-ILARIL)- Y 1,7-DI(PIPERAZIN-N-ILARIL)PERILENO-3,4:9,10-TETRACARBOXIDIIMIDAS, PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE LAS MISMAS Y SU USO COMO DETECTORES DE EXPLOSIVOS OXIDANTES

5

Sector de la Técnica

La presente invención se refiere a unos derivados de perilenodiimida de fórmula I, caracterizados por estar sustituidos en la posición 1 o en las posiciones 1 y 7, a un procedimiento de preparación de los mismos y a su utilización como sensores de agentes oxidantes, incluidos explosivos oxidantes.

15

Estado de la técnica

El triperóxido de triacetona (triacetone triperoxide, TATP) es un poderoso explosivo sin utilidad militar debido a su sensibilidad al impacto mecánico, siendo, sin embargo, muy utilizado por terroristas debido a su fácil preparación y a su difícil rastreo por los perros detectores de explosivos, que se encuentran entrenados para la identificación de explosivos nitrogenados. La posibilidad de ser preparado en el mismo lugar de utilización es el origen de las restricciones en el transporte de líquidos dentro del equipaje de mano en los aeropuertos. Todo ello da idea del enorme impacto que ejerce diariamente el TATP en la vida de millones de personas.

Las trazas de TATP pueden ser detectadas usando espectroscopia infrarroja, espectrometría de masas o espectrometría de movilidad iónica, pero las señales características del TATP sólo son claramente visibles utilizando grandes equipos de espectrometría de masas. El empleo de cadenas de nanosensores modificados químicamente basados en dispositivos nanoeléctricos ha supuesto un avance en la detección discriminada de especies explosivas, aunque se trata de una metodología compleja. En cuanto a metodologías más simples, existen métodos ópticos portátiles basados en cadenas de sensores colorimétricos que detectan el peróxido de hidrógeno procedente de la descomposición del TATP. También se han desarrollado sistemas químicos para la detección indirecta de TATP, que

emplean el peróxido de hidrógeno para oxidar alguna especie química dando origen bien a la aparición de una especie fluorescente o bien a la supresión (quenching) de la fluorescencia de la molécula inicial. Resulta evidente que la búsqueda de una sonda fluorogénica portátil específica para la detección fácil y directa de TATP, y no la detección indirecta de sus productos de descomposición, sin el empleo de grandes y costosos equipos es un problema sin resolver.

Estas y otras propiedades y características del TATP y sus métodos de detección se encuentran recogidas en monografías y artículos científicos, tales como (a) <http://thefutureofthings.com/3035-tatp-countering-the-mother-of-satan/>, accessed in August, 14, 2015. (b) Faina Dubnikova, Ronnie Kosloff, Joseph Almog, Yehuda Zeiri, Roland Boese, Harel Itzhaky, Aaron Alt, and Ehud Keinan, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 1146-1159. (c) EU Aviation Security Regulations and Screening of Liquids, Aerosols and Gels (LAGS), Rapiscan Systems, OSI Systems, Inc., www.rapiscansystems.com, accessed in August, 14, 2015. (d) Magnus Ranstorp and Magnus Normark, Eds.: *Understanding Terrorism Innovation and Learning: Al-Qaeda and Beyond*, 2015 – Routledge, Taylor & Francis Group LLC, 7625 Empire Drive, Florence, Kentucky 41042-2919, USA, Chapter 1, pp. 1-15 and references therein. (e) Leonardo C. Pacheco-Londoño, John R. Castro-Suarez, and Samuel P. Hernández-Rivera, *Detection of Nitroaromatic and Peroxide Explosives in Air Using Infrared Spectroscopy: QCL and FTIR*, *Advances in Optical Technologies*, Volume 2013, Article ID 532670, 8 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/532670>. (f) Marko Makinen, Marjaana Nousiainen, and Mika Sillanpaa, ion spectrometric detection technologies for ultra-traces of explosives: a review, *Mass Spectrometry Reviews*, 2011, 30, 940– 973. (g) Amir Lichtenstein, Ehud Havivi, Ronen Shacham, Ehud Hahamy, Ronit Leibovich, Alexander Pevzner, Vadim Krivitsky, Guy Davivi, Igor Presman, Roey Elnathan, Yoni Engel, Eli Flaxer, Fernando Patolsky, Supersensitive fingerprinting of explosives by chemically modified nanosensors arrays, *Nature Communications* 5, Article number: 4195, doi:10.1038/ncomms5195, 09 July 2014. (h) Hengwei Lin and Kenneth S. Suslick, A Colorimetric Sensor Array for Detection of Triacetone Triperoxide Vapor, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 15519–15521. (i) Miao Xu, Ji-Min Han, Chen Wang, Xiaomei Yang, Jian Pei, and Ling Zang, *Fluorescence*

Ratiometric Sensor for Trace Vapor Detection of Hydrogen Peroxide, ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 8708–8714.

Entre las moléculas orgánicas que pueden emplearse como elementos
5 activos en la preparación de sensores fluorogénicos, las diimidias del ácido
perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico, también conocidas como perilenodiimidias
(PDI) o como perilenobisimidias (PBI), comienzan a tener un papel relevante.
Las PDI son compuestos muy estables tanto química como térmicamente, y
también frente a radiaciones electromagnéticas. Las PDI son altamente
10 fluorescentes, con rendimientos cuánticos de fluorescencia que pueden llegar
a alcanzar la unidad; sin embargo, la presencia de determinados
sustituyentes (por ejemplo sustituyentes nitrogenados) sobre el anillo suprime
(quenching) su fluorescencia, pudiendo ser ésta recuperada si en el medio
existen iones o moléculas que puedan interaccionar con los sustituyentes
15 nitrogenados, de forma que dicha PDI se convierte en un sensor fluorogénico
del citado ión o molécula.

Estas y otras propiedades y características de las PDI se encuentran
recogidas en muchas monografías y artículos científicos, tales como (a) F.
20 Würthner. *Chem. Commun.* **2004**, 1564-1579. (b) H. Langhals. *Helv. Chim.
Acta* **2005**, *88*, 1309-1343. (c) A. Herrmann, K. Müllen. *Chem. Lett.* **2006**, *35*,
978-985. (d) T. Fu, X.-H. Zhao, H.-R. Bai, Z.-L. Zhao, R. Hu, R.-M. Kong, X.-
B. Zhang, W. Tan, R.-Q. Yu. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6644-6646. (e) L.
Zhang, Y. Wang, J. Yu, G. Zhang, X. Cai, Y. Wu, L. Wang. *Tetrahedron Lett.*
25 **2013**, *54*, 4019-4022.

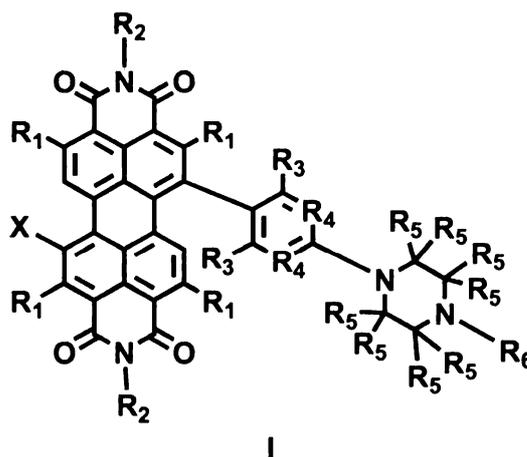
Así pues, sería deseable disponer de un método específico para la detección
fácil y directa de TATP. También sería deseable que el método fuese sencillo
y portátil para su rápida implementación en cualquier recinto.
30

Descripción detallada de la invención

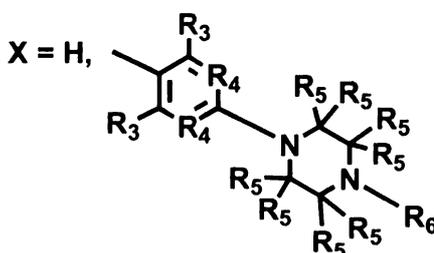
Los autores de la presente invención han encontrado que perilenodiimidias
(PDI), sustituidas en sus posiciones 1 o 1 y 7 por sustituyentes nitrogenados,
35 como las que se describen a continuación, poseen muchas de las
características deseables, como una fluorescencia suprimida que se recupera
en presencia de moléculas oxidantes (incluido el TATP) y altas estabilidades

química y óptica, lo que permite su utilización en la detección de dichas moléculas (incluido el TATP).

Así, en un primer aspecto la presente invención se refiere a un compuesto de
5 fórmula I:



donde:



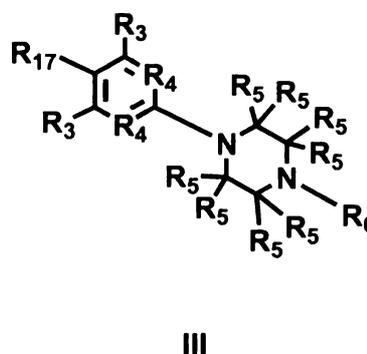
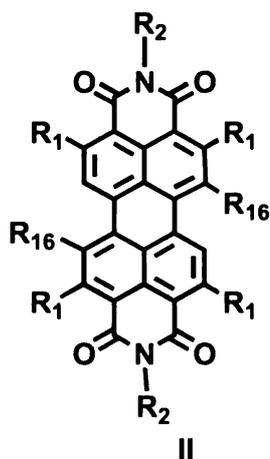
- 10 cada R_1 y R_3 independientemente representan hidrógeno, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-\text{CN}$, $-\text{COR}_7$, $-\text{CO}_2\text{R}_7$, $-\text{CONR}_7\text{R}_7$, $-\text{OR}_7$, $-\text{OCOR}_7$, $-\text{SR}_7$, $-\text{NR}_7\text{R}_7$, $-\text{NR}_7\text{COR}_7$, $-\text{SOR}_7$, $-\text{SO}_2\text{R}_7$, $-\text{SO}_2\text{NR}_7\text{R}_7$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está independientemente opcionalmente sustituido por uno o más R_8 y Cy_1 está
15 opcionalmente sustituido por uno o más R_9 ;
- cada R_2 independientemente representa C_1 - C_{40} alquilo o Cy_2 ; donde C_1 - C_{40} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_8 y donde Cy_2 está
20 opcionalmente sustituido por uno o más R_{10} ;
- cada R_4 independientemente representa nitrógeno o C- R_3 ;
- cada R_5 independientemente representa hidrógeno, C_1 - C_{20} alquilo, $-\text{CN}$, $-\text{COR}_7$, $-\text{CO}_2\text{R}_7$, $-\text{CONR}_7\text{R}_7$, $-\text{OR}_7$, $-\text{OCOR}_7$, $-\text{SR}_7$, $-\text{NR}_7\text{R}_7$, $-\text{NR}_7\text{COR}_7$, $-\text{SOR}_7$, $-\text{SO}_2\text{R}_7$, $-\text{SO}_2\text{NR}_7\text{R}_7$ o Cy_1 , donde C_1 - C_{20} alquilo está
independientemente opcionalmente sustituidos por uno o más R_8 y Cy_1 está
opcionalmente sustituido por uno o más R_9 ;

- cada R_6 independientemente representa $-R_{11}$, $-\text{COR}_{11}$, $-\text{CO}_2R_{11}$, $-\text{SO}_2R_{11}$;
 cada R_7 independientemente representa hidrógeno, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alquilo o Cy_4 ,
 donde $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_{14} y
 donde Cy_4 está opcionalmente sustituido por uno o más R_{15} ;
 5 o dos grupos R_7 se pueden unir formando con el átomo de N un heterociclo
 de 5 a 7 miembros saturado que adicionalmente puede contener un
 heteroátomo seleccionado de N, O y S, y que puede estar opcionalmente
 sustituido por uno o dos R_{15} ;
 cada R_8 independientemente representa Cy_3 , $-\text{OR}_{12}$, $-\text{SR}_{12}$ o $-\text{NR}_{12}R_{12}$, donde
 10 Cy_3 está opcionalmente sustituido por uno o más R_9 ;
 cada R_{10} independientemente representa $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ alquilo, Cy_4 , $-\text{OR}_{12}$, $-\text{SR}_{12}$ o $-\text{NR}_{12}R_{12}$,
 donde $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más
 R_{13} y donde Cy_4 está opcionalmente sustituido por uno o más R_9 ;
 cada R_{11} independientemente representa H, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ alquilo o Cy_3 , donde $\text{C}_1\text{-}$
 15 C_{10} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más $-\text{OH}$, $-\text{OC}_1\text{-C}_4$ alquilo
 y donde Cy_3 está opcionalmente sustituido por uno o más $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilo;
 cada R_{12} independientemente representa hidrógeno, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilo o Cy_3 ,
 donde $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilo está opcionalmente sustituido por uno o
 más $-\text{OH}$, $-\text{OC}_1\text{-C}_4$ alquilo, donde $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilo está opcionalmente sustituido
 20 por uno o más $-\text{OH}$ y donde Cy_3 está opcionalmente sustituido por uno o más
 $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilo;
 cada R_9 y R_{15} independientemente representan R_{12} , $-\text{OR}_{12}$, $-\text{SR}_{12}$ o $-\text{NR}_{12}R_{12}$;
 cada R_{13} y R_{14} independientemente representan $-\text{OR}_{12}$, $-\text{SR}_{12}$, $-\text{NR}_{12}R_{12}$ o
 Cy_3 , donde Cy_3 está opcionalmente sustituido por uno o más $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilo;
 25 cada Cy_1 y Cy_3 independientemente representan fenilo o un heterociclo
 aromático de 5 ó 6 miembros que contiene de 1 a 3 heteroátomos
 seleccionados de N, O y S, y donde cada Cy_1 y Cy_3 pueden estar
 independientemente unidos al resto de la molécula a través de cualquier
 átomo de C o N disponible;
 30 cada Cy_2 independientemente representa un anillo saturado, parcialmente
 insaturado o aromático, monocíclico de 3 a 7 miembros o bicíclico de 6 a 11
 miembros que puede ser carbocíclico o heterocíclico, donde Cy_2 puede estar
 unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible,
 donde Cy_2 contiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y
 35 donde uno o más átomos de C o S de Cy_2 pueden estar opcionalmente
 oxidados formando grupos CO, SO o SO_2 ; y

5 cada Cy_4 independientemente representa un anillo carbocíclico o heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 3 a 7 miembros, que contiene opcionalmente de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de N, O y S, donde Cy_4 está unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible, y donde uno o más átomos de C o S de Cy_4 pueden estar opcionalmente oxidados formando grupos CO, SO o SO_2 ; así como sus regioisómeros, y mezclas de dos o más compuestos de fórmula I.

10 En un segundo aspecto, la presente invención se relaciona con un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula estructural I, sus regioisómeros y mezclas de los mismos, que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula estructural II, sus regioisómeros y mezclas de los mismos, con un compuesto de fórmula estructural III, sus regioisómeros y mezclas de los mismos,

15



donde:

cada R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 tienen independientemente el mismo significado que en la reivindicación 1;

20 cada R_{16} independientemente representa hidrógeno, halógeno o OSO_2R_{18} con la condición de que los dos R_{16} no pueden ser hidrógeno al mismo tiempo;

R_{17} representa $-B(OR_{19})(OR_{19})$, $-SnR_{19}R_{19}R_{19}$;

25 R_{18} representa C_1 - C_{10} alquilo, $-CF_3$, $-C_4F_9$, $-CH_2CF_3$ o Cy_5 , donde Cy_5 está opcionalmente sustituido por uno o más halógenos, C_1 - C_4 alquilo o NO_2 ;

cada R_{19} independientemente representa hidrógeno, C_1 - C_{10} alquilo o fenilo, donde C_1 - C_{10} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_{11}

o dos grupos R₁₉ se pueden unir formando con el átomo de B y los átomos de O un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado que adicionalmente puede contener un heteroátomo seleccionado de N, O y S, y que puede estar opcionalmente sustituido por uno o más R₁₁;

5 cada Cy₅ representa fenilo.

Adicionalmente, la presente invención se relaciona con el uso de un compuesto de fórmula estructural I, o de una mezcla de regioisómeros de fórmula I, o de una mezcla que comprende cualquiera de los compuestos de
10 fórmula I en cualquier proporción como detectores de agentes oxidantes.

En el contexto de la presente invención, el término "regioisómeros" se refiere a los isómeros de posición que tienen el mismo grupo funcional o sustituyente en diferentes posiciones; es decir, los regioisómeros tienen la misma fórmula
15 molecular pero diferentes propiedades químicas y físicas.

A lo largo de la presente invención "C₁-C₄₀ alquilo", "C₁-C₂₀ alquilo", "C₁-C₁₀ alquilo", "C₁-C₆ alquilo" y "C₁-C₄ alquilo", como grupo o parte de un grupo, independientemente se refieren a un grupo alquilo de cadena lineal o
20 ramificada que contienen de 1 a 40, de 1 a 20, de 1 a 10, de 1 a 6 y de 1 a 4 átomos de C respectivamente. "C₁-C₄ alquilo" incluye los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, *sec*-butilo y *tert*-butilo; "C₁-C₆ alquilo" incluye los grupos de "C₁-C₄ alquilo" y, entre otros, pentilo, *iso*-pentilo, *sec*-pentilo, *neo*-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, hexilo, *iso*-hexilo y *sec*-hexilo; "C₁-C₂₀
25 alquilo" incluye los grupos de "C₁-C₆ alquilo" y, entre otros, heptilo, *iso*-heptilo, octilo, *iso*-octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo y dodecilo, 2-propilheptilo, 2-butilnonilo, 3-butilnonilo y 2-hexilheptilo; "C₁-C₄₀ alquilo" incluye los grupos "C₁-C₂₀ alquilo" y, entre otros, tridecilo y tetradecilo.

30 Cy₁ y Cy₃ se refieren de forma independiente a un fenilo o a un heteroarilo de 5 o 6 miembros que contiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de N, O y S. Cy₁ y Cy₃ se unen al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N del anillo disponible. Además, Cy₁ y Cy₃ pueden estar opcionalmente sustituidos tal y como se ha indicado en la definición de la fórmula I, los
35 sustituyentes pueden ser iguales o distintos y pueden estar situados en cualquier posición disponible del sistema de anillos. Ejemplos incluyen, entre otros, fenilo, tienilo, furilo, pirrolilo, tiazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo,

imidazolilo, pirazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo y piridazinilo.

- 5 Cy_2 se refiere a un anillo monocíclico de de 3 a 7 miembros o bicíclico de 6 a 11 miembros que puede ser carbocíclico o heterocíclico. Cuando es heterocíclico puede contener de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de N, O y S. Los anillos bicíclicos pueden estar formados por dos anillos fusionados a través de dos átomos adyacentes de C o N, o a través de dos átomos no
- 10 adyacentes de C o N formando un anillo con puente, o bien pueden estar formados por dos anillos unidos a través de un sólo átomo de C formando un anillo de tipo espirano. El grupo Cy_2 puede ser saturado, parcialmente insaturado o aromático. Cy_2 puede estar unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible. En Cy_2 uno o más átomos de
- 15 C o S de Cy_2 pueden estar opcionalmente oxidados formando grupos CO, SO o SO_2 . Además, Cy_2 puede estar opcionalmente sustituido como se ha indicado en la definición de un compuesto de fórmula I, si está sustituido, los sustituyentes pueden ser iguales o distintos y pueden estar situados en cualquier posición disponible del sistema de anillos. Ejemplos incluyen, entre
- 20 otros, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, azetidino, aziridinilo, oxiranilo, oxetanilo, imidazolidinilo, isotiazolidinilo, isoxazolidinilo, oxazolidinilo, pirazolidinilo, pirrolidinilo, tiazolidinilo, dioxanilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, 1,1-dioxotiomorfolinilo, piperazinilo, homopiperazinilo, piperidinilo, piranilo, tetrahidropiranilo, homopiperidinilo, oxazinilo, oxazolinilo,
- 25 pirrolinilo, tiazolinilo, pirazolinilo, imidazolinilo, isoxazolinilo, isotiazolinilo, 2-oxo-pirrolidinilo, 2-oxo-piperidinilo, 4-oxo-piperidinilo, 2-oxo-piperazinilo, 2-oxo-1,2-dihidropiridilo, 2-oxo-1,2-dihidropirazinilo, 2-oxo-1,2-dihidropirimidinilo, 3-oxo-2,3-dihidropiridazilo, fenilo, naftilo, tienilo, furilo, pirrolilo, tiazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, imidazolilo, pirazolilo,
- 30 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, tetrazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, benzimidazolilo, benzooxazolilo, benzofuranilo, isobenzofuranilo, indolilo, isoindolilo, benzotiofenilo, benzotiazolilo, quinolinilo, isoquinolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, cinolinilo, naftiridinilo, indazolilo, imidazopiridinilo,
- 35 pirrolopiridinilo, tienopiridinilo, imidazopirimidinilo, imidazopirazinilo, imidazopiridazinilo, pirazolopirazinilo, pirazolopiridinilo, pirazolopirimidinilo, benzo[1,3]dioxolilo, ftalimidilo, 1-oxo-1,3-dihidroisobenzofuranilo, 1,3-dioxo-

1,3-dihidroisobenzofuranilo, 2-oxo-2,3-dihidro-1*H*-indolilo, 1-oxo-2,3-dihidro-1*H*-isoindolilo, perhidroquinolinilo, 1-oxo-perhidroisoquinolinilo, 1-oxo-1,2-dihidroisoquinolinilo, 4-oxo-3,4-dihidroquinazolinilo, 2-aza-biciclo[2.2.1]heptanilo, 5-aza-biciclo[2.1.1]hexanilo, 2*H*-espiro[benzofuran-3,4'-piperidinilo], 3*H*-espiro[isobenzofuran-1,4'-piperidinilo], 1-oxo-2,8-diazaespiro[4.5]decanilo y 1-oxo-2,7-diazaespiro[4.5]decanilo.

En la definición anterior de Cy_2 , cuando los ejemplos especificados se refieren a un anillo bicíclico en términos generales, se incluyen todas las disposiciones posibles de los átomos.

Cy_4 representa un anillo de 3 a 7 miembros, saturado, parcialmente insaturado o aromático, que puede ser carbocíclico o heterocíclico. En caso de ser heterocíclico contiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de N, O y S que pueden estar opcionalmente oxidados formando grupos CO, SO o SO₂. Cy_4 se une al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible. Además, Cy_4 puede estar opcionalmente sustituido como se ha indicado en la definición de un compuesto de fórmula I, si está sustituido, los sustituyentes pueden ser iguales o distintos y pueden estar situados en cualquier posición disponible del sistema de anillos. Ejemplos incluyen, entre otros, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, azetidino, aziridinilo, oxiranilo, oxetanilo, imidazolidinilo, isotiazolidinilo, isoxazolidinilo, oxazolidinilo, pirazolidinilo, pirrolidinilo, tiazolidinilo, dioxanilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, 1,1-dioxotiomorfolinilo, piperazinilo, homopiperazinilo, piperidinilo, piranilo, tetrahidropiranilo, homopiperidinilo, oxazinilo, oxazolinilo, pirrolinilo, tiazolinilo, pirazolinilo, imidazolinilo, isoxazolinilo, isotiazolinilo, 2-oxo-pirrolidinilo, fenilo, tienilo, furilo, pirrolilo, tiazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, imidazolilo, pirazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, tetrazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo y piridazinilo.

Cuando en las definiciones usadas a lo largo de la presente descripción para grupos cíclicos los ejemplos especificados se refieren a un radical de un anillo en términos generales, por ejemplo piridilo, tienilo o indolilo, se incluyen todas las posiciones de unión posibles. Así, por ejemplo, en las definiciones de Cy_1 a Cy_4 , que no incluyen ninguna limitación respecto a la posición de unión, el

término piridilo incluye 2-piridilo, 3-piridilo y 4-piridilo; y tienilo incluye 2-tienilo y 3-tienilo.

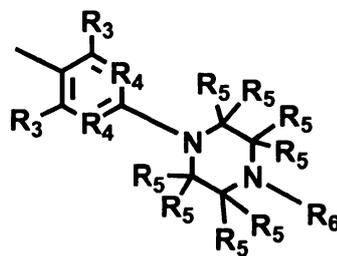
La expresión "opcionalmente sustituido por uno o más" significa la posibilidad de un grupo de estar sustituido por uno o más, preferiblemente por 1, 2, 3 o 4 sustituyentes, más preferiblemente por 1, 2 o 3 sustituyentes y aún más preferiblemente por 1 o 2 sustituyentes, siempre que dicho grupo disponga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

Cuando en una definición de un sustituyente aparecen dos o más grupos con la misma numeración (por ejemplo $-NR_7R_7$, $-NR_{12}R_{12}$, etc.), esto no significa que tengan que ser idénticos. Cada uno de ellos se selecciona independientemente de la lista de posibles significados dada para dicho grupo, y por tanto pueden ser iguales o diferentes.

En un aspecto, la presente invención se refiere a un compuesto de fórmula estructural I, tal como se ha definido previamente, así como sus regioisómeros y mezclas de dos o más compuestos de fórmula I.

En una forma de realización particular, en el compuesto de fórmula I, X es hidrógeno.

En otra forma de realización particular, en el compuesto de fórmula I, X es



En una forma de realización particular, en el compuesto de fórmula I, R₄ es C-R₃.

En otra forma de realización particular, en el compuesto de fórmula I, R₄ es nitrógeno.

En otra forma de realización particular, en el compuesto de fórmula I, un R₄ del anillo aromático es C-R₃ y el otro R₄ es nitrógeno.

- 5 En una forma de realización particular, en el compuesto de fórmula I, R₃ independientemente representa hidrógeno, halógeno, C₁-C₂₀ alquilo, -OR₇, -SR₇, -NR₇R₇, -SOR₇, -SO₂R₇ o Cy₁, donde C₁-C₂₀ alquilo está independientemente opcionalmente sustituido por uno o más R₈ y Cy₁ está opcionalmente sustituido por uno o más R₉, y donde R₁, R₂, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉
10 y Cy₁ tienen el mismo significado que para el compuesto de fórmula I.

En una realización preferente, R₃ es hidrógeno.

- En otra forma de realización particular, cada R₅ independientemente
15 representa hidrógeno, C₁-C₂₀ alquilo, -CN, -COR₇, -CO₂R₇, -CONR₇R₇, -OR₇, -SR₇, -NR₇R₇, -SOR₇, -SO₂R₇ o Cy₁, donde C₁-C₂₀ alquilo está independientemente opcionalmente sustituido por uno o más R₈ y Cy₁ está opcionalmente sustituido por uno o más R₉, y donde R₁, R₂, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, Cy₁, Cy₂,
20 Cy₃ y Cy₄ tienen el mismo significado que para el compuesto de fórmula I.

En una realización preferente, R₅ es hidrógeno.

- En una realización particular de la presente invención, R₁ es hidrógeno,
25 halógeno, C₁-C₂₀ alquilo, -OR₇, -SR₇, -NR₇R₇, -SOR₇, -SO₂R₇ o Cy₁, donde C₁-C₂₀ alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R₈ y Cy₁ está opcionalmente sustituido por uno o más R₉, y donde R₂, R₆, R₇, R₈, R₉ y Cy₁ tienen el mismo significado que para el compuesto de fórmula I.

- 30 En otra forma de realización particular, cada R₂ independientemente representa C₁-C₄₀ alquilo o Cy₂; donde C₁-C₄₀ alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R₈ y donde Cy₂ está opcionalmente sustituido por uno o más R₁₀.

- 35 En una realización preferente, cada R₂ es una cadena de 1-hexilheptilo.

En otra forma de realización preferente, cada R_2 es un anillo de 2,5-di-*t*-butilfenilo.

En otra forma de realización preferente, cada R_2 es un anillo de ciclohexilo.

5

En una realización particular de la presente invención, R_6 independientemente representa H, $-R_{11}$, $-\text{COR}_{11}$, $-\text{CO}_2R_{11}$, $-\text{SO}_2R_{11}$.

En otra forma de realización particular, R_7 independientemente representa
10 hidrógeno, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alquilo o Cy_4 .

En otra forma de realización particular, dos grupos R_7 se pueden unir formando con el átomo de N un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado que adicionalmente puede contener un heteroátomo seleccionado de N, O y S, y
15 que puede estar opcionalmente sustituido por uno o dos R_{15} .

En una forma de realización particular, cada R_9 independientemente representa R_{12} .

20 En otra forma de realización particular, cada R_{10} independientemente representa $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_{13} .

En una forma de realización preferente, cada R_{11} independientemente representa H o $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ alquilo, donde $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ alquilo está opcionalmente
25 sustituido por uno o más $-\text{OH}$ o $-\text{OC}_1\text{-C}_4$ alquilo.

En otra forma de realización preferente, cada R_{11} independientemente representa Cy_3 opcionalmente sustituido por uno o más $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilo.

30 En una forma de realización particular, cada R_{12} independientemente representa $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilo opcionalmente sustituido por uno o más $-\text{OH}$, $-\text{OC}_1\text{-C}_4$ alquilo, y donde $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más $-\text{OH}$.

35 En otra forma de realización particular, cada R_{13} independientemente representa $-\text{OR}_{12}$ o Cy_3 , donde Cy_3 está opcionalmente sustituido por uno o más $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquilo.

En otra forma de realización particular, cada R_{14} independientemente representa $-OR_{12}$ o Cy_3 , donde Cy_3 está opcionalmente sustituido por uno o más C_1-C_6 alquilo.

5

En otra forma de realización particular, cada R_{15} independientemente representa R_{12} .

10 En una forma de realización preferente, cada Cy_1 independientemente representa fenilo.

15 En una forma de realización particular, cada Cy_2 independientemente representa un anillo saturado monocíclico de 3 a 7 miembros carbocíclico o heterocíclico, donde Cy_2 puede estar unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible, y donde Cy_2 contiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de N, O y S.

20 En una forma de realización preferente, cada Cy_3 independientemente representa fenilo.

20

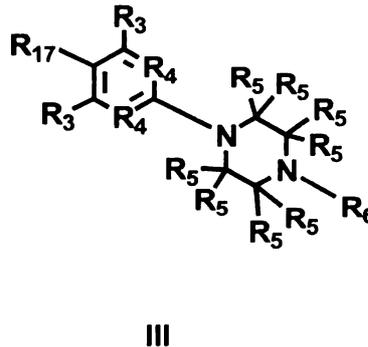
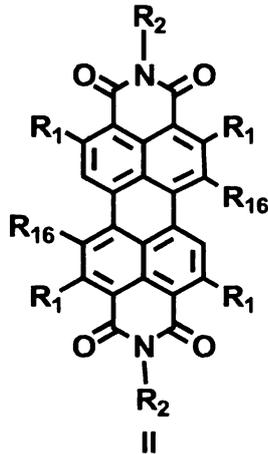
En otra forma de realización preferente, cada Cy_3 independientemente representa un heterociclo aromático de 5 o 6 miembros que contiene de 1 o 2 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y donde Cy_3 puede estar unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible.

25

30 En una forma de realización particular, cada Cy_4 independientemente representa un anillo carbocíclico o heterocíclico saturado, de 3 a 7 miembros, que contiene opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y donde Cy_4 está unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula estructural I, tal como se han definido previamente, sus regioisómeros y mezclas de los mismos,

que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula estructural II, sus regioisómeros y mezclas de los mismos, con un compuesto de fórmula estructural III, sus regioisómeros y mezclas de los mismos,



5 donde:

cada R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 tienen independientemente el mismo significado que para el compuesto I;

cada R_{16} independientemente representa hidrógeno, halógeno o $\text{OSO}_2\text{R}_{18}$ con la condición de que los dos R_{16} no pueden ser hidrógeno al mismo tiempo;

10

R_{17} representa $-\text{B}(\text{OR}_{19})(\text{OR}_{19})$, $-\text{SnR}_{19}\text{R}_{19}\text{R}_{19}$;

R_{18} representa C_1 - C_{10} alquilo, $-\text{CF}_3$, $-\text{C}_4\text{F}_9$, $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ o Cy_5 , donde Cy_5 está opcionalmente sustituido por uno o más halógeno, C_1 - C_4 alquilo o NO_2 ;

cada R_{19} independientemente representa hidrógeno, C_1 - C_{10} alquilo o fenilo,

15

donde C_1 - C_{10} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_{11} o dos grupos R_{19} se pueden unir formando con el átomo de B y los átomos de O un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado que adicionalmente puede contener un heteroátomo seleccionado de N, O y S, y que puede estar opcionalmente sustituido por uno o más R_{11} ;

20

cada Cy_5 representa fenilo.

En una forma de realización particular, en el compuesto de fórmula III, R_4 es $\text{C}-\text{R}_3$.

25

En otra forma de realización particular, en el compuesto de fórmula III, R_4 es nitrógeno.

En otra forma de realización particular, en el compuesto de fórmula III, un R₄ del anillo aromático es C-R₃ y el otro R₄ es nitrógeno.

5 En una realización preferente, en el compuesto de fórmula III, R₃ es hidrógeno.

En una realización preferente, en el compuesto de fórmula III, R₅ es hidrógeno.

10 En una realización preferente, en el compuesto de fórmula II, cada R₂ es una cadena de 1-hexilheptilo.

En otra forma de realización preferente, en el compuesto de fórmula II, cada R₂ es un anillo de 2,5-di-*t*-butilfenilo.

15

En otra forma de realización preferente, en el compuesto de fórmula II, cada R₂ es un anillo de ciclohexilo.

20 En una realización particular de la presente invención, en el compuesto de fórmula III, R₆ independientemente representa H, -R₁₁, -COR₁₁, -CO₂R₁₁, -SO₂R₁₁.

En una realización preferente, en el compuesto de fórmula II, R₁ es H.

25 En una realización particular de la presente invención, cada R₁₁ independientemente representa H o C₁-C₁₀ alquilo, donde C₁-C₁₀ alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más -OH o -OC₁-C₄ alquilo.

30 En otra realización particular de la presente invención, en el compuesto de fórmula II, un R₁₆ es un átomo seleccionado entre cloro, bromo o yodo, y el otro R₁₆ es un átomo seleccionado entre hidrógeno, cloro, bromo o yodo.

35 En una realización preferente, en el compuesto de fórmula II, un R₁₆ es un átomo de bromo, y el otro R₁₆ es un átomo seleccionado entre hidrógeno o bromo.

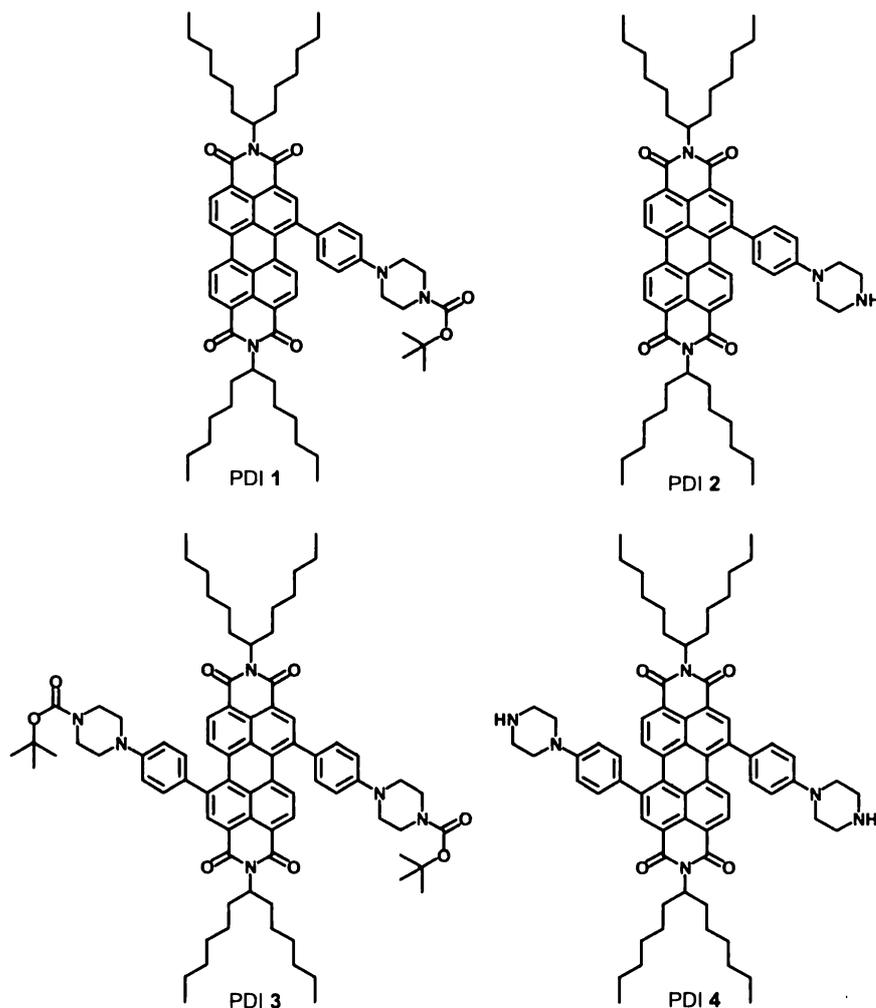
En otra realización particular de la presente invención, en el compuesto de fórmula III, R_{17} es $-B(OR_{19})(OR_{19})$.

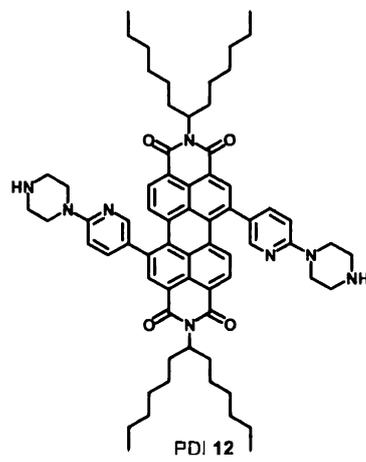
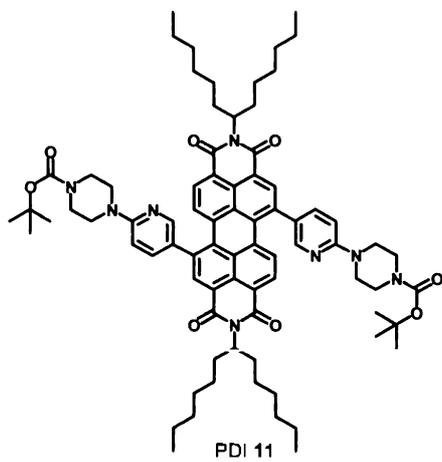
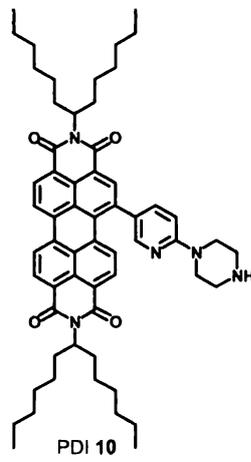
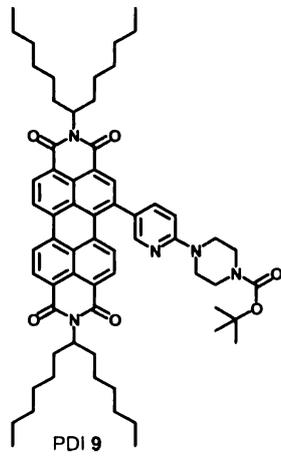
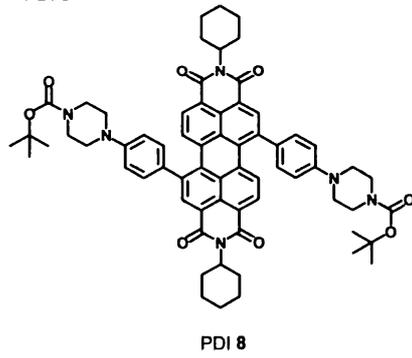
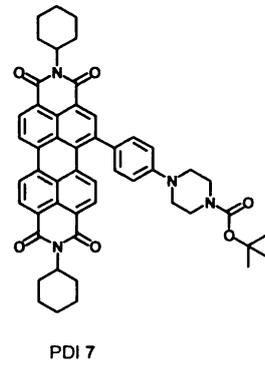
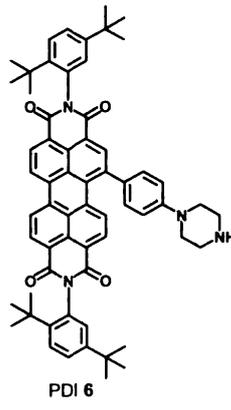
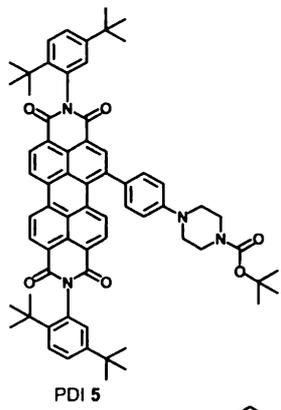
En una realización preferente, R_{19} independientemente representa hidrógeno, C_1 - C_{10} alquilo o fenilo, donde C_1 - C_{10} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_{11}

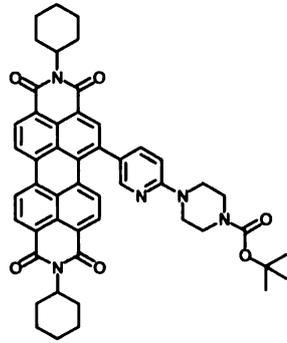
o dos grupos R_{19} se pueden unir formando con el átomo de B y los átomos de O un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado, y que puede estar opcionalmente sustituido por uno o más R_{11} ;

10

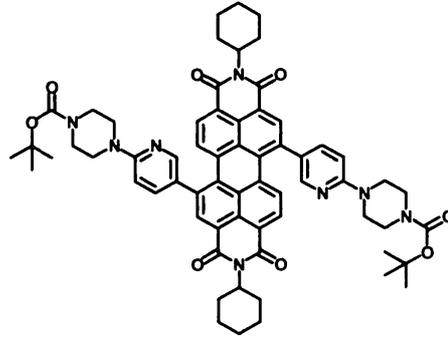
En una realización particular de la presente invención, el compuesto de fórmula I se selecciona de



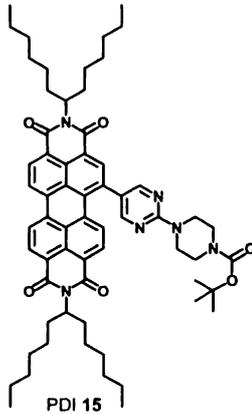




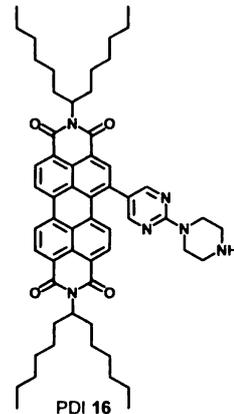
PDI 13



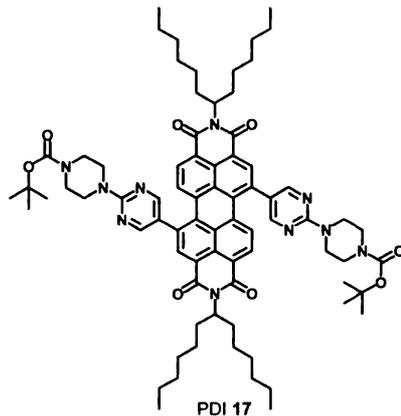
PDI 14



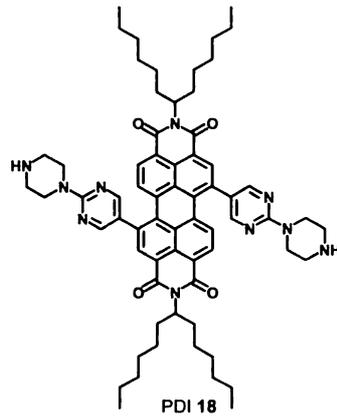
PDI 15



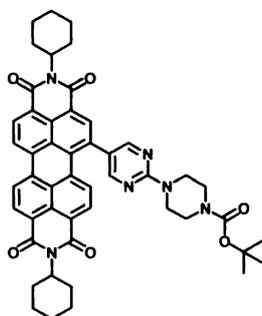
PDI 16



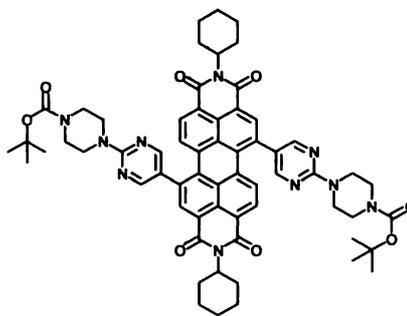
PDI 17



PDI 18



PDI 19



PDI 20

Un aspecto adicional de la presente invención se relaciona con el uso de un compuesto de fórmula estructural I, como se ha definido previamente, o de una mezcla de regioisómeros de fórmula I, o de una mezcla que comprende cualquiera de los compuestos de fórmula I en cualquier proporción como detectores de agentes oxidantes.

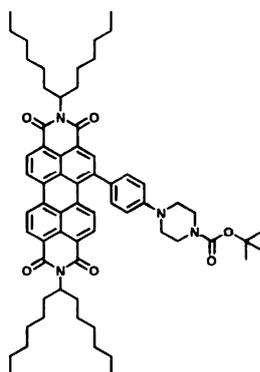
En una forma de realización particular, el agente oxidante es un explosivo oxidante.

En una realización preferente, el agente explosivo oxidante es triperóxido de acetona (TATP).

Modo de realización de la invención

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

5

Ejemplo 1. *N,N'*-di(1'-hexilheptil)-1-[*p*-(*N''''*-*tert*-butoxicarbonilpiperazin-*N''*-il)fenil]-3,4:9,10-perileno-tetracarboxidiimida (PDI 1)

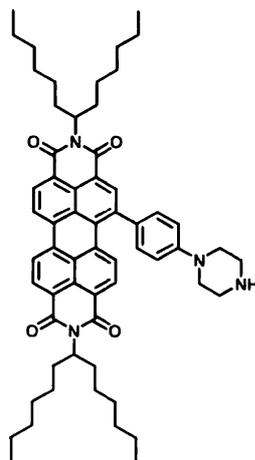
PDI 1

Se añade, bajo atmósfera de argón, Pd(PPh₃)₄ (27 mg, 0,024 mmol) sobre una mezcla de *N,N'*-di(1'-hexilheptil)-1-bromo-3,4:9,10-perileno-tetracarboxidiimida (200 mg, 0,24 mmol), pinacolato de *p*-(*N''*-*tert*-butoxicarbonilpiperazin-*N''*-il)fenilboro (110 mg, 0,28 mmol), carbonato de sodio (73 mg, 0,7 mmol), THF (20 mL) y agua (2,5 mL). Se calienta a 70°C durante toda la noche. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y CH₂Cl₂/metanol (97:3) como eluyente obteniéndose el compuesto PDI 1 en forma de sólido rojo (190 mg, 78%).

- ¹H-RMN (CDCl₃) δ 0,75 (t, 12H), 1,15 (br, 32H), 1,44 (s, 9H), 1,76 (m, 4H), 2,15 (m, 4H), 3,22 (t, 4H), 3,57 (t, 4H), 5,09 (m, 2H), 6,98 (d, 2H), 7,34 (d, 2H), 7,96 (d, 1H), 8,08 (br, 1H), 8,52 (m, 5H)
- ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 14,02, 22,56, 26,88, 28,44, 29,20, 31,74, 32,35, 48,69, 54,62, 54,69, 80,07, 117,41, 122,43, 123,44, 127,60, 128,15, 128,29, 129,18, 129,44, 129,59, 134,55, 141,71, 151,04, 154,66, 163,75, 164,69
- EM MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] calculado para C₆₅H₈₂N₄O₆ 1014,62, hallado 1014,20

- IR (KBr): 2920, 2856, 1695, 1660, 1590, 1403, 1333, 1228, 1170, 808 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 490 (4,4)

5 **Ejemplo 2.** *N,N'*-Di(1'-hexilheptil)-1-(*p*-piperazin-*N''*-ilfenil)-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (PDI 2)

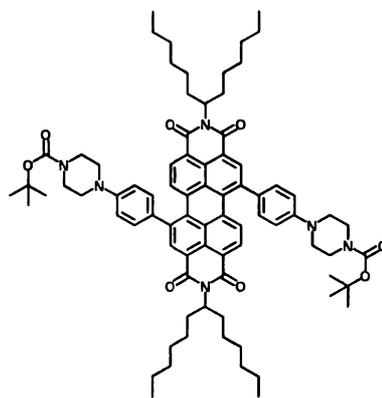


PDI 2

Sobre una disolución de PDI 1 (80 mg, 0,078 mmol) en diclorometano (0,5 mL) se añade ácido trifluoacético (0,33 mL, 4,6 mmol). Tras agitar durante 15 minutos a temperatura ambiente se para la reacción añadiendo agua y se extrae con diclorometano. La fase orgánica se seca con Na_2SO_4 , se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y CH_2Cl_2 /metanol (6:0,5) como eluyente obteniéndose el compuesto PDI 2 en forma de sólido rojo (65 mg, 90%).

- 15
- ^1H -RMN (CDCl_3) δ 0,82 (t, 12H), 1,22 (br, 32H), 1,85 (m, 4H), 2,22 (m, 4H), 3,33 (br, 4H), 3,50 (br, 4H), 5,18 (m, 2H), 7,06 (d, 2H), 7,44 (d, 2H), 8,02 (d, 1H), 8,17 (br, 1H), 8,60 (m, 5H)
 - ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ 13,90, 22,44, 26,77, 29,08, 31,62, 32,24, 44,55, 47,71, 54,51, 117,51, 122,37, 123,38, 127,50, 128,04, 128,22, 129,08, 129,56, 133,95, 134,60, 141,44, 150,69, 163,58, 164,62
 - EM MALDI-TOF m/z : [M^+] calculado para $\text{C}_{60}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_4$ 914,57, experimental 914,55
 - IR (KBr): 3416, 2926, 2844, 1695, 1648, 1590, 1461, 1327, 1246, 1100, 1018, 814 cm^{-1}
- 20
- 25
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 489 (4,3)

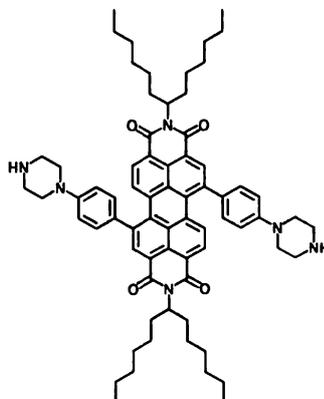
Ejemplo 3. *N,N'*-Di(1'-hexilheptil)-1,7-di[*p*-(*N''*'-terc-butoxicarbonilpiperazin-*N''*-il)fenil]-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (PDI 3)



PDI 3

- 5 Se añade Pd(PPh₃)₄ (25 mg, 0,022 mmol) sobre una mezcla de *N,N'*-di(1'-hexilheptil)-1,7(6)-dibromo-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (200 mg de la mezcla de isómeros en la cual predomina el isómero 1,7, 0,22 mmol), pinacolato de *p*-(*N''*'-terc-butoxicarbonilpiperazin-*N''*-il)fenilboro (170 mg, 0,44 mmol), carbonato de sodio (73 mg, 0,7 mmol), THF (20 mL) y agua (2,5 mL)
- 10 bajo atmósfera de argón. Se calienta a 70°C durante toda la noche. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y CH₂Cl₂/metanol (100:1) como eluyente obteniéndose el compuesto PDI 3 (isómero 1,7 puro)
- 15 en forma de sólido negro (163 mg, 60%).
- ¹H-RMN (CDCl₃) δ 0,82 (t, 12H), 1,25 (br, 32H), 1,51 (s, 18H), 1,82 (m, 4H), 2,22 (m, 4H), 3,28 (t, 4H), 3,65 (t, 4H), 5,15 (m, 2H), 7,01 (m, 4H), 7,31 (d, 1H), 7,46 (d,3H), 7,91 (m, 2H), 8,12 (m, 2H), 8,59 (m, 2H)
 - ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 14,01, 22,56, 26,87, 28,43, 29,20, 31,73, 32,37, 48,51, 54,57, 80,03, 117,05, 127,72, 128,84, 129,47, 129,61, 129,84, 130,13, 133,02, 133,54, 135,26, 140,77, 141,99, 151,05, 154,68, 163,76, 164,83
 - EM MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] teórico para C₈₀H₁₀₂N₆O₈ 1274,77, experimental 1274,60
 - IR (KBr): 2932, 2850, 1699, 1654, 1596, 1409, 1327, 1228, 1158, 815 cm⁻¹
 - UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 457 (4,3), 582 (4,2)
- 20
- 25

Ejemplo 4. *N,N'*-Di(1'-hexilheptil)-1,7-di(*p*-piperazin-*N''*-ilfenil)-3,4:9,10-perileno-tetracarboxidilimida (PDI 4)



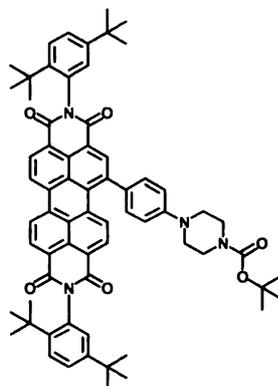
PDI 4

Sobre una disolución de PDI 3 (30 mg, 0,02 mmol) en diclorometano (0,5 mL)
 5 se añade ácido trifluoacético (0,1 mL, 1,3 mmol). Tras agitar durante 15 minutos a temperatura ambiente se para la reacción añadiendo agua y se extrae con diclorometano. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y CH₂Cl₂/metanol (5:0,5) como eluyente
 10 obteniéndose el compuesto PDI 4 en forma de sólido negro (23 mg, 90%).

- ¹H-RMN (CDCl₃) δ 0,81 (t, 12H), 1,21 (br, 32H), 1,82 (br, 4H), 2,22 (br, 4H), 2,40 (br, 2H), 3,48 (br, 8H), 3,65 (br, 8H), 5,15 (br, 2H), 7,02 (d, 4H), 7,50 (d, 4H), 7,90 (d, 2H), 8,15 (m, 2H), 8,58 (m, 2H)
- ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 14,01, 22,55, 26,88, 29,20, 31,73, 32,36, 43,41,
 15 46,28,, 54,66, 70,48, 117,95, 121,61, 122,34, 122,84, 127,83, 129,39, 130,33, 132,36, 134,77, 140,37, 149,99, 163,65, 164,68
- EM MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] teórico para C₇₀H₈₆N₆O₆ 1074,67, experimental 1074,98
- IR (KBr): 3427, 2929, 2843, 2504, 1695, 1653, 1576, 1519, 1446, 1409,
 20 1327, 1254, 1196, 1139, 927, 808, 718 cm⁻¹
- UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 450 (4,3), 581 (4,3)

25

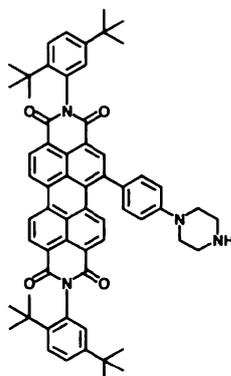
Ejemplo 5. *N,N'*-bis(2',5'-di-*terc*-butilfenil)-1-[*p*-(*N''''*-*terc*-butoxicarbonilpiperazin-*N''*-il)fenil]-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (PDI 5)



PDI 5

- 5 Se añade Pd(PPh₃)₄ (6,75 mg, 0,006 mmol) sobre una mezcla de *N,N'*-bis(2',5'-di-*terc*-butilfenil)-1-bromo-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (50 mg, 0,06 mmol), pinacolato de *p*-(*N''''*-*terc*-butoxicarbonilpiperazin-*N''*-il)fenilboro (31 mg, 0,08 mmol), carbonato de sodio (35 mg, 0,34 mmol), THF (5 mL) y agua (0,5 mL) bajo atmósfera de argón. Se calienta a 70°C durante toda la
- 10 noche. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y CH₂Cl₂/metanol (5:0,2) como eluyente obteniéndose el compuesto PDI 5 en forma de sólido morado (58 mg, 96%).
- 15
- ¹H-RMN (CDCl₃) δ 1,24-1,28 (m, 36H), 1,45 (s, 9H), 3,24 (m, 4H), 3,59 (m, 4H), 6,92 (d, 1H), 6,97 (d, 2H), 7,42 (m, 4H), 7,56 (m, 2H), 8,10 (d, 1H) 8,22 (d, 1H), 8,63 (m, 3H), 8,70 (d, 2H)
 - ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 28,39, 29,63, 31,16, 31,71, 31,73, 34,18, 34,20, 35,49, 35,50, 48,42, 49,38, 80,02, 116,57, 117,29, 122,24, 122,51,
- 20 123,41, 123,42, 123,72, 129,54, 132,56, 132,59, 132,60, 133,11, 135,08, 142,03, 143,76, 143,77, 150,07, 150,10, 151,21, 154,64, 164,40, 164,44, 164,57
- EM MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] teórico para C₆₇H₇₀N₂O₄ 1026,53, experimental 1026,56
- 25
- IR (KBr): 2949, 1706, 1660, 1601, 1403, 1339, 1246, 1181, 825 cm⁻¹
 - UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 493 (4,4), 549 (4,3)

Ejemplo 6. *N-N'*-bis(2',5'-di-*terc*-butilfenil)-1-(*p*-piperazin-*N''*-ilfenil)-3,4:9,10-perileno-tetracarboxidiimida (PDI 6)



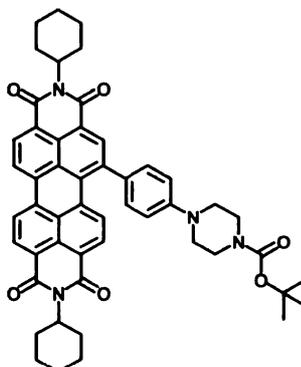
PDI 6

Sobre una disolución de PDI 5 (30 mg, 0,029 mmol) en diclorometano (0,5 mL) se añade ácido trifluoacético (0,15 mL, 1,9 mmol). Tras agitar durante 15 minutos a temperatura ambiente se para la reacción añadiendo agua y se extrae con diclorometano. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y CH₂Cl₂/metanol (2:0,2) como eluyente obteniéndose el compuesto PDI 6 en forma de sólido morado (23 mg, 88%).

- ¹H-RMN (CDCl₃) δ 1,29-1,33 (m, 36H), 3,29 (m, 4H), 3,47 (m, 4H), 6,97 (d, 1H), 7,02 (d, 2H), 7,47 (m, 4H), 7,58 (m, 2H), 8,13 (d, 1H) 8,27 (d, 1H), 8,68 (m, 3H), 8,74 (d, 2H)
- ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 31,20, 31,74, 34,22, 34,24, 35,52, 35,54, 44,56, 47,63, 117,70, 122,36, 122,60, 123,50, 126,36, 127,68, 127,95, 128,50, 128,60, 128,82, 129,51, 129,67, 130,89, 132,58, 132,62, 132,68, 133,95, 135,08, 135,21, 135,62, 141,83, 143,79, 150,11, 150,15, 150,78, 164,40, 164,44, 164,59
- EM MALDI-TOF *m/z*: [M+H⁺] teórico para C₆₂H₆₂N₄O₄ 927,48, experimental 927,45
- IR (KBr): 3439, 2961, 1706, 1660, 1584, 1403, 1333, 1251, 802 cm⁻¹
- UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 493 (4,4), 540 (4,2)

25

Ejemplo 7. *N,N'*-d ciclohexil-1-[*p*-(*N''*-*terc*-butoxicarbonilpiperazin-*N''*-il)fenil]-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (PDI 7)

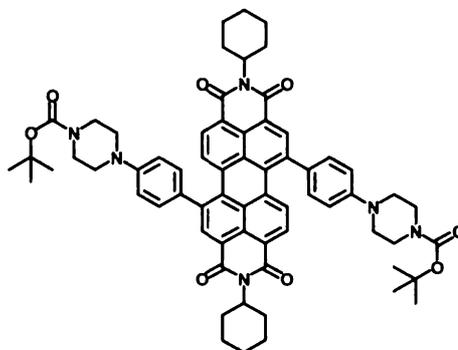


PDI 7

Se añade THF:H₂O (20:2 mL) sobre una mezcla de *N,N'*-d ciclohexil-1-bromo-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (100 mg, 0,16 mmol) y Pd(PPh₃)₄ (dos puntas de espátula). Se agita la mezcla 5 minutos y se añade pinacolato de *p*-(*N''*-*terc*-butoxicarbonilpiperazin-*N''*-il)fenilboro (68 mg, 0,17 mmol) y carbonato de cesio (156 mg, 0,48 mmol). Tras 24 horas a reflujo, la mezcla se extrae con diclorometano y se seca con Na₂SO₄. El producto se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, CH₂Cl₂:CH₃CN), obteniéndose PDI 7 como un sólido violeta oscuro (84 mg, 65%).

- ¹H-RMN (CDCl₃) δ 1,37 (dd, *J* = 28,5, 15,0 Hz, 5H), 1,52 (s, 9H), 1,58 (s, 1H), 1,99–1,67 (m, 10H), 2,67–2,44 (m, 4H), 3,33–3,22 (m, 4H), 3,70–3,59 (m, 4H), 5,02 (d, *J* = 10,1 Hz, 2H), 6,99 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H), 7,30 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H), 7,88 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 8,09 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H), 8,47–8,41 (m, 1H), 8,49 (s, 1H), 8,56 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H), 8,60 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H)
- ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 25,60, 26,70, 28,61, 29,26, 48,67, 54,05, 54,15, 117,38, 122,47, 122,53, 122,81, 123,49, 123,68, 127,58, 128,15, 129,53, 129,67, 130,19, 130,56, 131,01, 132,11, 133,36, 134,62, 135,10, 136,26, 141,81, 163,94, 164,07, 164,12
- EM MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] teórico para C₅₁H₅₀N₄O₆ 814,3725, experimental 814,3798
- IR (KBr): 3471, 2928, 2854, 1698, 1655, 1590, 1519, 1454, 1405, 1331, 1235, 1170, 1039, 982, 914, 811, 752 cm⁻¹
- UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 485 (4,3), 530 (sh, 4,2)

Ejemplo 8. *N,N'*-diciclohexil-1,7-bis[*p*-(*N''*'-terc-butoxicarbonilpiperazin-*N''*-il)fenil]-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (PDI 8)

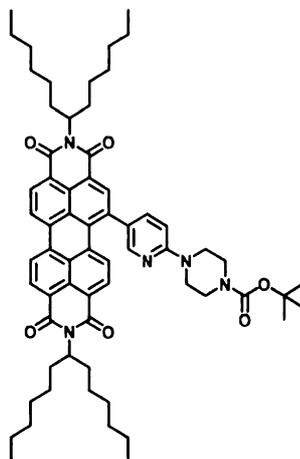


PDI 8

Se añade THF:H₂O (40:4 mL) sobre una mezcla de *N,N'*-diciclohexil-1,7(6)-
 5 dibromo-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (220 mg, 0,31 mmol) y
 Pd(PPh₃)₄ (dos puntas de espátula). Se agita la mezcla 5 minutos y se añade
 pinacolato de *p*-(*N'*-terc-butoxicarbonilpiperazin-*N*-il)fenilboro (250 mg, 0.65
 mmol) y carbonato de cesio (300 mg, 0,93 mmol). Tras 24 horas a reflujo, la
 mezcla se extrae con diclorometano y se seca con Na₂SO₄. El crudo se
 10 purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, CH₂Cl₂:CH₃CN),
 obteniéndose una mezcla de los isómeros 1,6 y 1,7 (200 mg, 60%). El
 isómero 1,7 puro (PDI 8) puede obtenerse por repetición de la cromatografía
 como un sólido violeta oscuro (33 mg, 10%).

- ¹H-RMN (CDCl₃) δ 1,25 (s, 4H), 1,51 (s, 9H), 1,81 (dd, *J* = 49,3, 11,9
 15 Hz, 7H), 2,54 (d, *J* = 13,6 Hz, 3H), 3,27 (d, *J* = 5,3 Hz, 5H), 3,64 (t, *J* =
 5,1 Hz, 5H), 5,01 (s, 2H), 6,98 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H), 7,43 (d, *J* = 8,6 Hz,
 2H), 7,90 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 8,12 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 8,55 (d, *J* = 10,6
 Hz, 1H)
- ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 25,59, 26,69, 28,59, 29,26, 43,54, 48,63, 48,74,
 20 53,55, 53,90, 54,02, 80,20, 117,12, 117,23, 122,12, 122,69, 122,85,
 127,53, 129,19, 129,40, 129,52, 129,67, 130,00, 130,23, 132,12,
 132,46, 133,08, 134,80, 135,07, 135,21, 135,32, 140,76, 142,04,
 151,23, 154,82, 164,01, 164,10, 164,12, 164,16
- EM MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] teórico para C₆₆H₇₀N₆O₈ 1074,5250,
 25 experimental 1074,6237
- IR (KBr): 3453, 2976, 2931, 2851, 1700, 1658, 1582, 1513, 1409, 1326,
 1233, 1167, 1122, 1046, 994, 915, 863, 808, 759 cm⁻¹
- UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 457 (4,3), 583 (4,2)

Ejemplo 9. *N,N'*-di(1'-hexilheptil)-1-[2'-(4''-terc-butoxicarbonilpiperazin-1''-il)piridin-5'-il]-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (PDI 9)

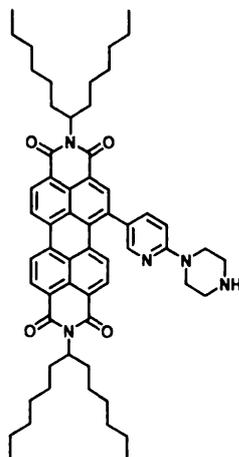


PDI 9

Se añade Pd(PPh₃)₄ (27 mg, 0,024 mmol) sobre una suspensión de *N,N'*-di(1'-hexilheptil)-1-bromo-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (200 mg, 0,24 mmol), pinacolato de 2-(4'-terc-butoxicarbonilpiperazin-1'-il)piridin-5-ilboro (108 mg, 0,28 mmol) y carbonato de sodio (73 mg, 0,7 mmol) en una mezcla de THF (20 mL) y agua (2,5 mL) bajo atmósfera de argón. Se calienta a 70°C durante toda la noche. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y CH₂Cl₂/metanol (100:1) como eluyente obteniéndose el compuesto PDI 9 en forma de sólido rojo (220 mg, 90%).

- ¹H-RMN (CDCl₃) δ 0,82 (t, 12H), 1,22 (br, 32H), 1,52 (s, 9H), 1,82 (m, 4H), 2,22 (m, 4H), 3,64 (br, 8H), 5,16 (m, 2H), 6,75 (d, 1H), 7,59 (d, 1H), 8,09 (d, 1H), 8,38 (br, 2H), 8,62 (m, 5H)
- ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 14,01, 22,55, 22,56, 26,87, 26,89, 28,44, 29,18, 29,20, 31,73, 32,35, 44,75, 54,68, 54,75, 80,11, 107,63, 114,52, 122,56, 123,58, 127,17, 127,53, 127,59, 128,23, 128,40, 129,25, 134,66, 138,05, 138,60, 147,73, 154,79, 158,52, 163,56, 164,51
- EM MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] calculado C₆₄H₈₁N₅O₆ 1015,6181, experimental 1015,6987
- IR (KBr): 2920, 2850, 1689, 1654, 1584, 1409, 1316, 1246, 1158, 814 cm⁻¹
- UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 485 (4,5), 545 (4,4)

Ejemplo 10. *N,N'*-di(1'-hexilheptil)-1-[2'-(piperazin-1''-il)piridin-5'-il]-3,4:9,10-perileno-tetracarboxidiimida (PDI 10)



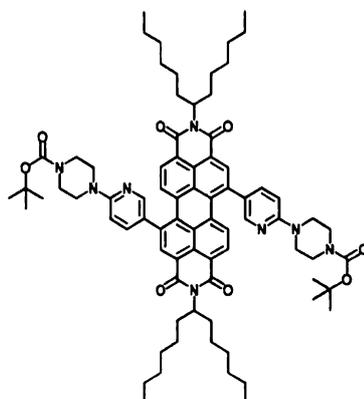
PDI 10

Sobre una disolución de PDI **9** (80 mg, 0,078 mmol) en diclorometano (0,5 mL) se añade ácido trifluoacético (0,33 mL, 4,6 mmol). Tras agitar durante 15 minutos a temperatura ambiente se para la reacción añadiendo agua y se extrae con diclorometano. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y CH₂Cl₂/metanol (6:0,5) como eluyente obteniéndose el compuesto PDI **10** en forma de sólido rojo (66 mg, 93%).

- ¹H- RMN (CDCl₃) δ 0,75 (t, 12H), 1,15 (br, 32H), 1,77 (br, 4H), 2,16 (br, 4H), 3,58 (s, 4H), 3,83 (s, 4H), 5,12 (m, 2H), 6,67 (d, 1H), 7,54 (d, 1H), 8,05 (d, 1H), 8,16 (br, 1H), 8,30 (s, 1H), 8,52 (m, 5H)
- ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 13,97, 13,98, 22,50, 22,51, 26,83, 26,84, 29,14, 31,68, 32,29, 45,22, 54,61, 54,69, 66,60, 107,38, 122,50, 123,51, 127,50, 127,65, 128,14, 128,32, 129,17, 129,20, 130,34, 131,17, 131,56, 134,38, 134,57, 136,40, 137,95, 138,52, 147,63, 158,75, 163,57, 164,51
- EM MALDI-TOF *m/z*: [M⁺2H]⁺ calculado C₅₉H₇₃N₅O₄ 917,5735, experimental 917,5800
- IR (KBr): 3416, 2920, 2856, 1695, 1654, 1578, 1491, 1403, 1333, 1251, 1117, 808 cm⁻¹
- UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 485 (4,5), 535 (4,4)

25

Ejemplo 11. *N,N'*-di(1'-hexilheptil)-1,7-di[2'-(4''-terc-butoxicarbonil-piperazin-1''-il)piridin-5'-il]-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (PDI 11)

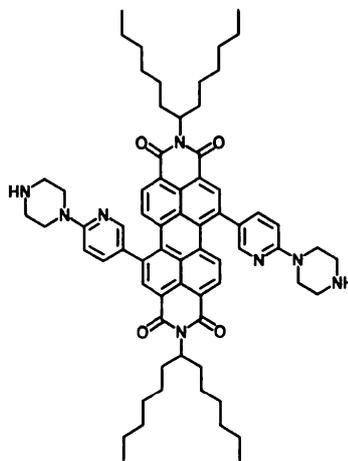


PDI 11

Se añade Pd(PPh₃)₄ (25 mg, 0,022 mmol) sobre una suspensión de *N,N'*-di(1'-hexilheptil)-1,7(6)-bromo-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (200 mg de la mezcla de isómeros en la cual predomina el isómero 1,7, 0,22 mmol), pinacolato de 2-(4'-terc-butoxicarbonilpiperazin-1'-il)piridin-5-ilboro (175 mg, 0,45 mmol) y carbonato de sodio (146 mg, 1,4 mmol) en una mezcla de THF (20 mL) y agua (2,5 mL) bajo atmósfera de argón. Se calienta a 70°C durante toda la noche. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y CH₂Cl₂/metanol (100:0,5) como eluyente obteniéndose el compuesto PDI 11 (isómero 1,7 puro) en forma de sólido negro (87 mg, 30%).

- 15 • ¹H- RMN (CDCl₃) δ 0,82 (t, 12H), 1,22 (br, 32H), 1,51 (s, 18H) 1,82 (br, 4H), 2,24 (br, 4H), 3,65 (d, 16H), 5,15 (m, 2H), 6,73 (d, 2H), 7,65 (d, 2H), 8,02 (d, 2H), 8,20 (br, 2H), 8,42 (s, 2H), 8,56 (br, 2H)
- 20 • ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 13,98, 22,51, 22,52, 22,55, 26,83, 28,39, 29,16, 31,69, 32,32, 44,70, 54,63, 70,50, 80,05, 107,43, 127,12, 127,57, 127,87, 129,27, 129,46, 132,30, 134,96, 137,71, 138,40, 148,12, 154,73, 158,41, 163,49, 164,67
- EM MALDI-TOF *m/z*: [M]⁺ calculado C₇₈H₁₀₀N₈O₈ 1276,7658, experimental 1276,7770
- IR (KBr): 2926, 2850, 1695, 1648, 1584, 1491, 1409, 1234, 814 cm⁻¹
- 25 • UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 453 (4,4), 595 (4,3)

Ejemplo 12. *N,N'*-di(1'-hexilheptil)-1,7-di[2'-(piperazin-1''-il)piridin-5'-il]-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (PDI 12)



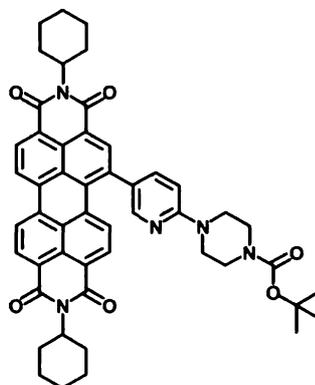
PDI 12

Sobre una disolución de PDI 11 (30 mg, 0,023 mmol) en diclorometano (0,5
 5 mL) se añade ácido trifluoacético (0,1 mL, 1,3 mmol). Tras agitar durante 15 minutos a temperatura ambiente se para la reacción añadiendo agua y se extrae con diclorometano. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y CH₂Cl₂/metanol (5:0,5) como eluyente
 10 obteniéndose el compuesto PDI 12 en forma de sólido negro (25 mg, 86%).

- ¹H-RMN (CDCl₃) δ 0,82 (t, 12H), 1,22 (br, 32H), 1,83 (br, 4H), 2,24 (br, 4H), 3,64 (d, 8H), 3,89 (s, 8H), 5,16 (m, 2H), 6,72 (d, 2H), 7,66 (d, 2H), 8,02 (d, 2H), 8,21 (br, 2H), 8,43 (s, 2H), 8,60 (br, 2H)
- ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 14,03, 22,58, 22,60, 26,89, 29,22, 29,68, 31,75,
 15 32,38, 45,25, 53,40, 54,70, 66,68, 107,25, 122,35, 127,35, 127,80, 127,93, 129,35, 129,51, 135,03, 137,78, 138,16, 138,98, 148,18, 158,73, 158,79, 163,61, 164,67
- EM MALDI-TOF *m/z*: [M⁺H]⁺ calculado C₆₈H₈₄N₈O₄ 1077,6688, experimental 1077,6453
- IR (KBr): 3434, 2914, 2844, 1689, 1660, 1584, 1485, 1403, 1316, 1240, 1123, 948, 808 cm⁻¹
- UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 451 (4,3), 595 (4,2)

25

Ejemplo 13. *N,N'*-diciclohexil-1-[2'-(4''-*tert*-butoxicarbonilpiperazin-1''-il)piridin-5'-il]-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (PDI 13)

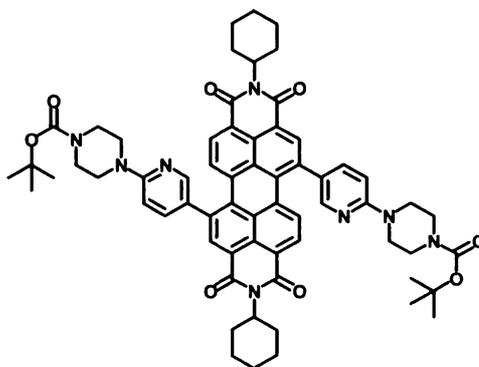


PDI 13

Se añade THF:H₂O (20:2 mL) sobre una mezcla de *N,N'*-diciclohexil-1-bromo-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (100 mg, 0,16 mmol) y Pd(PPh₃)₄ (dos puntas de espátula). Se agita la mezcla 5 minutos y se añade pinacolato de 2-(4'-*tert*-butoxicarbonilpiperazin-1'-il)piridin-5-ilboro (67 mg, 0,17 mmol) y carbonato de cesio (168 mg, 0,47 mmol). Tras 24 horas a reflujo, la mezcla se extrae con diclorometano y se seca con Na₂SO₄. El crudo se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, CH₂Cl₂:CH₃CN), obteniéndose PDI 13 como un sólido violeta oscuro (78 mg, 60%).

- ¹H-RMN (CDCl₃) δ 1.50 – 1.29 (m, 7H), 1.52 (s, 9H), 1.98 – 1.68 (m, 11H), 2.69 – 2.43 (m, 5H), 3.76 – 3.53 (m, 8H), 5.13 – 4.93 (m, 3H), 6.72 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.52 (dd, J = 8.8, 2.5 Hz, 1H), 8.06 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.20 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.31 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 8.66 – 8.50 (m, 5H), 8.49 (s, 1H)
- ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 25.59, 26.70, 26.73, 28.61, 29.24, 29.27, 44.87, 54.11, 54.23, 80.26, 107.69, 122.53, 122.73, 122.90, 123.07, 123.55, 123.70, 127.46, 127.55, 128.13, 128.20, 129.04, 129.27, 130.17, 130.63, 131.04, 131.15, 132.21, 134.28, 134.49, 134.81, 136.01, 138.07, 138.63, 147.77, 154.92, 158.62, 163.74, 163.77, 163.82, 163.92, 163.96
- EM MALDI-TOF *m/z*: [M]⁺ calculado C₅₀H₄₉N₅O₆ 815.3683, experimental 815.3683
- IR (KBr): 3464, 2953, 2851, 1623, 1559, 1523, 1326, 1401, 1356, 1232, 1177, 1191, 995, 901, 823 cm⁻¹
- UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 484(4,4), 521(4,4)

Ejemplo 14. *N,N'*-diciclohexil-1,7-di[2'-(4'-*tert*-butoxicarbonilpiperazin-1''-il)piridin-5'-il]-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (PDI 14)



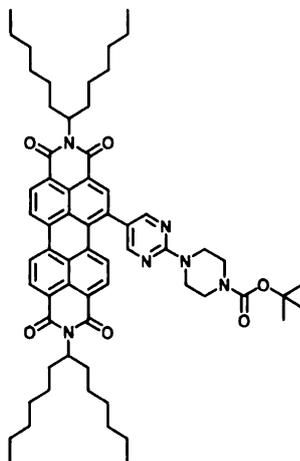
PDI 14

Se añade THF:H₂O (12:1,2 mL) sobre una mezcla de *N,N'*-diciclohexil-1,7-dibromo-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (89 mg, 0,11 mmol) y Pd(PPh₃)₄ (dos puntas de espátula). Se agita la mezcla 5 minutos y se añade pinacolato de 2-(4'-*tert*-butoxicarbonilpiperazin-1'-il)piridin-5-ilboro (89,5 mg, 0,23 mmol) y carbonato de cesio (0,11 mg, 0,34 mmol). Tras 24 horas a reflujo, la mezcla se extrae con diclorometano y se seca con Na₂SO₄. El crudo se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, CH₂Cl₂:CH₃CN), obteniéndose PDI 14 como un sólido verde oscuro (71 mg, 60%).

- ¹H-RMN (CDCl₃) δ 1.39 (d, J = 37.9 Hz, 6H), 1.51 (s, 14H), 1.74 (d, J = 11.3 Hz, 5H), 1.90 (d, J = 12.4 Hz, 4H), 2.62 – 2.45 (m, 5H), 3.75 – 3.51 (m, 15H), 5.07 – 4.95 (m, 3H), 6.69 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.59 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.98 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.18 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.39 (s, 2H), 8.53 (s, 2H)
- ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 25.58, 26.69, 28.61, 29.28, 29.85, 44.87, 54.12, 80.28, 107.53, 122.44, 123.08, 127.28, 127.86, 129.44, 129.56, 132.34, 135.01, 135.23, 137.86, 138.55, 148.32, 154.94, 158.63, 163.95
- EM MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] teórico para C₆₄H₆₈N₈O₈ 1076.5155, experimental 1076.5156
- IR (KBr): 3446, 2924, 2851, 1696, 1658, 1589, 1492, 1409, 1319, 1236, 1167, 1122, 998, 929, 859, 811 cm⁻¹
- UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 445(4.1), 590(4.0)

25

Ejemplo 15. *N,N'*-di(1'-hexilheptil)-1-[2'-(4''-terc-butoxicarbonilpiperazin-1''-il)pirimidin-5'-il]-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (PDI 15)



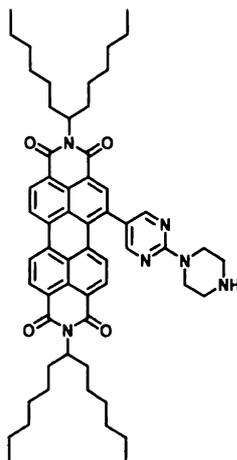
PDI 15

Se añade Pd(PPh₃)₄ (13 mg, 0,012 mmol) sobre una suspensión de *N,N'*-
 5 di(1'-hexilheptil)-1-bromo-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (100 mg, 0,12
 mmol), pinacolato de 2-(4'-terc-butoxicarbonilpiperazin-1'-il)pirimidin-5-ilboro
 (55 mg, 0,14 mmol) y carbonato de sodio (35 mg, 0,35 mmol) en una mezcla
 de THF (10 mL) y agua (1,25 mL) bajo atmósfera de argón. Se calienta a 70°C
 durante toda la noche. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La
 10 fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a
 presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de
 sílice y CH₂Cl₂/metanol (97:3) como eluyente obteniéndose el compuesto PDI
 15 en forma de sólido rojo (110 mg, 90%).

- ¹H-RMN (CDCl₃) δ 0,85 (t, 12H), 1,29 (br, 32H), 1,60 (s, 9H), 2,07 (br,
 15 4H), 2,36 (br, 4H), 3,58 (s, 1H), 3,78 (s, 3H), 3,92 (s, 1H), 4,22 (s, 3H),
 5,26 (m, 2H), 8,19 - 8,29 (m, 1H), 8,47 - 8,91 (m, 5H), 9,47 (s, 1H),
 9,79 (s, 1H), 9,88 (s, 1H)
- ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 14,01, 14,06, 22,55, 22,57, 22,63, 27,19, 28,44,
 28,51, 29,31, 29,36, 31,73, 31,83, 43,75, 44,03, 54,75, 55,26, 80,15,
 20 80,22, 112,13, 120,39, 122,38, 122,72, 123,27, 123,57, 124,87, 125,95,
 126,37, 126,96, 127,83, 128,14, 129,02, 129,28, 132,28, 133,45,
 150,03, 154,85, 156,63, 157,65, 159,52, 160,71, 163,57, 164,46
- EM MALDI-TOF *m/z*: [M]⁺ calculado C₆₃H₈₀N₆O₆ 1016,6133,
 experimental 1016,6272
- 25 • IR (KBr): 2920, 1695, 1654, 1590, 1520, 1421, 1321, 1246, 1164, 808
 cm⁻¹

- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 438 (4,3), 466 (4,5), 543 (4,3)

Ejemplo 16. *N,N'*-di(1'-hexilheptil)-1-[2'-(piperazin-1''-il)pirimidin-5'-il]-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (PDI 16)



PDI 16

5

Sobre una disolución de PDI 15 (80 mg, 0,078 mmol) en diclorometano (0,5 mL) se añade ácido trifluoacético (0,33 mL, 4,6 mmol). Tras agitar durante 15 minutos a temperatura ambiente se para la reacción añadiendo agua y se extrae con diclorometano. La fase orgánica se seca con Na_2SO_4 , se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y CH_2Cl_2 /metanol (6:0,5) como eluyente obteniéndose el compuesto PDI 16 en forma de sólido rojo (65 mg, 92%).

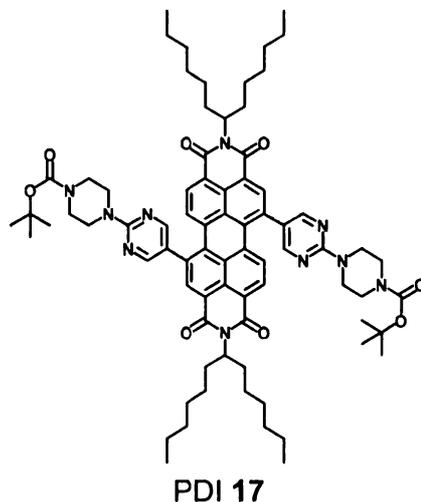
10

- ^1H -RMN (CDCl_3) δ 0,81 (t, 12H), 1,25 (br, 32H), 1,82 (br, 4H), 2,20 (br, 4H), 3,62 (s, 2H), 3,87 (s, 2H), 4,14 (s, 2H), 4,36 (s, 2H), 5,15 (m, 2H), 8,19 - 8,29 (m, 1H), 8,48 (m, 7H)
- ^{13}C -RMN (CDCl_3) δ 14,02, 22,55, 26,88, 29,18, 29,68, 31,73, 32,33, 54,85, 122,81, 123,69, 129,32, 134,76, 157,74, 160,54, 163,44, 164,45
- EM MALDI-TOF m/z : $[\text{M}]^+$ calculado $\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{O}_4$ 910,5609, experimental 916,5546
- IR (KBr): 3434, 2932, 2844, 1695, 1654, 1596, 1321, 1100, 814 cm^{-1}
- UV Vis (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon$): 464 (4,3), 503 (4,3), 535 (4,4)

20

25

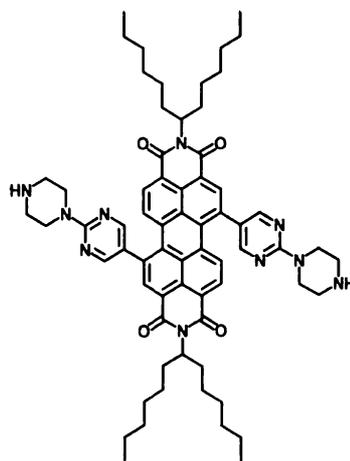
Ejemplo 17. *N,N'*-di(1'-hexilheptil)-1,7-di[2'-(4''-terc-butoxicarbonil-piperazin-1''-il)pirimidin-5'-il]-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (PDI 17)



- 5 Se añade Pd(PPh₃)₄ (13 mg, 0,01 mmol) sobre una suspensión de *N,N'*-di(1'-hexilheptil)-1,7(6)-bromo-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (100 mg de la mezcla de isómeros en la cual predomina el isómero 1,7, 0,10 mmol), pinacolato de 2-(4'-terc-butoxicarbonilpiperazin-1'-il)pirimidin-5-ilboro (100 mg, 0,25 mmol) y carbonato de sodio (70 mg, 0,7 mmol) en una mezcla de THF
- 10 (10 mL) y agua (1,25 mL) bajo atmósfera de argón. Se calienta a 70°C durante toda la noche. El crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se lava con agua. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y CH₂Cl₂/metanol (100:1) como eluyente obteniéndose el compuesto
- 15 PDI 17 (isómero 1,7 puro) en forma de sólido rojo (40 mg, 30%).
- ¹H-RMN (CDCl₃) δ 0,82 (t, 12H), 1,22 (br, 32H), 1,51 (s, 18H), 1,82 (br, 4H), 2,23 (br, 4H), 3,58 (s, 8H), 3,92 (s, 8H), 5,15 (m, 2H), 8,09 (d, 2H), 8,12 (br, 2H), 8,28 (s, 1H), 8,53 (s, 5H)
 - ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 14,03, 22,58, 26,89, 28,44, 29,21, 31,74, 31,76, 32,35, 43,74, 54,83, 80,15, 124,36, 124,80, 128,16, 128,83, 129,19, 129,49, 130,32, 132,26, 134,76, 135,92, 154,79, 157,97, 160,69, 163,31, 164,34
 - EM MALDI-TOF *m/z*: [M⁺H]⁺ calculado C₇₆H₉₈N₁₀O₈ 1278,7563, experimental 1278,7936
 - IR (KBr): 2926, 2856, 1706, 1660, 1596, 1508, 1321, 1240, 1164, 1000 cm⁻¹
- 20
- 25

- UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{\max} /nm (log ϵ): 438 (4,4), 570 (4,3)

Ejemplo 18. *N,N'*-di(1'-hexilheptil)-1,7-di[2'-(piperazin-1''-il)pirimidin-5'-il]-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (PDI 18)



PDI 18

5

Sobre una disolución de PDI 17 (30 mg, 0,02 mmol) en diclorometano (0,5 mL) se añade ácido trifluoacético (0,1 mL, 1,3 mmol). Tras agitar durante 15 minutos a temperatura ambiente se para la reacción añadiendo agua y se extrae con diclorometano. La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. Se purifica mediante cromatografía en columna con gel de sílice y CH₂Cl₂/metanol (5:0,5) como eluyente

10

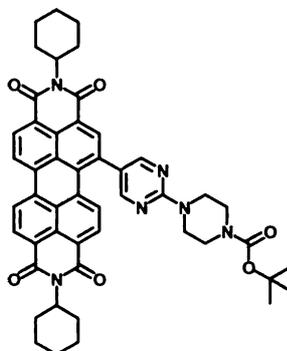
obteniéndose el compuesto PDI 18 en forma de sólido rojo (22 mg, 80%).

15

- ¹H-RMN (CDCl₃) δ 0,82 (t, 12H), 1,26 (br, 32H), 1,89 (br, 4H), 2,20 (br, 4H), 3,74 (br, 12H), 4,47 (s, 4H), 5,17 (m, 2H), 8,14 (s, 2H), 8,48 (s, 2H), 8,76 (s, 2H), 8,93 (s, 4H)
- ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 14,12, 22,67, 22,69, 26,96, 29,31, 29,77, 31,84, 32,47, 45,34, 53,49, 54,79, 66,77, 107,34, 122,41, 127,44, 127,89, 128,02, 129,44, 129,60, 132,43, 135,12, 137,87, 138,28, 138,49, 139,07, 148,00, 148,27, 158,82, 158,88, 163,70, 164,76
- EM MALDI-TOF m/z : [M⁺H]⁺ calculado C₆₆H₈₂N₁₀O₄ 1078,6515, experimental 1078,6745
- IR (KBr): 3429, 2932, 2858, 1746, 1656, 1594, 1525, 1485, 1320, 1240, 1164, 1000, 808 cm⁻¹
- UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{\max} /nm (log ϵ): 451 (4,4), 470 (4,4), 530 (4,4)

25

Ejemplo 19. *N,N'*-diciclohexil-1-[2'-(4''-*tert*-butoxicarbonilpiperazin-1''-il)pirimidin-5'-il]-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (PDI 19)

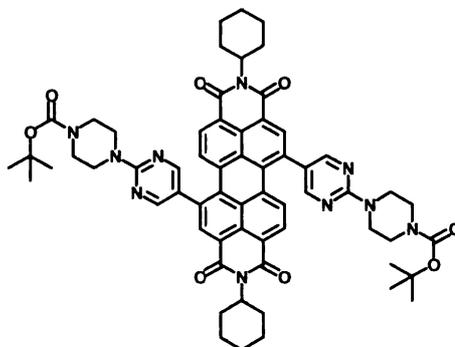


PDI 19

Se añade THF:H₂O (20:2 mL) sobre una mezcla de *N,N'*-diciclohexil-1-bromo-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (100 mg, 0,16 mmol) y Pd(PPh₃)₄ (dos puntas de espátula). Se agita la mezcla 5 minutos y se añade pinacolato de 2-(4'-*tert*-butoxicarbonilpiperazin-1'-il)pirimidin-5-ilboro (68 mg, 0,17 mmol) y carbonato de cesio (168 mg, 0,47 mmol). Tras 24 horas a reflujo, la mezcla se extrae con diclorometano y se seca con Na₂SO₄. El crudo se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, CH₂Cl₂:CH₃CN), obteniéndose PDI 19 como un sólido violeta oscuro (81 mg, 60%).

- ¹H- RMN (CDCl₃) δ 1.52 (s, 9H), 1.93–1.73 (m, 11H), 2.56–2.51 (m, 4H), 3.57 (s, 4H), 3.91 (s, 4H), 5.03–5.01 (m, 2H), 8.08 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.24 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.67 – 8.32 (m, 7H)
- ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 25.58, 26.69, 28.62, 29.27, 43.89, 54.16, 54.27, 122.85, 123.09, 123.46, 123.83, 123.91, 125.02, 127.64, 128.31, 129.21, 129.28, 130.40, 131.04, 131.38, 132.61, 134.38, 134.77, 135.45, 135.74, 154.96, 157.77, 160.84, 163.99
- EM MALDI-TOF *m/z*: [M]⁺ calculado C₄₉H₄₈N₆O₆ 816.3640, experimental 816.376
- IR (KBr): 3496, 2925, 2867, 1644, 1567, 1494, 1312, 1445, 1325, 1283, 1168, 1200, 983, 895, 816 cm⁻¹
- UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 459(4.6), 537(4.7)

Ejemplo 20. *N,N'*-diciclohexil-1,7-di[2'-(4''-*tert*-butoxicarbonilpiperazin-1''-il)pirimidin-5'-il]-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (PDI 20)



PDI 20

Se añade THF:H₂O (50:5 mL) sobre una mezcla de *N,N'*-diciclohexil-1,7-dibromo-3,4:9,10-perilenotetracarboxidiimida (250 mg, 0,35 mmol) y Pd(PPh₃)₄ (dos puntas de espátula). Se agita la mezcla 5 minutos y se añade pinacolato de 2-(4'-*tert*-butoxicarbonilpiperazin-1''-il)pirimidin-5-ilboro (289 mg, 0,74 mmol) y carbonato de cesio (342 mg, 1,05 mmol). Tras 24 horas a reflujo, la mezcla se extrae con diclorometano y se seca con Na₂SO₄. El crudo se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, CH₂Cl₂:CH₃CN), obteniéndose PDI 20 como un sólido verde oscuro (226 mg, 60%).

- ¹H-RMN (CDCl₃) δ 1.46 – 1.33 (m, 5H), 1.51 (s, 15H), 1.98 – 1.66 (m, 13H), 2.53 (d, J = 12.0 Hz, 5H), 3.57 (s, 8H), 3.90 (d, J = 3.5 Hz, 9H), 5.01 (s, 3H), 8.06 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.27 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.49 (d, J = 2.4 Hz, 5H), 8.59 (s, 1H)
- ¹³C-RMN (CDCl₃) δ 24.94, 25.55, 26.67, 28.61, 29.26, 43.62, 43.87, 54.23, 80.31, 122.75, 123.48, 124.46, 128.10, 129.33, 129.90, 132.28, 134.79, 134.87, 134.91, 154.95, 158.09, 160.84, 163.72, 163.80,
- EM MALDI-TOF *m/z*: [M⁺] teórico para C₆₂H₆₆N₁₀O₈ 1078.5065, experimental 1078.5060
- IR (KBr): 3449, 2976, 2931, 2851, 1700, 1658, 1586, 1513, 1413, 1319, 1243, 1167, 1129, 994, 949, 859, 763 cm⁻¹
- UV Vis (CH₂Cl₂), λ_{max}/nm (log ε): 430(4.2), 575(4.3)

Descripción de las figuras

Figura 1 – Curvas de valoración por fluorescencia del compuesto PDI 1 (concentración 5×10^{-6} M, CHCl_3 :MeOH 9:1 v/v) con TATP (de 0 a 10^4 equivalentes de TATP)

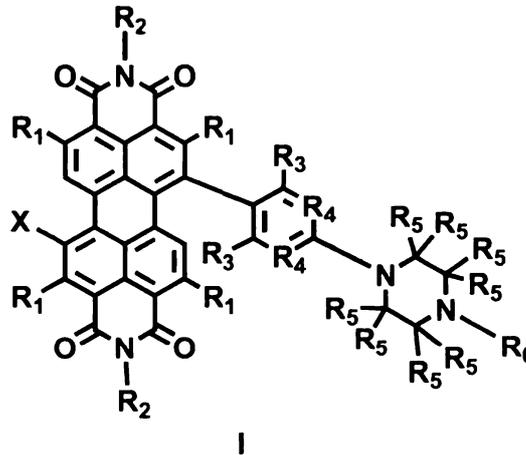
5

Figura 2 – Representación de la intensidad de emisión fluorescente del compuesto PDI 1 (concentración 5×10^{-6} M, CHCl_3 :MeOH 9:1 v/v) en función de la concentración de TATP (de 0 a 10^4 equivalentes de TATP)

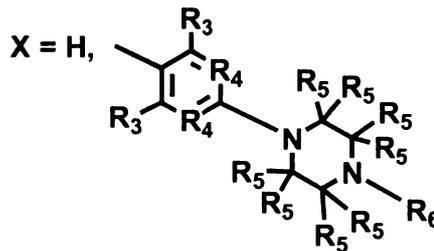
10 Figura 3 – Fluorescencia del compuesto PDI 1 (concentración 5×10^{-5} M, CHCl_3 :MeOH 9:1 v/v, 0,5 mL) antes (izquierda) y después de la adición de 1,5 mg de TATP (derecha)

REIVINDICACIONES

1.- Un compuesto de fórmula estructural I



5 donde:



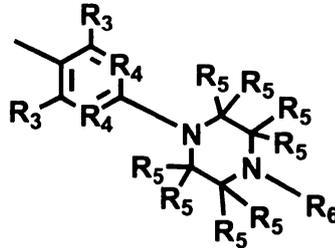
- cada R₁ y R₃ independientemente representan hidrógeno, halógeno, C₁-C₂₀ alquilo, -CN, -COR₇, -CO₂R₇, -CONR₇R₇, -OR₇, -OCOR₇, -SR₇, -NR₇R₇, -NR₇COR₇, -SOR₇, -SO₂R₇, -SO₂NR₇R₇ o Cy₁, donde C₁-C₂₀ alquilo está independientemente opcionalmente sustituido por uno o más R₈ y Cy₁ está
- 10 opcionalmente sustituido por uno o más R₉;
- cada R₂ independientemente representa C₁-C₄₀ alquilo o Cy₂; donde C₁-C₄₀ alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R₈ y donde Cy₂ está opcionalmente sustituido por uno o más R₁₀;
- cada R₄ independientemente representa nitrógeno o C-R₃;
- 15 cada R₅ independientemente representa hidrógeno, C₁-C₂₀ alquilo, -CN, -COR₇, -CO₂R₇, -CONR₇R₇, -OR₇, -OCOR₇, -SR₇, -NR₇R₇, -NR₇COR₇, -SOR₇, -SO₂R₇, -SO₂NR₇R₇ o Cy₁, donde C₁-C₂₀ alquilo está independientemente opcionalmente sustituidos por uno o más R₈ y Cy₁ está opcionalmente sustituido por uno o más R₉;
- 20 cada R₆ independientemente representa -R₁₁, -COR₁₁, -CO₂R₁₁, -SO₂R₁₁;

- cada R_7 independientemente representa hidrógeno, C_1-C_{20} alquilo o Cy_4 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_{14} y donde Cy_4 está opcionalmente sustituido por uno o más R_{15} ;
- o dos grupos R_7 se pueden unir formando con el átomo de N un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado que adicionalmente puede contener un heteroátomo seleccionado de N, O y S, y que puede estar opcionalmente sustituido por uno o dos R_{15} ;
- cada R_8 independientemente representa Cy_3 , $-OR_{12}$, $-SR_{12}$ o $-NR_{12}R_{12}$, donde Cy_3 está opcionalmente sustituido por uno o más R_9 ;
- cada R_{10} independientemente representa C_1-C_{40} alquilo, Cy_4 , $-OR_{12}$, $-SR_{12}$ o $-NR_{12}R_{12}$, donde C_1-C_{40} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_{13} y donde Cy_4 está opcionalmente sustituido por uno o más R_9 ;
- cada R_{11} independientemente representa H, C_1-C_{10} alquilo o Cy_3 , donde C_1-C_{10} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más $-OH$, $-OC_1-C_4$ alquilo y donde Cy_3 está opcionalmente sustituido por uno o más C_1-C_6 alquilo;
- cada R_{12} independientemente representa hidrógeno, C_1-C_6 alquilo o Cy_3 , donde C_1-C_6 alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más $-OH$, $-OC_1-C_4$ alquilo, donde C_1-C_4 alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más $-OH$ y donde Cy_3 está opcionalmente sustituido por uno o más C_1-C_6 alquilo;
- cada R_9 y R_{15} independientemente representan R_{12} , $-OR_{12}$, $-SR_{12}$ o $-NR_{12}R_{12}$;
- cada R_{13} y R_{14} independientemente representan $-OR_{12}$, $-SR_{12}$, $-NR_{12}R_{12}$ o Cy_3 , donde Cy_3 está opcionalmente sustituido por uno o más C_1-C_6 alquilo;
- cada Cy_1 y Cy_3 independientemente representan fenilo o un heterociclo aromático de 5 ó 6 miembros que contiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y donde cada Cy_1 y Cy_3 pueden estar independientemente unidos al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible;
- cada Cy_2 independientemente representa un anillo saturado, parcialmente insaturado o aromático, monocíclico de 3 a 7 miembros o bicíclico de 6 a 11 miembros que puede ser carbocíclico o heterocíclico, donde Cy_2 puede estar unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible, donde Cy_2 contiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y donde uno o más átomos de C o S de Cy_2 pueden estar opcionalmente oxidados formando grupos CO, SO o SO_2 ; y
- cada Cy_4 independientemente representa un anillo carbocíclico o heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 3 a 7

miembros, que contiene opcionalmente de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de N, O y S, donde Cy₄ está unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible, y donde uno o más átomos de C o S de Cy₄ pueden estar opcionalmente oxidados formando grupos CO, SO o SO₂; así como sus regioisómeros, y mezclas de dos o más compuestos de fórmula I.

2.- Compuesto según reivindicación 1, donde X es hidrógeno.

10 3.- Compuesto según reivindicación 1, donde X es



4.- Compuesto según reivindicación 1 a 3, donde R₄ es C-R₃.

5.- Compuesto según reivindicación 1 a 3, donde R₄ es nitrógeno.

15

6.- Compuesto según reivindicación 1 a 3, donde un R₄ del anillo aromático es C-R₃ y el otro R₄ es nitrógeno.

7.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde cada R₃ independientemente representa hidrógeno, halógeno, C₁-C₂₀ alquilo, -OR₇, -SR₇, -NR₇R₇, -SOR₇, -SO₂R₇ o Cy₁, donde C₁-C₂₀ alquilo está independientemente opcionalmente sustituido por uno o más R₈ y Cy₁ está opcionalmente sustituido por uno o más R₉, y donde R₁, R₂, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ y Cy₁ tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

25

8.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde R₃ es hidrógeno.

9.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde cada R₅ independientemente representa hidrógeno, C₁-C₂₀ alquilo, -CN, -COR₇, -CO₂R₇, -CONR₇R₇, -OR₇, -SR₇, -NR₇R₇, -SOR₇, -SO₂R₇

30

o Cy_1 , donde C_1-C_{20} alquilo está independientemente opcionalmente sustituido por uno o más R_8 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_9 , y donde $R_1, R_2, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, Cy_1, Cy_2, Cy_3$ y Cy_4 tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

5

10.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde R_5 es hidrógeno.

10 11.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde R_1 es hidrógeno, halógeno, C_1-C_{20} alquilo, $-OR_7, -SR_7, -NR_7R_7, -SOR_7, -SO_2R_7$ o Cy_1 , donde C_1-C_{20} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_8 y Cy_1 está opcionalmente sustituido por uno o más R_9 , y donde R_2, R_6, R_7, R_8, R_9 y Cy_1 tienen el mismo significado que en la reivindicación 1.

15 12.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde cada R_2 independientemente representa C_1-C_{40} alquilo o Cy_2 ; donde C_1-C_{40} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_8 y donde Cy_2 está opcionalmente sustituido por uno o más R_{10} .

20 13.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde cada R_2 es una cadena de 1-hexilheptilo.

14.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde cada R_2 es un anillo de 2,5-di-*t*-butilfenilo.

25

15.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde R_2 es un anillo de ciclohexilo.

30 16.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde R_6 independientemente representa H, $-R_{11}, -COR_{11}, -CO_2R_{11}, -SO_2R_{11}$.

17.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, donde cada R_7 independientemente representa hidrógeno, C_1-C_{20} alquilo o Cy_4 .

35 18.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, donde dos grupos R_7 se pueden unir formando con el átomo de N un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado que adicionalmente puede contener un heteroátomo

seleccionado de N, O y S, y que puede estar opcionalmente sustituido por uno o dos R₁₅.

5 19.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, donde cada R₉ independientemente representa R₁₂.

20.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, donde cada R₁₀ independientemente representa C₁-C₄₀ alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R₁₃.

10

21.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, donde cada R₁₁ independientemente representa H o C₁-C₁₀ alquilo, donde C₁-C₁₀ alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más -OH o -OC₁-C₄ alquilo.

15 22.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, donde cada R₁₁ independientemente representa Cy₃ opcionalmente sustituido por uno o más C₁-C₆ alquilo.

20 23.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, donde cada R₁₂ independientemente representa C₁-C₆ alquilo opcionalmente sustituido por uno o más -OH, -OC₁-C₄ alquilo, y donde C₁-C₄ alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más -OH.

25 24.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, donde cada R₁₃ independientemente representa -OR₁₂ o Cy₃, donde Cy₃ está opcionalmente sustituido por uno o más C₁-C₆ alquilo.

30 25.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, donde cada R₁₄ independientemente representa -OR₁₂ o Cy₃, donde Cy₃ está opcionalmente sustituido por uno o más C₁-C₆ alquilo.

26.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, donde cada R₁₅ independientemente representa R₁₂.

35 27.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, donde cada Cy₁ independientemente representa fenilo.

28.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27, donde cada Cy_2 independientemente representa un anillo saturado monocíclico de 3 a 7 miembros carbocíclico o heterocíclico, donde Cy_2 puede estar unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible, y donde Cy_2 contiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de N, O y S.

29.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28, donde cada Cy_3 independientemente representa fenilo.

30.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28, donde cada Cy_3 independientemente representa un heterociclo aromático de 5 o 6 miembros que contiene de 1 o 2 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y donde Cy_3 puede estar unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible.

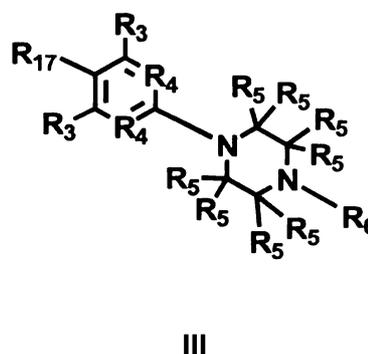
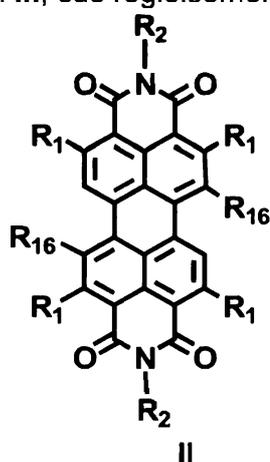
15

31.- Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30, donde cada Cy_4 independientemente representa un anillo carbocíclico o heterocíclico saturado, de 3 a 7 miembros, que contiene opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y donde Cy_4 está unido al resto de la molécula a través de cualquier átomo de C o N disponible.

20

32.- Un procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula estructural I, sus regioisómeros y mezclas de los mismos, que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula estructural II, sus regioisómeros y mezclas de los mismos, con un compuesto de fórmula estructural III, sus regioisómeros y mezclas de los mismos,

25

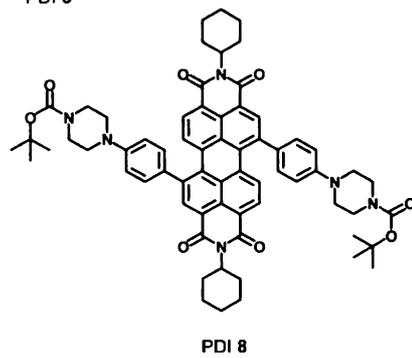
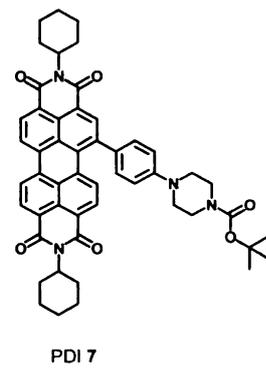
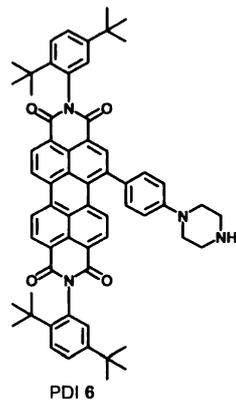
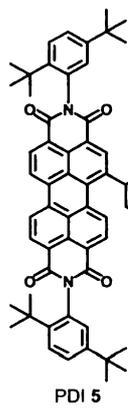
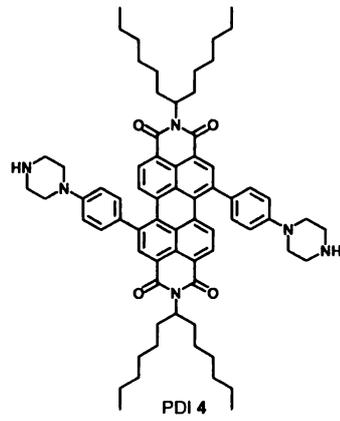
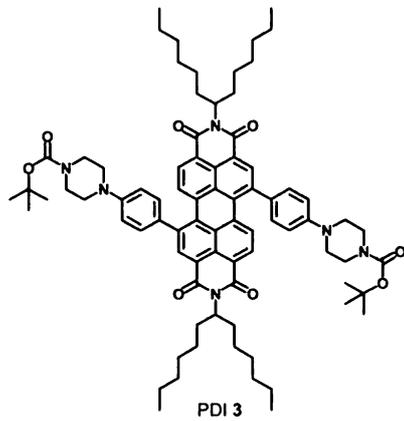
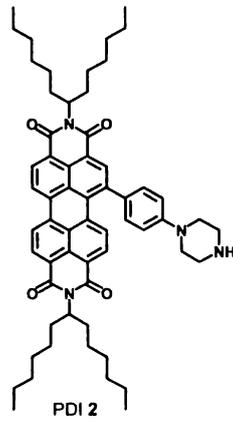
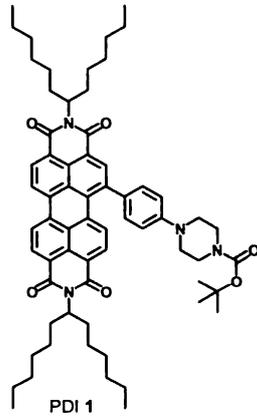


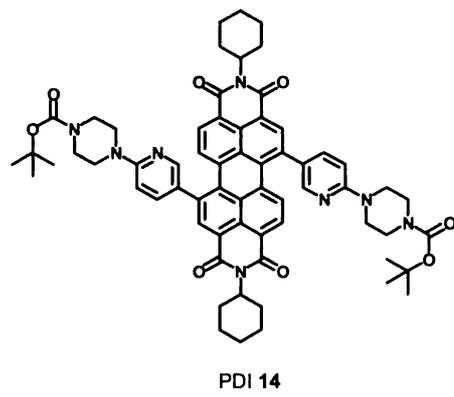
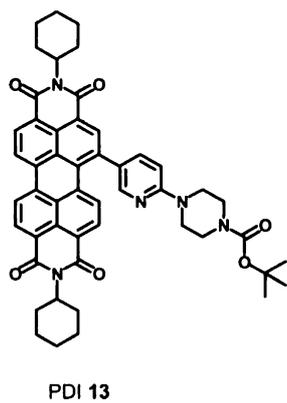
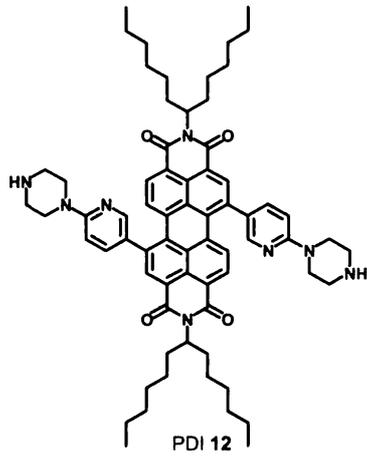
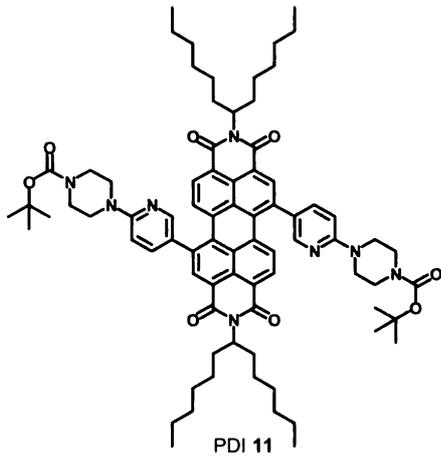
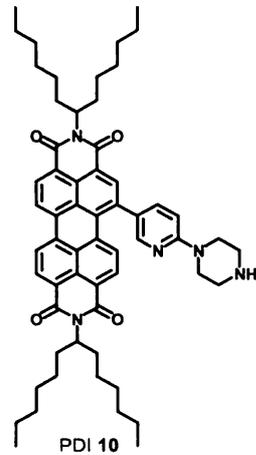
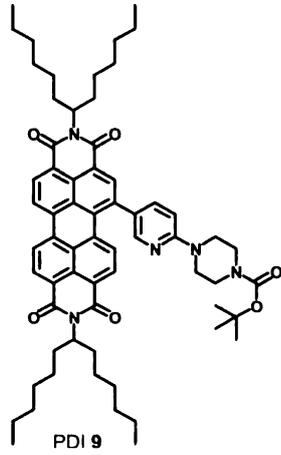
donde:

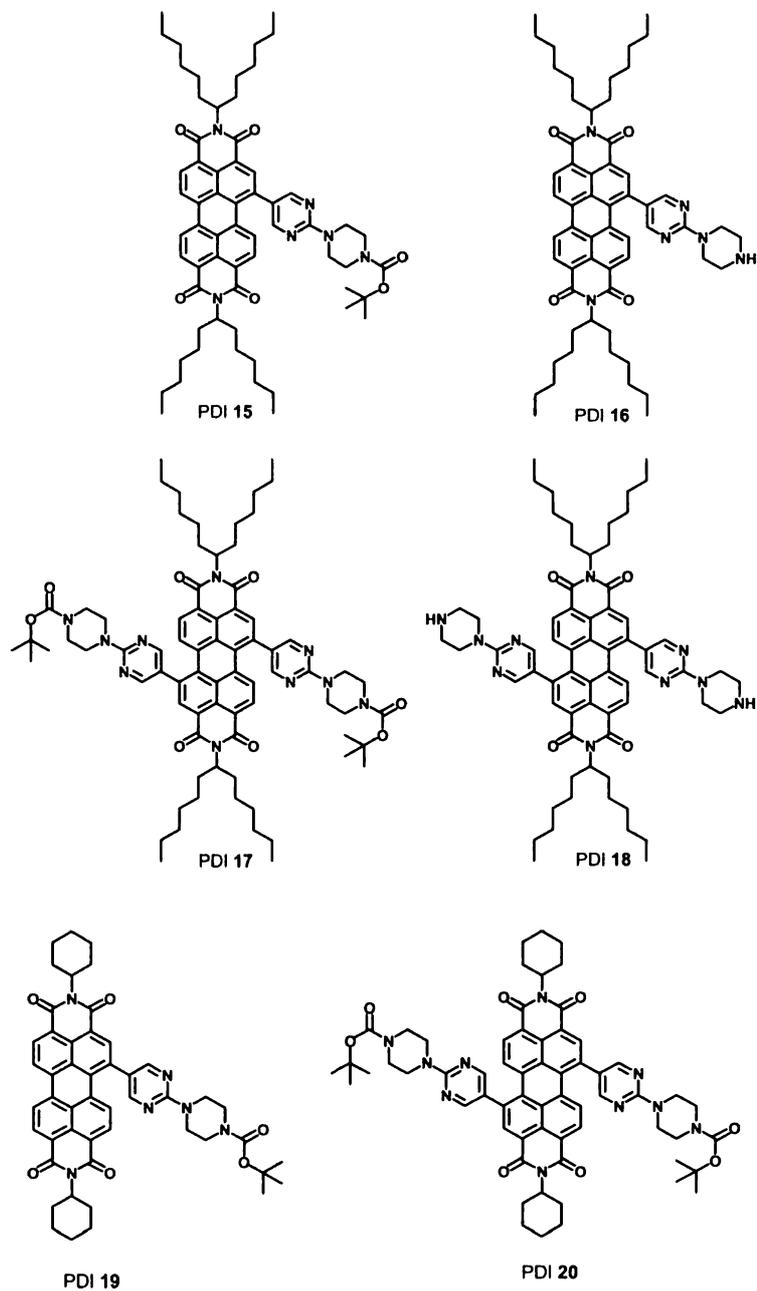
- cada R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 tienen independientemente el mismo significado que en la reivindicación 1;
- cada R_{16} independientemente representa hidrógeno, halógeno o OSO_2R_{18} con la condición de que los dos R_{16} no pueden ser hidrógeno al mismo tiempo
- 5 R_{17} representa $-B(OR_{19})(OR_{19})$, $-SnR_{19}R_{19}R_{19}$;
- R_{18} representa C_1 - C_{10} alquilo, $-CF_3$, $-C_4F_9$, $-CH_2CF_3$ o Cy_5 , donde Cy_5 está opcionalmente sustituido por uno o más halógenos, C_1 - C_4 alquilo o NO_2 ;
- cada R_{19} independientemente representa hidrógeno, C_1 - C_{10} alquilo o fenilo, donde C_1 - C_{10} alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_{11}
- 10 o dos grupos R_{19} se pueden unir formando con el átomo de B y los átomos de O un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado que adicionalmente puede contener un heteroátomo seleccionado de N, O y S, y que puede estar opcionalmente sustituido por uno o más R_{11} ;
- cada Cy_5 representa fenilo.
- 15
- 33.- Procedimiento según reivindicación 32, donde R_4 es C- R_3 .
- 34.- Procedimiento según reivindicación 32, donde R_4 es nitrógeno.
- 20 35.- Procedimiento según reivindicación 32, donde un R_4 de cada anillo aromático es C- R_3 y el otro R_4 es nitrógeno.
- 36.- Procedimiento cualquiera de las reivindicaciones 32 a 35, donde R_3 es hidrógeno.
- 25 37.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 36, donde R_5 es hidrógeno.
- 38.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 37, donde
- 30 cada R_2 es una cadena de 1-hexilheptilo.
- 39.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 37, donde cada R_2 es un anillo de 2,5-di-*t*-butilfenilo.
- 35 40.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 37, donde R_2 es un anillo de ciclohexilo.

- 41.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 40, donde R_6 independientemente representa H, $-R_{11}$, $-\text{COR}_{11}$, $-\text{CO}_2R_{11}$, $-\text{SO}_2R_{11}$.
- 5 42.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 41, donde R_1 es H.
- 43.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 42, donde cada R_{11} independientemente representa H o $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ alquilo, donde $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más $-\text{OH}$ o $-\text{OC}_1\text{-C}_4$ alquilo.
- 10 44.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 43, donde un R_{16} es un átomo seleccionado entre cloro, bromo o yodo, y el otro R_{16} es un átomo seleccionado entre hidrógeno, cloro, bromo o yodo.
- 15 45.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 43, donde un R_{16} es un átomo de bromo, y el otro R_{16} es un átomo seleccionado entre hidrógeno o bromo.
- 20 46.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 45, donde R_{17} es $-\text{B}(\text{OR}_{19})(\text{OR}_{19})$.
- 47.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 46, donde R_{19} independientemente representa hidrógeno, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ alquilo o fenilo, donde $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_{11}
- 25 o dos grupos R_{19} se pueden unir formando con el átomo de B y los átomos de O un heterociclo de 5 a 7 miembros saturado, y que puede estar opcionalmente sustituido por uno o más R_{11} .

48.- Un compuesto seleccionado de







49.- Uso de un compuesto de fórmula estructural I, o de una mezcla de
 5 regioisómeros de fórmula I, o de una mezcla que comprende cualquiera de
 los compuestos de fórmula I en cualquier proporción como detectores de
 agentes oxidantes.

50.- Uso según reivindicación 49, donde el agente oxidante es un explosivo oxidante.

5 51.- Uso según cualquiera de las reivindicaciones 49 a 50, donde el agente explosivo oxidante es triperóxido de acetona (TATP).

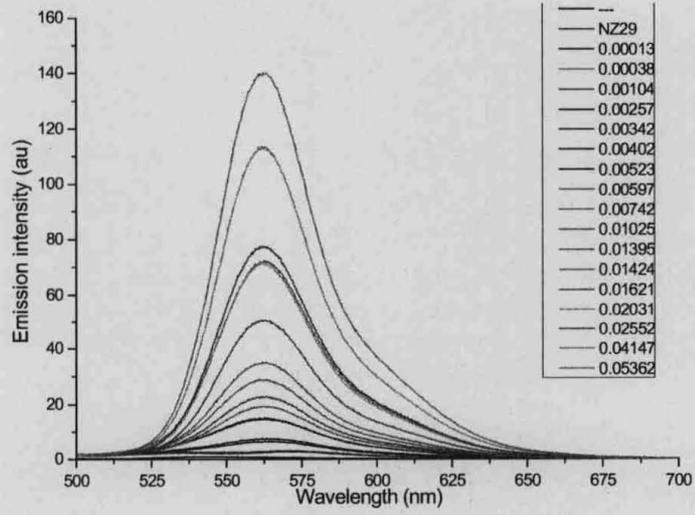


Figura 1

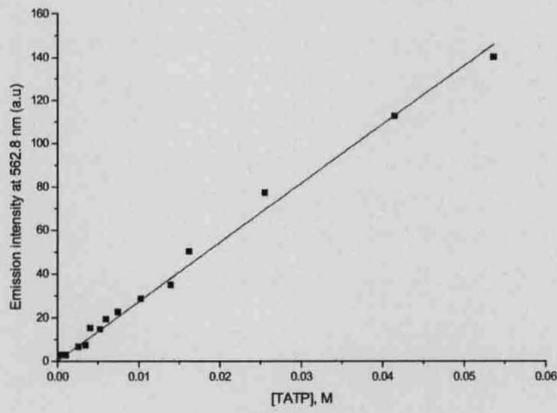


Figura 2

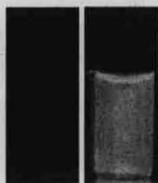


Figura 3



②¹ N.º solicitud: 201500934

②² Fecha de presentación de la solicitud: 23.12.2015

③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤¹ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	DEY, S. et al. "Diaryl-Substituted Perylene Bis(imides): Synthesis, Separation, Characterization and Comparison of Electrochemical and Optical Properties of 1,7- and 1,6-Regioisomer". European Journal of Organic Chemistry, 2012, Vol. 12, páginas 2367-2374. Ver figura 2, compuesto 4; esquema 2; conclusiones.	1-51
A	CN 103159764 A (UNIV NINGBO) 19/06/2013, (Resumen) World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido) Thomson Publications, LTD. [Recuperado el 18/07/2016] DW 201381. N.º de acceso 2013-S24120. Ver resumen, figura 1.	1-51
A	ZHANG, L. et al. "A colorimetric and fluorescent sensor based on PBIs for palladium detection". Tetrahedron Letters, 2013, Vol. 54, páginas 4019-4022. Ver resumen; página 4019, columna 2, párrafo 1; esquema 1.	1-51
A	US 2013078731 A1 (GEORGE SUBI JACOB et al.) 28/03/2013, reivindicaciones 1, 5 y 18.	1-51

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
21.07.2016

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07D471/22 (2006.01)

G01N21/64 (2006.01)

G01N21/75 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07D, G01N

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.07.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-51	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-51	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	DEY, S. et al. "Diaryl-Substituted Perylene Bis(imides): Synthesis, Separation, Characterization and Comparison of Electrochemical and Optical Properties of 1,7- and 1,6-Regioisomer". European Journal of Organic Chemistry, 2012, Vol. 12, páginas 2367-2374.	13.02.2012
D02	CN 103159764 A (UNIV NINGBO)	19.06.2013

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a compuestos perilenodiimida de fórmula general I, su procedimiento de preparación y al uso de dichos compuestos como detectores de agentes oxidantes.

El documento D01 divulga perilenodiimidias sustituidas en posición 1, 7 por grupos arilo-dimetilamino como donadores de electrones (figura 2, compuesto 4). Dichos compuestos se preparan mediante reacción de acoplamiento tipo Suzuki entre perilenodiimidias dibromadas y arilpinacol borano en presencia de un catalizador de paladio (esquema 2). Dichos compuestos presentan buenas propiedades electroquímicas y de fluorescencia (conclusiones).

El documento D02 divulga perilenodiimidias funcionalizadas en posición 1, 7 por grupos arilo-difenilamino, las cuales se preparan a partir del ácido 4-trifenilamino- borico y de la diimida del ácido 1,7-N,N-bis(3-(2)-propilamina)-perileno tetracarboxílico en presencia de acetato de paladio como catalizador. Dichos compuestos se utilizan como material fotoeléctrico en células solares (resumen, figura 1).

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986):

Ninguno de dichos documentos recogen perilodiimidias sustituidas con grupos aril-piperazina como son las definidas en la solicitud, por lo se reconoce novedad a la invención definida en las reivindicaciones 1-51 de la solicitud (Art. 6.1 LP 11/1986).

Actividad Inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986):

La diferencia entre los compuestos perilenodiimida divulgados en los documentos D01 y D02, los cuales recogen los compuestos estructuralmente más próximos a los definidos en la solicitud, y los definidos en la reivindicación 1 de la solicitud reside en que las perilodiimidias se encuentran funcionalizadas con un grupo arilo-piperazina.

El problema que intenta resolver la solicitud es la detección de agentes oxidantes con perilodiimidias. Esto se consigue en la solicitud introduciendo como sustituyente de las perilenodiimidias un grupo fenil-piperazina, el cual confiere una disminución de la fluorescencia que se recupera en presencia de agentes oxidantes al reaccionar con el grupo piperazina, por lo que puede utilizarse en la detección de dichos agentes.

No se ha encontrado en el estado de la técnica ningún indicio que oriente a la funcionalización de las perilodiimidias con estos sustituyentes, por tanto no se considera obvio incorporar el grupo piperazina como sustituyente del fenilo de la posición 1 y/o 7 de las perilenodiimidias para favorecer la detección de agentes oxidantes, dando lugar a las ventajas técnicas descritas en la invención.

En consecuencia, se considera que las reivindicaciones 1-51 de la solicitud cumplen el requisito de actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986).